

**ВЕСТНИК**  
НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

---

*Сборник научных трудов*

*Тематический выпуск*

*«Химия, химическая технология и экология»*

**39'2008**

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

УДК 621.833

**Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”**. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2008. – № 39. – 184 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 № 9 від 17.10.2008 р.**

*А.Н. ГАНЖА*, канд. техн. наук, НТУ "ХПИ"

*Н.А. МАРЧЕНКО*, канд. техн. наук, НТУ "ХПИ"

## **ОПТИМАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРУБЧАТЫХ ВОДО-ВОДЯНЫХ ПОДОГРЕВАТЕЛЕЙ ДЛЯ СИСТЕМ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ**

Розроблено методику оптимізаційних розрахунків трубчастих водо-водяних підігрівачів для систем тепlopостачання. Показано, що оптимальні характеристики залежать від узагальненої економічної характеристики поверхні та нагнітачів. Проведено аналіз оптимальних характеристик підігрівачів.

The methodic of optimization calculation of tubular water-water heat exchanger is created. It is shown, that optimization characteristics depend on generalized economic characteristic of surface and pumps. The analysis of optimal characteristic of heat exchanger is realized.

**Введение.** Водо-водяные подогреватели широко используются в системах теплоснабжения. Они устанавливаются на теплораспределительных станциях, центральных, квартальных и индивидуальных тепловых пунктах независимых систем отопления и горячего водоснабжения потребителей. В настоящее время устаревшие трубчатые секционные водо-водяные подогреватели заменяются в основном более эффективными и компактными, но более дорогими, пластинчатыми теплообменниками. Исследования, проведенные авторами, показали, что характеристики трубчатых водо-водяных подогревателей не являются достаточно эффективными и возможно их усовершенствование. Одним из путей повышения эффективности теплообменных аппаратов является интенсификация теплообмена за счет создания более совершенного оребрения поверхности и искусственной турбулизации потоков. Как известно, оребрение приводит к увеличению массы, габаритов и стоимости поверхности и всего аппарата, а искусственная турбулизация потоков ведет к увеличению затрат энергии на прокачку теплоносителей. В некоторых случаях оребрение использовать нерационально, так как могут увеличиваться эксплуатационные затраты на чистку поверхности. Поэтому повысить эффективность аппаратов можно путем осуществления их оптимизации.

**Постановка задачи.** Минимизировать затраты мощности на прокачку

теплоносителей через поверхность при той же требуемой тепловой нагрузке позволяет оптимизация по эффективности теплообмена [1]. Минимизировать цену потребления аппарата позволяет технико-экономическая оптимизация. Под эффективностью теплообмена обычно подразумевают известный критерий Кирпичева, а под технико-экономическим минимумом подразумевается минимум удельной первоначальной стоимости и эксплуатационных затрат на поверхность и нагнетатели. Поэтому целесообразно осуществлять совместную оптимизацию, где целевыми функциями являются эффективность теплообмена и минимум удельной цены потребления. В данной работе поставлена задача: провести технико-экономическую оптимизацию трубчатого водо-водяного подогревателя, который может быть установлен в индивидуальных или центральных тепловых пунктах систем теплоснабжения. Исходные данные на расчетном режиме:

а) теплоноситель (вода) из магистрального трубопровода крупной ТЭЦ имеет давление  $p_{\text{в}} = 1,6$  МПа и температуры на входе  $t_{\text{в}}' = 150$  °С, на выходе  $t_{\text{в}}'' = 80$  °С;

б) теплоноситель (вода) из местной системы отопления жилого массива имеет давление  $p_{\text{н}} = 0,4$  МПа и температуры на входе  $t_{\text{н}}' = 70$  °С, на выходе  $t_{\text{н}}'' = 95$  °С;

в) трубный пучок – шероховатые внутри трубы, материал труб – Ст. 20, шероховатость  $\Delta = 0,1$  мм, разбивка по равнобедренному треугольнику либо квадрату;

г) схема взаимного течения теплоносителей – продольное течение по противотоку.

**Математическая модель.** Для исследуемого типа аппарата с продольным течением теплоносителей технико-экономический минимум обеспечивает оптимальное число Рейнольдса внутреннего теплоносителя и диаметр труб, а максимальную эффективность теплообмена – оптимальный относительный шаг разбивки трубного пучка. При этом оптимальные значения относительного шага разбивки совпадают при максимуме эффективности теплообмена и технико-экономическом минимуме [1, 2].

Система уравнений математической аппарата для оптимизации включает в себя уравнения теплового баланса и теплопередачи, зависимости для расчета коэффициентов теплоотдачи, сопротивлений теплоносителей и теплопередачи, теплофизических свойств теплоносителей и материалов стенок

труб, средних температурных напоров, падений давлений теплоносителей и мощностей на их прокачку, а так же геометрические характеристики. Коэффициенты теплоотдачи и сопротивления с внутренней стороны определяются с учетом шероховатости, а с наружной стороны – с учетом поправок на продольное наружное обтекание.

Эффективность теплообмена  $E$  (энергетический коэффициент, критерий Кирпичева) определяется так [1, 2]:

$$E = \frac{Q}{N}, \quad (1)$$

где  $Q$  – передаваемый тепловой поток, Вт;  $N$  – суммарная мощность, требуемая на прокачку теплоносителей через поверхность теплообмена, Вт (без учета КПД нагнетателей и приводов).

В данном случае передаваемый тепловой поток  $Q$  равен расчетной тепловой нагрузке потребителей. При оптимизации по эффективности теплообмена обеспечивается минимум требуемой мощности на прокачку теплоносителей  $N$ .

Удельная цена потребления включает в себя первоначальные затраты на поверхность и нагнетатели (капитальные вложения), отнесенные к одному году, и годовые эксплуатационные затраты с учетом числа часов работы, графиков загрузки оборудования, коэффициентов дисконтирования. Здесь уже учитываются КПД нагнетателей и приводов, стоимость потребляемой электроэнергии. Обычно для теплообменных аппаратов принято относить цену потребления к передаваемому тепловому потоку (тепловой мощности, кВт) [1, 2]:

$$C_{\text{пр}} = \frac{C_{\text{пот}}}{Q} = \frac{C_F \cdot F + C_N \cdot N \cdot 10^{-3}}{Q} = \frac{C_F}{q} + \frac{C_N \cdot 10^{-3}}{E}, \frac{\text{грн}}{\text{кВт} \cdot \text{год}}, \quad (2)$$

где  $F$  – площадь поверхности теплообмена, м<sup>2</sup>;  $q$  – плотность теплового потока кВт/м<sup>2</sup>;  $C_F$  – годовые первоначальные и эксплуатационные затраты на 1 м<sup>2</sup> поверхности теплообмена, грн/(год·м<sup>2</sup>);  $C_N$  – годовые первоначальные и эксплуатационные затраты на 1 кВт мощности нагнетателей с учетом КПД их приводов, грн/(год·кВт).

Опыт и практика оптимизации подобных аппаратов показывают, что, как правило, оптимальных диаметров труб  $d_n$  не существует и чем меньше диаметр, тем выше показатели эффективности теплообмена и меньше удельная цена потребления. Если диаметр труб остается постоянным, то оптимальное число Рейнольдса внутреннего теплоносителя  $Re_B$  соответствует оптимальной скорости этого теплоносителя  $W_B$ , м/с.

Оптимальный шаг разбивки трубного пучка  $\sigma$  при условии максимума критерия эффективности (1) определяется методом множителей Лагранжа при ограничении на постоянную плотность теплового потока с использованием поиска решения методом хорд. Оптимальное число Рейнольдса внутреннего теплоносителя  $Re_B$  находится методом последовательных приближений при поиске экстремума уравнения (2). На следующем приближении технико-экономически оптимальная плотность теплового потока используется при поиске оптимального шага  $\sigma$ .

**Решение.** Проведенные в [1, 2] и авторами в данной работе исследования показали, что технико-экономический минимум зависит не от параметров  $C_F$  и  $C_N$  в отдельности, а от их отношения (экономической характеристики теплообменника):

$$C = \frac{C_F \cdot 10^3}{C_N}, \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}. \quad (3)$$

Использование экономической характеристики  $C$  позволяет обобщить результаты оптимизации для различных случаев комбинации годовых затрат на поверхность и нагнетатели. Авторами проведен анализ влияния экономической характеристики  $C$  на оптимальные параметры исследуемого водоводяного подогревателя. Результаты оптимальных скоростей теплоносителей приведены на рис. 1, а оптимального шага разбивки труб по квадрату – на рис. 2.

В качестве базового для рассматриваемого водо-водяного подогревателя приняты диаметры труб, которые используются в стандартных секционных водо-водяных подогревателях для систем теплоснабжения по ОСТ 34-568-68 (т.е.  $d_n = 16$  мм и  $d_b = 14$  мм) [3, 4]. Оптимизация проведена и при уменьшен-

ных диаметрах труб до  $d_n = 8$  мм при том же отношении диаметров, что и для базового подогревателя.

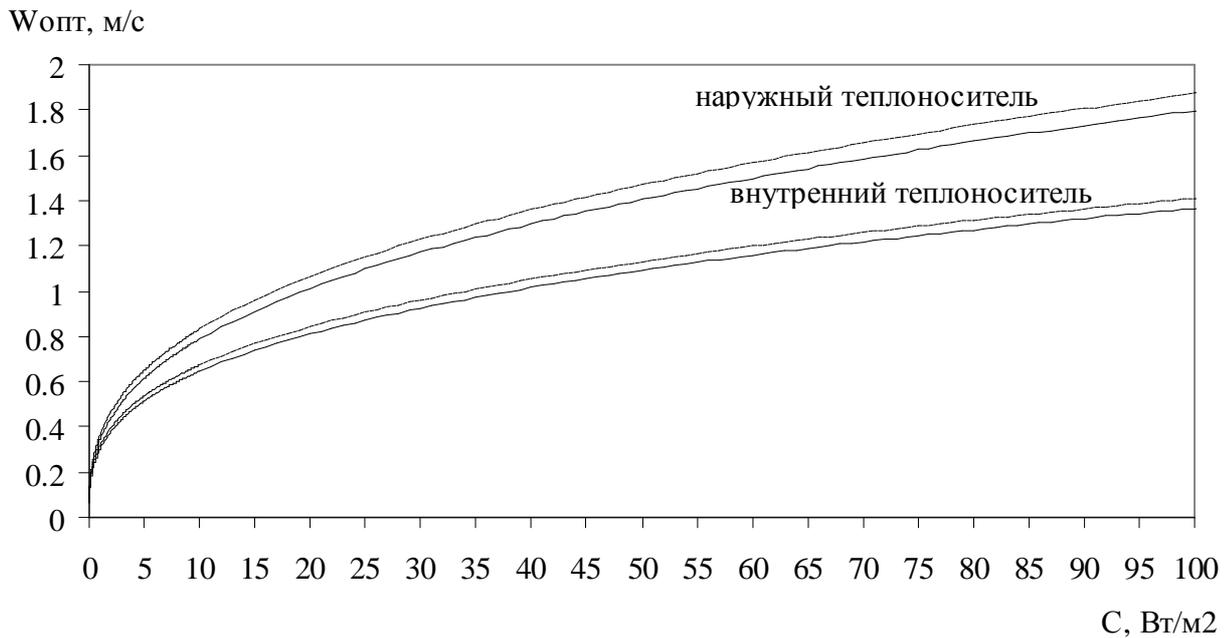


Рис. 1. Оптимальные скорости теплоносителей

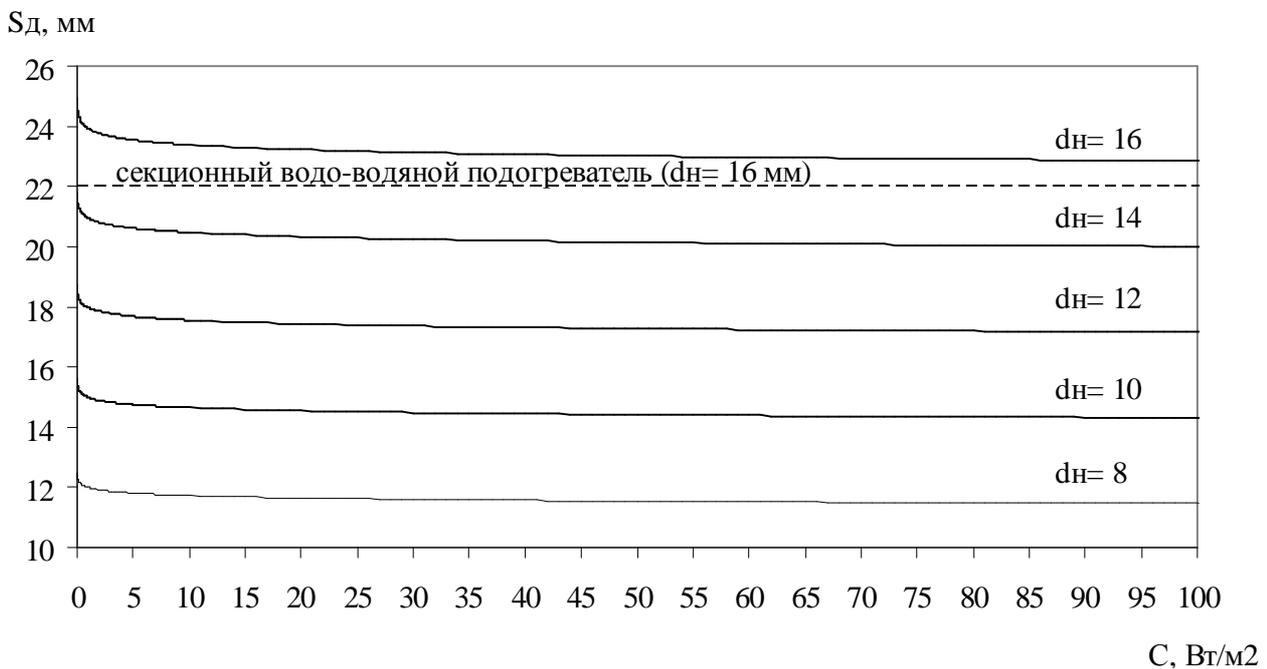


Рис. 2. Оптимальный шаг разбивки

**Выводы.** Из анализа результатов исследования видно, что оптимальные скорости теплоносителей слабо зависят от диаметров труб (рис. 1), однако они существенно зависят от значения экономической характеристики  $C$ .

С увеличением удельных затрат на поверхность или уменьшением удельных затрат на нагнетатели оптимальные скорости увеличиваются. При значениях  $C > 130 \div 140 \text{ Вт/м}^2$  оптимальные скорости будут больше допустимых в теплообменниках (2 м/с), после которых сильно возрастает эрозионно-коррозионный износ труб. Оптимальный относительный шаг разбивки  $\sigma$  практически не зависит от диаметра труб, и для треугольного (ромбического) пучка получается в 1,076 раз большим, чем для квадратного. При этом габариты трубного пучка, эффективность теплообмена и приведенные затраты у квадратной и треугольной разбивки будут идентичными. Величины оптимальных шагов разбивки (рис. 2) немного больше, чем в стандартных секционных водо-водяных подогревателях. При уменьшении диаметров труб (например, с 16 до 8 мм.) длина теплообменника снижается примерно в 2 раза практически при том же диаметре всего трубного пучка. Проведенный авторами анализ показал, что трубчатые водо-водяные подогреватели возможно усовершенствовать путем доводки конструкции, применения труб малого диаметра и технико-экономической оптимизации.

**Список литературы:** 1. *Калафати Д.Д., Попалов В.В.* Оптимизация теплообменников по эффективности теплообмена. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 152 с. 2. *Ганжа А.Н., Марченко Н.А., Сквородко О.А.* Технико-экономическая оптимизация трубчатого водо-водяного подогревателя // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – 2007. – № 3.– С. 85 – 90. 3. Промышленная теплоэнергетика и теплотехника / Под. общ. ред. *В.А. Григорьева* и *В.М. Зорина*. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 552 с. 4. Справочник по наладке и эксплуатации водяных тепловых сетей. – М.: Стройиздат, 1988. – 216 с.

*Поступила в редколлегию 25.07.08*

**В.А. СВИДЕРСЬКИЙ**, докт. техн. наук, НТУУ „КПІ”,  
**О.В. МИРОНЮК**, аспірант, НТУУ „КПІ”

## **ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ КОНТАКТУ МІЖ ПЛІВКОУТВОРЮВАЧЕМ І НАПОВНЮВАЧЕМ В КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТЯХ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФІЇ**

Стаття присвячена використанню методу рідинної хроматографії в лакофарбовій технології для встановлення ступеня контакту між наповнювачем і плівкоутворюючим полімером. Наведені приклади використання методу для широко вживаних атмосферостійких полімерів – стирол-акрилового та кремнійорганічного на карбонатному наповнювачі. Зроблені висновки щодо точності методу а також можливості його застосування для визначення такого параметру композиційного лакофарбового матеріалу як критична об'ємна концентрація наповнювача.

The paper is dedicated to the use of liquid chromatography method in the coating technology to define the grade of interaction between the extender and polymer. The examples of the use of the method is stated for most widely used atmospheric-resistant polymers, such as styrene-acrylic and polysiloxane and carbonate extender. The conclusions about the precision of the method and possibility of it's use to determine critical volume extender concentrations were made.

Покриття для захисту різних субстратів (металевих, силікатних і т.п.) являють собою композиційні матеріали, які складаються з плівко утворюючого полімеру, пігментів та наповнювачів а також різних функціональних добавок. Ці композити виконують захисну функцію, яка визначається як природою окремих компонентів так і ступенем контакту між ними. Відомо, що при недостатньо доброму диспергуванні мінеральних пігментів та наповнювачів захисна здатність покриття різко знижується внаслідок утворення агломератів цих дисперсних матеріалів. Захисна здатність покриття також знижується і у випадку низького контакту між полімером та наповнювачем, композит стає проникним для корозійних агентів внаслідок утворення порожнини навколо частки неорганічного дисперсного матеріалу [1 (с. 24, 35)].

Захисна здатність покриття визначається з використанням ряду методів, які засновані на моделюванні процесу втрати покриттям цієї здатності в агресивних середовищах (метод ємкісно-омічного імпедансу, випробовування в кліматичній камері і т.п.). Ці методи досить точно дозволяють оцінити захисну здатність покриття і набули широкого застосування. Для розробки ефективних захисних систем необхідно встановити зв'язок між параметрами

структури композиційного матеріалу та його захисної здатності. Структуру оцінюють за допомогою вивчення фотографій зрізів покриття, визначення шорсткості поверхні плівки, її пористості [2 (с. 235)] а також газопроникності, поверхневого блиску, імпедансним методом [3].

Всі перераховані вище методи вимагають попереднього приготування ряду композицій з варіюванням того параметру, вплив якого на структуру композиту необхідно встановити. Це вимагає великих затрат як матеріалів, так і трудових ресурсів. Таким чином, існує потреба у створенні аналітичного методу, який дозволив би прогнозувати взаємодію між мінеральною та полімерною фазами композиційного матеріалу і був позбавлений вад згаданих вище методів при збереженні точності. На нашу думку, найбільш придатним для цього є метод рідинної хроматографії.

Метою даної роботи є встановлення можливості застосування цього методу для прогнозування критичної об'ємної концентрації для ряду плівкоутворювачів та наповнювачів.

### **1. Об'єкти дослідження.**

Були використані наступні полімери: поліметилфенілсилоксан (продукт КО-075 виробництва запорізького ЗАТ „Кремнійполімер”), стирол-акриловий полімер (продукт марки Neocryl B-880 виробництва DSM NeoResins). Наповнювачі російського (воластоніт марок MB-30 та MB-03, доломіт марок 63 та 100 ) та турецького виробництва ( дроблений мармур марки Normcal). Розчини для хроматографічного визначення адсорбції готувалися на основі різних розчинників, останні були підібрані як за параметром термодинамічної сумісності з відповідним полімером, так і за ступенем контакту з мінеральними наповнювачами. Композити готувалися за допомогою лабораторної фарботерки, наносилися покриття аплікаторами (товщина кожного з покриттів складала  $60 \pm 5$  мкм). Для одержання покриттів з мінімальною кількістю дефектів було обрано наступний режим сушіння: для поліорганосилоксанових після введення отверджувача ПЕПА покриття протягом 1 год. сушилися при температурі 60 °С для видалення основної частини розчинника, потім температура підіймалася до 120 °С та 180 °С для остаточного отвердження; стирол-акрилові покриття отверджувалися в дві стадії: спочатку при нагріванні до 50 °С протягом 1 год, а потім – до 80 °С протягом 2 год. Ступінь отвердження контролювалася за значенням еластичності на згин.

## 2. Методи дослідження.

Термодинамічна сумісність полімерів з розчинниками визначалася за трьохвимірним параметром розчинності у відповідності з теорією Гільденбранда-Скечарда за об'ємами осадження та в'язкістю розчинів [4 (с. 7, 11)]. Критична об'ємна концентрація у всіх випадках визначалася за густиною композитів [5 (с. 235)].

Особливу увагу слід звернути на метод хроматографії, розробка якого є метою даної роботи. Даний метод відноситься до методів групи фронтальної рідинної хроматографії витіснення. Сутність його полягає в тому що через хроматографічну колонку пропускають розчин полімеру відомої концентрації, при цьому на виході з колонки одержують розчин, який аналізують. Аналізу можуть піддаватися такі параметри розчину як сухий залишок, в'язкість, діелектричні характеристики та ін.

Колонка складається зі скляної трубки, один кінець якої замкнений кварцовим фільтром (в даній роботі використовувався фільтр № 16 ПОР). До трубки герметично закріплений приймач (у вигляді двогорбої колби), з якого є вихід на вакуумний насос. Останній створює від'ємний тиск в приймачі, що примушує розчин фільтруватися. Порядок роботи наступний: спершу готується розчин полімеру необхідної концентрації. Приготованим розчином необхідно промити кварцовий фільтр, який також адсорбує певну частку полімеру. Після цього в колонку над фільтром обережно вміщують наважку наповнювача (маса якої  $m$ ), який досліджується і ущільнюють його шар. Необхідно прослідкувати щоб частки наповнювача не залишалися на стінках і ущільнення шару було достатнім для того щоб не відбувалося його підняття під час проходження розчину. Далі обережно заливають розчин у чітко визначеному об'ємі. Таким чином, вхідні параметри колонки – концентрація ( $C_1$ ) та об'єм ( $V_1$ ) вхідного розчину. Бажано здійснювати введення розчину невеликими об'ємами, що дозволяє збільшити точність дослідження. Після проходження розчин потрапляє у приймач. Слід зауважити що при розрідженні відбувається посилене випаровування розчинника, тому вихідна концентрація в приймачі не відповідає концентрації на виході з колонки, ми одержуємо більш концентрований розчин, який необхідно довести до вхідного (або будь-якого іншого фіксованого) об'єму додаванням відповідної кількості розчинника. Таким чином, одержуємо значення концентрації ( $C_2$ ) та об'єму ( $V_2$ ) вихідного розчину. Одержавши серію значень до встановлення адсорбційної рівноваги при рівності концентрацій вхідного та вихідного розчину будують адсорб-

ційну криву і визначають питому кількість сорбованого полімеру (А, г/г) за наступною формулою:

$$A = \frac{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}{m}; \quad (1)$$

або (2):

$$A = \frac{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}{S}; \quad (2)$$

де S – питома ефективна поверхня наповнювача, м<sup>2</sup>/г, А – сорбція за пито-  
мою поверхнею, г·г/м<sup>2</sup>.

В даній роботі аналіз вихідного розчину включав в себе визначення маси полімеру на виході за сухим залишком, за густиною розчину, визначення в'язкості вихідного розчину для встановлення коливань молекулярної маси полімеру (в першу чергу адсорбуються більш низькомолекулярні ланцюги, тому спочатку на виході з'являються більш крупні макромолекули, що впливає на в'язкість розчину).

Визначення густини розчину після проходу крізь хроматографічну колонку може застосовуватися у випадку вузького молекулярно-масового розподілу полімеру. Для проведення такого визначення будують калібровочний графік залежності густини розчину від концентрації, яка має характер лінії з численими піками (рис. 1). Безумовно, точність побудови калібровочної кривої визначає точність методу, оскільки крок між піками досить невеликий. Одному значенню густини відповідають до чотирьох різних значень концентрації, тому для точної ідентифікації рекомендується користуватися способом розведення. Знаючи густину матричного та розведеного до певного ступеню розчинів можливо точно встановити концентрацію розчину на виході з колонки.

Точність цього методу оцінювалася співставленням одержаних за його допомогою результатів з результатами по сухому залишку. Для акрилово-стирольного полімеру відхилення складало ± 5 %, в той час як для кремнійорганічного полімеру – ±18 %, тобто, в останньому випадку він непридатний до застосування.

Застосування методу також обмежується різницею густин полімеру та розчинника – чим більше ця різниця тим більш точно можливо отримати зна-

чення густини. Останню у всіх випадках визначають з допомогою пікнометра.

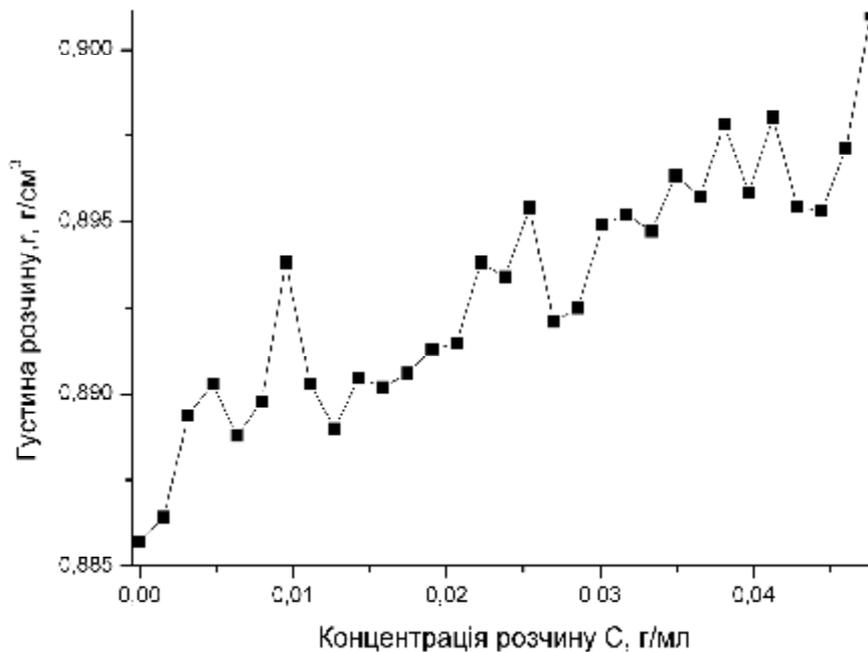


Рис. 1. Залежність густини розчину полісилоксану від його концентрації

### 3. Результати та їх обговорення

Одержані ізотерми сорбції поліметилфенілсилоксану та стирол-акрилового полімеру на різних наповнювачах. На рис. 2 наведена типова ізотерма сорбції для лаку КО-085 на карбонатному наповнювачі (дроблений мармур). Її характер дещо відрізняється від Ленгмюрівського (наявність зменшення адсорбції зі збільшенням концентрації розчину з 0,035 г/мл до 0,04 г/мл), що обумовлено полімерною природою адсорбату. Такий вигляд ізотерми сорбції є характерним для всіх розчинів досліджуваних полімерів, розрізняються лише координати „точки перегину”. Наприклад, для поліметилфенілсилоксану вона знаходиться при концентрації – 0,037 г/мл, а для стирол-акрилового полімеру – 0,031 г/мл.

Ізотерма сорбції, зображена на рис. 2 побудована за даними аналізів по сухому залишку вихідного розчину полісилоксану в ацетоні та по густині цього розчину. Дані, одержані на основі вивчення густини розчину відрізняються від тих, що одержані по сухому залишку, але у випадку стирол-акрилового полімеру в значеннях граничної питомої адсорбції відмінність досить невелика (відхилення складає 2 %) в порівнянні з поліорганосилоксаном (відхилення – 17,5 %).

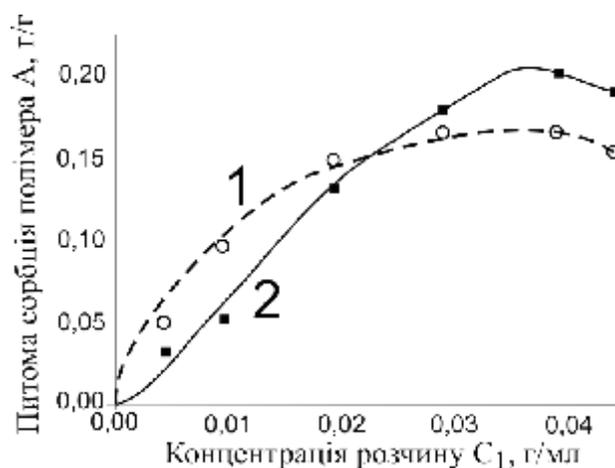


Рис. 2. Ізотерма сорбції полісилоксанового полімеру на дробленому мармурі (розчинник – ацетон).

1 – побудована згідно даних по сухому залишку;

2 – побудована згідно даних по густині вихідного розчину.

Після встановлення термодинамічної якості розчинників по відношенню до поліметилфенілсилоксану та стирол-акрилового полімеру було обрано „добрі” та „погані” розчинники для кожного полімеру. Для першого ряд по мірі зменшення термодинамічної сумісності виглядає наступним чином: бензол-толуол-комплексний розчинник 646 – етилацетат – ацетон; для другого: толуол – бензол – ацетон – етилацетат – комплексний розчинник 646.

Результати хроматографічного визначення питомої адсорбції в різних розчинниках наведені в табл. 1.

Таблиця 1

| Питома масова адсорбція полімерів на поверхні дробленого мармуру (Normcal 2) |                 |        |
|--|-----------------|--------|
| Полімер  | Розчинник       | A, г/г |
| Поліметилфенілсилоксан   | толуол          | 0,075  |
|  | ацетон          | 0,199  |
|  | розчинник № 646 | 0,099  |
| Стирол-акрилат   | толуол          | 0,094  |
|  | ацетон          | 0,175  |
|  | розчинник № 646 | 0,193  |

Концентрація всіх розчинів залишалася сталою – 6 мас. %. Така концентрація була обрана по причині того, що максимальне значення адсорбції полімеру досягається саме при цій концентрації.

Таким чином, для обох полімерів спостерігається збільшення питомої адсорбції на поверхні мінерального наповнювача по мірі зменшення термо-

динамічної якості розчинника. Про спорідненість полімеру до мінеральної поверхні можна казати тільки беручи до уваги взаємодію його з розчинником. Поліметилфенілсилоксан більш активно адсорбується на поверхні дробленого мармуру в тому випадку коли його термодинамічна спорідненість до розчинника еквівалентна цьому значенню для стирол-акрилату.

Значення критичної об'ємної концентрації визначається вільним об'ємом мінеральної фракції та її сорбційною здатністю. В промисловості широко застосовується метод визначення цього параметру за маслоємністю [6]. Яка, в свою чергу визначається як об'єм льняної олії, необхідний для заповнення порожнин між частками пігменту та повного їх змочування. Для конкретної лакофарбової системи критичну концентрацію пігменту можна представити як таку, при якій сума об'ємів полімеру в між часткових порожнинах наповнювача і того полімеру, який використаний для змочування їх поверхні не більше достатньої для забезпечення суцільності композитної плівки (без повітряних включень).

Значення критичної концентрації наповнювача на різних плівкоутворювачах наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Критична об'ємна концентрація наповнювача (об. %)

| Плівкоутворювач    | Розчинник       |        |        |
|--------------------|-----------------|--------|--------|
|                    | розчинник № 646 | толуол | ацетон |
| Поліорганосилоксан | 66              | 69     | 61     |
| Стирол-акрилат     | 32              | 49     | 36     |

Якщо порівняти значення питомої сорбції (табл. 1) та критичної об'ємної концентрації наповнювача (табл. 2) стає очевидно що друге визначається першим, тобто в умовах коли забезпечується більше значення питомої сорбції наповнювачем [7] – відбувається відповідно зменшення його критичної концентрації. Звичайно, ця умова виконується при збереженні гранулометричного складу наповнювача, значення питомого вільного міжчасткового об'єму.

Можна також помітити що значення питомої сорбції та значення критичної концентрації для поліорганосилоксанового наповнювача та стирол-акрилатного відрізняються не пропорційно. Це викликано відмінністю густин полімерів (1,441 для поліорганосилоксанового та 1,023 г/см<sup>3</sup> для акрилового).

Критичну об'ємну концентрацію наповнювача (КОКН) можливо розра-

хувати за формулою:

$$\text{КОКН} = 1 - \left( \Pi + \frac{A \cdot \rho_{\text{уяв}}}{\rho_{\text{пол}}} \right); \quad (3)$$

де  $\Pi$  – пористість пресованого під тиском 0,6 МПа наповнювача;  $A$  – питома масова адсорбція полімера на наповнювачі, г/г;  $\rho_{\text{уяв}}$  – уявна густина наповнювача після пресування г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{пол}}$  – істинна густина полімеру (в об'ємі), г/см<sup>3</sup>.

Для стирол-акрилового полімеру (розчинник – толуол) КОКН, розрахована за даною формулою складає 49,5 об. %, при цьому відхилення від значення, одержаного денсиметрією складає 0,5 об. %. Для розчинника № 646 та ацетону відхилення також невеликі і знаходяться в межах до 1 об. %.

Для композицій на основі поліорганосилоксанового наповнювача залежність (3) не виявляє такої точності. Для її виконання експериментальні значення критичної концентрації мали б бути на 10 – 15 об. % нижче. Було помічено, що вірогідність появи такої невідповідності у випадку поліметилфенілсилоксану зростає з підвищенням адсорбційної ємності поверхні наповнювача, його дисперсності. Так вона виявлена для волластоніту (середній діаметр часток 2,6 мкм та 30 мкм, значення питомої сорбції поліорганосилоксану – 0,632 г/г та 0,542 г/г відповідно). Слід звернути увагу на те що для волластоніту з великим розміром часток також виявляється невідповідність. Для доломіту, дробленого мармуру з середнім розміром часток 20 мкм невідповідності не спостерігається.

На нашу думку, причиною невідповідності є агломерація часток наповнювача, що спричиняє утворення умовно замкнених порожнин, які заповнюються полімером і утримуються там за рахунок капілярних сил. Уникнути цього можливо при використанні високих тисків для проходження розчину крізь колонку та „продувки” адсорбенту після проходження. При цьому тиск продувки повинен переважати тиск в капілярі.

В роботі використаний інший шлях подолання проблеми – після пропускання робочого розчину полімеру адсорбент промивався невеликою кількістю розчинника під підвищеним тиском. Об'єм розчинника враховувався при розрахунку концентрації вихідного розчину.

Таким чином одержані значення адсорбції поліметилфенілсилоксану на поверхні дробленого мармуру складають відповідно для толуола, ацетона та розчинника 646 складала відповідно 0,017; 0,057; 0,023 г/г. Це відповідає

розрахунковим значенням КОКН 66,8; 60,8 та 65,1 об. %. Максимальне відхилення в цьому випадку складає 1,2 об. %, тобто відносна похибка визначення рівна 1,76 %, що дає підстави стверджувати що цей метод є достатньо точним.

Таким чином, метод рідинної хроматографії дозволяє з достатньою точністю прогнозувати значення критичної об'ємної концентрації наповнювача в складі лакофарбового композиту. Він дає змогу також визначати вплив тих факторів, які визначають значення цього параметру (природа полімеру, термодинамічна якість розчинника, в'язкість розчину полімеру, тощо).

Окрім того, за значеннями питомої сорбції наповнювачем та пігментом плівкоутворювача можна зробити висновок про бар'єрні властивості покриття. Відомо [8] що з термодинамічно „поганих” розчинників на мінеральну поверхню макромолекули полімеру осаджуються активніше ніж з добрих, але в цьому випадку ступінь їх закріплення на поверхні нижча. Тобто на міжфазній поверхні формується менш щільна структура, яка є менш стійкою до дифузії молекул водяної пари, CO<sub>2</sub> та інших речовин які беруть участь в корозійних процесах на субстраті.

Застосування цього методу є перспективним для встановлення впливу на значення критичної концентрації наповнювачів природи полімеру, модифікації поверхні мінерального наповнювача, функціональних добавок

**Список літератури:** 1. *Лунатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. – М.: 1977. – 304 с. 2. *Bierwagen G.P.* Critical pigment volume concentration (CPVC) as a transition point in the properties of coatings. // *Journal of coating technology.* – 1992. – № 3. – P. 71 – 75. 3. *Asbeck W.K.* Critical pigment volume concentration measurements ... a very fast method. // *Journal of coating technology.* – 2005. – № 2 (14). – P. 64 – 66. 4. *Дринберг С.А., Ицко Э.Ф.* Растворители для лакокрасочных материалов. Справочник. – С.-Пб.: Химиздат, 2003. – 216 с. 5. *Р. Ламбурн* Лакокрасочные материалы и покрытия. / Пер. под ред. *Машиляковского Л.Н., Фроста А.М.* – С.-Пб.: Химия, 1991. – 512 с. 6. ГОСТ 21119.8-75 Красители органические и пигменты неорганические. Методы определения маслоёмкости. 7. *Свідерський В.А., Миронюк О.В.* Особливості визначення критичної об'ємної концентрації наповнювача в складі лакофарбових матеріалів. // *Строительные материалы.* – 2008. – № 2 (49). – С. 22 – 25. 8. *Ермилов П.И., Индейкин Е.А.* Физическая химия пигментов и пигментированных материалов. – Ярославль: изд-во ЯПИ, 1979. – 79 с.

*Надійшла до редколегії 01.10.08*

**А.К. БОЛВАКО, А.А. ЧЕРНИК**, канд. хим. наук,  
**И.М. ЖАРСКИЙ**, канд. хим. наук, БГТУ, Республика Беларусь

## **АНОДНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ**

Изучены анодные материалы на основе композиции  $PbO_2/SnO_2$  применительно к процессам электрохимического синтеза озона. Электрохимическая активность металл-оксидных анодов изучалась методами вольтамперометрии, сканирующей электронной микроскопии, другими инструментальными методами. Оценены кинетические характеристики допированных электродных материалов применительно к процессу электрохимического синтеза озона. Показано, что допированные аноды на основе оксидов Sn (IV) и Pb (IV) имеют высокую каталитическую активность и значительную коррозионную стойкость в процессах электрохимического синтеза окислителей.

The electrochemical activity  $PbO_2/SnO_2$  composition was established. Electrochemical properties of lead and tin dioxide anodes was investigated using cyclic voltamperometry, scanning electronic microscopy, etc. Kinetic characteristics for ozone synthesys proccess has been calculated. It is shown, that lead-tin dioxide anodes with grate catalytic activity and height corrosion stability can be obtained.

В настоящее время широкое применение находят такие экологически чистые окислители, как озон, пероксобораты, пероксокарбонаты щелочных металлов. Эти вещества востребованы при отбеливании и окраске тканей, производстве моющих средств, в органическом синтезе, для дезинфекции и обеззараживания сточных вод.

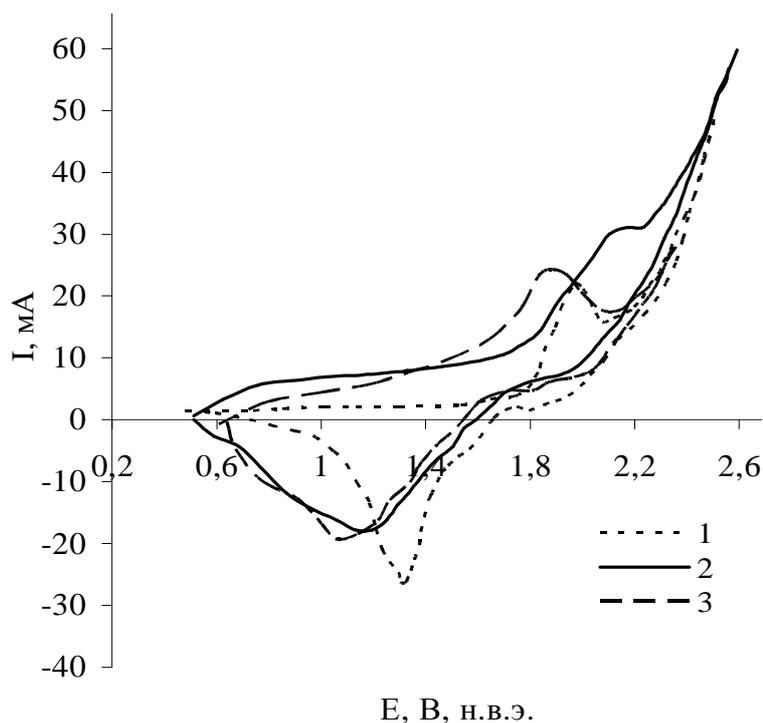
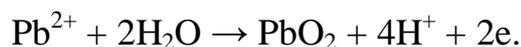
Одним из наиболее перспективных анодных материалов для электрохимического синтеза кислородсодержащих окислителей является оксид свинца (IV). Модификация поверхности  $PbO_2$  путем объемного электрохимического допирования различными компонентами позволяет значительно увеличить эффективность анодного электрохимического синтеза окислителей и, в частности, озона [1 – 3]. Формирование на поверхности электрода большего количества дефектов будет способствовать возрастанию количества образующегося при электролизе активного кислорода. Поэтому с целью увеличения дефектных мест на поверхности анода целесообразно вводить в электролит частицы, которые будут включаться в структуру покрытия и способствовать росту количества активных центров в реакции переноса кислорода. Одним из вариантов электрохимического допирования оксида свинца (IV) является совместное анодное осаждение  $PbO_2$  и  $SnO_2$ .

**Методика эксперимента.** Совместное осаждение  $PbO_2$  и  $SnO_2$  проводи-

лось в соответствии с [4] при добавлении в электролит  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$ . Допирование поверхности электрода ионами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  проводилось в процессе анодного осаждения покрытия при введении в электролит этих ионов в количестве  $0,05 \text{ моль/дм}^3$  в виде нитратов.

**Результаты и обсуждение.** Для определения возможности осаждения активного покрытия на основе  $\text{PbO}_2$  совместно с  $\text{SnO}_2$  проведены потенциодинамические исследования в электролитах с различным содержанием  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$  (рис. 1).

Как следует из поляризационных кривых, активный процесс на графите в электролите без добавления  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$  наблюдается при потенциалах положительнее  $1,6 \text{ В}$  и характеризуется анодным пиком при потенциале  $2 \text{ В}$ . Это обусловлено образованием на поверхности графита диоксида свинца по реакции:



Добавление в электролит  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$  приводит к смещению начала активного анодного процесса и пика тока в сторону более электроотрицательных значений потенциалов. Увеличение концентрации ионов  $\text{Sn}^{2+}$  приводит к более интенсивному смещению поляризационной кривой в электроотрицательную сторону. Это свидетельствует о возможном совместном осаждении  $\text{PbO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ .

Электрохимическое допирование активного покрытия ионами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  проводилось в электро-

Рис. 1. Потенциодинамические кривые для графитового электрода в электролитах осаждения активного покрытия при массовой концентрации  $\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$  в электролите,  $\text{г/дм}^3$ :  
1 – 0; 2 – 18,4; 3 – 36,8

литах, представленных в таблице. Поляризационные кривые графитового

электрода в электролитах с допирующими ионами представлены на рис. 2. Присутствие в электролите ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  приводит к смещению поляризационных кривых в электроотрицательную сторону и, по всей видимости, способствует соосаждению  $\text{SnO}_2$  с  $\text{PbO}_2$ .

Таблица 1

Основные компоненты электролитов для осаждения активного покрытия

| Массовая концентрация,<br>г/дм <sup>3</sup>                           | Допирующие ионы, моль/дм <sup>3</sup> |   |   |   |
|---|---------------------------------------|---|---|---|
|   | № 1                                   | № 2   | № 3   | № 4   |
| $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 - 130$<br>$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2 - 36,8$ | –                                     | 0,05 моль/дм <sup>3</sup><br>$\text{Fe}^{2+}$ | 0,05 моль/дм <sup>3</sup><br>$\text{Co}^{2+}$ | 0,05 моль/дм <sup>3</sup><br>$\text{Ni}^{2+}$ |

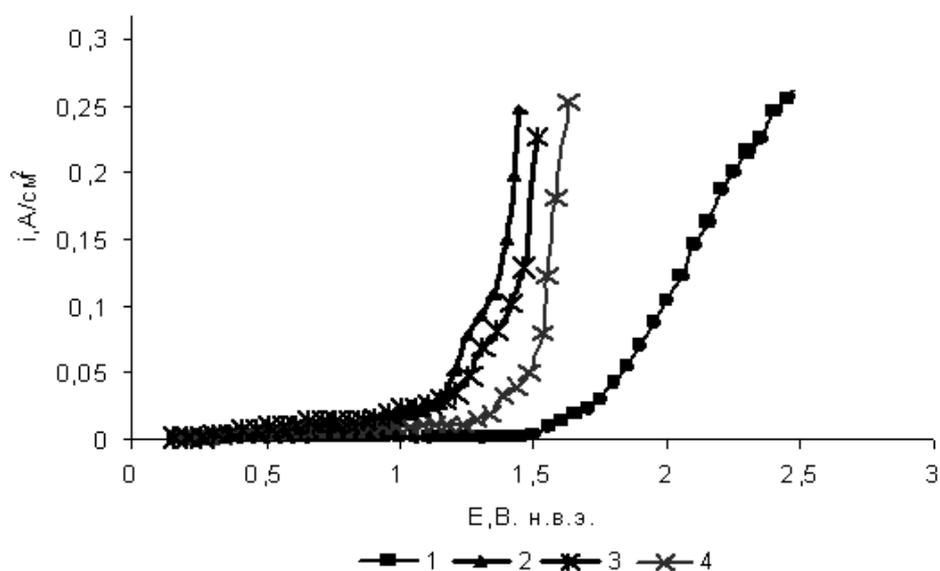


Рис. 2. Поляризационные кривые графитового электрода в стандартном электролите получения активного покрытия (1) и в электролитах с добавкой ионов  $\text{Fe}^{2+}$  (2);  $\text{Co}^{2+}$  (3) и  $\text{Ni}^{2+}$  (4)

Анодные покрытия, полученные из электролитов, представленных в таблице, получались достаточно гладкими, хорошо сцепленным с основой, с множеством пор, образовавшихся вследствие активного выделения  $\text{O}_2$  в процессе осаждения. Микрофотографии поверхности полученных покрытий представлены на рис. 3.

Данные, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 свидетельствуют, что допирующие элементы включаются в состав анодного покрытия. При отсутствии допирующих ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  наблюдалось включение в состав покрытия олова в количестве 1 масс. %. При добавлении ионов допирующих элементов содержание Sn увеличивалось до 1,5 масс. % в

присутствии  $\text{Fe}^{2+}$  и до 3 масс. % в присутствии  $\text{Co}^{2+}$ . Ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  включались в анодное покрытие в количестве до 0,5 ат. %.

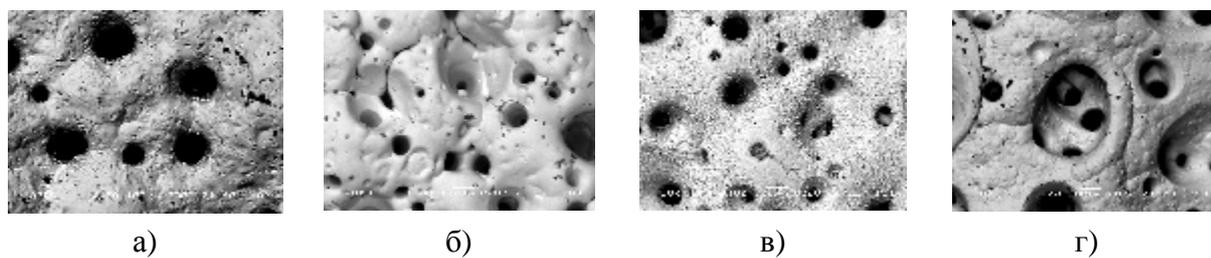


Рис. 3. Микрофотографии образцов при увеличении  $\times 100$ :  
а)  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$ ; б)  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Fe}$ ; в)  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Co}$ ; г)  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2\text{-Ni}$

Таким образом, установлено, что возможно осаждение активного анодного покрытия, модифицированного металлами подгруппы железа, из электролитов, содержащих ионы  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$ . На синтезированных таким образом анодных материалах исследовалась возможность электрохимического получения озона в растворах серной кислоты.

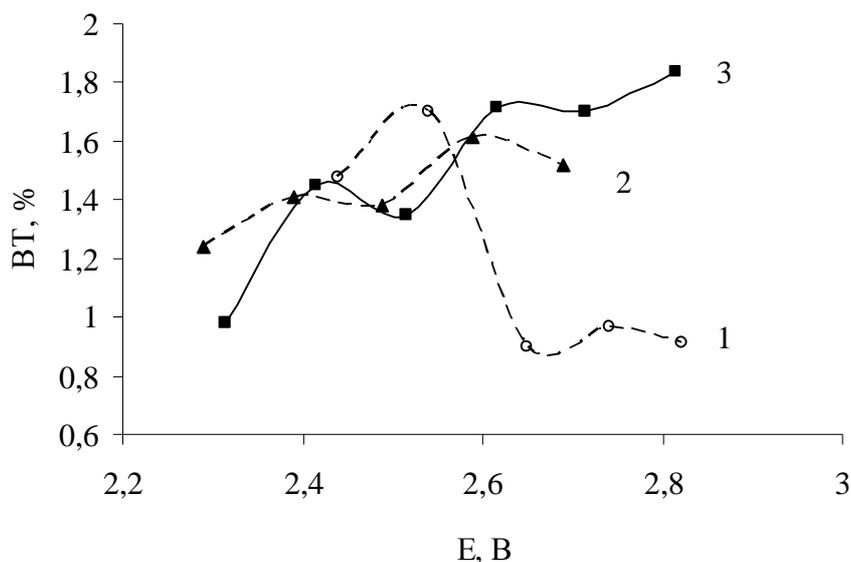


Рис. 4. Зависимость выхода по току (VT) озона от анодного потенциала в растворах серной кислоты с концентрацией, моль/дм<sup>3</sup>:  
1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 2,0

Выход по току озона на электроде с активным покрытием  $\text{PbO}_2/\text{SnO}_2$  составляет 1 – 2 % (рис. 4), что значительно ниже, чем на  $\text{PbO}_2$ -электроде [4], однако общая закономерность протекания анодного процесса сохраняется. На зависимостях VT-потенциал можно наблюдать две области потенциалов с максимальным VT  $\text{O}_3$ : 2,4 – 2,5 В и положительнее 2,8 В. Данные

области потенциалов обусловлены [5] различным механизмом образования озона. Предполагается, что в области потенциалов 2,4 – 2,5 В озон образуется при разряде молекул воды, а в области более электроположительных потенциалов в образовании озона также принимают участие адсорбированные ра-

дикалы  $\bullet\text{SO}_4$  и  $\bullet\text{HSO}_4$ .

В пользу данного предположения свидетельствует тот факт, что при потенциале первого максимума (2,4 – 2,5 В) ВТ  $\text{O}_3$  возрастает с уменьшением концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а максимум ВТ сдвигается в сторону менее положительных потенциалов. Кроме того, в области потенциалов второго максимума эффективность образования озона возрастает с ростом концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе. Повышение объемной концентрации анионов приводит к возрастанию их содержания на поверхности.

**Список літератури:** 1. *In-Hyeong Yeo, Johnson D.C.* // J. Electrochem. Soc. – 1987. – Vol. 134. – P. 1973 – 1977. 2. *Mohd Y., Pletcher D.* // J. Electrochem. Soc. – 2005. – Vol. 152. – P. D97 – D102. 3. *Pavlov D., Monahov B.* // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. 143. – P. 3616 – 3629. 4. *Черник А.А., Дроздович В.Б., Жарский И.М.* // Электрохимия. – 1997. – Т. 33, № 3. – С. 289 – 292. 5. *Черник А.А., Жарский И.М.* // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 4. – С. 387 – 392.

*Поступила в редколлегию 13.10.08.*

УДК 621.357

**О.В. СИДОРЕНКО**, канд. техн. наук, **Н.С. ОПАЛЄВА**, канд. техн. наук,  
**В.Д. КАЛУГІН**, докт. хим. наук, НДІ Хімії при ХНУ ім. В.Н. Каразіна,  
**О.В. ВАСИЛЬЧЕНКО**, канд. техн. наук,  
Університет цивільного захисту України

## **ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ФОРМУВАННЯ СУБМІКРОКРИСТАЛІЧНИХ ПОЛІШАРОВИХ МЕТАЛЕВИХ СТРУКТУР ТИПУ Nb/Ge/Al З НЕВОДНИХ РОЗЧИНІВ**

Представлено комплексні результати по кінетиці електролітичного осадження на Nb з неводних розчинів Ge і Al, що утворюють поліслойну структуру для наступного одержання (методом термодифузії) стабільної інтерметалічної фази  $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$ , що при температурі  $\text{H}_2(\text{ж})$  має надпровідність (СП). Установлено можливість електролітичного виділення металів з неводних розчинів германіювання й алюмініювання з додатком води.

In work complex results on kinetic electrlite sedimentation on Nb from not water solutions Ge and Al, forming polylayer structure for the subsequent reception (by a method thermodiffusion) stable intermetal a phase  $\text{Nb}_3\text{Ge}_x\text{Al}_{1-x}$  are presented, which at temperature  $\text{H}_2(\text{l})$  possesses superconductivity (SC). The opportunity electrolite allocation of metals from not water solutions germaning and alumining with additives of water is established.

**Постановка проблеми.** Субмікросталічні [1] шари Ge и Al, послідовно нанесені електролітично на Nb, що представляють собою полішарову структуру типу Nb/Ge/Al, з використанням методу термодифузії при  $T = 1000 - 1100$  К генерують стабільну при 295 К інтерметалідну фазу типу  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ , яка має надпровідність ( $R = 0, I \rightarrow \infty$ ) при температурі рідкого водню ( $T_c(H_2)_{ж}$ ) [2].

В умовах сучасних вимог отримання матеріалів із заданими властивостями враховуються вимоги контролю процесу отримання структур вже на нанорівні, з обов'язковою економією матеріалу і енерговитрат. Цим вимогам повинні відповідати високі технології. Використання ефекту надпровідності призводить до суттєвої економії матеріалів для виготовлення криогенних енергетичних установок. Нами встановлено, наприклад, що інтерметалідна фаза  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$  товщиною 500 – 1000 нм характеризується критичною щільністю струму  $j_c = 0.6 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup> у рідкому водню ( $H_2(ж)$ ).

Інтерметаліди типу  $Nb_3Ge$ ,  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ , можливо отримувати фізичними методами, однак ці технології потребують коштовного обладнання та високих енерговитрат. Електроліз, як метод формування субмікроструктур металів із розчинів, складає в даному випадку гідну конкуренцію в організації доступних високотехнологічних процесів, тому рішення проблем формування надтонких шарів металів і полішарових структур типу Nb/Ge/Al за допомогою електролітичного осадження є актуальною задачею, навіть за умов, що Ge та Al методом електролізу можуть бути отримані у вигляді полінанокристалічних металічних осадів тільки із неводних сред [2].

**Мета роботи.** Полягає у розробці фізико-хімічних основ електролітичного нанесення на провідну конструктивну основу (Nb) надтонких ( $10^2 - 10^3$  нм) плівок Ge та Al (стабілізатор інтерметалідної фази  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ ) для послідуєчого термоотжигу їх у відновлювальному чи нейтральному середовищі (формування стабільної інтерметалідної фази СП). Отримані матеріали володіють функціональними властивостями та використовуються у криогенній техніці, криогенному приборобудівництві (наприклад, криогенні магнітні екрани, елементи захисту РЛС від ПЕМВ(потужне електромагнітне випромінювання та ін.).

**Науковий підхід.** Полягає у можливості жорсткого кількісного контролю процесів електролітичного відновлення  $Me^{n+}$ -іонів шляхом завдання визначеної кількості електрики для осадження наношарів із заданою кількістю атомів на одиницю поверхні [3].

### Невирішені раніше частини загальної проблеми:

1) фізико-хімічний аналіз (d,  $\gamma$ ,  $\eta$ ) розчинів германування з домішками води і встановлення критичної концентрації  $H_2O$ , при досягненні якої починається гідроліз  $GeCl_4$  ті асоціатів;

2) кінетика та механізми наноелектрохімічних процесів розряду Ge (IV) та Al (III), що містять спиртові та ксилольні комплекси відповідно;

3) розробка алгоритму технології електролітичного формування металічних субмікрокристалічних структур типу Nb/Ge/Al для отримання СП фаз  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ .

### Методики досліджень.

Використовували: фізико-хімічний аналіз (ФХА) розчинних систем для встановлення концентраційної межі (по  $H_2O$ ) гідролізу Ge(IV)-вмісних розчинів; динамічну вольтамперометрію (ДВАМ) для дослідження кінетики електродних процесів; розрахунковий метод кінетичних параметрів – для опису особливостей електродних стадійних реакцій ( $I_{\text{лім}}^i$  – лімітуючий струм розряду,  $J_i^0$  – струм нульового заряду,  $\alpha_i$  – коефіцієнт переносу); методи кулонометрії та гравіметрії осадів – для визначення виходу за струмом (ВТ); метод виміру критичних струмів –  $I_c$  та розрахунку щільності критичного струму ( $J_c$ ) для СП – структур; рентген – дифрактографію та електронографію Ge-осадів – для встановлення хімічної структури та складу металевих плівок.

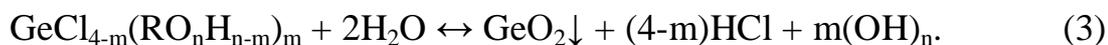
### Узагальнений аналіз експериментальних результатів.

З метою з'ясування причин витрати струму на неосновні електрохімічні реакції при електроосадженні Ge зі спиртових розчинів (метанол – Мет, етиленглицоль – ЕГ, гліцерин – Гл) перевірені встановлені раніше факти низьких  $VC_{Ge}$  у розчинах спиртів, а також вплив домішок води до розчинів на  $VC_{Ge}$  [4, 5]. На основі цих результатів зроблено висновок – спиртові розчини, як з, так і без домішок  $H_2O$  не можуть забезпечити достатню технологічну придатність й ефективність процесу германування. Низька ефективність цих розчинів електролітів пов'язана з природою хімічних реакцій, що відбуваються в процесі приготування розчинів германування й результатами дослідження кінетики катодних процесів на ніобії в цих розчинах.

У процесі приготування розчинів германування в чистих спиртах протікає процес комплексоутворення Ge(IV)-вмісних іонів з молекулами спиртів відповідно до рівняння:



а в присутності домішок  $\text{H}_2\text{O}$  в розчині протікає гідроліз як молекул  $\text{GeCl}_4$ , так і комплексів  $\text{Ge(IV)}$  відповідно до рівнянь:



Відомо, що аліфатичні спирти мають кислу реакцію, тобто здатні дисоціювати по Н-атомам  $\text{OH}^-$  груп відповідно до рівняння:



однак, у кислому розчині ця реакція сильно загальмована.

З урахуванням реакцій (1) – (3) розчини германування мають кисле середовище, тому на Nb-катоді на різних стадіях електродного процесу (зі збільшенням  $\Delta E_k$ ) можуть відновлюватися молекули  $\text{O}_2(\text{адс.})$ ;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  (або  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{NbCl}_3$ ), молекули  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , комплекси  $\text{GeCl}_{4-m}(\text{RO}_n\text{H}_{n-m})_m$  (поспідовно:  $\text{Ge(IV)} \rightarrow \text{Ge(II)} \rightarrow \text{Ge(0)}$ ), а також протоновані молекули спиртів ( $\text{R}(\text{OH})_n\text{H}^+$  або  $\text{R}(\text{OH})_n\text{H}_3\text{O}^+$ ), які входять у сольватну (лигандну) оболонку  $\text{Ge(IV)}$ -катионів.

Дослідження кінетики розряду  $\text{Ge(IV)}$ -вмісних електроактивних частинок зі спиртових розчинів ( $n = 1 \div 3$ ) з домішками  $\text{H}_2\text{O}$  в періодичній літературі відсутні у зв'язку з уявленням, що навіть дуже малі домішки  $\text{H}_2\text{O}$  унеможливають процес електроосадження германію. Тому нами виконані дослідження як методом динамічної вольтамперометрії (ДВАМ), так і методом фізико-хімічного аналізу розчинів (ФХА: щільність –  $\rho$ , в'язкість –  $\eta$  і електропровідність –  $\kappa$  розчинів германування від  $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ ) з метою встановлення природи частинок, що розряджаються [5].

Дослідження властивостей розчинів електролітів германування методом ФХА показали, що при введенні домішок  $\text{H}_2\text{O}$  значення  $\rho$ ,  $\eta$  зростають, і мають максимум при  $\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 5 - 7$  мас. %. У такому випадку результати гравіметрії і ФХА однозначно свідчать, що при малих домішках  $\text{H}_2\text{O}$  протікає процес утворення  $\text{Ge(IV)}$ -вмісних комплексів – молекули спирту й води входять у координаційну сферу  $\text{Ge(IV)}$ -іонів (при цьому збільшуються  $\rho$ ,  $\eta$ ;  $\kappa \cong \text{const}$ ), але гідроліз відсутній. При вмісті  $\text{H}_2\text{O} > 7 - 8$  мас. % спостерігається спад характеристик  $\rho$ ,  $\eta$  ( $\kappa$  незначно зростає), що свідчить про протікання гідролізу відповідно до рівнянь (2) і (3), що супроводжується випадін-

ням з розчинів  $\text{GeO}_2\text{aq}$ , що містить до 30 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

З викладеного вище ясно, що в основному електричний струм при електролізі спиртових розчинів германування на Nb-катоді може витратитися на не основну реакцію – розряд протон-утримуючих часток у силу наступних причин:

а)  $\Delta E (2\text{H}^+/\text{H}_2) \ll \Delta E (\text{Ge(IV)}/\text{Ge}^0)$  – розряд  $\text{H}^+$  (за рахунок автоіонізації молекул спиртів, дисоціації  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), молекул  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,

б)  $\Delta E (2\text{R}(\text{OH})_n \cdot \text{H}^+ / 2\text{R}(\text{OH})_n + \text{H}_2) \ll \Delta E (\text{Ge(IV)}/\text{Ge}^0)$  – за рахунок протонування молекул  $\text{R}(\text{OH})_n$   $\text{H}^+$ -компонентами середовища й самопротонування.

Це вказує, що спирти можуть відновлюватися при електролізі, як за рахунок протонування їхніх молекул у середовищі  $\text{HCl}$ , так і за рахунок процесу автоіонізації молекул  $\text{R}(\text{OH})_n$  або за рахунок їх самопротонування. Природно, що найбільш імовірним процесом, на реалізацію якого може витратитися практично 96 – 97 % електрики при електролізі, є реакція виділення водню. Однак, наші спеціальні дослідження в спиртових розчинах (і з добавками  $\text{H}_2\text{O}$ ) у присутності 1-1-симетричних електролітів ( $\text{KCl}$ ), коли відсутній процес утворення  $\text{HCl}$  згідно (1), показали, що на Nb за рахунок ефектів сольватації іонів  $\text{K}^+$  й  $\text{Cl}^-$  можливе відновлення водню з протонованих молекул спиртів і збільшення струму на ванні до величин, які реалізуються при електроосажденні Ge з реальних спиртових (наприклад, етиленгліколевих) розчинів.

За умови виділення металу із  $\text{BC} = 100\%$  і зниження  $[\text{Me}^{n+}]$ -іонів (наприклад, зі збільшенням  $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$  за рахунок гідролізу) величини  $\Delta E_k$  (при  $j_k = \text{const}$ ) повинні зростати, а значення  $i_k$  (при  $\Delta E_k = \text{const}$ ) – знижуватися. Однак, результати обробки ДВАМ-залежностей свідчать про їхній зворотний характер: зі збільшенням  $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$  величина  $\Delta E_k$  знижується для всіх спиртів (при  $j_k = \text{const}$ ); величини  $j_k$  (при  $\Delta E_k = \text{Const}$ ) – зростають. Всі ці результати однозначно свідчать про те, що частки, що розряджаються, мають зовсім іншу хімічну природу (не іони  $\text{Ge(IV)}$ -), збільшення концентрації яких з ростом  $\text{H}_2\text{O}$  приводить до результатів, що не відповідають класичній моделі.

Аналогію електродних реакцій у розчинах  $\text{R}(\text{OH})_n\text{-H}_2\text{O-GeCl}_4$  й  $\text{R}(\text{OH})_n\text{-H}_2\text{O-KCl}$  можна встановити шляхом співставлення результатів ДВАМ на Nb-катоді. Виявилось, що в обох системах зростаючі до 3 В ділянки залежностей  $j_k - \Delta E_k$  співпадаються по величині перенапруги розкладу ( $\Delta E_k \approx 1\text{ В}$ ), що свідчить про подібність електрохімічної природи електроактивних частинок, що розряджаються (протонованих сольватних

оболонок Ge(IV)- або K(I)-іонів), і тільки при більше високих значеннях  $\Delta E_k$  ( $\Delta E_k > 3 - 6$  В) можуть розряджатися комплекси Ge(IV)<sup>-</sup>.

Встановлення можливості електрохімічного відновлення спиртів при електроосадженні Ge підтверджено дослідженнями на Nb-катоді у спиртах ( $n = 1 \div 3$ ) та у спиртово-водних сумішах [5]. Обробка результатів ДВАМ-вимірювань у полулогарифмічних координатах показала, що у всіх випадках катодні процеси мають стадійну природу; у спиртово-водних розчинах електроліз відбувається у дві стадії, у розчинах германування на основі спиртів з домішками води – у три стадії. Усі стадійні реакції (в різних середовищах) мають класифікацію по кінетичним параметрам  $j_i$  та  $\alpha_i$ .

У зв'язку із встановленням (у системах  $R(OH)_n - H_2O$ ) впливу ефекту сольватації катионів ( $K^+$ ,  $H^+$ ) на швидкість розряду пропонованих молекул розчинника (в області  $\Delta E_k = 0,3 - 0,5$  В), цей процес буде домінувати й у розчинах германування. Тому не можна не враховувати (особливо в діапазоні  $\Delta E_k$  до  $0,5 - 1,0$  В) процеси переважного розряду молекул спирту із сольватованих оболонок іонів Ge(IV) при електролізі як неводних, так і неводно-водних розчинів.

Результати рентгендіфрактографічних та електронографічних досліджень структури та складу електролітичних шарів Ge показали, що Ge-осади, електроосаджені з ЭГ-розчинів з домішками 5 мас. %  $H_2O$  на Cu- і Nb-основах, мають комплекс рентгенометричних реплік ( $I/I_0$ ), практично адекватний таким для осадів Ge, отриманих з ЭГ-розчинів електролітів без домішок  $H_2O$ . Таким чином нами встановлена можливість електроосадження Ge зі спиртових розчинів з невеликими (до  $5 - 7$  мас. %) домішками  $H_2O$ , що радикально міняє можливості технології електролітичного осадження металів з неводних середовищ, істотно здешевлює технологію електроосадження за рахунок спрощення – відсутності ізоляції розчинів від атмосфери, робить її доступною для широкого технічного використання.

Для процесу алюмініювання обрано ксилольні розчини з  $AlBr_3$  [6]. Результати катодної вольтамперометрії у підкислених і непідкислених розчинах свідчать про наявність на напівлогарифмічних залежностях двох прямолінійних ділянок (I, II), природа яких, по наших поданнях, пов'язана з відновленням молекул  $HBr$  (або протонованих молекул ксилолу) – (I)-стадія і розрядом  $Al(III)$ -вмісних ксилольних комплексів – (II)-стадія.

На основі аналізу результатів попередніх досліджень і наших експериментальних даних (ДВАМ-вимірів) зроблено висновок, що підкислення

ксилольних розчинів алюмініювання приводить до переважного виділення на катоді газоподібного  $H_2$  як внаслідок розряду  $HBr$ , так і протонованих  $HBr$  молекул ксилолів. Тому вивчення впливу попередньої електрохімічної проробки розчинів алюмініювання, з метою утворення електрохімічно активних комплексів, які розряджаються при істотно менших значеннях  $\Delta E_k$ , ми проводили тільки в невідкислених розчинах.

Для з'ясування природи стадійних процесів і стабільності розчинів у часі (електрохімічної міцності електроактивних частинок) у роботі використали три фактори впливу на структуру електроактивних частинок:

- 1) електроліз о-ксилолів (зняття ДВАМ-залежностей у чистому розчиннику та з домішкою електроліту (0,05 моль/л  $KBr$  або 2 моль/л  $AlBr_3$ ));
- 2) попередню електролітичну проробку розчинів алюмініювання;
- 3) зняття ДВАМ-залежностей у розчинах через певний час при різних  $Q$  й при  $Q = \text{const}$  ("старіння" розчинів оцінювали по зміні величин  $\Delta E_k$  (при  $j_k = \text{const}$ ) у часі).

При вивченні впливу цих факторів встановлено, що ксилол не відновлюється в діапазоні  $\Delta E_k$  до 6 В, струм електровідновлення о- $C_8H_{10}$  дорівнює нулю – спостерігається ефект ідеальної поляризації електроду. При введенні симетричного 1-1-електроліту –  $KBr$  (на рівні максимальної розчинності) спостерігається та ж залежність ( $j_k = 0$ ); за звичай, концентрація  $KBr$  виявляється недостатньою для реалізації процесу сольватації 1–1 електроліту.

При введенні в ксилол несиметричного 3-1-електроліту ( $AlBr_3$ ) у кількості 2 моль/л реєструються ( $j_k - \Delta E_k$ )-залежності, які при витримці розчинів протягом декількох доб в умовах контакту з атмосферою зберігають подобу, але розряд  $Al(III)$ -вмісних частинок (з виділенням  $Al$ ) з розчину без попередньої електрохімічної проробки здійснюється при значних  $\Delta E_k$  ( $\geq 2 - 3$  В) з малим  $VT_{Al}$  (приблизно 20 – 30 %).

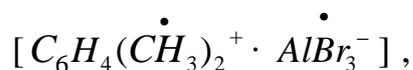
У випадку використання попереднього електролізу ( $Q \gg 0$ ) для генерації  $Al(III)$ -вмісних комплексів, які розряджаються до  $Al$  при істотно менших значеннях  $\Delta E_k$ , характер поляризаційних кривих міняється, поляризуємість електроду зменшується. Розряд на катоді відбувається при малих величинах  $\Delta E_k$ , при цьому підвищується  $VT_{Al}$  і якість  $Al$ -покривів. В умовах зберігання розчинів без попередньої проробки ( $Q = 0$ ) поляризуємість електроду збільшується.

Встановлено особливості в поведженні розчинів алюмініювання: при  $Q = 38,52 \cdot 10^3$  Кл/л  $Al(III)$ -вмісні комплекси розряджаються при

$\Delta E_k \leq 1,0$  В, тобто це комплекси з малою енергією активації ( $E_a$ ), наявність яких у розчині приводить у процесі зберігання (без наступного електрохімічної проробки) до переходу їх у форми, які розряджаються при високих значеннях  $\Delta E_k$ , і до наростаючого розшаровування розчинів. Зворотню характеру зміни  $\Delta E_k$  від  $Q$  змінюється величина ВС металу, що осаджується. Експериментально встановлено, що добавки парафіну дійсно збільшують  $\Delta E_k$  розряду Al(III)-вмісних електроактивних комплексів, отже, вони адсорбуються на катоді й поліпшують мікроструктуру Al-осаду. Струми обміну I й II стадій залежно від  $Q$  й  $\tau$  мають максимум при  $Q = \text{const}$ , а зі збільшенням часу "старіння", тобто контакту розчинів з атмосферою (без додаткової електрохімічної проробки) – знижуються до величин, характерних для свіжоприготовлених розчинів. Практично така ж тенденція зміни залежно від  $Q$  й  $\tau$  повинна бути й в  $j_{\text{гран.}}^I$ , що також підтверджується даними розрахунків. Характер зміни величин  $\alpha_I$  й  $\alpha_{II}$  свідчить про те, що симетрія I стадійного катодного процесу поліпшується зі збільшенням  $Q$  ( $\alpha_I$  росте з 0,03 до 0,17), при "старінні" розчинів ( $Q = \text{Const}$ )  $\alpha_I$  знову знижується до 0,05; симетрія II стадійного процесу – практично не змінюється (0,003 – 0,005).

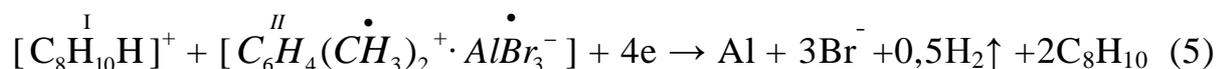
Розглядаючи різні уявлення про характер комплексоутворення в системі  $C_8H_{10} - AlBr_3$ , ми маємо на увазі те, що при додаванні  $AlBr_3$  у ксилол фактично формується структура часток з переносом заряду [6], яка є проміжним продуктом реакції Фриделя-Крафтца при алкілуванні ароматичних сполук під час відсутності розчинника.

При високій концентрації каталізатора ( $AlBr_3$ ) до маси ксилолу (у нашому випадку це відношення: 2моль  $AlBr_3$ /10моль  $C_8H_{10}$ ) у розчині при електролітичній проробці можливо як нагромадження часток типу



так і перетворення їх у сесквілброміди алюмінію.

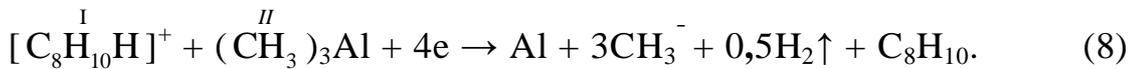
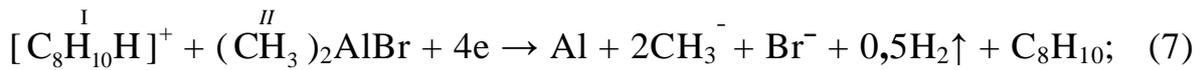
З урахуванням традиційних уявлень про комплексоутворення як у підкислених, так й у непідкислених розчинах [6] загальне рівняння катодного відновлення має вигляд:



Утворення продуктів електролізу розчинів (5), не підданих попередній проробці, підтверджується результатами мікроскопічних спостережень за поверхнею катода при електролізі.

Разом з тим, природа двох площадок струму на  $\lg j - \Delta E_k$  – кривих може мати трохи інше пояснення. В наших дослідженнях встановлено, що у випадку додаткової електрохімічної проробки виділення алюмінію супроводжується різким зниженням величини  $\Delta E_k$ , при якій розряджаються сесквілброміди алюмінію  $CH_3AlBr_2$ ,  $(CH_3)_2AlBr$ ,  $(CH_3)_3Al$  (що утворюються при попередній проробці). У зв'язку із цим можна припустити, що ці найпростіші комплекси й відновлюються до Al на II ділянці струму при малих  $\Delta E_k$ . Електрохімічна природа I-ї ділянки залишається колишньою.

Таким чином розряд на I й II ділянках поляризаційної кривої відбувається відповідно до рівнянь:



З використанням результатів досліджень механізму електродного процесу в розчинах, підданих попередньому електролізу, отримані якісні зразки Al-покриттів на Nb й Ge.

На основі лабораторних досліджень розроблено алгоритм технологічного процесу проведення послідовного електроосадження на Nb (металічний мікродріт) шарів Ge та Al з неводних розчинів в умовах контакту розчинів електролітів з атмосферою (рисунок).

Із отриманих за запропонованою технологією полішарових металевих структур методом відпалу при визначених умовах одержують тонкі шари інтерметаліду  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ , що мають надпровідні властивості при температурі рідкого водню ( $T_c = 20,3$  К) [7]. Вплив умов електролітичного формування полішарової основи та процесу термообробки її на величину струмопровідності надпровідної фази  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$  представлено таблицею.

Таким чином, експериментально встановлені закономірності зміни величин  $j_c$  НП-фази  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$  залежно від виду багат шарової металевої структури дозволяють зробити висновок, що електролітичний спосіб форму-

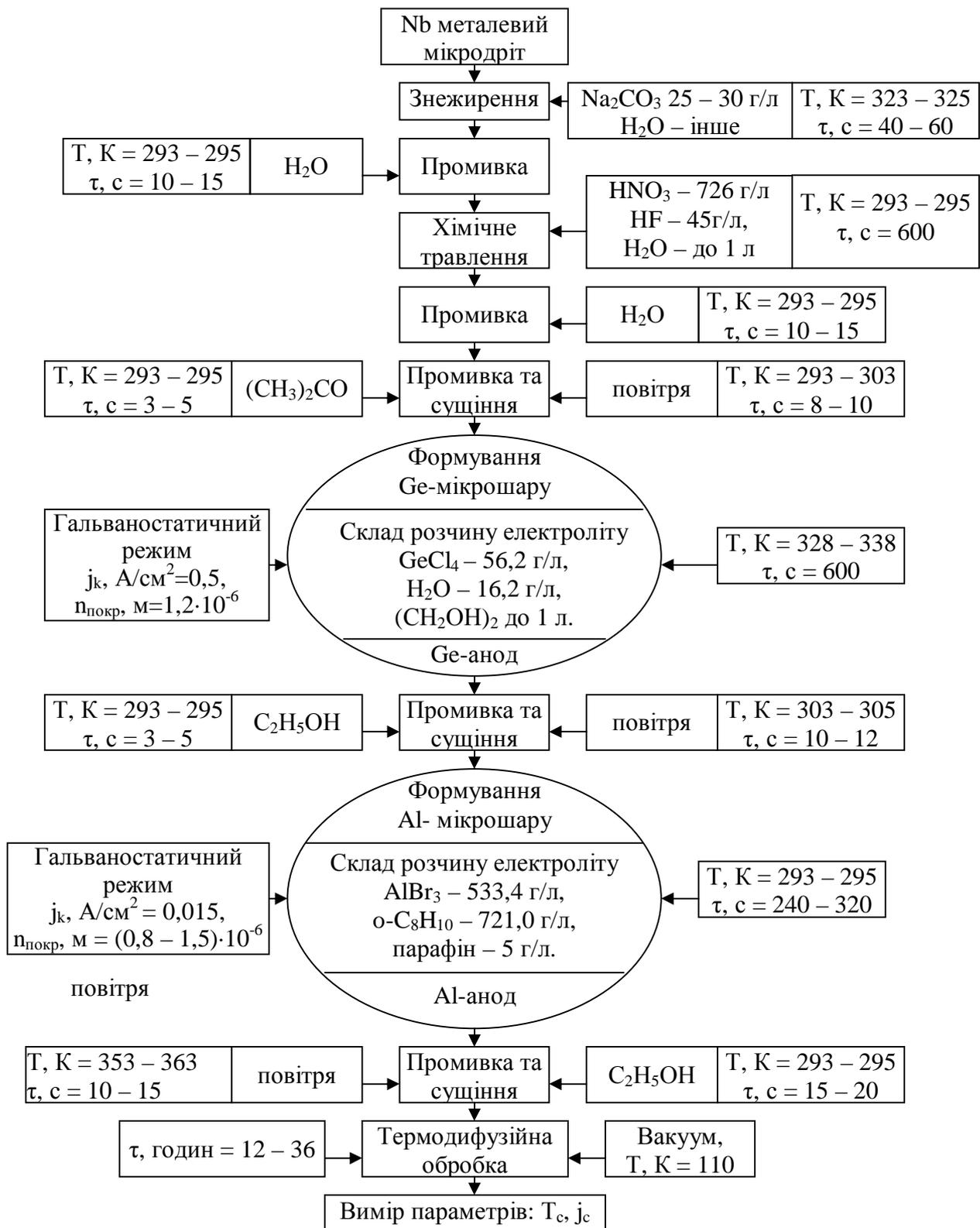


Рисунок – Алгоритм проведення технологічного процесу утворення субмікросталічних полішарових металічних структур типу Nb/Ge/Al.

вання вихідної структури (послідовне осадження Ge й Al з неводних середовищ) придатний до практичної реалізації у виробництві виробів і при-

строїв, що експлуатуються у режимах суперпровідності при температурах рідкого водню (20,3 К) і рідкого гелію (4,2 К) або в інтервалах циклювання 4,2 (20,3) – 298 К. Відомо, що реалізувати надпровідні структури інтерметаліду  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$  завтовшки  $1 \cdot 10^{-6}$  м на зразках криогенної техніки металургійним методом технологічно не є можливим.

Таблиця

Вплив часу відпалу на величину критичної густини струму ( $j_c \cdot 10^{-6}$ , А/см<sup>2</sup>) різних полішарових металевих структур в магнітних полях різної напруженості (Н)

| № | Вихідна полішарова структура | Час відпалу ( $\tau_{відп.}$ ), годин |      |      |          |      |      |          |      |      |
|---|------------------------------|---------------------------------------|------|------|----------|------|------|----------|------|------|
|   |                              | 12 ± 0,1                              |      |      | 24 ± 0,2 |      |      | 36 ± 0,2 |      |      |
|   |                              | Н, Тл                                 |      |      | Н, Тл    |      |      | Н, Тл    |      |      |
|   |                              | 1                                     | 4    | 7    | 1        | 4    | 7    | 1        | 4    | 7    |
| 1 | Nb–Ge–Al (Cu-Sn)             | 0,85                                  | 0,24 | 0,08 | 0,87     | 0,24 | 0,07 | 0,86     | 0,18 | 0,07 |
| 2 | Nb–Al-Ge (Cu-Sn)             | 0,18                                  | 0,05 | 0,03 | 0,19     | 0,08 | 0,06 | 0,18     | 0,08 | 0,06 |
| 3 | Nb–Ge (Cu-Sn)                | 0,0                                   | 0,0  | 0,0  | 0,0      | 0,0  | 0,0  | 0,0      | 0,0  | 0,0  |
| 4 | Nb (Cu-Sn)                   | 0,0                                   | 0,0  | 0,0  | 0,0      | 0,0  | 0,0  | 0,0      | 0,0  | 0,0  |

### Висновки.

На основі комплексних електрохімічних і фізико-хімічних досліджень процесів електрохімічного формування полішарових структур Nb/Ge і Nb/Ge/Al вирішено важливу науково-прикладну задачу одержання напівпровідникових (Ge) і надпровідних шарів фази  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ . На основі результатів дослідження катодної поляризації ( $\Delta E_K$ ) у спиртах з добавками  $H_2O$  і кислотах, що містять Ge(IV)- і Al(III)-частинки відповідно, встановлено комплексоутворення в цих середовищах і природу електродних процесів.

Вперше встановлено пряму залежність між поляризацією катода і атомністю (n) спиртів – у розчинах германування, і зворотну – між  $\Delta E_K$  і кількістю електрики при попередньому проробленні – у розчинах алюмініювання. Вперше встановлені зворотна залежність між швидкістю процесу і концентрацією Ge(IV)-вмісних частинок у розчинах спиртів з добавками  $H_2O$  та незалежність кінетичних параметрів катодного процесу від вмісту води ( $\omega_{H_2O}$ ).

Установлено вплив гідролізу  $GeCl_4$  і комплексоутворення Ge(IV) на характер поляризаційних ( $j_k - \Delta E_K$ ), концентраційних ( $j_k - \omega_{H_2O}$ ) залежностей і кінетичні ( $j_i^0$ ,  $\alpha_i - \omega_{H_2O}$ ) параметри катодного процесу. Доведено відсутність гідролітичного розпаду Ge(IV)-вмісних комплексів при вмісті  $H_2O$  до 7 – 8 мас. %; що дозволяє використати спиртові розчини в технологічному

процесі електрохімічного осадження германія в умовах контакту електроліту з атмосферою. У ксилільних розчинах алюмініювання виявлено два стадійних процеси, природа яких пов'язана з відновленням протонованих молекул ксилолу (I стадія) і розряду Al(III)-вмісних ксилільних комплексів з переносом заряду й сесквілбромидів Al (II стадія).

Показано, що в процесі попередньої електрохімічної генерації сесквілбромидів Al останні розряджаються при малих  $\Delta E_k$ , а в процесі «старіння» розчину (у відсутності електрохімічного пророблення) відбувається збільшення  $\Delta E_k$ , що свідчить про перехід структури частинок, які розряджаються, до первісних форм координаційних сполук і помітному розшаруванню розчину. Встановлені явища підтверджені наявністю максимумів на залежності граничних струмів і струмів обміну від часу «старіння» розчинів електролітів алюмініювання. Розроблено алгоритм проведення технологічного процесу електрохімічного формування полішарових структур типу Nb/Ge/Al в умовах контакту електролітів германування й алюмініювання з атмосферою, термодифузійна обробка яких приводить до формування надпровідної фази інтерметаліду  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$ .

Розраховано критичні густини струму ( $j_c$ ) шарів надпровідної фази (при  $H = 4$  Тл  $j_c = 0,24 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup>), які збігаються зі значеннями  $j_c$  для металургійних зразків.

**Список літератури:** 1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / 2 изд., испр., – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с. 2. Калугин В.Д., Опалева Н.С., Переверзева Е.Б., Сидоренко О.В. Некоторые итоги исследований в области электролитических процессов формирования тонкослойных сверхпроводящих материалов на основе интерметаллидов со структурой A-15 // Тезисы докладов XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений № 2. – М. – 1998. – С. 84 – 85. 3. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология: Учеб. Пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 325 с. 4. Опалева Н.С., Сидоренко О.В., Калугин В.Д. Электрохимические процессы на ниобиевом катоде в спиртово-водных растворах германирования // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ, 1999. – Вып. № 1. – С. 259 – 261. 5. Сидоренко О.В., Ларин В.И., Опалева Н.С. Электролитическое осаждение германя из спиртовых растворов с добавками воды // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2006. – № 13. – С. 160 – 167. 6. Сидоренко О.В., Ларин В.И., Опалева Н.С. Особенности кинетики и представления о механизме процесса электролитического алюминирования в кислотных растворах // Системи обробки інформації. – Харків: ХВУ, 2006. – Вип. 2 (51). – С. 116 – 127. 7. Сидоренко О.В., Ларин В.И., Опалева Н.С., Переверзева Е.Б. Влияние условий электролитического формирования полислоистой основы и процесса термообработки её на величину токонесущей способности сверхпроводящей фазы  $Nb_3Ge_xAl_{1-x}$  // Збірник наукових праць Харківського університету Повітряних Сил. – Харків: 2006. – Вип. 3(9). – С. 176 – 180.

Надійшла до редколегії 13.10.08.

*Л.О. АНГОЛЕНКО*, канд. техн. наук,

*Г.Д. СЕМЧЕНКО*, докт. техн. наук, *С.В. ТИЩЕНКО*,

*Т.В. ІЛЫЧОВА*, НТУ «ХПІ», м. Харків

*В.В. ПОВШУК*, ВАТ «Укрспецогнеупор», м. Запоріжжя

## **ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДІВ МАС КОМПОЗИЦІЇ $Al_2O_3 - SiC - C$ МЕТОДОМ ПОВНОГО ФАКТОРНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ**

Представлено результати оптимізації складів мас на основі композиції  $Al_2O_3 - SiC - C$ , що містять добавки високоглиноземистого цементу, реактивного глинозему й  $SiO_2$ , у вигляді рівняння регресії, де значимими факторами є вміст  $SiC$  і кремнезему. Установлено, що для одержання щільних матеріалів кількість карбіду кремнію не повинна перевищувати 20 мас. % при введенні реактивного глинозему в кількості 1 мас. % й  $SiO_2$  – до 2,5 мас. % (понад 100 %).

The results of optimization of masses on the basis of  $Al_2O_3 - SiC - C$  composition, containing additive of highly alumina cement, reactive alumina and  $SiO_2$ , as the equation of regress, where the meaningful factors are the content of  $SiC$  and silica have been presented. It has been established, that for obtaining of dense materials the quantity of silicon carbide should not exceed 20 wt. % with addition of reactive in quantity 1 wt. %, and  $SiO_2$  – up to 2,5 wt. % (over 100 %).

Матеріали на основі композиції  $Al_2O_3 - SiC - C$  мають широке впровадження в металургійній промисловості: їх застосовують для виготовлення виробів для ковзних затворів, заглибних стаканів і різних неформованих вогнетривів, наприклад, для футеровки льоток і жолобів [1 – 2]. Введення карбіду кремнію сприяє підвищенню абразивної й корозійної стійкості корундографітових матеріалів [3], а графіт знижує температурний коефіцієнт лінійного розширення й підвищує теплопровідність і термічну стійкість [4 – 5], що особливо актуально при виготовленні неформованих вогнетривів. Для підвищення їх механічної міцності, зниження поруватості, збільшення щільності, що перешкоджає проникненню шлаків і розплавленого металу у футеровку жолобів, використовують різні зв'язуючі (органічні, мінеральні, органо-мінеральні) [6 – 7] і добавки, що сприяють спіканню й запобіганню окисненню графіту [8], а також в'язучі для досягнення високої механічної міцності [9]. Тому для забезпечення необхідної стійкості футеровки жолобів необхідно оптимізувати фазовий склад вогнетривких матеріалів на основі композиції  $Al_2O_3 - SiC - C$ , використовуючи в'язучі компоненти, пластифікуючі та спікаючі добавки, наприклад, кремнезему й реактивного глинозему, вияв-

ляючи їх вплив на фізико-механічні властивості ультранизькоцементних мас.

**Мета роботи** – оптимізувати склади матеріалів композиції  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ , а саме вміст карбїду кремнію, реактивного глинозему та добавки  $\text{SiO}_2$ , визначити уявну щільність та межу міцності на стиск сирцю та випалених при  $1450^\circ\text{C}$  матеріалів, виявити фізико-механічні характеристики неформованих вогнетривів.

Матеріали розробляли з використанням електрокорунду крупної й дрібної фракції, тонкодисперсного карбїду кремнію в кількості 20 – 30 мас. %, графіту лускатого 5 мас. %, високоглиноземистого цементу 5 мас. % (понад 100 %), 5 мас. % (понад 100 %) алюмохромфосфатного зв'язуючого, а також добавок  $\text{SiO}_2$  і реактивного глинозему. Зразки виготовляли методом набивання, потім термообробляли при  $1450^\circ\text{C}$ . Визначено уявну щільність як сирцю, так і термооброблених матеріалів.

Залежність уявної щільності сирцевих корундографітових карбїдкремнійвмісних ультранизькоцементних вогнетривких мас від кількості карбїду кремнію представлено на рис. 1а та рис. 1б. Аналіз залежностей  $\rho_{\text{уяв}}$  від кількості карбїду кремнію в шихті показує, що уявна щільність сирцю зменшується на 4,5 – 6,2 % з підвищенням масової частки  $\text{SiC}$  від 20 до 30 мас. %. Вплив добавки реактивного глинозему на величину уявної щільності незначний ( $\pm 0,5 - 1,5\%$ ), добавка кремнезему знижує величину  $\rho_{\text{уяв}}$  на 2 – 3,5 %, спільне введення добавки  $\text{SiO}_2$  і реактивного глинозему зменшує щільність сирцю на 2,5 – 4 %.

Оптимізацію складів мас здійснювали методом полного факторного експерименту виду  $2^3$  [10], де в якості функції відгуку обрали уявну щільність, а змінними стану були:  $X_1$  – кількість карбїду кремнію, мас. % (20 – 30 мас. %);  $X_2$  – кількість реактивного глинозему, мас. % (0 – 1 мас. %);  $X_3$  – кількість кремнеземистої добавки, мас. % (0 – 5 мас. %). Матрицю планування представлено в таблиці. Отримано математичну модель, що описує залежність уявної щільності від кількості карбїду кремнію, реактивного глинозему та  $\text{SiO}_2$ , у вигляді рівняння

$$\rho_{\text{уяв}} = 2,50625 - 0,07375 x_1 - 0,02125 x_3,$$

що адекватно описує отримані експериментальні дані.

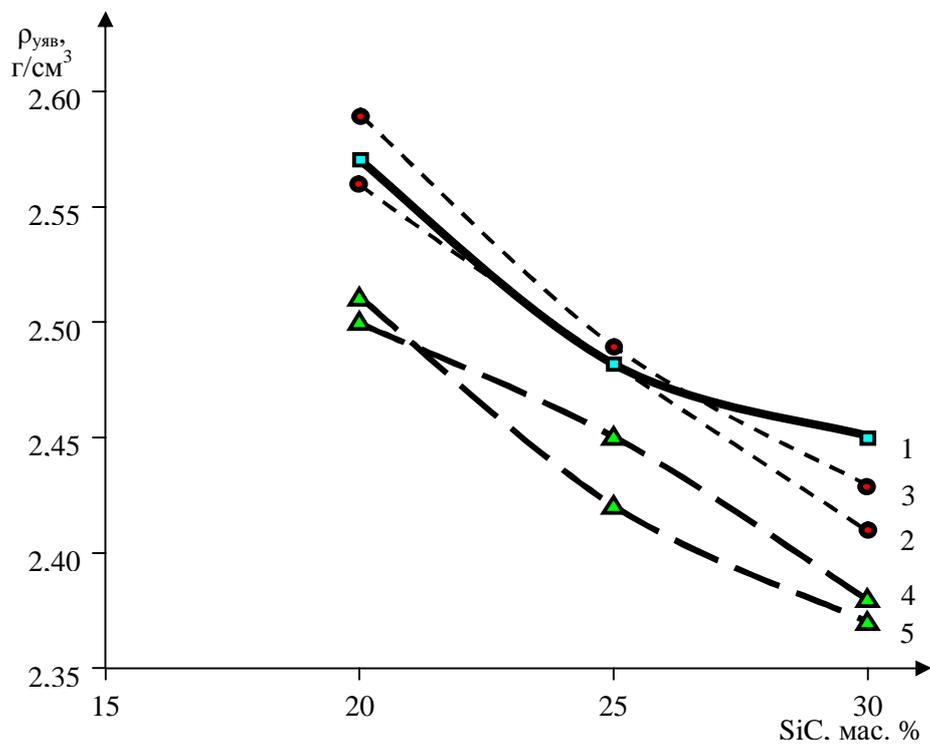


Рис. 1. Залежність уявної щільності сирцю мас на основі композиції  $Al_2O_3 - SiC - C - ВГЦ - АХФЗ$  від кількості карбіду кремнію,  $SiO_2$  і реактивного глинозему (РГ): 1 – без добавок; 2 – 0,5 мас. % РГ; 3 – 1 мас. % РГ; 4 – 2,5 мас. %  $SiO_2$ ; 5 – 5 мас. %  $SiO_2$

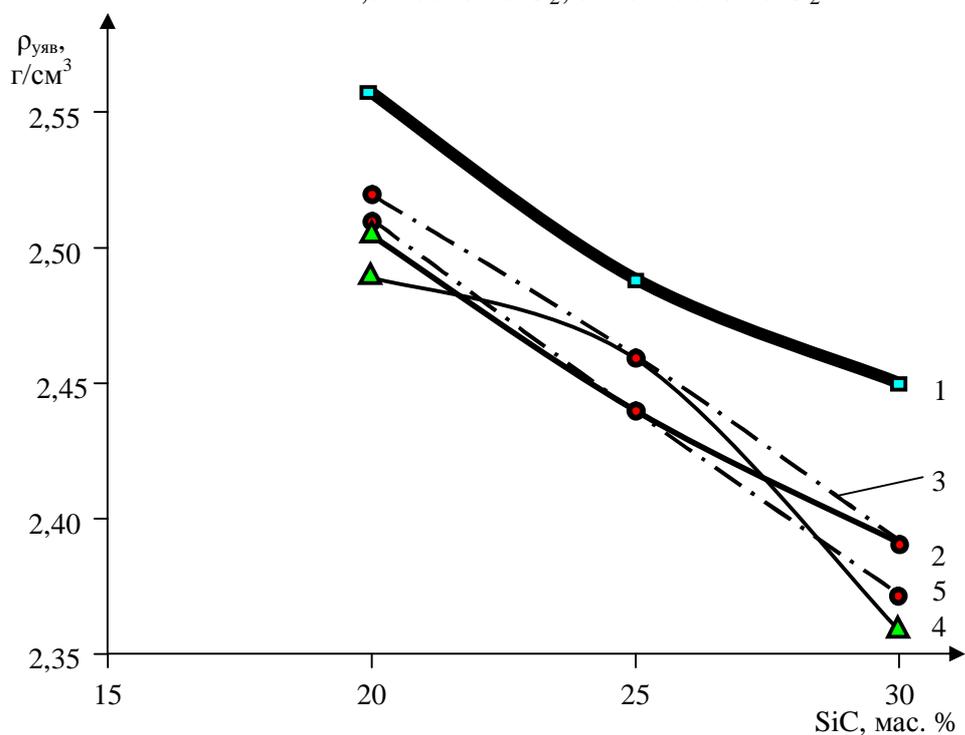


Рис. 2. Залежність уявної щільності сирцю від кількості карбіду кремнію в вогнетривких бетонах системи  $Al_2O_3 - SiC - C - АХФЗ$  із введенням різної кількості добавок  $SiO_2$  і реактивного глинозему:  
 1 – без добавок; 2 – 0,5 мас. % РГ + 2,5 мас. %  $SiO_2$ ; 3 – 1 мас. % РГ + 2,5 мас. %  $SiO_2$ ;  
 4 – 0,5 мас. % РГ + 5 мас. %  $SiO_2$ ; 5 – 1 мас. % РГ + 5 мас. %  $SiO_2$

Матриця планування та результати експерименту

| № | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | Y <sub>u1</sub> | Y <sub>u2</sub> | Y <sub>u3</sub> | Y <sub>u4</sub> | $\bar{y}_u$ | $\tilde{y}_u$ | $(\bar{y}_u - \tilde{y}_u)^2 \cdot 10^5$ |
|---|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------|---------------|--|
| 1 | +              | +              | +              | 2,41            | 2,42            | 2,41            | 2,41            | 2,41        | 2,41125       | 0,1562                                   |
| 2 | -              | +              | +              | 2,56            | 2,57            | 2,56            | 2,55            | 2,56        | 2,55875       | 0,1562                                   |
| 3 | +              | -              | +              | 2,41            | 2,41            | 2,41            | 2,40            | 2,41        | 2,41125       | 0,1562                                   |
| 4 | -              | -              | +              | 2,56            | 2,56            | 2,56            | 2,55            | 2,56        | 2,55875       | 0,1562                                   |
| 5 | +              | +              | -              | 2,46            | 2,46            | 2,46            | 2,45            | 2,46        | 2,45375       | 3,9062                                   |
| 6 | -              | +              | -              | 2,61            | 2,59            | 2,60            | 2,60            | 2,60        | 2,60125       | 0,1562                                   |
| 7 | +              | -              | -              | 2,47            | 2,45            | 2,43            | 2,43            | 2,45        | 2,45375       | 3,9062                                   |
| 8 | -              | -              | -              | 2,61            | 2,60            | 2,60            | 2,57            | 2,60        | 2,60125       | 0,1562                                   |

$$\Sigma = 8,7499$$

Як видно з рівняння, вплив фактора  $x_2$  – вмісту реактивного глинозему в матеріалі – незначний й не враховується в рівнянні регресії. Вплив фактора  $x_1$  (вмісту карбиду кремнію) на величину уявної щільності більш значний, ніж фактора  $x_3$  (вмісту кремнеземистої добавки).

Уявна щільність матеріалів після випалу, у порівнянні зі щільністю сирцю (2,36 – 2,59 г/см<sup>3</sup>), у середньому підвищується на 0,5 – 2,5 %.

Як видно з рис. 3 та рис. 4, з підвищенням вмісту SiC від 20 до 30 мас. % уявна щільність випалених матеріалів композиції Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiC – C на ВГЦ й АХФЗ, як і для сирцю, знижується на 5,9 – 6,9 % від 2,39 до 2,62 г/см<sup>3</sup>.

Введення добавки реактивного глинозему підвищує щільність випаленого матеріалу незначно на 0,4–0,8 %, від 2,45–2,60 г/см<sup>3</sup> до 2,46–2,62 г/см<sup>3</sup> (це пояснюється пластифікуючим ефектом даної добавки при набиванні через її високу дисперсність – менше 1 мкм, а також більш низькою температурою спікання), при цьому ефективніше його введення в кількості 1 мас. % , ніж 0,5 мас. % (понад 100 %). Добавка кремнезему знижує величину  $\rho_{уяв}$  на 0,8 – 1,6 % (від 2,45 – 2,60 г/см<sup>3</sup> до 2,41 – 2,56 г/см<sup>3</sup>), що обумовлено його більш низькою питомою вагою в порівнянні з корундом і карбідом кремнію – 2,63 проти 3,99 й 3,21 г/см<sup>3</sup> відповідно. Спільне введення добавки SiO<sub>2</sub> і реактивного глинозему зменшує щільність на 1,2 – 2,5 %. При цьому щільність вище при введенні комплексної добавки реактивний глинозем – кремнезем при співвідношенні РГ : SiO<sub>2</sub> = 1 : 2,5. Для одержання більш щільних матеріалів композиції Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiC – C з введенням до їх складу високо глиноземистого цементу сумісно з алюмохромфосфатною зв'язкою у кількості до

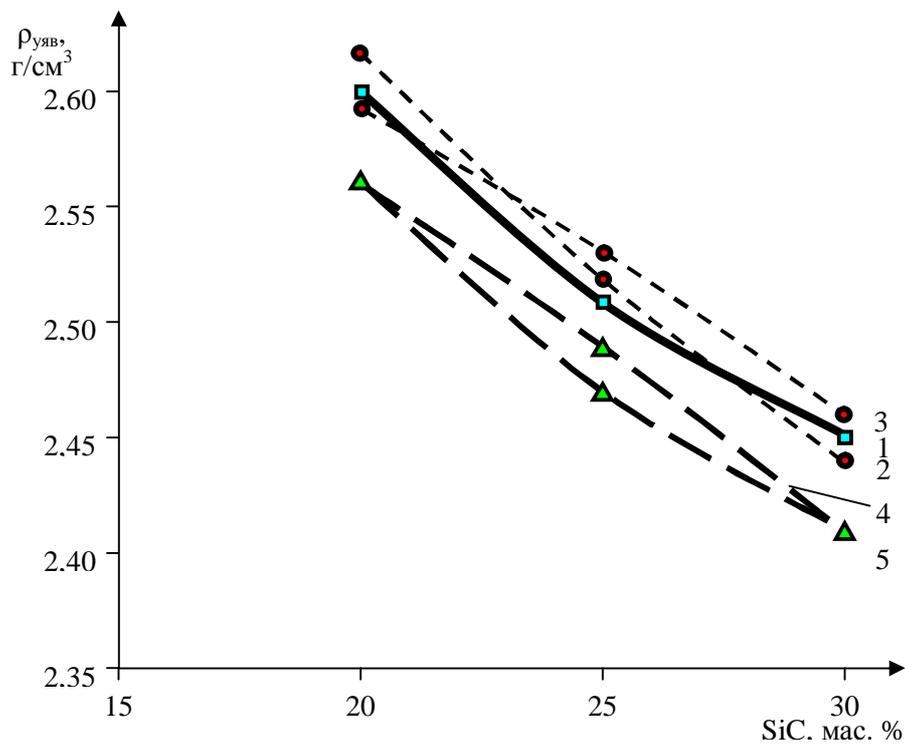


Рис. 3. Залежність уявної щільності випалених мас композиції  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C} - \text{ВГЦ} - \text{АХФЗ}$  від кількості карбіду кремнію,  $\text{SiO}_2$  та реактивного глинозему (РГ): 1 – без добавок; 2 – 0,5 мас. % РГ; 3 – 1 мас. % РГ; 4 – 2,5 мас. %  $\text{SiO}_2$ ; 5 – 5 мас. %  $\text{SiO}_2$

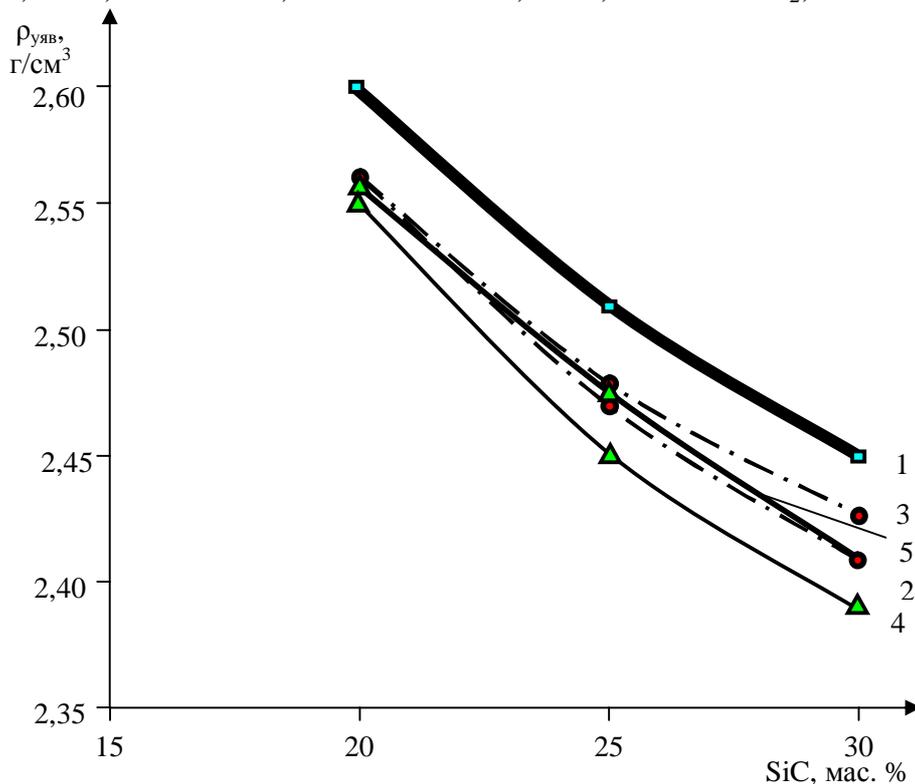


Рис. 4 – Залежність уявної щільності випалених матеріалів композиції  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C} - \text{ВГЦ} - \text{АХФЗ}$  від кількості карбіду кремнію з введенням різної кількості добавок  $\text{SiO}_2$  та реактивного глинозему (РГ):

1 – без добавок; 2 – 0,5 мас. % РГ + 2,5 мас. %  $\text{SiO}_2$ ; 3 – 1 мас. % РГ + 2,5 мас. %  $\text{SiO}_2$ ; 4 – 0,5 мас. % РГ + 5 мас. %  $\text{SiO}_2$ ; 5 – 1 мас. % РГ + 5 мас. %  $\text{SiO}_2$

5 мас. %, рекомендується вводити карбід кремнію до 20 мас. % та добавку реактивного глинозему 1 мас. % (понад 100 %).

Введення кремнеземистої добавки обумовлено її здатністю утворювати при випалі склофазу, що перешкоджає вигорянню графіту, тому її вміст бажаний до 2,5 мас. % (понад 100 %). Комплексна добавка реактивний глинозем – кремнезем ефективна у кількості 1 мас. % РГ + 2,5 мас. % SiO<sub>2</sub>.

Таким чином, в результаті проведених дослідів виявлено вплив на уявну щільність матеріалів системи Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiC – C, що містять ВГЦ, добавки SiO<sub>2</sub>, реактивного глинозему та АХФЗ, встановлено, що найбільший вплив на щільність матеріалу має вміст карбіду кремнію. Його збільшення від 20 до 30 мас. % зменшує уявну щільність. Введення добавки реактивного глинозему та SiO<sub>2</sub> сприяє ущільненню матеріалу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiC – C за рахунок їх пластифікуючої та спікаючої дії.

**Список літератури:** 1. *Tsukamoto N.* Present Situation and Future Forecast of Japanese Refractories Industry // World Refractory Congress – 2004. Suntec Singapore, 27 – 29 June 2004. Session 4. – Р. 1 – 13. 2. *Маргишвили А.П., Кузнецова О.С., Коваленко А.А. и др.* Алюмокарбидкремнеуглеродистые огнеупоры для футеровки передвижных миксеров // Новые огнеупоры. – М.: ООО «Интермет Инжиниринг». – 2007. – № 11. – С. 28 – 30. 3. *Тахаутдинов Р.С., Маркин В.Ф., Никифоров А.Н. и др.* Повышение эффективности службы огнеупоров в футеровке передвижных миксеров // Бюл. науч.-техн. информации «Черная металлургия». – 1999. – Вып. 7 – 8. – С. 53 – 54. 4. *Овсянников В.Г., Маркин В.Ф., Никифоров А.Н. и др.* Опыт использования алюмокарбидкремнеуглеродистых огнеупоров в футеровке передвижных миксеров ОАО ММК // Новые огнеупоры. – М.: ООО «Интермет Инжиниринг». – 2007. – № 2. – С. 4 – 7. 5. *Суворов С.А., Дука А.П.* Влияние углерода и карбида кремния на свойства карбоксилированных огнеупоров // Новые огнеупоры. – М.: ООО «Интермет Инжиниринг». – 2007. – № 4. – С. 35 – 37. 6. *Кононов В.А.* Производство огнеупорных материалов в России и перспективы его развития. Часть I. Структура и сырьевая база огнеупорных предприятий // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: ООО «Меттекс». – 2001. – № 12. – С. 30 – 41. 7. *Карпунин И.А., Владимиров В.С., Мойзис С.Е.* Механизм фосфатного твердения и перспективы применения металлофосфатных материалов (обзор). Часть II. Адгезионные свойства фосфатных вяжущих материалов // Новые огнеупоры. – М.: ООО «Интермет Инжиниринг». – 2005. – № 9. – С. 54 – 58. 8. *Суворов С.А., Дука А.П.* Защита карбоксилированных огнеупоров от воздействия окислительной атмосферы // Огнеупоры и техническая керамика. – М.: ООО «Меттекс». – 2007. – № 9. – С. 19 – 23. 9. *Замятин С.Р., Пургин А.К., Хорошавин Л.Б. и др.* Огнеупорные бетоны. – М.: Металлургия, 1982. – 192 с. 10. *Шведков Е.Л.* Элементарная математическая статистика в экспериментальных задачах материаловедения. – К.: Наукова думка. – 1975. – 112 с.

Надійшла до редколегії 28.04.08

**О.С. БЫЛИНА**, аспирант,

**Е.И. МИХЕДЬКИНА**, канд. хим. наук, НТУ «ХПИ»

## **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТИЛ 4-((Е)-1-ХЛОРО-3-ОКСОПРОП-1-ЕНИЛ)-3,5-ДИМЕТИЛ-1Н-ПИРРОЛ-2-КАРБОКСИЛАТА С ПЕРВИЧНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ**

Реакцією етил 4-((Е)-1-хлор-3-оксопроп-1-еніл)-3,5-диметил-1Н-пірол-2-карбоксилату з ароматичними амінами в середовищі діетилового ефіру було отримано досі невідомі азометини (основи Шифа). Здійснено оцінку їх можливої біологічної активності з використанням програми PASS.

New Schiff bases have been obtained by reaction of ethyl 4-(1-chloro-3-oxoprop-1-enyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxylate with aromatic amines in diethyl ether. The estimation of their possible biological activity has been carried out with use of program PASS.

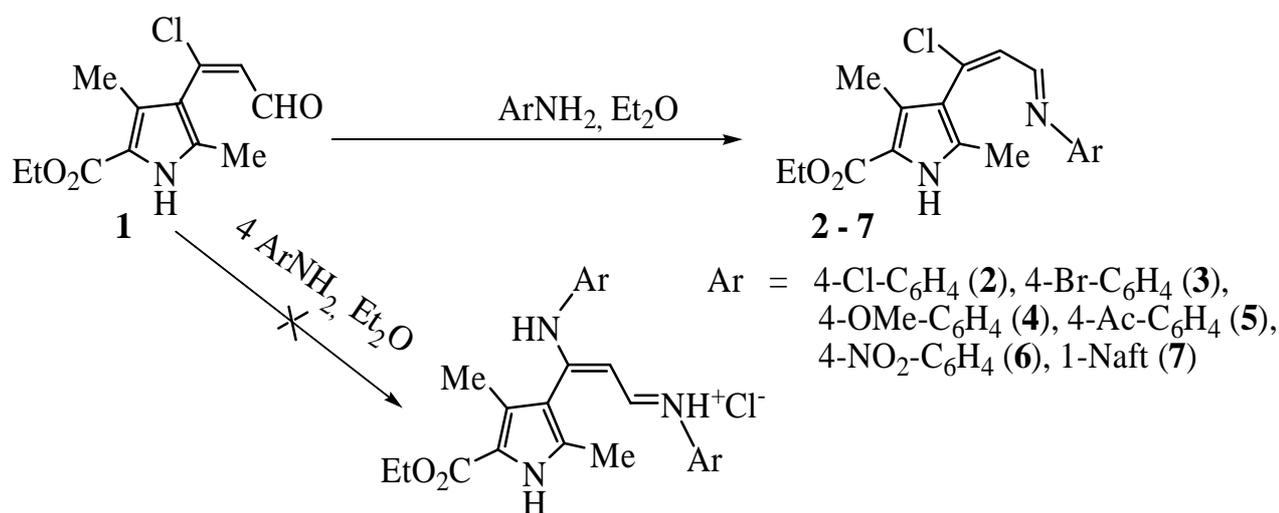
Реакции  $\beta$ -хлорвинилальдегидов с нуклеофилами находят широкое применение для формирования различных гетероциклов [1 – 3]. В литературе подробно изучено взаимодействие 3-хлор-3-*R*-пропеналей с анилинами в случаях, где *R* – фенильное [4], нафтильное [5], адамантильное [6] ядра или кумариновый цикл [7]. В то же время взаимодействие ароматических аминов с 3-хлор-3-гетерил-пропеналями мало изучено.

Высокая реакционная способность экзоциклического хлорпропенового фрагмента в молекуле этил 4-((Е)-1-хлоро-3-оксопроп-1-еніл)-3,5-диметил-1Н-пірол-2-карбоксилата (**1**) делает это соединение удобным синтоном для получения производных пиррола с разнообразными функциональными группами в боковой цепи: гидразонными, енаминными, иминиевыми, алкинильными, а также для получения широкого круга гетероциклических соединений таких, как пиразолы, тиофены, изотиазолы, изоксазолы и другие.

Известно [5], что реакции  $\beta$ -хлорвинилальдегидов с ароматическими аминами могут идти по двум направлениям: нуклеофильное присоединение-отщепление с образованием азометинов (оснований Шиффа) либо взаимодействие одновременно по двум электрофильным центрам, карбонильному углероду и углероду =C(Cl) с образованием гидрохлоридов енамино-иминов, которые в условиях реакции могут циклизироваться с образованием хинолинов. Соединения как с азометиновым, так и с хинолиновым фрагментом представляют важный практический интерес. Основания Шиффа находят приме-

нение в качестве биологически активных соединений, жидких кристаллов и красителей. На основе азометинов разработаны эффективные антидепрессанты, антиконвульсанты, противомикробные, психотропные, противовоспалительные и противоопухолевые медицинские препараты [8]. Среди хинолинов известны вещества аналгетического и антиферментного действия, гипотензивные препараты и антибиотики [9, 10].

В данном сообщении мы приводим результаты исследования взаимодействия этил 4-((Е)-1-хлоро-3-оксопроп-1-енил)-3,5-диметил-1Н-пиррол-2-карбоксилата (**1**) с первичными ароматическими аминами. Доступный хлорвинилальдегид (**1**) получен реакцией этил 4-ацетил-3,5-диметил-1Н-пиррол-2-карбоксилата с реагентом Вильсмайера-Хаака [11]. В ходе данного исследования мы установили, что взаимодействие хлорвинилальдегида (**1**) с эквивалентными количествами ароматических аминов таких, как п-хлор-, п-бром-, п-метокси-, п-ацетил-, п-нитроанилины и  $\alpha$ -нафтиламин, в диэтиловом эфире при перемешивании в течение 1 часа при комнатной температуре приводит к азометинам (**2 – 7**) с выходами 74 – 96 %. При проведении реакции хлорвинилальдегида (**1**) даже с четырехкратным количеством аминов при перемешивании в течение нескольких часов в аналогичных условиях образовывались также азометины (**2 – 7**). Другие продукты по данным ТСХ не фиксировались. При этом в реакционной массе оставался непрореагировавший остаток амина, который легко удалялся при перекристаллизации из этанола.



Строение азометинов (**2 – 7**) подтверждено данными элементного анализа, спектрами ЯМР  $^1\text{H}$ , ИК и масс-спектрами. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  фиксируются в виде дублетов сигналы двух протонов олефиновой части молекул в области 6.52 – 6.71 м.д. и 8.57 – 8.65 м.д. с КССВ 8.5 – 8.6 Гц, сигналы аро-

матических протонов в области 6.81 – 8.37 м.д. и все сигналы протонов пиррольного фрагмента. Полученные азометины (**2 – 7**) по данным ТСХ и спектров ЯМР  $^1\text{H}$  являются индивидуальными изомерами. Предположительно, относительно связи  $\text{HC}=\text{N}$  они являются E-изомерами, о чем свидетельствует наличие характеристических сигналов протонов  $\text{HC}=\text{N}$  в виде дублетов в области 8.57 – 8.65 м.д. Сигналы подобных протонов в спектрах Z-изомеров обычно находятся в более слабом поле на  $\sim 0.5$  м.д. в результате попадания их в область дезэкранирования ароматического ядра [12]. Константы спин-спинового взаимодействия этих протонов 8.5 – 8.6 Гц свидетельствуют об s-цис-конфигурации диенового фрагмента.

В ИК-спектрах соединений (**2 – 7**) исчезает полоса валентных колебаний альдегидной группы  $1680\text{ см}^{-1}$ , характерной для исходного альдегида (**1**), и появляется полоса  $\text{C}=\text{N}$ -связи. В масс-спектрах соединений (**2 – 5, 7**) наблюдался наибольший ион  $[\text{M}-15]^+$ , который соответствует фрагментации молекулы в направлении отщепления одной из метильных групп в положениях 3- или 5- пиррольного цикла, и ион  $[\text{M}-15-46]^+$ , возникающий при последующем отщеплении этанола. Полученные азометины являются стабильными соединениями. Так, при длительном нагревании их в таких высококипящих растворителях, как толуол, ксилол, диметиланилин, а также триэтиламин и пиридин, с целью получения хинолинов из реакционных масс были выделены исходные соединения.

Структура молекул соединений (**2 – 7**) включает в себя два фармакофорных фрагмента: пиррольный и азометиновый. Наряду с известной биологической активностью оснований Шиффа, пиррольный цикл также входит в состав многих природных веществ [13] и на его основе разработано большое количество соединений, представляющих фармакологический интерес [14, 15]. Поэтому нами был проведен компьютерный анализ возможной биологической активности синтезированных оснований Шиффа с использованием программы прогноза спектра биологической активности химических соединений PASS – Prediction of Activity Spectra for Substances [16]. Эта программа позволяет предсказывать по структурной формуле соединения свыше 780 эффектов и механизмов действия с точностью  $\sim 85\%$ . Возможность проявления определенного типа активности оценивается на основании величины  $P_a$ , которая представляет собой индекс возможной активности. Данные расчета, где индекс  $P_a$  не менее чем в 30 раз превышал индекс возможной неактивности  $P_i$  и  $P_a > 70\%$ , приведены в таблице.

## Данные расчета биологической активности соединений (2 – 7)

| Соединение                              | P <sub>a</sub> | P <sub>i</sub> | Биологическая активность                                 |
|---|----------------|----------------|--|
|   | 0,827          | 0,004          | Insulin promoter   |
| (2) 44 Substructure descriptors; 2 new. | 0,792          | 0,048          | Hematotoxic  |
| 6 Possible activities at Pa > 70 %      | 0,718          | 0,005          | Platelet derived growth factor receptor kinase inhibitor |
|   | 0,766          | 0,077          | Membrane integrity agonist                               |
|   | 0,756          | 0,088          | (-)-(4S)-limonene synthase inhibitor                     |
|   | 0,701          | 0,107          | Prolyl aminopeptidase inhibitor                          |
| (3) 46 Substructure descriptors; 2 new. | 0,908          | 0,021          | Prolyl aminopeptidase inhibitor                          |
| 4 Possible activities at Pa > 70 %      | 0,806          | 0,004          | Insulin promoter   |
|   | 0,809          | 0,064          | (-)-(4S)-limonene synthase inhibitor                     |
|   | 0,702          | 0,005          | Platelet derived growth factor receptor kinase inhibitor |
| (4) 48 Substructure descriptors; 2 new. | 0,813          | 0,004          | Insulin promoter   |
| 4 Possible activities at Pa > 70 %      | 0,727          | 0,005          | Platelet derived growth factor receptor kinase inhibitor |
|   | 0,755          | 0,082          | Membrane integrity agonist                               |
|   | 0,708          | 0,072          | Hematotoxic  |
|   | 0,862          | 0,031          | Membrane integrity agonist                               |
| (5) 47 Substructure descriptors; 2 new. | 0,816          | 0,004          | Insulin promoter   |
| 6 Possible activities at Pa > 70 %      | 0,838          | 0,055          | Prolyl aminopeptidase inhibitor                          |
|   | 0,705          | 0,005          | Platelet derived growth factor receptor kinase inhibitor |
|   | 0,748          | 0,060          | Hematotoxic  |
|   | 0,744          | 0,093          | (-)-(4S)-limonene synthase inhibitor                     |
|   | 0,865          | 0,033          | Hematotoxic  |
| (6) 46 Substructure descriptors; 2 new. | 0,806          | 0,004          | Insulin promoter   |
| 6 Possible activities at Pa > 70 %      | 0,850          | 0,050          | Prolyl aminopeptidase inhibitor                          |
|   | 0,757          | 0,021          | Aryldialkylphosphatase inhibitor                         |
|   | 0,734          | 0,004          | Platelet derived growth factor receptor kinase inhibitor |
|   | 0,719          | 0,103          | (-)-(4S)-limonene synthase inhibitor                     |
|   | 0,817          | 0,004          | Insulin promoter   |
| (7) 45 Substructure descriptors; 2 new. | 0,848          | 0,037          | Hematotoxic  |
| 5 Possible activities at Pa > 70 %      | 0,811          | 0,067          | Prolyl aminopeptidase inhibitor                          |
|   | 0,718          | 0,005          | Platelet derived growth factor receptor kinase inhibitor |
|   | 0,766          | 0,084          | (-)-(4S)-limonene synthase inhibitor                     |

Прогнозирование биологических свойств по программе PASS показало, что у соединений (2 – 7) наиболее вероятно ожидаются такие виды активно-

сти, как промотор инсулина, ингибитор рецепторов киназы фактора роста вторичных тромбоцитов, ингибитор пролиламинопептидазы и другие виды.

Таким образом, реакция этил 4-((Е)-1-хлоро-3-оксопроп-1-енил)-3,5-диметил-1Н-пиррол-2-карбоксилата с ароматическими аминами приводит к образованию азометинов, которые могут оказаться перспективными не только для изучения биологической активности, но и для получения на их основе ценных продуктов и оптических материалов [17, 18].

### **Экспериментальная часть.**

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на приборе «Varian Mercury VX-200» с рабочей частотой 200 МГц для растворов в  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт – TMS. ИК спектры сняты на инфракрасном спектрофотометре SPECORD 75IR в таблетках KBr. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре «Varian 1200L» (прямой ввод пробы в источник, ЭУ, 70 эВ). Ход реакций контролировали методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254, элюент  $\text{CHCl}_3\text{–EtOAc}$  (7 : 3).

**Взаимодействие хлорвинилальдегида (1) с аминами (общая методика).** Смесь 1 ммоль (0.26 г) хлорвинилальдегида (1) и 1 ммоль амина в 4 мл диэтилового эфира перемешивали при комнатной температуре 1 час. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали на фильтре этанолом.

**Этил 4-(1-хлор-3-(4-хлорфенилимино)проп-1-енил)-3,5-диметил-1Н-пиррол-2-карбоксилат (2).** Выход 0.30 г (81 %), т. пл. 150 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 760 – 780 (C-Cl), 1600 (C=C), 1650 (C=N), 1660 (C=O), 3260 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.29 т (3H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ , J 7.1 Гц), 2.31 с (3H, 3- $\text{CH}_3$ ), 2.33 с (3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 4.25 к (2H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ , J 7.1 Гц), 6.55 д (1H, =CH-, J 8.5 Гц), 7.23 – 7.49 м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.58 д (1H, =CH-, J 8.5 Гц), 11.82 с (1H, NH). Найдено, %: C 59.29; H 5.05; N 7.70.  $m/z$  351 (M–15,  $^{37}\text{Cl}$ , 66.1 %), 349 (M–15,  $^{35}\text{Cl}$ , 100 %), 305 (M–15–46,  $^{37}\text{Cl}$ , 47.7 %), 303 (M–15–46,  $^{35}\text{Cl}$ , 55.3 %), 166 (34.3 %), 138 (17.9 %).  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 59.19; H 4.97; N 7.67.  $M$  365.25.

**Этил 4-(3-(4-бромфенилимино)-1-хлорпроп-1-енил)-3,5-диметил-1Н-пиррол-2-карбоксилат (3).** Выход 0.33 г (80 %), т. пл. 154 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 760 – 780 (C-Cl), 1600 (C=C), 1650 (C=N), 1660 (C=O), 3260 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.29 т (3H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ , J 7.1 Гц), 2.31 с (3H, 3- $\text{CH}_3$ ), 2.33 с (3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 4.25 к (2H,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ , J 7.1 Гц), 6.55 д (1H, =CH-, J 8.5 Гц), 7.17 – 7.63 м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.57 д (1H, =CH-, J 8.5 Гц), 11.82 с (1H, NH). Найдено, %: C 52.88; H 4.49; N 6.89.  $m/z$  395 (M–15,  $^{37}\text{Cl}$ , 23.3 %), 393 (M–15,  $^{35}\text{Cl}$ ,

17.5 %), 349 (M-15-46,  $^{37}\text{Cl}$ , 23.3 %), 347 (M-15-46,  $^{35}\text{Cl}$ , 19.4 %).  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{BrClN}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 52.77; H 4.43; N 6.84. M 409.70.

**Этил 4-(1-хлор-3-(4-метоксифенилимино)проп-1-енил)-3,5-диметил-1Н-пиррол-2-карбоксилат (4).** Выход 0.27 г (74 %), т. пл. 142 – 143 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 760 – 780 (C-Cl), 1600 (C=C), 1650 (C=N), 1660 (C=O), 2900 – 3000 (C-O), 3260 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.29 т (3H,  $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$ , J 7.1 Гц), 2.30 с (3H, 3- $\text{CH}_3$ ), 2.33 с (3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 3.78 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.25 к (2H,  $-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$ , J 7.1 Гц), 6.52 д (1H, =CH-, J 8.5 Гц), 6.94 – 7.31 м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.60 д (1H, =CH-, J 8.5 Гц), 11.78 с (1H, NH). Найдено, %: C 63.32; H 5.96; N 7.81. m/z 347 (M-15,  $^{37}\text{Cl}$ , 11.0 %), 345 (M-15,  $^{35}\text{Cl}$ , 100 %), 301 (M-15-46,  $^{37}\text{Cl}$ , 41.8 %), 299 (M-15-46,  $^{35}\text{Cl}$ , 75.0 %), 159 (5.1 %).  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 63.24; H 5.87; N 7.76. M 360.83.

**Этил 4-(3-(4-ацетилфенилимино)-1-хлорпроп-1-енил)-3,5-диметил-1Н-пиррол-2-карбоксилат (5).** Выход 0.36 г (96 %), т. пл. 137 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 760 – 780 (C-Cl), 1580 (C=C), 1650 (C=N), 1660 (C=O), 1680 (C=O), 3260 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.29 т (3H,  $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$ , J 7.1 Гц), 2.33 с (3H, 3- $\text{CH}_3$ ), 2.35 с (3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 2.58 с (3H,  $\text{COCH}_3$ ), 4.25 к (2H,  $-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$ , J 7.1 Гц), 6.60 д (1H, =CH-, J 8.6 Гц), 7.27 – 8.06 м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.58 д (1H, =CH-, J 8.6 Гц), 11.85 с (1H, NH). Найдено, %: C 64.53; H 5.76; N 7.55. m/z 359 (M-15,  $^{37}\text{Cl}$ , 26.2 %), 357 (M-15,  $^{35}\text{Cl}$ , 61.0 %), 313 (M-15-46,  $^{37}\text{Cl}$ , 38.5 %), 311 (M-15-46,  $^{35}\text{Cl}$ , 100 %), 146 (9.4 %).  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_3$ . Вычислено, %: C 64.43; H 5.68; N 7.51. M 372.85.

**Этил 4-(1-хлор-3-(4-нитрофенилимино)проп-1-енил)-3,5-диметил-1Н-пиррол-2-карбоксилат (6).** Выход 0.33 г (89 %), т. пл. 228 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 760 – 780 (C-Cl), 1310, 1560 ( $\text{NO}_2$ ), 1590 (C=C), 1650 (C=N), 1660 (C=O), 3260 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.30 т (3H,  $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$ , J 7.1 Гц), 2.31 с (3H, 3- $\text{CH}_3$ ), 2.33 с (3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 4.25 к (2H,  $-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$ , J 7.1 Гц), 6.62 д (1H, =CH-, J 8.6 Гц), 7.35 – 8.37 м (4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8.59 д (1H, =CH-, J 8.6 Гц), 11.82 с (1H, NH). Найдено, %: C 57.62; H 4.94; N 11.27. m/z 220 (100 %), 174 (62.2 %).  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_4$ . Вычислено, %: C 57.53; H 4.83; N 11.18. M 375.81.

**Этил 4-(1-хлор-3-(нафталин-1-илимино)проп-1-енил)-3,5-диметил-1Н-пиррол-2-карбоксилат (7).** Выход 0.32 г (85 %), т. пл. 152 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 760 – 780 (C-Cl), 1590 (C=C), 1640 (C=N), 1650 (C=O), 3260 (NH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.29 т (3H,  $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$ , J 7.1 Гц), 2.34 с (3H, 3- $\text{CH}_3$ ), 2.36 с (3H, 5- $\text{CH}_3$ ), 4.24 к (2H,  $-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$ , J 7.1 Гц), 6.71 д (1H, =CH-, J 8.6 Гц),

6.81 – 8.27 м (7H, Naft), 8.65 д (1H, =CH-, J 8.6 Гц), 11.82 с (1H, NH).  
Найдено, %: С 69.33; Н 5.66; N 7.43. m/z 367 (M–15, <sup>37</sup>Cl, 42.0 %), 365 (M–15, <sup>35</sup>Cl, 85.9 %), 321 (M–15–46, <sup>37</sup>Cl, 50.6 %), 319 (M–15–46, <sup>35</sup>Cl, 100 %), 293 (M–15–74, <sup>37</sup>Cl, 2.2 %), 291 (M–15–74, <sup>35</sup>Cl, 7.9 %), 154 (11.6 %).  
C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 69.38; Н 5.56; N 7.36. M 380.87.

**Список литературы:** 1. *Von Manfred Pulst, Manfred Weiffenfels.* Die Chemie der β-Chlorvinylaldehyde. // *Z. Chem.* – 1976. – Vol. 16, № 9. – P. 337 – 348. 2. *Charles M. Marson, Paul R. Giles.* Synthesis using Vilsmeier reagents. – CRC Press, 1994. – 240 с. 3. *Sulagna Brahma, Jayanta K. Ray.* Halovinyl aldehydes: useful tools in organic synthesis// *Tetrahedron.* – 2008. – № 64. – P. 2883 – 2896. 4. *Bishnupada Dutta, Surajit Some, Jayanta K. Ray.* Thermal cyclization of 3-arylamino-3-(2-nitrophenyl)-propenal Schiff base hydrochlorides followed by triethyl phosphite mediated deoxygenation: a facile synthesis of quindolines. // *Tetrahedron Letters.* – 2006. – Vol. 47, № 3. – P. 377 – 379. 5. *Ваишевич Е.В., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Скаковский Е.Д.* Синтез 2-(2-нафтил)хинолинов на основе Z-3-(2-нафтил)-3-хлор-2-пропеналя. // *ЖОрХ.* – 2003 – Т. 39, № 11. – С. 1657 – 1662. 6. *Ваишевич Е.В., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Вечер Е.И.* Производные хинолина на основе 3-(1-адамантил)-3-хлор-2-пропен-1-оля. // *Вестник НАН Беларуси. Серия химических наук.* – 2002. – № 2. – С. 73 – 75. 7. *Стракова И., Петрова М., Беляков С., Страков А.* Реакции 3-формил-4-хлоркумарина с первичными аминами. // *ХГС.* – 2006. – № 5. – С. 660 – 668. 8. *Дикусар Е.А., Козлов Н.Г., Поткин В.И., Зеленковский В.М.* 4-Гидрокси(ацилокси)-3-метокси(этокси)-фенилметил(3-карбоксифенил)амины. // *ЖОХ.* – 2006. – Т. 76, № 1. – С. 87 – 94. 9. *Эльдерфилд Р.* Гетероциклические соединения. Т. 4. – М.: ИИЛ, 1955. – 539 с. 10. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. Т. 2. – Харьков: Торсинг, 1998. – 688 с. 11. *Кожич Д.Т., Василевский В.И., Миронов А.Ф., Евстигнеева Р.П.* Новый способ получения пирролилацетиленов. // *ЖОрХ.* – 1980. – Т. 16, № 4. – С. 849 – 855. 12. *Дайер Д.Р.* Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. – М.: Химия, 1970. – 163 с. 13. *David P. Shroff, David A. Lightner.* An Efficient Route to Dipyrripones: Synthesis of Xanthobilirubin Acid Methyl Ester. // *Synthesis.* – 1990. – № 11. – P. 1062 – 1065. 14. *Преображенский Н.А., Евстигнеева Р.П.* Химия биологически активных природных соединений (углевод-белковые комплексы, хромопротеиды, липиды, липопротеиды, обмен веществ). – М.: Химия, 1976. – 456 с. 15. *Atanas T. Bijeв, Atanas N. Nankov, Penka P. Prodanova.* Implementation of alfa-amino acids as chiral synthons in the synthesis of pharmaceutically significant N-pyrrolylacetic acids// *Bulgarian Chemical Communications.* – 2001. – Vol. 33, № 2. – P. 173 – 179. 16. Computerized system PASS (Prediction of Activity Spectra for Substance) [Электронный ресурс]. – <http://www.ibmc.msk.ru/PASS>. 17. *S. Calus, E. Gondek, A. Danel, B. Jarosz, J. Nizioł, A.V. Kityk.* Photoluminescence of methoxy and carboethoxy derivatives of 1,3-diphenyl-1H-pyrazolo[3, 4-b]quinoline: Experiment and quantum-chemical simulations. // *Materials Science and Engineering B.* – 2007. – № 137. – P. 255 – 262. 18. *Young-Hoon Ahn, Jun-Seok Lee, and Young-Tae Chang.* Combinatorial Rosamine Library and Application to in Vivo Glutathione Probe. // *JACS.* – 2007. – Vol. 129, № 15. – P. 4510 – 4511.

Поступила в редколлегию 19.05.08

**В.В. СОЛОВЕЙ**, докт. техн. наук, ИПМаш НАН України,  
**О.В. ДАВИДЮК**, ЗАО «Северодонецкий ОРГХИМ», г. Северодонецк,  
**А.В. КОШЕЛЬНИК**, канд. техн. наук, ИПМаш НАН України

## **ПОВЫШЕНИЕ УРОВНЯ БЕЗОПАСНОСТИ ВЗРЫВО-, ПОЖАРО- И ТОКСООПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

У роботі виконаний аналіз питань підвищення рівня промислової безпеки для взриво-, пожежно- і токсонебезпечних об'єктів хімічної промисловості. Показано, що застосування сучасних методів аналізу ризику аварій дозволить вирішувати завдання підвищення рівня безпеки більш ефективно. Розроблені алгоритм, математична модель і методика реалізовані у вигляді автоматизованого розрахункового комплексу, ефективність застосування якого показана на прикладі існуючого хімічного заводу з виробництва мінеральних добрив.

In clause questions of increase of a level of industrial safety for explosive-, firedangerous industrial targets are analyzed. It is shown, that application of modern methods of the analysis of risk of failures will allow solving a problem of increase of a level of safety more effectively. Developed the algorithm, mathematical model and a technique are realized in the form of the automated settlement complex which efficiency of application is shown on an example of an existing chemical plant on manufacture of mineral fertilizers.

**Постановка проблемы.** Повышение уровня безопасности взрыво-, пожаро- и токсоопасных промышленных объектов является актуальной проблемой и ее решение особенно востребовано морально и физически изношенными основными производственными фондами Украины. В данном аспекте количественная оценка риска аварий на сегодняшний день является резервом возможностей экономически обоснованного и технически эффективного повышения уровня промышленной безопасности.

**Анализ опубликованных материалов.** Проблеме эффективной реализации процедуры анализа риска аварий уделяется большое внимание, как в странах СНГ, так и за рубежом [1 – 5]. При этом акцент выполняемых работ стоит как на решении задачи прогнозирования возможных аварий, так и на разработке адекватных моделей оценки тяжести негативных последствий. Однако лишь немногие авторы указывают на возможность и необходимость применения методов количественной оценки риска аварий при определении технически и экономически эффективных мероприятий, направленных на повышение уровня безопасности.

**Постановка задачи и методы решения.** Решение обозначенной проблемы предполагает разработку алгоритма комплексной количественной оценки риска аварий и соответствующей математической модели. Численная реализация алгоритма и модели в виде автоматизированного расчетного комплекса предоставит тот инструментарий, посредством которого станет возможным решение следующих подзадач: определение наиболее опасных факторов и составляющих объекта; оценка уровня опасности объекта и анализ результатов; разработка мероприятий по уменьшению опасности объекта; оценка эффективности рассматриваемых мероприятий по повышению уровня безопасности и подготовка рекомендаций.

Учитывая многофакторность проводимого анализа и существенные различия между промышленными объектами разработка единого алгоритма и математической модели позволит унифицировать и формализовать сложную процедуру повышения уровня безопасности взрыво-, пожаро- и токсоопасных промышленных объектов.

В рамках проведения научных исследований в области управления промышленной безопасностью была разработана методика эффективного повышения уровня промышленной безопасности. Ниже будут представлены ее отдельные основные положения.

Управление состоянием промышленной безопасности не может быть эффективным, если в его основе не используется системный подход [6]. Необходимость применения системного подхода определена тем важным обстоятельством, что опасности аварий характеризуются вектором из двух составляющих:

- мерой возможности реализации негативного воздействия;
- тяжестью последствий негативного последствия.

Методикой предусматривается выполнение пяти основных этапов:

- установление наиболее опасных факторов и составляющих объекта;
- оценка уровня опасности объекта и анализ результатов;
- разработка мероприятий по уменьшению опасности объекта;
- оценка эффективности рассматриваемых мероприятий по повышению уровня безопасности и подготовка рекомендаций;
- реализация запланированных мероприятий.

Фактически расчетно-аналитический блок методики сводится к нахождению вектора опасности объекта до и после разработки защитных мероприятий.

Критерием комплексной оценки вектора опасности служит понятие риска аварий. Математически риск интерпретируется как математическое ожидание негативных последствий, определяемое как произведение величины тяжести последствий (количество погибших или пострадавших человек, или величина материального ущерба) и вероятность их реализации. Временным интервалом оценки, как правило, служит 1 год. Суммирование таких произведений с учетом того, что подразумевается под тяжестью последствий (количество погибших или материальный ущерб), позволяет получить: ожидаемое количество погибших за 1 год (коллективный риск); ожидаемый материальный ущерб за 1 год (имущественный риск). Построив диаграммы коллективного и имущественного рисков для каждого сценария аварии, можно будет определить наиболее опасные сценарии и составляющие промышленного объекта. Далее, согласно разработанной методики, определяются мероприятия [5], направленные на:

- снижение меры возможности реализации негативного воздействия (группа А);

- уменьшение тяжести последствий негативного воздействия (группа Б).

К мероприятиям группы А относятся:

- 1) исключение или уменьшение количества операций по управлению технологическим процессом, выполняемых в ручную, оснащение производств автоматизированными системами управления технологическим процессом, в том числе замена запорной и регулирующей арматуры с ручным приводом на управляемые дистанционно;

- 2) дублирование наиболее важных точек контроля параметров технологического процесса (температура, давление, расход, концентрация и др.);

- 3) оснащение системами акустико-эмиссионного мониторинга состояния основного металла и сварных соединений технологического оборудования и трубопроводов (предупреждение быстрого разрушения, утечек);

- 4) подготовка и аттестация обслуживающего персонала, проведение учебных тревог и др.;

- 5) другие мероприятия, определяемые для каждого объекта индивидуально.

К мероприятиям группы Б относятся:

- 1) обеспечение персонала средствами индивидуальной защиты;

- 2) исключение фактора физического перегрева обращаемого вещества (особенно это актуально для сжиженных газов: аммиака, этилена, пропилена,

пропана, бутана);

3) оснащение быстродающей отсечной арматурой;

4) другие мероприятия, определяемые для каждого объекта индивидуально.

Необходимые алгоритм и математическая модель были разработаны и численно реализованы в виде автоматизированного расчетного комплекса [4, 7]. Эффективность применения разработанной методики была оценена при анализе риска аварий и разработке мероприятий по повышению уровня промышленной безопасности для существующего химического завода по производству минеральных удобрений. Анализ показал, что основная опасность данного объекта определяется наличием на заводе большого количества жидкого аммиака, доставляемого в железнодорожных цистернах и хранимого в шаровых и горизонтальных резервуарах под давлением от 4 до 15 атм. (более 3 тыс. т.) (рис. 1 и рис. 2).

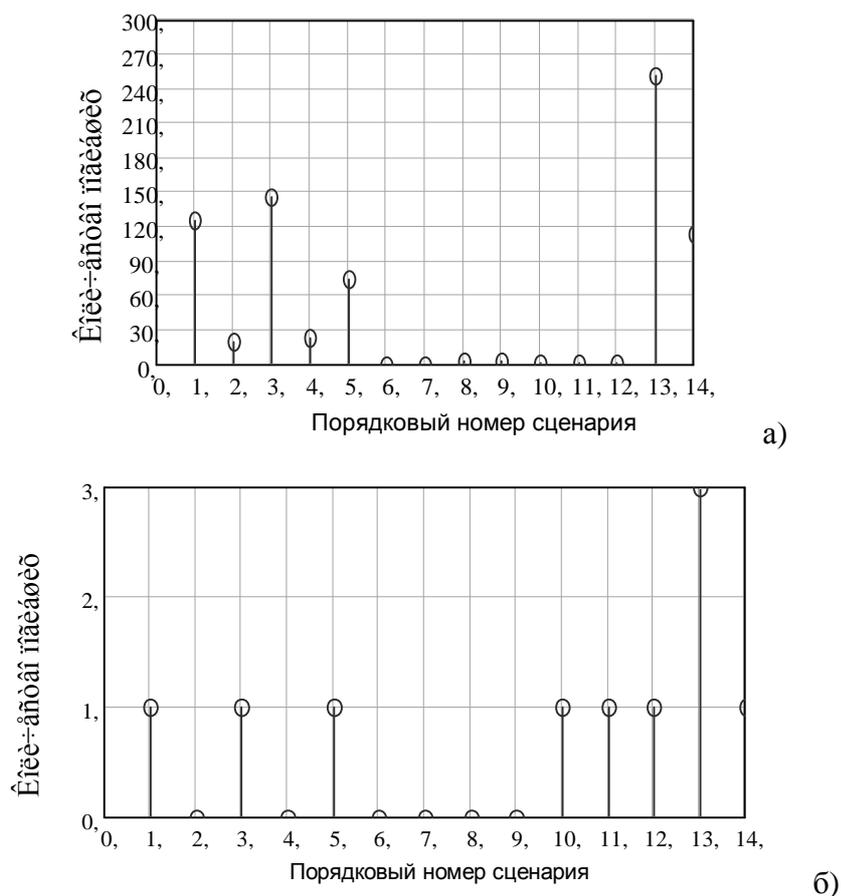
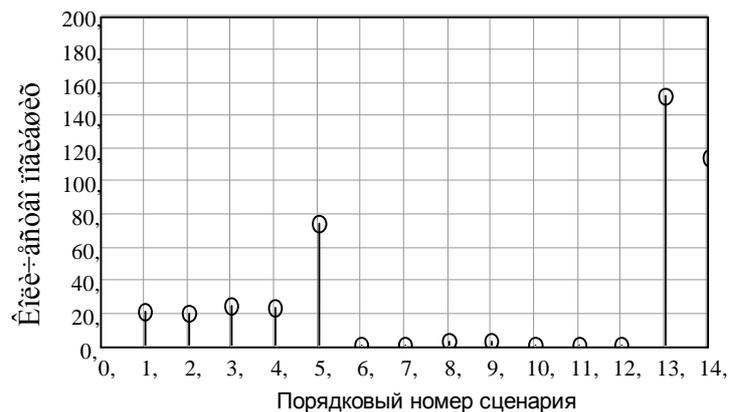
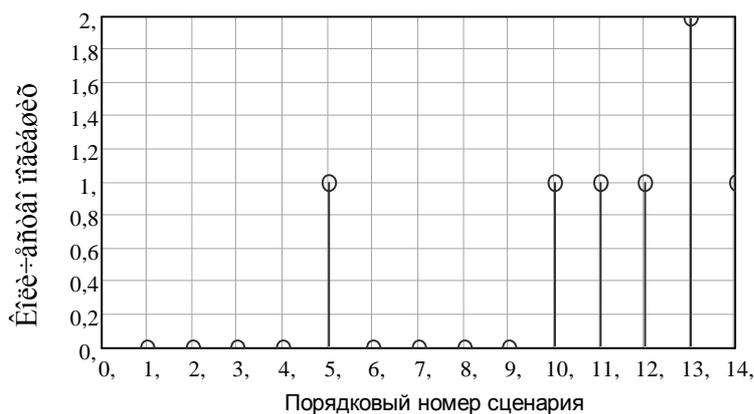


Рис. 1. Количество погибших из числа персонала, третьих лиц и населения при различных сценариях аварии с учетом землетрясения:

а) без учета СИЗ; б) при использовании СИЗ и эвакуации населения с учетом охлаждения и понижения вероятности с использованием СИЗ



а)



б)

Рис. 2. Количество погибших из числа персонала, третьих лиц и населения при различных сценариях аварии с учетом землетрясения:

а) с учетом охлаждения и понижения вероятности без учета СИЗ;

б) с учетом охлаждения и понижения вероятности с использованием СИЗ

Здесь идентификация сценария производится по порядковому номеру с легендой:

1) полная разгерметизация горизонтального резервуара, первичное облако аммиака, масса аммиака в облаке 35 т;

2) полная разгерметизация горизонтального резервуара, вторичное облако аммиака, время экспозиции 60 мин.;

3) полная разгерметизация шарового резервуара, первичное облако аммиака, масса аммиака в облаке 274 т;

4) полная разгерметизация шарового резервуара, вторичное облако аммиака, время экспозиции 60 мин.;

5) полная разгерметизация ж/д. цистерны, первичное облако аммиака, масса аммиака в облаке 10 т;

6) полная разгерметизация ж/д. цистерны, вторичное облако аммиака, время экспозиции 60 мин.;

7) полная разгерметизация емкости с аммиачной водой, вторичное облако аммиака, время экспозиции 60 мин.;

8) гильотинный разрыв трубопровода, вторичное облако аммиака, время экспозиции 60 мин.;

9) гильотинный разрыв трубопровода, вторичное облако аммиака, время экспозиции 60 мин.;

10) взрыв аммиачно-воздушной смеси в помещении компрессорной, масса аммиака 0,5 т;

11) взрыв аммиачно-воздушной смеси в помещении компрессорной, масса аммиака 0,3 т;

12) взрыв аммиачно-воздушной смеси в помещении компрессорной, масса аммиака 0,01 т;

13) полная разгерметизация всего технологического оборудования вследствие землетрясения или теракта, масса аммиака в первичном облаке 1000 т;

14) полная разгерметизация всего технологического оборудования вследствие землетрясения или теракта, время экспозиции 60 мин.

Ниже на рис. 3 и рис.4 представлены F/G диаграммы для различных вариантов реализации мероприятий по повышению степени безопасности.

Влияние температуры (фактора перегрева) на массу аммиака в первичном облаке представлено при полной разгерметизации шарового резервуара в виде графика на рис. 5. Зависимость величины токсодозы аммиака от расстояния и различных температур хранения жидкого аммиака приведена в виде графика на рис. 6.

Представленные результаты расчета величины ингаляционной токсодозы аммиака в зависимости от расстояния до источника выброса и температуры хранения жидкого аммиака позволяют сделать следующие выводы. При хранении аммиака под различным давлением достигаются различные уровни смертельного поражения: температура хранения минус 33 °С, дальность зоны смертельного поражения с вероятностью 50 % составляет 200 м и далее соответственно: минус 27 °С – 800 м; 0 °С – 2030 м; плюс 10 °С – 2360 м; плюс 20 °С – 2640 м (расчеты выполнены по методике Токси 2.2).

Из результатов расчетов следует, что хранение жидкого аммиака при температуре минус 33 °С позволит сократить зону возможного смертельного поражения с 2640 м до 200 м, т.е. в 13 раз.

С другой стороны важно учесть повторяемость направлений ветра для

всех возможных источников СДЯВ. Построенная математическая модель позволила получить интересную реальную картину для выбросов СДЯВ, когда образуются т.н. зоны с пониженным и повышенным риском токсического воздействия, которая представлена на рис. 7 и рис. 8 (по температуре цвета можно судить о повторяемости заданного направления в исследуемой точке пространства).

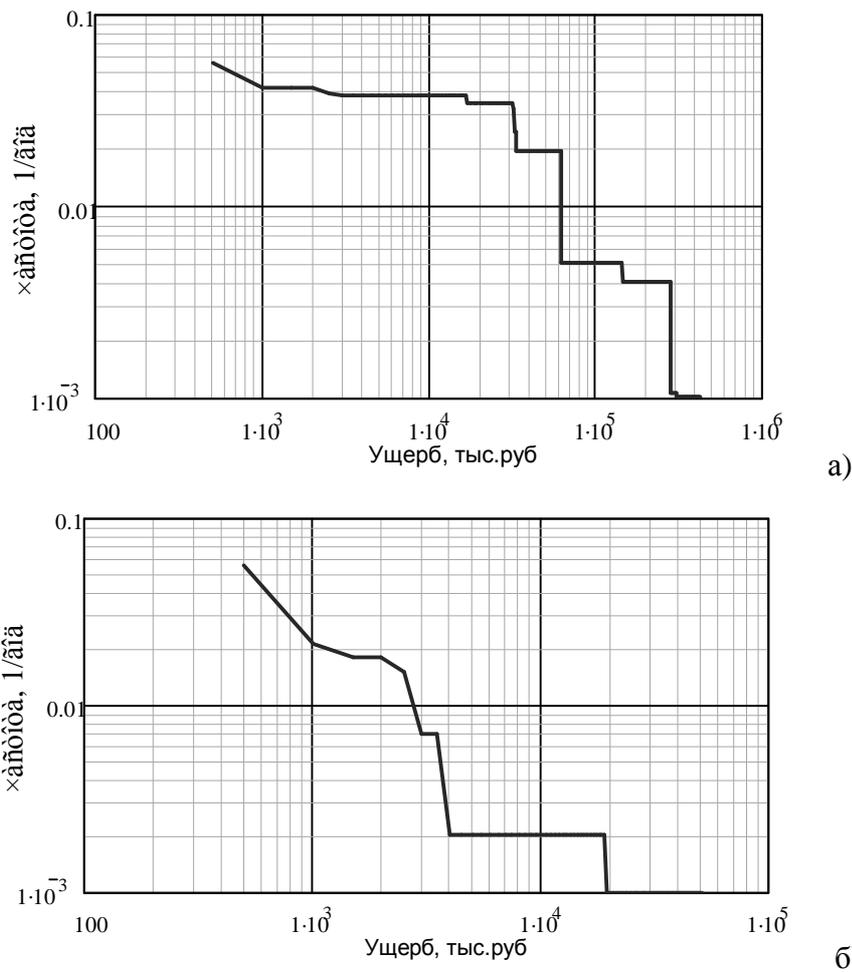


Рис. 3. F/G диаграммы:

а) без реализации защитных мероприятий; б) с исключением степени перегрева

Для определения пространственного распределения потенциального территориального риска гибели человека с полным численным учетом румбовой схемы повторяемости направлений ветра был разработан алгоритм и соответствующая математическая модель, численная реализация которой завершилась созданием автоматизированного расчетного комплекса «FR. Fields of risk» (рис. 9) [4, 7]. При расчетах принималось, что время ингаляционного воздействия аммиака составляет 60 мин.

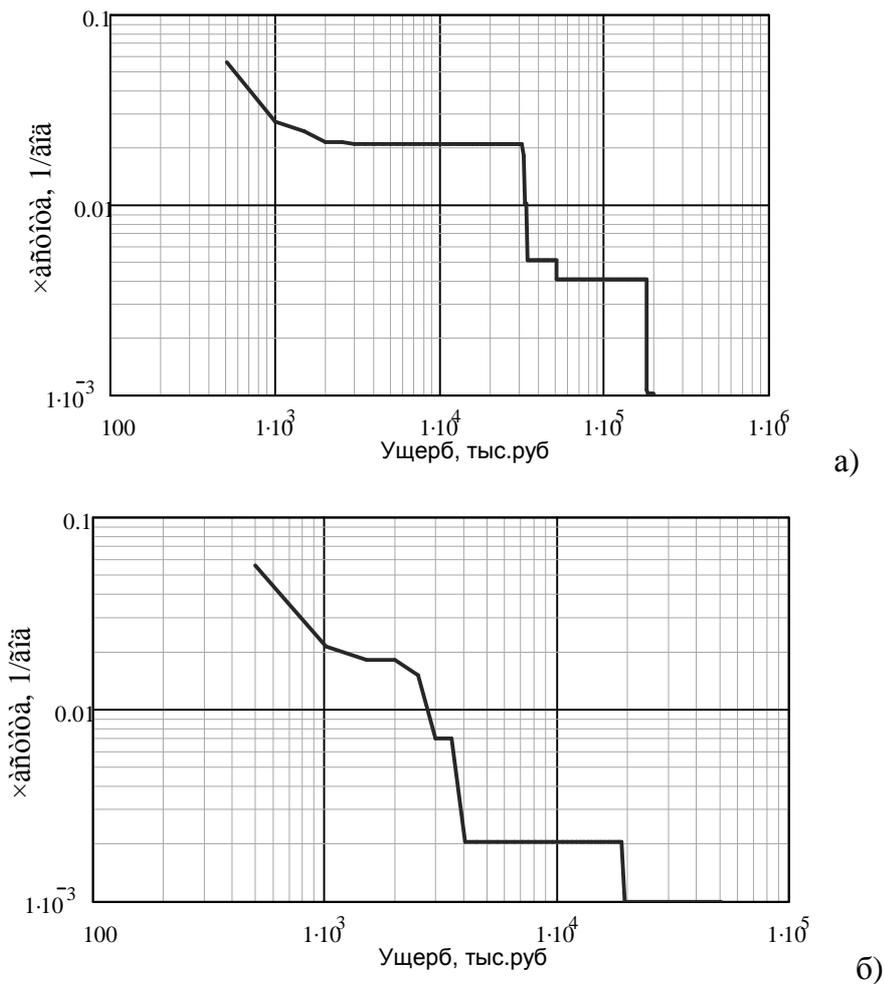


Рис. 4. F/G диаграммы:

- а) с уменьшением вероятности возможных аварий в 10 раз;
- б) с исключением степени перегрева и уменьшением вероятности возможных аварий в 10 раз

Проблема определения научно и экономически обоснованной величины затрат на противоаварийные мероприятия  $SS$  актуальна прежде всего для собственника предприятия. В целях определения научно-обоснованного минимума затрат для последующей рекомендации владельцу завода был применен следующий метод [4, 8]. Рассматривая риск причинения ущерба  $R$  как математическое ожидание ущерба за 1 год очевидно считать величину ожидаемых затрат как минимальную величину инвестиций на противоаварийные мероприятия  $S$ , дол./год:

$$S \geq R = \sum_x \sum_y \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n P_i \cdot \lambda_{i,j} \cdot G_{i,j}(x, y). \quad (1)$$

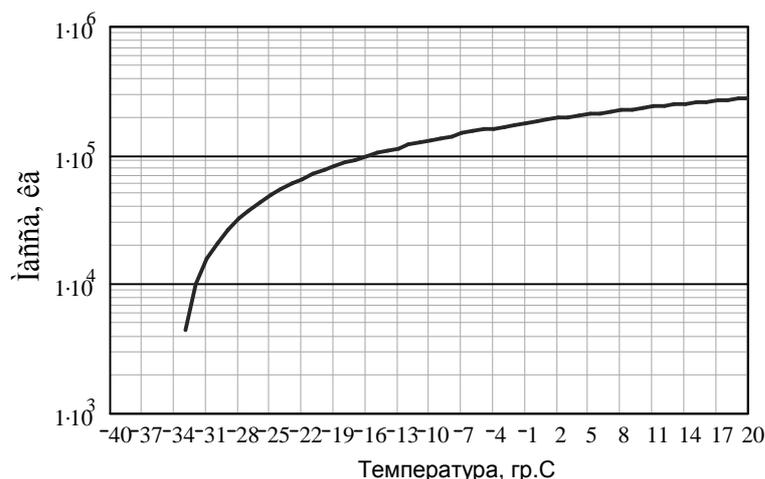


Рис. 5 Зависимость массы аммиака в первичном облаке от температуры хранения жидкого аммиака

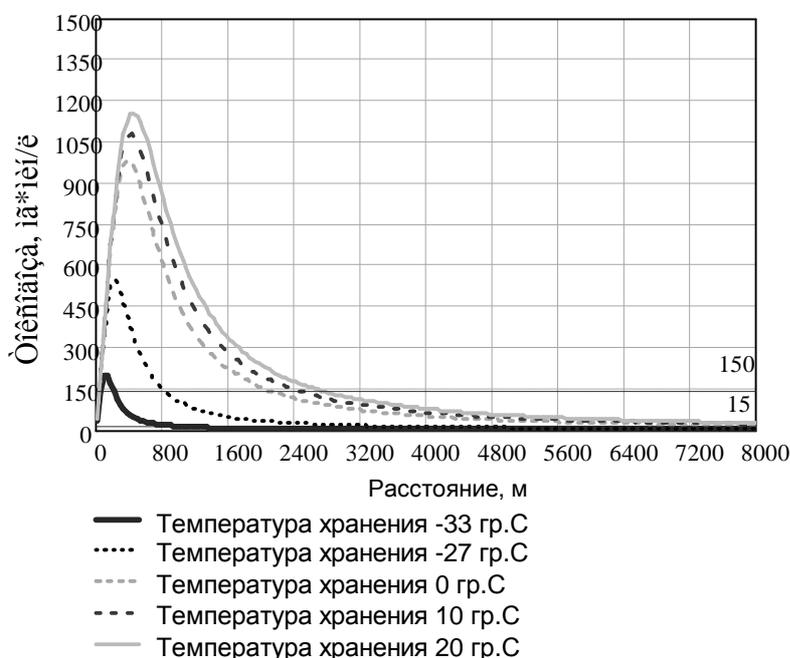


Рис. 6 Зависимость величины токсодозы аммиака от расстояния и различных температур хранения жидкого аммиака

Далее определяются параметры дискретной случайной величины – нанесение ущерба в результате аварии. Определяются дисперсия, математическое ожидание и среднеквадратическое отклонение случайной величины. Используя правило «трех сигм», получим, что вероятность отклонения ущерба от аварии за год не превысит 0,018, т.е. менее 2 %. Тогда величину  $SS$  определим по формуле:

$$SS = S + 3 \cdot \delta[X]. \quad (2)$$

Здесь  $d[X] = \sqrt{D[X]}$ ;  $D[X] = M[X^2] - (M[X])^2 = \left( \sum_{i=1}^n [(G_i)^2 \cdot P_i] \right) - \left( \sum_{i=1}^n [G_i \cdot P_i] \right)^2$ .

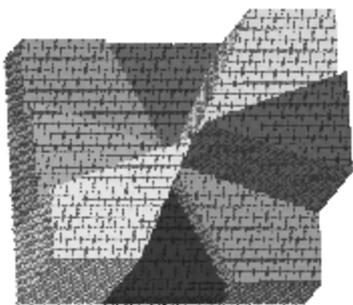


Рис. 7. Графическое отображение повторяемости направлений ветра при выбросе из одного источника

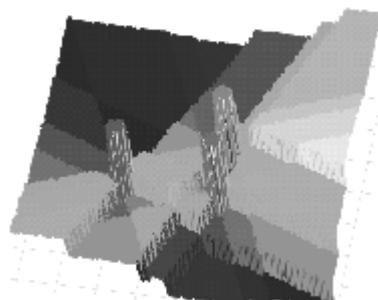


Рис. 8. Графическое отображение повторяемости направлений ветра при выбросе из 3-х источников

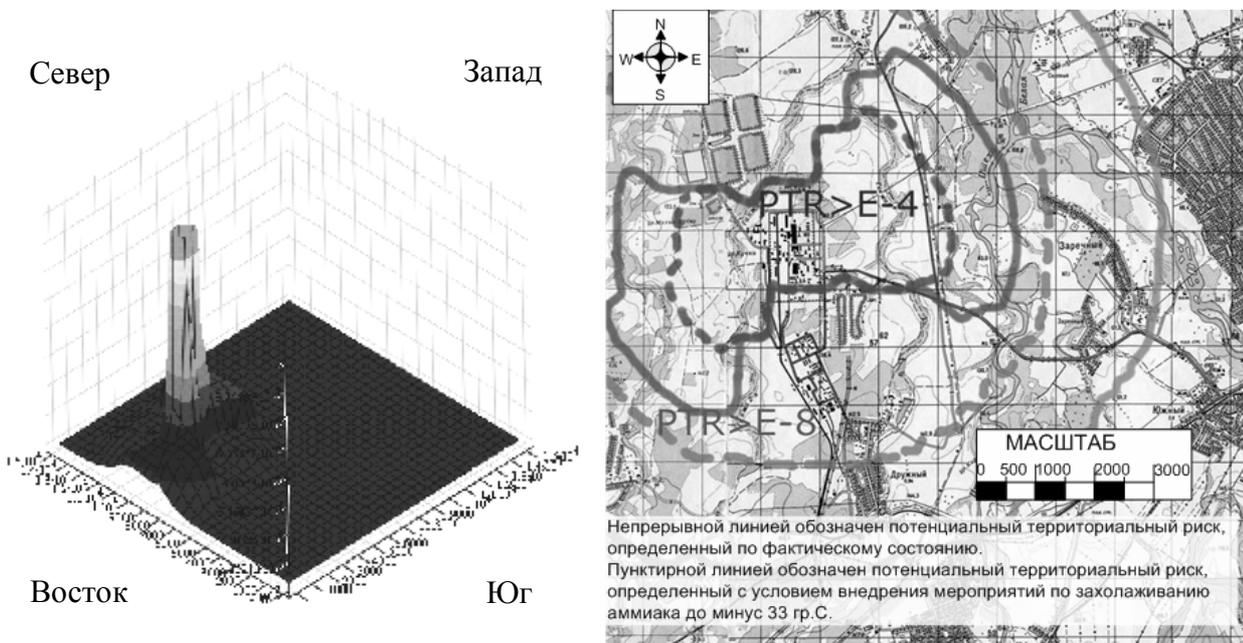


Рис. 9. Потенциальный территориальный риск гибели человека

Результаты расчетов представим ниже в табл. 1.

Очевидно, что при учете правила «трех сигм» получаются адекватные величины затрат на предупредительные мероприятия. Данный расчетно-аналитический блок был успешно внедрен в разработанный алгоритм и математическая модель количественной оценки риска аварий, и реализован в расчетном комплексе «FR. Fields of risk» [4, 7].

Отдельные результаты многовариантного расчета эффективности меро-

приятый по повышению безопасности, в зависимости от того какой подход будет выбран, представлены в табл. 2.

Таблица 1

Определение величины лимита средств, отводимого на противоаварийные мероприятия (авария с вероятностью  $10^{-5}$ )

| Значение ущерба, дол. США | Лимит средств без учета отклонения $S$ , дол. США | Лимит средств с учетом одинарного отклонения $SS$ , дол. США | Лимит средств $SS$ с учетом правила «трех сигм», дол. США |
|---------------------------|---|--|---|
| 1000000                   | 10  | 3172   | 9497  |
| 10000000                  | 100   | 31630  | 94970   |

Таблица 2

Эффективность мероприятий по повышению безопасности

| Наименование показателя, мероприятия  | Кол. рисков без СИЗ, чел./год | Социальная эффективность без учета ж/д. цистерн, % | Социальная эффективность с учетом ж/д. цистерн, % | Ожидаемый ущерб без исп. СИЗ (стоим. жизни 270000руб), тыс.руб/год | Ожидаемый ущерб с использованием СИЗ (стоим. жизни 270000руб), тыс.руб/год | Экономическая эффективность с учетом СИЗ, % | Ожидаемый ущерб без исп. СИЗ, (стоим. жизни 1258000 руб) тыс.руб/год |
|---|-------------------------------|--|---|--|--|---|--|
| Без мероприятий   | 1,506                         | -  | -   | 2882   | 1347   | 53,3  | 4717   |
| С охлаждением шаровых р-ров   | 1,499                         | 0,2  | 0,5   | не определялся   | не определялся   | не определялся                              | не определялся   |
| С охлаждением шаровых и горизонт. р-ров   | 1,185                         | 63,4   | 21,3  | не определялся   | 158 (снижение в 8,5 раз)   | 94,52                                       | 3917   |
| С понижением вероятности всех аварий в 10 раз                                       | 0,151                         | не менее 90  | 90 (снижение в 10 раз)                            | не определялся   | 135 (снижение в 10 раз)  | 95,32                                       | не определялся   |
| С исключением фактора физ. перегрева и уменьшением вероятности всех аварий в 10 раз | 0,132                         | не менее 91  | 91 (снижение в 10 раз)                            | не определялся   | 16 (снижение в 84 раза)  | 99,45                                       | не определялся   |

Результаты исследований показали, что рекомендуемая величина инвестиций на повышение уровня безопасности, полученная в результате расчета предлагаемым методом, формула (2), после внедрения рекомендуемых мероприятий снизится в 4400 раз, т.е. с 70400 тыс.руб. до 16 тыс.руб. Фактически же величина инвестиций 16 тыс.руб означает, что достигнутый уровень промышленной безопасности в целом является приемлемым.

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что реализация технических мероприятий по отдельным единицам оборудования, характеризуемого высокой угрозой негативных последствий, без учета всей совокупности параметров возможных опасностей объекта (вероятность аварии, масса и состояние АХОВ и др.) будет неэффективной.

Поэтому необходимо использовать системный подход, заключающийся в количественной оценке, как меры возможности возникновения аварии, так и параметров ее последствий. Подлежат реализации мероприятия, охватывающие все или большую часть оборудования, объектов защиты и определяющие возможность возникновения аварии (оснащение системой АСУТП и средствами СИЗ), а также реализация мероприятий по уменьшению тяжести последствий возможных аварий (исключение фактора перегрева жидкого аммиака, отгон ж/д цистерн с аммиаком при получении сообщения сейсмостанции об угрозе землетрясения).

При этом видно, что даже повышение размера компенсационных выплат при гибели человека в 4,5 раза, т.е. с 10000 \$ до 46000 \$, не могут обеспечить превалирование мероприятий по снижению тяжести последствий над мероприятиями по снижению меры возможности возникновения аварии.

В целом же результаты многовариантных расчетов эффективности рекомендуемых мероприятий показали, что их реализация позволит снизить ожидаемый материальный ущерб в 84 раза, сократить ожидаемое количество погибших в 2 раза при наличии СИЗ и до 11 раз при отсутствии СИЗ или эвакуации (табл. 2).

**Выводы.** Сформулирована и решена задача повышения уровня безопасности взрыво-, пожаро- и токсопасных объектов химической промышленности. В рамках решения данной задачи разработаны соответствующие алгоритм, математическая модель и методика. Применение методов количественной оценки риска аварий на базе разработанного алгоритма и математической модели позволяют определить вектор опасности промышленного объек-

та и эффективные мероприятия по повышению безопасности. Эффективность предлагаемого подхода показана на примере существующего химического завода по производству минеральных удобрений.

**Список литературы:** 1. *Азаров Н.И., Давидюк О.В., Лисанов М.В.* Предупреждение промышленных аварий на основе директив Севезо // *Безопасность труда в промышленности.* – 2006. – № 12. – С. 42 – 47. 2. *Соловей В.В., Давидюк О.В., Буц Ю.В.* Анализ и оценка риска аварий – основа принятия решений при управлении промышленной безопасностью // *Проблемы надзвичайних ситуацій: Зб. наук. праць УЦЗ України.* – Х.: УЦЗУ, 2006. – Вип. 4. – С. 219 – 231. 3. *Гражданкин А.И., Лисанов М.В., Печеркин А.С.* Количественная оценка риска аварий в декларациях промышленной безопасности опасных производственных объектов топливно-энергетического комплекса // *Безопасность труда в промышленности.* – 2005. – № 1. – С. 46 – 48. 4. *Давидюк О.В., Азаров Н.И., Соловей В.В.* Повышение эффективности реализации процедуры анализа риска аварий // *Семинар “Об опыте декларирования промышленной безопасности и страхования ответственности. Развитие методов оценки риска аварий на опасных производственных объектах.* Москва: Науч.-техн. центр по безопасности в промышленности Ростехнадзора, 23 октября 2007 г. 5. *Давидюк О.В., Соловей В.В.* Оценка вероятности возникновения аварии графом «дерева отказов» // *Проблемы машиностроения.* – 2007. – №1. – С. 45 – 53. 6. *Белов П.Г.* Системный анализ и моделирование опасных процессов в техносфере. – М.: Изд. центр «Академия», 2003. – 512 с. 7. *Давидюк О.В.* Разработка алгоритма количественной оценки риска аварий на объектах повышенной опасности // *Доклад. XV межд. науч.-практ. конференция «Информационные технологии: наука, технология, образования, здоровье», 17 – 18 мая 2007 г.* – Харьков: НТУ «ХПИ». 8. *Вентцель Е. С.* Теория вероятностей и ее инженерные приложения. – М.: Наука, 1988. – 480 с.

*Поступила в редколлегию 28.07.08 г.*

УДК 661.53:66.01

***А. П. ЮРЧЕНКО***, канд. техн. наук, ***С. И. АВИНА***,  
***А. А. ЮРЧЕНКО***, магистр, НТУ "ХПИ"

## **НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АММИАКА**

Розглянуто теоретичні засади, які покладені в основу нового способу синтезу аміаку. Запропонована технологія, яка суттєво відрізняється від традиційної. Вказані подальші напрями досліджень, що дозволять досягти повної адекватності усіх складових даної технології.

Theoretical principles which are fixed in basis of new method of synthesis of ammonia are considered/ technology which substantially differs from standard is proposed. Further directions of researches which will permit to attain complete adequacy of all of constituents of this technology are indicated.

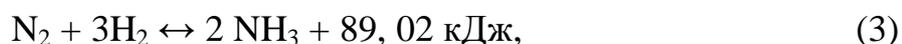
Естественная постепенная денитрификация ранее плодородных почв лишний раз подтверждает вывод о том, что спрос на удобрения (и в частности азотные) едва ли будет уменьшаться. В этой связи проблема химического связывания азота, например, в аммиаке, в промышленных масштабах с минимально возможными удельными энергетическими затратами не оставляет в покое умы ученых и специалистов. Действительно, проблема связывания атмосферного азота была решена в начале 20 века с освоением промышленного синтеза аммиака из азота воздуха и водорода. Иными словами, прошло целое столетие, а способ "живет" по сей день. Существенным его недостатком является необходимость поддерживать достаточно высокие температуры в слоях катализатора (400 – 500 °С), высокие давления в колонах синтеза (порядка 30 МПа, а иногда и выше), необходимость рециркулировать газовую смесь из-за далекой от равновесной степени ее превращения за один проход слоя катализатора. Два последних из перечисленных выше факторов делают процесс синтеза аммиака очень энергоемким, т.к. приходится сильно сжимать компрессорами высокого давления и транспортировать громадные объемы газов.

Логично предположить, что механизм образования молекулы аммиака  $\text{NH}_3$  из  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  на определенном этапе включает стадии диссоциации молекул водорода и азота на соответствующие атомы. Эти процессы сильно эндотермичны, в частности:



Из приведенных данных видно, что тройная ковалентная связь в молекуле  $\text{N}_2$  в 2,17 раза крепче, энергетически прочнее, чем ковалентная связь в молекуле  $\text{H}_2$ . Это наводит на мысль том, что в каком-то новом, предлагаемом или организуемом (пусть даже не первом этапе в лабораторных условиях) процессе синтеза аммиака из элементов, необходимо добиться создания таких условий, которые позволяли бы получать атомарный водород, прежде всего.

Ясно, что равновесную реакцию синтеза аммиака из элементов:



или



термодинамически целесообразно проводить при повышенных давлениях и как можно более низких температурах. Однако приведенные выше реакции не отражают механизма синтеза аммиака. Реально молекулярный водород при обычных условиях не может химически взаимодействовать с азотом, в то же время как атомарный водород при тех же условиях, проявляя повышенную активность в своей реакционной способности, соединяется с серой, фосфором, мышьяком и т.д., восстанавливает оксиды многих металлов, вытесняет некоторые металлы из их солей и вступает в целый ряд других химических взаимодействий, на которые энергетически не способен при тех же условиях молекулярный водород [1]. Автор этой работы делает правильный вывод: "... энергия диссоциации (молекул водорода на атомы) должна быть восполнена энергией, выделяющейся при взаимодействии атомов водорода с введенным в реакцию веществом", например, тем же азотом. Следовательно, можно ожидать, что реакции молекулярного водорода, при которых выделяется менее 436 кДж на каждые два его грамм-атома, не будут протекать самопроизвольно. В случае взаимодействия веществ с *атомарным* водородом такой затраты энергии на диссоциацию уже не требуется. Поэтому здесь и возможен значительно более широкий круг реакций, включая и химическое взаимодействие с азотом [2]. Этот вывод хорошо согласуется как с теорией, так и с практическими данными, о которых ниже. Для подтверждения достаточно сравнить тепловые эффекты реакций (1) и (4). Иными словами, если газообразный азот находится в среде, в которой выделяется атомарный водород, то энергии, выделяющейся при рекомбинации одних атомов в водородные молекулы, более чем достаточно для энергетического инициирования реакции азота с водородом. Дальнейший вывод прост – необходим атомарный водород, ведь он уже при комнатной температуре химически соединяется с азотом [2].

Авторами данной работы был проведен анализ известных основных способов получения атомарного водорода с позиций оценки степени пригодности того или иного из них, как одной из стадий новой технологии синтеза аммиака.

В частности, атомарный водород можно получать термической диссоциацией газообразного молекулярного водорода, однако, даже при 2000 К степень диссоциации молекул  $\text{H}_2$  по уравнению (1) составляет лишь 0,088 %.

Ясно, что такой способ очень энергозатратен и непригоден для новой технологии синтеза аммиака.

Другим вариантом атомизации  $\text{H}_2$  является его облучение электромагнитными волнами длиной менее  $850 \cdot 10^{-10}$  м (это жесткий ультрафиолет, рентгеновская часть спектра и  $\gamma$ -излучение). Эти "космические" условия явно не пригодны для земных технологий.

Известно также, что атомарный водород образуется из обычного  $\text{H}_2$  действием на последний тихого электрического разряда в вакууме порядка 0,1 – 1 мм. рт. ст. Под давлением 0,2 мм. рт. ст. продолжительность существования водорода в атомарном состоянии сравнительно большая и составляет около 1 секунды [1]. Главным недостатком такого технологического приема является необходимость постоянно поддерживать в реакторе достаточно глубокий вакуум. При этом возникает проблема дозирования в реактор необходимого и достаточного количества газообразного азота. Такие технологические противоречия делают данный способ не совсем удобным и приемлемым.

На наш взгляд для новой, некаталитической технологии синтеза аммиака из простых веществ наиболее удобным способом постоянно иметь в реакторе выделяющийся атомарный водород, является тепловое воздействие на гидриды интерметаллидов переходных, т.е. d-элементов, которые, с одной стороны, есть сравнительно термостойкими, а с другой стороны, сравнительно легко синтезируются при более низких температурах, чем температуры их разложения. Примерами интерметаллидов, гидриды которых отвечают вышеуказанным условиям, являются, например,  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{FeTi}$  [3, 4]. Гидриды этих интерметаллидов –  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$ ,  $\text{FeTiH}_y$  часто называют аккумуляторами водорода. Такое утверждение соответствует действительности хотя бы по той причине, что предельный гидрид  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$  химически удерживает водорода 1,36 масс. %, а масса водорода, находящегося в стандартном стальном баллоне под давлением 150 ат и нормальной температуре, составляет лишь 0,83 масс. %. Таким образом, удельное количество водорода в вышеуказанном гидриде в 1,6 раза больше, чем в газовом баллоне.

Из вышеуказанного можно сделать вывод о том, что для новой технологии синтеза аммиака, где необходим и обязателен атомарный водород, энергетически целесообразнее одновременно получать упомянутые вещества термическим разложением гидридов вышеуказанных интерметаллидов в среде газообразного азота с последующим выделением компонентов из газовой смеси и их разделением.

Технологическим стадиям разделения компонентов газовой смеси авторы данной работы уделили особое внимание. Прежде всего, это связано с тем, что аммиак, образование которого возможно только в момент выделения атомарного водорода из гидрида, будет, очевидно, образовываться в сравнительно небольших количествах. Поэтому для накопления этого компонента в газовой смеси до его выделения необходимо, по крайней мере:

а) отделить от смеси  $H_2$  (не вступивший в реакцию синтеза, т.е. ту часть водорода, которая образовалась путем рекомбинации не вступивших в реакцию синтеза атомов  $H^0$ ) и направить его на повторное получение гидрида интерметаллида;

б) после достижения концентрации аммиака в оставшейся газовой смеси до нескольких процентов выделить его путем конденсации, а азот вернуть на повторное использование в данной технологии.

Технологий и способов разделения газовых смесей на индивидуальные компоненты известно достаточно много, а выбор конкретной из них, прежде всего, должен учитывать специфику предлагаемой технологии синтеза аммиака. В данном случае нужно учесть необходимость высокой степени чистоты водорода, выделяемого из газовой смеси и направляемого на многократные стадии образования гидрида интерметаллида. Обеспечить высокую степень чистоты водорода при его выделении из газовых смесей способны мембранные технологии. В последнее время разработаны и внедрены мембраны, пропускающие водород и задерживающие другие молекулы газов, как из металлических сплавов, так и из определенных полимерных материалов [5]. Анализ специальной соответствующей литературы позволил авторам данной работы остановить свой выбор и рекомендовать для разрабатываемой технологии синтеза аммиака мембраны из сплава следующего состава: 85 % Pd, 10 % Ag, 5 % Ni [6,7]. Следует отметить, что в работе [6] предложена формула для количественной оценки проницаемости водорода сквозь такую мембрану, что очень важно для практических химикотехнологических расчетов:

$$w = \left[ K_1 (10 p_1)^n - K_2 (10 p_2)^m \right] \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{1}{d}, \quad (5)$$

где  $w$  – проницаемость,  $m^3/(m^2 \cdot ч)$ ;  $\delta$  – толщина мембраны, мм;  $p_1$  и  $p_2$  – избыточные парциальные давления водорода до и после мембраны, МПа ( $p_1 > p_2$ );  $K_1$  и  $K_2$  – числовые коэффициенты;  $E$  – энергия активации процесса,

кДж/моль;  $R$  – газовая постоянная, кДж/(моль\*К);  $T$  – абсолютная температура, К;  $n$  и  $m$  – числовые показатели степени.

Для вышеуказанного сплава авторами [6] рекомендуется принимать  $E = 13400$  кДж/моль, а другие числовые константы расчетного уравнения брать следующими:

- а) При  $p_1 < 1,2$ :  $n = 0,78$ ;  $m = 0,85$ ;  $K_1 = 0,87$  и  $K_2 = 0,96$ ;
- б) При  $p_1 > 1,2$ :  $n = 0,63$ ;  $m = 0,68$ ;  $K_1 = 1,26$  и  $K_2 = 1,2$ .

Данные пленки-мембраны могут эксплуатироваться в достаточно широком интервале температур – вплоть до  $700$  °С, характеризуясь при этом высокой механической прочностью и стойкостью в среде водорода даже при наличии в нем таких, например, примесей, как водяные пары, СО, СО<sub>2</sub>, углеводороды С<sub>1</sub> – С<sub>5</sub> [7].

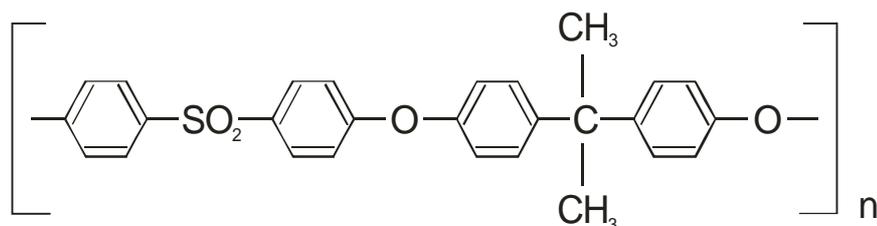
Во всех технологиях, в которых предполагается использование мембранных вариантов разделения смеси веществ на компоненты или же концентрирование какого-либо конкретного компонента, пожалуй, важнейшими являются проблемы выбора типа разделительного аппарата и типа мембраны. Разделительные аппараты по их основным конструктивным особенностям делятся на четыре группы:

- а) плоскокамерные многосекционные типа "фильтрпресс";
- б) с трубчатыми фильтрующими элементами;
- в) с рулонным фильтрующим элементом;
- г) с мембранами в виде полых волокон.

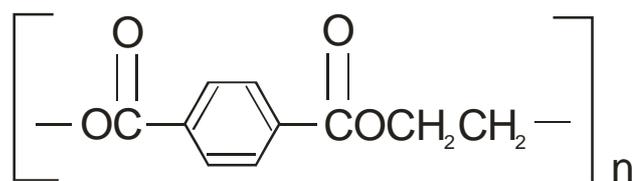
В предлагаемой нами технологии стоит проблема газоразделения, конкретнее – это проблема отделения водорода от остальных компонентов газовой смеси., т. е. от непрореагировавшего азота и образовавшегося аммиака. Учитывая, что за один технологический цикл аммиака образуется сравнительно мало и что циклы являются непродолжительными во времени (несколько минут), следует выбрать разделительные аппараты с максимальной удельной поверхностью мембран. Этому условию отвечают аппараты с рулонным фильтрующим элементом (до  $800$  м<sup>2</sup> мембраны на  $1$  м<sup>3</sup> аппарата) и аппараты с мембранами в виде полых волокон (до  $20000$  м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>).

Не менее сложной задачей, чем выбор аппаратного модуля, является подбор соответствующих мембран. Водородопрускающие мембраны можно сгруппировать на металлические из сплавов на основе палладия и полимерные на основе, например, ацетата целлюлозы, полисульфонов, полиорганосилоксана, поливинилтриметилсилана и прочее. И те и другие имеют дос-

тоинства и недостатки, поэтому необходимо выстроить приоритетную последовательность на основе важностей достоинств для достижения поставленной цели. Действительно, полимерные мембраны дешевле палладиевых, они не подвержены "отравлению" серосодержащими соединениями, но при этом их селективность по отношению к водороду значительно ниже, чем у металлических, они требуют большего перепада давлений до и после мембраны, чем палладиевые. Так, например, полые волокна из полисульфона:



способны концентрировать водород с 60 % лишь до 90 % при перепадах давлений до и после мембраны, отличающихся в 10 раз и более, а полые волокна из полиэтилентерефталата:



концентрируют водород лишь ненамного лучше с 60 % до 90 – 95 % при таких же примерно перепадах давлений [8, 9]. А ведь мембраны из этих полимеров чаще всего используют для отделения водорода от других компонентов газовых смесей, а получаемый водород (90 – 95 %) нельзя назвать чистым.

В предлагаемой нами технологии синтеза аммиака из элементов для стадии получения гидридов соответствующих интерметаллидов необходим водород как можно более высокой чистоты (не менее 99 %), поэтому выбор был остановлен на мембранах с палладиевой основой, сквозь которые можно получить водород сверхвысокой чистоты. Разница по данному показателю с полимерными мембранами объясняется различными механизмами проникновения водорода.

Современные технологии позволяют изготавливать из сплавов палладия капиллярные трубки с толщиной стенки 75 мкм. За счет очень маленького диаметра такие трубочки-капилляры способны выдерживать давление до

1,4 МПа при температурах до 650 °С [10]. Пучок таких трубочек герметично крепится к так называемой трубной доске и это устройство является мембранным модулем аппарата-газоразделителя с очень высокой удельной поверхностью мембран.

Анализ и обобщение вышеприведенных научных данных, их дополнение известными технологическими приемами позволяет предложить технологию некаталитического синтеза аммиака из азота и водорода, принципиальная блочная схема, которой представлена на рисунке.

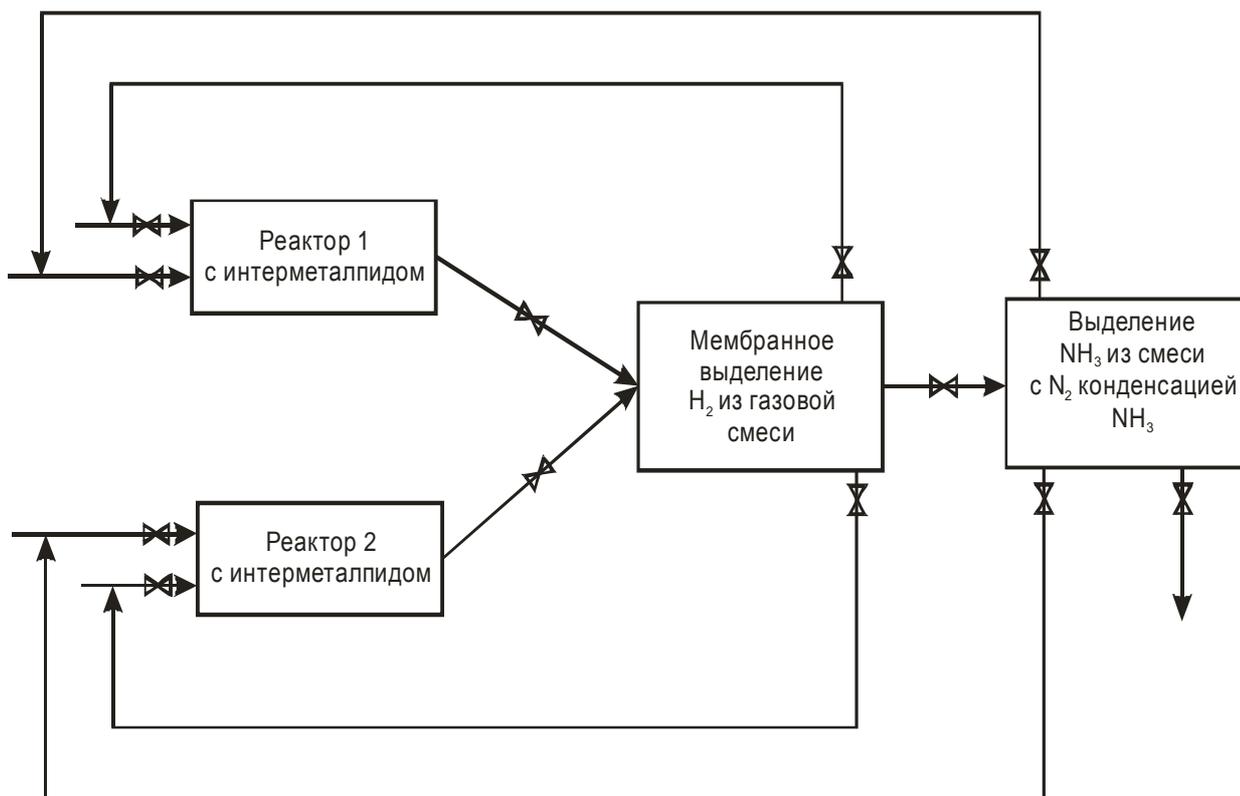


Рисунок – Принципиальная блок-схема некаталитического синтеза аммиака

Газообразный водород высокой степени чистоты (не менее 99,9 %) под небольшим избыточным давлением (0,2 – 0,3 МПа) подается в реактор, заполненный на 1/2 объема измельченным до фракции ~ 0,5 мм интерметаллидом LaNi<sub>5</sub>. Здесь при комнатной температуре происходит интенсивное поглощение водорода интерметаллидом с образованием его гидрида LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>. После этого линия подачи водорода в реактор перекрывается и начинается заполнение реактора чистым азотом до давления 0,5 МПа. Далее реактор с помощью соответствующих вентилей "отсекается" от технологической линии и начинается постепенный его разогрев до температуры 250 °С со скоростью до 10 градусов в минуту. При этом давление газовой смеси в реакторе под-

нимается до 350 – 370 ат, что термодинамически благоприятствует синтезу молекул аммиака.

Главной причиной роста давления в закрытом реакторе является не повышенная температура, а увеличение количества водорода, выделяющегося при термическом разложении вышеуказанного гидрида по схеме:



Главным технологическим нюансом предлагаемого варианта синтеза аммиака является тот факт, что водород выделяется из гидрида в атомарном виде. Именно он разрушает химические связи  $\text{N}\equiv\text{N}$  в молекулах азота, присутствующего в реакторе у поверхности зерен гидрида, образуя молекулы аммиака.

Чтобы сделать предлагаемую технологию непрерывной, целесообразно одновременно задействовать два (или несколько пар) одинаковых реакторов с зернами интерметаллида, один из которых работает в режиме синтеза гидрида интерметаллида с последующим синтезом аммиака, а другой в режиме "разгрузки" от газовой смеси, содержащей аммиак – и так попеременно.

В режиме "разгрузки" реактора газовая смесь с аммиаком подвергается процессу отделения из нее водорода с помощью полупроницаемых мембран из сплава на основе палладия и далее поступает в отделение конденсации аммиака. (В принципе последнее отделение можно заменить отделением получения аммиачной воды).

### **Выводы:**

1. Обобщены теоретические предпосылки, позволившие предложить нетрадиционную технологию синтеза аммиака из элементов.

2. Для предложенной технологии синтеза аммиака обоснован выбор материала и типа аппарата для мембранного выделения водорода из газовой смеси.

3. Отдельные стадии предложенной технологии, безусловно, потребуют дополнительных, более глубоких лабораторных исследований для уточнения адекватности этих стадий друг другу по их производительности.

4. Отдельного обоснования требует вариант выделения аммиака из газовой смеси, т. к. его концентрация в смеси сравнительно мала за один цикл реактора.

5. Данная технология синтеза аммиака из элементов в корне отличается

от традиционной современной, прежде всего "мягкостью" основных технологических параметров – давления и температуры.

**Список литературы:** 1. Основы общей технологии: В 3 томах / Под общ. редакцией *Б.В. Некрасов*. – М.: Химия, 1965. – Том 1. – 519 с. 2. *Глинка Н.Л.* Общая химия / Под ред. *В.А. Рабиновича*. – Л.: Химия, 1983 – 704 с. 3. *Соловей В.В., Черкашин Ю.В., Артеменко А.Н.* Малотоксичная транспортная газотурбинная установка на базе ТСК // Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции "Защита воздушного бассейна от загрязнения токсичными выбросами транспортных средств". Харьков, 1977. – С. 105 – 108. 4. *Канило П.М., Соловей В.В., Максаков И.Е.* Повышение мощности и снижение токсичности транспортных ГТД // Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции "Защита воздушного бассейна от загрязнения токсичными выбросами транспортных средств". Харьков, 1977. – С. 141 – 144. 5. *Технологія аміаку: Навчальний посібник / Яновський М.А., Демиденко І.М., Мельников Б.І. та ін.* – Дніпропетровськ, УДХТУ, 2004. – 300 с. 6. *Байчток Ю.К., Айзенбуд М.Б., Курковский В.А.* Водопроницаемость палладиевых сплавов при высоких давлениях. // *Химическая промышленность*. – 1972, № 9. – С. 679 – 681. 7. *Письмен М.К.* Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. – М.: Химия, 1976. – 208 с. 8. *Химический энциклопедический словарь.* / Гл. ред. *И.Л. Кнунянц*. – М.: Сов. Энциклопедия, 1983. – 792 с. 9. *Химическая энциклопедия: В 5 т.: / Редкол.: Зефирова Н.С. (гл. ред.) и др.* – М.: Большая Российская энцикл., 1995. Т. 4: Полимерные – Трипсин. – 639 с. 10. Патент ФРГ № 1417751. – 1970.

*Поступила в редколлегию 08.10.08.*

УДК 666.32

*Л.П. ЩУКІНА*, канд. техн. наук,

*О.Ю. ФЕДОРЕНКО*, канд. техн. наук,

*М.І. РИЩЕНКО*, докт. техн. наук, *Л.О. МІХЕЄНКО*,

*О.О. СТРЕЛЬНИКОВА, Ю.В. ПЕРМЯКОВ*, НТУ «ХПІ»

## **МІНЕРАЛОГІЧНА І ТЕХНОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛИНИСТОЇ СИРОВИНИ ПІВНІЧНОЇ ЧАСТИНИ ДОНЕЦЬКОЇ ОБЛАСТІ**

В статті наведено результати комплексних досліджень хіміко-мінерального складу та кераміко-технологічних властивостей глин, які відносяться до нових сировинних ділянок Центрального Донського родовища. Надано рекомендації щодо промислової здобичі сировини та напрямків її можливого використання в керамічних технологіях.

In this article the results of complex researches of chemical and mineral composition and ceramic-technological properties of clays which behave to the new areas of raw materials of the Central Don de-

posit are presented. It is given recommendation in relation to the industrial booty of raw material and directions of its possible use in ceramic technologies.

На сьогодні в Україні однією із важливих задач промисловості будівельних матеріалів є розвиток вітчизняної сировинної бази. Традиційною мінеральною сировиною для виробництва найбільш затребуваної у сучасному будівництві личкувальної та архітектурно-фасадної кераміки є легкотопкі глини, первинні та вторинні каоліни, а також тугоплавкі глини, родовища яких в основному зосереджені у південно-східній частині України. Збільшення експортного потоку та обмеженість запасів високоякісних глин, які дозволяють отримувати вироби з властивостями, що відповідають світовим стандартам, робить актуальним питання пошуку інших перспективних районів видобутку глинистої сировини, придатної для отримання високомарочної продукції.

**Метою даної роботи** було дослідження хіміко-мінерального складу та кераміко-технологічних властивостей глинистої сировини, що відноситься до нових ділянок Центрального Донського родовища, і вивчення можливості її комплексного використання в технології таких видів будівельної кераміки, як лицьова цегла та клінкерна цегла для облицювання фасадів і мощення доріг. Об'єкт досліджень становили сировинні матеріали, які залягають на території Слов'янського району Донецької області і відносяться до Ново-Красноторської ділянки, та сировина Райської і Донської ділянок, що розташовані в межах Костянтинівського району Донецької області (рисунок).

Згідно з геологічними даними стосовно умов утворення та літологічних характеристик порід Донецької області Ново-Красноторську ділянку мають представляти глинисті породи, що відносяться до палеогенової, юрської та тріасової систем і залягають у вигляді відповідно мергелів, сірих і пістрявих глин, які зустрічаються в асоціації з піщаними породами, доломітовими вапняками, а також бурим вугіллям. Райська ділянка розташована в області залягання аргілітів, алевролітів, піщаних та вапнякових порід, а також кам'яного вугілля. Донська ділянка частково представлена вищезазначеними породами кам'яно-вугільної системи, але більшою частиною кварцовими пісками, вогнетривкими глинами та вапняками, що відносяться до неогенового періоду і мають, у порівнянні з іншими, найменшу потужність залягання (до 30 м) [1 – 3]. Така геологічна характеристика дослідних порід знаходиться у відповідності до результатів їх макроскопічного аналізу, який проводився для сировинних проб, відібраних від 15-ти свердловин Ново-Красноторської, 12-ти свердловин Райської і 10-ти свердловин Донської ді-

лянок, а також даних геологорозвідки про характер розташування порід по глибині свердловин. Глини Ново-Красноторської ділянки від свердловини до



- – Ново-Красноторська ділянка
- – Райська ділянка
- ▲ – Донська ділянка

Рисунок – Розташування глин на території Донецької області

свердловини мають різне забарвлення (бурий, сіро-зелений, сірий кольори), але їх природній колір по глибині залягання розподіляється досить рівномірно за виключенням поодиноких місцин. На цій ділянці переважають глини бурого кольору, які залягають пластами значної потужності. Незважаючи на щільну текстуру глинистих порід та їх незначну записоченість, за кількістю крупнозернистих включень більшість з них класифікується як сировина з високим вмістом (часто більше 10 %) включень, які мають середній та крупний розмір (2 – 5 мм та більше 5 мм відповідно). За складом ці крупнозернисті включення представляють собою уламки гірських порід та вапняк.

На відміну від Ново-Красноторських глин, сировина Райської ділянки характеризується значною неоднорідністю по глибині залягання. Цю сировину відзначає наявність у кожній свердловині піщаних прошарків значної потужності у вигляді суглинків, супісків та пісків, які переміжаються з глинами. Райські глини характеризуються відсутністю карбонатів та середнім і низьким вмістом крупнозернистих включень (від 0,5 % до 5 %), які зустрічаються у вигляді кварцу та уламків гірських порід (розміром 2 – 5 мм та менше).

Сировину Донської ділянки від розглянутої вище відрізняє наявність практично у кожній свердловині піщаних прошарків переважно у вигляді піску (іноді супісків), що зменшує потужність чистих глинистих пластів, які мають різний природній колір (бурий, темно-сірий, але переважно світло-сірий). Піщані породи у деяких свердловинах утворюють дуже потужні шари (іноді до 38 м). Окремі шари свердловин представлені глинистими породами

із значною кількістю вуглецьвміщуючих домішок. В цілому Донські глини характеризуються низьким вмістом крупнозернистих включень та виявляють слабку реакцію на 10 %-ний водний розчин HCl.

Відомо, що довивпалювальні і післявивпалювальні властивості глинистої сировини обумовлені їх хіміко-мінеральним складом, за яким глини у відповідності до ДСТУ Б В.2.7-60-97 поділяються на декілька основних груп. Результати вивчення хімічного складу глин показали, що для Ново-Красноторської і Райської ділянок спостерігається однакова закономірність – переважна більшість глин на ділянці характеризується як кисла сировина із середнім та високим вмістом забарвлюючих оксидів ( $Fe_2O_3$  і  $TiO_2$ ), і тільки окремі шари свердловин відносяться до напівкислих глин. Переважна більшість глин Донської ділянки відносяться до напівкислих із вмістом  $Al_2O_3$  не менше 17 % і середнім та низьким вмістом забарвлюючих оксидів; однак існують окремі шари глин, що містять від 3 до 5 %  $\sum Fe_2O_3 + TiO_2$ .

Для визначення мінерального складу глин вони були досліджені методами рентгенофазового та диференційно-термічного аналізів (РФА і ДТА). Такі дослідження проводилися для тих глин, які за своєю макроскопічною характеристикою та хімічним складом найбільш широко представлені на відповідних ділянках в об'ємі дослідної сировини. Результати рентгенофазового аналізу глинистих проб наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Мінеральний склад глин за даними рентгенофазового аналізу

| Ділянка        | Наявність мінералів |                 |             |         |                    |          |        |            |                 |
|----------------|---------------------|-----------------|-------------|---------|--------------------|----------|--------|------------|-----------------|
|                | Глиниста частина    |                 |             |         | Неглиниста частина |          |        |            |                 |
|                | Као-лініт           | Монт-мори-лоніт | Гідро-слюда | Хло-рит | Кварц              | Гема-тит | Альбіт | Мікро-клін | Вапняк, доломіт |
| Красно-торська | +                   | -               | +           | +       | +                  | +        | +      | -          | +               |
| Райська        | +                   | +               | +           | -       | +                  | +        | -      | +          | -               |
| Донська        | +                   | -               | +           | -       | +                  | -        | +      | +          | -               |

Аналізуючи дані наведеної таблиці у сукупності з кількістю та інтенсивністю характеристичних піків мінералів на рентгендифрактограмах, можна зробити висновок про належність Ново-Красноторських та Донських глин до

каолінит-гідрослюдистих з домішками хлориту і монтморилоніту відповідно, а глини Райської ділянки – до монтморилоніт-гідрослюдистих з домішками каолініту. У неглинистій частині сировинних проб усіх ділянок присутній вільний кварц, але в різній кількості, мінімальним вмістом цього мінералу характеризуються Ново-Красноторські глини. Ці ж глини містять і порівняно більшу кількість гематиту, що визначає їх переважно бурий колір; характерним для них є також присутність вапняку і доломіту. Максимальним вмістом польово-шпатової складової характеризуються Донські глини. Слід також зазначити, що Ново-Красноторські та Донські глини мають досить стабільний фазовий склад, а Райські глини характеризуються значними розбіжностями мінерального складу (наприклад, в окремих пробах замість монтморилоніту ідентифікується бейделіт).

Присутність основних глинистих мінералів, визначених рентгенофазовими дослідженнями, підтверджується даними диференційно-термічного і термогравіметричного аналізів, проведених при нагріванні проб до 1000 °С. На термограмах глини Ново-Красноторської ділянки і деяких глини Донської ділянки поряд з ендоефектами, які свідчать про послідовне видалення гігроскопічної вологи і відрив гідроксильних груп в решітках глинистих мінералів та аморфізацію їх структури, фіксуються ендоефекти в інтервалі температур 750 – 800 °С і 900 – 960 °С, що супроводжуються значною втратою маси зразка. Ці ендоефекти підтверджують присутність в означених глинах доломіту та  $\text{CaCO}_3$ , при цьому менші температури характеризують початок розкладу доломіту і декарбонізацію  $\text{MgCO}_3$ , більші – розклад  $\text{CaCO}_3$ . Особливістю термограм Райських глини є наявність глибокого ендотермічного ефекту при 150 – 160 °С, що супроводжується значною втратою маси, а також подвійного ендоефекту з максимумами при 650 і 840 °С, які у сукупності характеризують присутність в пробах монтморилоніту [4, 5]. В цілому слід зазначити, що дані ДТА підтверджують дані рентгенофазового аналізу.

Про можливість використання глинистої сировини в тій чи іншій керамічній технології судять за сукупністю їх технологічних характеристик, при цьому серед довипалювальних властивостей найбільш важливе значення мають пластичність та гранулометричний склад. За результатами вивчення пластичних властивостей Ново-Красноторської сировини встановлено, що ці глини є помірно- та середньопластичними. Такими самими за пластичністю є Донські глини. Райські глини, в свою чергу, відносяться до середньо- та високо пластичних, при цьому значення числа пластичності сировини ок-

ремих пластів перевищує 30 одиниць. Це пояснюється кристалохімічними особливостями присутнього в них у різних кількостях монтморилоніту.

Гранулометричний склад глин визначався за методикою Рутковського, що традиційно використовується в технології грубокерамічних виробів. Із застосуванням цієї методики, а також діаграми Вінклера, яка пов'язує гранулометричні характеристики глин з областями їх можливого використання, можна прогнозувати, що переважна більшість глин Ново-Красноторської ділянки може бути використана для отримання щільноспечених виробів.

Слід також відзначити, що глини Ново-Красноторської та Донської ділянок характеризуються досить однорідним гранулометричним складом. Райські глини, навпроти, відрізняються неоднорідним гранулометричним складом, що пов'язано з геологічними умовами їх розміщення. Аналіз положень фігуративних точок цих глин на діаграмі Вінклера свідчить про доцільність використання глин Ново-Красноторської та Донської ділянок для отримання клінкерних стінових виробів широкої кольорової гама; більшість глинистої сировини Райської ділянки у чистому вигляді непридатна для використання в технології стінової кераміки, лише окремі прошарки дозволяють отримати бездефектні вироби з відносно невисоким ступенем спікання.

Такий прогноз щодо галузей використання глин узгоджується з їх мінеральним складом та пластичними властивостями – адже відомо, що найбільш бажаним мінеральним типом так званих „клінкерних” глин є саме колініт-гідрослюдисті глини, які характеризуються помірною та середньою пластичністю [6 – 8].

При вивченні післявипалювальних властивостей глин можливість їх використання в технології лицьової будівельної та клінкерної кераміки аналізувалася за трьома основними показниками: водопоглинанням (для лицьової цегли має бути на рівні 12 – 15 %, для клінкерної – не більше 6 %), межею міцності на стиск (для лицьової цегли і клінкеру – не менше 15 і 40 МПа відповідно) та схильністю до утворення дефектів виробів (висоли та „дутики”). Зразки глин для вивчення цих характеристик готувалися методом пластичного формування при вологості маси 20 – 22 %. Випал зразків здійснювали за режимами, які моделюють промислові умови термічної обробки лицьових та клінкерних виробів.

Вогневі проби Ново-Красноторських глин, отримані при 1000 °С мають практично однаковий червоно-бурий колір; при підвищенні температури ви-

палу до 1100 °С продукти випалу набувають коричневого кольору, що пояснюється присутністю в матеріалі забарвлюючих залізовміщуючих сполук. Переважним кольором вогневих проб Райських глин є червоно-бурий, хоча зустрічаються прошки сировини, яка після випалу забарвлюється в світло-бежевий, сірий або червоно-коричневий колір, що, враховуючи пістрявість глинистої сировини Райської ділянки, є цілком закономірним. Щодо Донських глин, то на 7-ти із 10-ти досліджених свердловин були отримані вогневі проби білого кольору різної чистоти, рідше зустрічаються рожевий, персиковий та світло-сірий кольори.

Комплексний аналіз показників водопоглинання та межі міцності на стиск продуктів випалу глин Ново-Красноторської ділянки показав, що для виробництва лицьової цегли з водопоглинанням в межах від 11 % до 15 % та межею міцності на стиск ( $\sigma_{ст}$ ) від 28 до 63 МПа представляють інтерес 8 свердловин. Більшість глин цієї ділянки (13 свердловин) придатні для виробництва клінкерної цегли водопоглиненням  $W = 1,2 \div 5,8 \%$  та міцністю на стиск  $\sigma_{ст} = 53 \div 115$  МПа. Слід, однак зазначити, що випалені зразки, отримані з використанням окремих проб глин характеризуються наявністю на поверхні жовто забарвленого нальоту мінеральних новоутворень, який є досить помітним і псує зовнішній вигляд виробів, що неприпустимо для лицьової і фасадної клінкерної цегли. З використанням РФА встановлено, що утворені мінеральні сполуки мають діоксидовий склад. Можна припустити, що їх утворення, скоріше за все, відбувається за рахунок взаємодії домішок доломіту і кварцу при випалі виробів.

Аналіз післявипалювальних властивостей глин Райської ділянки показав, що для виробництва клінкерної цегли придатна сировина лише 3-х свердловин. Продукти випалу глин цих свердловин, отримані при 1100 °С, мають високий рівень механічних властивостей і низьке водопоглинання, але потужність корисного шару є замалою для промислового використання. У виробництві світлозабарвленої лицьової цегли можна використовувати верхні шари сировини цієї ділянки, але слід мати на увазі, що на окремих зразках після капілярного підсосу зафіксовані сольові утворення жовтого кольору, які скоріш за все представлені сполуками ванадію. До особливостей глин Райської ділянки слід також віднести те, що більшість з них є чутливими до сушіння і виявляють схильність до утворення випалювальних тріщин, які приводять у ряді випадків до руйнування зразків.

Вивченням післявипалювальних властивостей Донських глин встанов-

лено, що глини лише 4-х свердловин можуть розглядатися як основна сировина при виготовленні лицьових виробів з температурою випалу 1000 °С. Зразки, отримані з цих глин, характеризуються комплексом необхідних експлуатаційних властивостей, відсутністю «дутиків», висолів та мінеральних утворень на поверхні виробів. Глини інших свердловин, незважаючи на їх здатність при 1000 °С спікатися до водопоглинання 15 % і менше, не можуть бути рекомендовані для виготовлення лицьової цегли оскільки після випалу зразків та тестування шляхом капілярного підсосу зафіксовано утворення висолів жовтого кольору (імовірно ванадійвміщуючих). Проте при підвищенні температури термообробки до 1100 °С утворення висолів не відбувається, що пояснюється ускладненням дифузії водорозчинних солей на поверхню зразків за рахунок досягнення ними більш високого ступеня спікання. Слід також відмітити ту важливу особливість Донських глин, що будь-яка з дослідних проб в результаті випалу при 1100 °С не досягає рівня водопоглинання, необхідного для отримання клінкерної цегли ( $W \leq 6 \%$ ). Для визначення здатності дослідної глинистої сировини спікатися при температурах, вищих за 1100 °С, було здійснено випал зразків при 1150 та 1200 °С, що дозволило досягти необхідного для клінкерних виробів рівня водопоглинання для глини 7 свердловин Донської ділянки.

В узагальненому вигляді мінералогічна та технологічна характеристика глин досліджених ділянок глинистої сировини, рекомендованих до промислового використання у виробництві лицьової та клінкерної цегли, наведена в таблиці 2.

Аналіз даних наведеної таблиці в комплексі з даними геологорозвідки про потужність залягання глинистих пластів дозволяє надати наступні рекомендації стосовно напрямку промислової здобичі сировини, перспективної з точки зору отримання лицьових і клінкерних будівельних виробів.

З урахуванням значної потужності залягання і при умові видалення із глин крупнозернистих вапнякових включень до першочергової розробки слід рекомендувати Ново-Красноторьку ділянку глин, з яких методом пластичного формування може бути отримана лицьові стінові вироби червоно-бурого кольору при температурі випалу 1000 °С та фасадний клінкер коричневого кольору з температурою випалу 1100 °С.

Щодо сировини Райської ділянки, то лише окремі її частини представляють промисловий інтерес: для виробництва фасадного клінкеру червоно-бурого кольору та застосування в якості добавки в технології світлозбар-

вленої лицьової цегли. Але при використанні цієї сировини у чистому вигляді необхідними є заходи щодо організації м'яких режимів сушки виробів, усунення висолоутворення та відпрацювання режиму випалу для виключення появи випалювальних тріщин. Враховуючи загальну високу пластичність Райських глин, найбільш доцільним є їх використання в якості пластифікатора для поліпшення формувальних властивостей малопластичної сировини.

Таблиця 2

Характеристика глинистої сировини досліджених ділянок

| Найменування ділянки                                    | Ново-Красноторська                           | Райська                                  | Донська                                  |
|---|--|--|--|
| Кількість лабораторних проб                             | 29   | 59                                       | 21                                       |
| Переважаючий мінеральний тип                            | Каолініт-гідрослюдисті                       | Монтморилоніт-гідрослюдисті              | Каолініт-гідрослюдисті                   |
| Вміст крупнозернистих включень, %                       | 6 ÷ 14                                       | 0,5 ÷ 5                                  | До 2                                     |
| Переважаючі домішки                                     | Вапнякові породи з розміром часток 2 ÷ 10 мм | Уламки гірських порід і кварц (1 ÷ 5 мм) | Уламки гірських порід і кварц (1 ÷ 2 мм) |
| Границі змінювання числа пластичності                   | 10 ÷ 25                                      | 15 ÷ 35                                  | 12 ÷ 24                                  |
| Границі змінювання водопоглинання (%) зразків           | <u>11 ÷ 15</u><br><u>1,2 ÷ 5,8</u>           | <u>8 ÷ 15</u><br><u>1 ÷ 6</u>            | <u>12 ÷ 15</u><br><u>8 ÷ 15</u>          |
| (1000 °C / 1100 °C / 1150 °C)                           | -  | -  | 2 ÷ 5,8                                  |
| Границі змінювання межі міцності на стиск (МПа) зразків | <u>28 ÷ 63</u><br><u>53 ÷ 115</u>            | <u>20 ÷ 87</u><br><u>40 ÷ 110</u>        | <u>23 ÷ 44</u><br><u>25 ÷ 66</u>         |
| (1000 °C / 1100 °C / 1150 °C)                           | -  | -  | 48 ÷ 96                                  |

Експлуатація родовища глин Донської ділянки можлива за умови селективної розробки сировини. Ці глини придатні для виготовлення світло-забарвленої лицьової будівельної кераміки з температурою випалу 1000 – 1050 °C. При використанні Донських глин у вигляді основної сировини в технології керамічного клінкеру світлих тонів випал виробів слід проводити при температурі 1150 – 1200 °C. Для зниження температури спікання Донських глин доцільним є ведення до складу керамічних мас інтенсифікаторів

спікання (наприклад, гранітних відсівів) або складання шихтових композицій з використанням легкотопких темнозабарвлених Ново-Красноторських глин, що, до того ж, дозволить розширити кольорову гаму готових виробів.

**Список літератури:** 1. <http://www.koush.donetsk.ua>. 2. *Маяцкий А.Б., Гасий Р.Р., Грицков С.А.* Особенности развития сырьевой базы керамических (огнеупорных и тугоплавких) глин в северной части Донецкой области // Матеріали IV Міжгалузевої науково-практичної наради «Сировинна база для виробництва фарфору, фаянсу, будівельної кераміки та скла. Розвиток керамічного виробництва». Гурзуф, АР Крим, 6 – 10 жовт. 2008 р. – Гурзуф, 2008. 3. Держбаланс запасів корисних копалин України. Глина тугоплавка.– К.: 2007, Вип. 30. 4. *Августиник А.И.* Керамика. – Л.: Стройиздат, 1975. – 590 с. 5. Термический анализ минералов и горных пород / *Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н.* и др. – Л.:Недра, 1974. – 399 с. 6. *Соколов Я.И.* Клинкер и его производство. – М.: Гизпром, 1937. – 215 с. 7. *Рыщенко М.И., Федоренко Е.Ю., Цыбулько Э.С., Щукина Л.П., Стрельникова Е.А.* Применение палеогеновых глин Харьковского яруса в технологии клинкерных материалов // Вопросы химии и химтехнологии. – 2007, № 6. – С. 68 – 72. 8. *Рыщенко М.И., Федоренко Е.Ю., Михеенко Л.А., Фирсов К.Н., Слюсарев Р.Б.* Исследование глин Днепропетровского региона с целью использования в производстве клинкерных строительных материалов // Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности». – Харьков: Каравелла, 2007. – С. 52 – 53.

*Надійшла до редколегії 15.10.08*

УДК 556.33/34:556.3 (1/9)

***И.В. УДАЛОВ***, канд.тех.наук, ***Н.К. МАРКИНА***, ***Я.С. МАРКИНА***,  
***Я.В. ЯРОХА***, УкрНИИЭП, г. Харьков

## **ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ЗАХОРОНЕНИЯ ШАХТНЫХ ВОД ШАХТЫ «ЛЮБЕЛЬСКАЯ» В ГЛУБОКИЕ НЕПРОДУКТИВНЫЕ ВОДОНОСНЫЕ ГОРИЗОНТЫ ЛЬВОВСКО-ВОЛЫНСКОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО БАССЕЙНА**

У статті розглядаються шляхи рішення екологічних задач, пов'язаних з можливим техногенним забрудненням підземних вод на прикладі шахти «Любельська» Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну. Розглянуто аспекти міграції забруднюючих речовин та їх вплив на підземні води.

The ways of solving of ecological problems, which are connected with technological waste of underground waters on the example of coal minings of «Lubelskaya» in Lvovsko-Volynski coal area, are discussed. Migration aspects of wastes and their influence on underground waters are described.

**Постановка проблемы.** Одним из источников наполнения ресурсного рынка Украины высококачественным углем является строительство новых современных шахт. Одной из них будет шахта «Любельская», расположенная на территории Жовковського района Львовской области. Целью строительства шахты является добыча 5,2 млн. тонн рядового угля или 4,2 млн. тонн угольного концентрата. Это в полтора раза больше угля, чем добыча на всех ныне действующих 13 шахтах Западной Украины.

В регионе, где продолжается процесс закрытия шахт, с точки зрения экономического и социального эффектов, альтернативных решений строительства шахты нет.

Шахтой будет обрабатываться Любельская площадь Тягловского месторождения Львовско-Волынского каменноугольного бассейна. Глубина обработки составляет 900 – 930 м. Функционирование угледобывающего предприятия будет сопровождаться многофакторным воздействием на компоненты природной среды. Наиболее значимым фактором неблагоприятного воздействия среди прочих является формирование шахтных вод.

Формирование химического состава шахтных вод происходит в результате попадания подземных вод в выработки, где они претерпевают изменения на контакте с углем и породой, рудничной атмосферой, оборудованием и т.д. Гидрохимический тип шахтных вод обуславливается составом подземных вод, а последний – особенностями геолого-гидрогеологических условий данного месторождения. Изменение состава подземных вод при переходе их в шахтные зависит от индивидуальных особенностей горного предприятия: глубины и протяженности выработок, способа ведения горных работ, состояния водоотливного хозяйства и пр.

Основным и характерным показателем состава является, как правило, минерализация, обусловленная содержанием хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов, кальция, магния и натрия.

Учитывая особенности геологического строения территории и глубину обработки угольных пластов, будет формироваться 150 м<sup>3</sup>/час шахтных вод гидрокарбонатно-сульфатного магниевого и хлоридно-натриевого типов. Прогнозная минерализация будет достигать 20 – 31 г/дм<sup>3</sup>.

Так как расходы рек в районе незначительные, принимая во внимание количество и качество шахтных вод, их сброс является категорически неприемлемым в связи с низкой самоочищающей способностью рек.

Исходя из этого, встал вопрос выбора путей утилизации шахтных вод,

одним из которых является организация их деминерализации, другим – закачка подземных вод в непродуктивные глубокие водоносные горизонты.

Исследования по выбору технологий деминерализации шахтных вод свидетельствуют о значительных капитальных и эксплуатационных затратах, что не рентабельно, в связи с чем появилась необходимость рассмотреть возможность экономически более выгодного метода – закачки шахтных вод в глубокие водоносные горизонты девона.

*Анализ публикаций и определение нерешенных проблем.* Поскольку опыт захоронения шахтных вод в настоящее время весьма ограничен, для оценки возможности совместимости их с пластом-коллектором можно руководствоваться теоретическими предпосылками и очень незначительными специальными исследованиями.

Основной интерес представляет направленность происходящих при захоронении шахтных вод процессов: растворение породы или образования осадка. Растворение породы имеет положительное значение, так как при этом увеличивается пористость, а, следовательно, улучшаются фильтрационные свойства пород. Так экспериментальными данными установлено, что захоронение промышленных стоков, содержащих сульфаты, хлориды и натрий, в водоносный горизонт средне-нижнекаменноугольных известняков, заключающих хлоридно-натриевые рассолы, способствует разложению известняков и улучшению их фильтрационных, в данном случае коллекторных свойств.

В то же время захоронение сточных вод в средне-нижнекаменноугольный водоносный горизонт, содержащий сульфатно-хлоридные натриевые воды с повышенным содержанием кальция и магния, приводит к осадкообразованию и, следовательно, ухудшению фильтрационных свойств.

В этих случаях наиболее характерно выпадение в осадок гипса и ангидритов. Заметное влияние на интенсивность реакций оказывает увеличение пластовых давлений и температур.

Кроме химического состава, одним из факторов, существенно воздействующих на подземные воды и вмещающие породы, является повышенная, а в ряде случаев очень высокая минерализация жидких отходов.

Так, например, изменение проницаемости песчано-глинистых пород обусловлено неодинаковой степенью набухания глинистого материала в зависимости от минерализации закачиваемой жидкости, при этом если минерализация последней выше минерализации пластовых вод, то возможно увели-

чение проницаемости пород, и, наоборот, ее уменьшение, если пластовые воды более минерализованы, чем захороняемые. Таковы в кратком виде теоретические предпосылки.

Как указывалось выше, специальные исследования, связанные с захоронением шахтных вод, крайне ограничены. Одной из ведущих организаций, непосредственно занимающейся данными вопросами, в 60 – 70 годы прошлого века являлось Харьковское отделение ВНИИ ВОДГЕО. В ряде их работ рассматривались физико-химические процессы, происходящие при захоронении токсичных вод Рубежанского ПО «Краситель», щелочных рассолов содового производства и шахтных вод проектируемого Богдановского месторождения угля.

Для Богдановского месторождения были проведены экспериментальные лабораторные и натурные исследования, заключающиеся в изучении взаимодействия подлежащих захоронению гипотетических кубовых рассолов (минерализация  $100 \text{ г/дм}^3$ ), получаемых после деминерализации шахтных вод, с пластовыми водами и водовмещающими породами при соблюдении термодинамических условий пласта-коллектора. В результате проведенных исследований было установлено:

- при закачке кубового остатка шахтных вод с минерализацией  $100 \text{ г/дм}^3$  выпадение осадка карбонатов и сульфатов кальция не ожидается;
- в пласте происходит растворение карбонатной породы.

Расчеты проводились на 15 и 50 лет продолжительности захоронения, в течение которого неблагоприятных изменений пласта-коллектора не предполагается. Напротив, ожидается некоторое улучшение фильтрационных показателей пласта-коллектора в результате растворения карбонатных пород в призабойных зонах поглощающих скважин.

Такие результаты служат предпосылкой для анализа и оценки возможности захоронения шахтных вод шахты «Любельская» в глубокие водоносные горизонты девонских отложений, что и являлось *целью настоящих исследований*.

**Основной материал исследований.** Необходимо отметить, что целевые работы по поиску коллекторов для захоронения шахтных вод на территории Львовско-Волынского угольного бассейна раньше не проводились. Геологическое строение территории района работ изучалась в ключе поиска нефтегазовых структур на территории гг. Нестеров, Рава-Русская, Дубляни и В. Мосты.

Результаты структурно-поискового бурения (1960 – 1963 гг.) позволили уточнить геологическое строение и тектонику района исследований. Результатом работ по поиску перспективных отложений для закачки в них высокоминерализованных шахтных вод. Ими явились верхнедевонские отложения франского яруса.

В границах площади работ и на прилегающей территории пройдено несколько глубоких параметрических скважин (3 в г. Нестеров (Жовква), 4 в г. Дубляны), в которых проводилось опробование отдельных интервалов девонских и силурийских отложений.

По результатам опробования установлена водоносность разреза девонских отложений, хлоридно-натриевый состав и высокая минерализация (до 20 г/дм<sup>3</sup> и выше) связанных с ними подземных вод.

Проведенный анализ материалов работ, выполненных в разные годы и разными организациями показал, что наиболее перспективными структурами для поиска коллекторов являются антиклинальные структуры, в которых на домезозойскую поверхность выходят верхнедевонские отложения франского яруса. Породы золочевской свиты этого яруса характеризуются повышенными коллекторскими свойствами, и на площади исследований перекрыты мощными до 1000 м и более отложениями преимущественно выветрелых мезозойских отложений.

После бурения первых трех скважин, и проведения в них опытно-фильтрационных работ стало очевидным, что наибольший интерес по выполнению поставленной задачи представляет верхнедевонский водоносный комплекс. В то же время коллекторские свойства юрского водоносного комплекса очень низкие, и в этой связи юрские породы не являлись объектом дальнейших исследований.

Учитывая эти данные, и материалы сейсморазведки и тектонического геоструктурного районирования площади исследований для выполнения геологического задания было пробурено две гидрогеологические скважины (№№ 7003 и 7004) на верхнедевонский водоносный комплекс.

Максимальная длительность проведения опытно-фильтрационных работ по скважинам составляла 5 суток. Проведенный комплекс буровых, фильтрационно-исследовательских, геофизических и лабораторных работ в гидрогеологических скважинах, и полученные в процессе расчетов гидрогеологические параметры – дают основание для подтверждения некоторых локальных факторов, от которых зависит пригодность водоносного горизонта для

захоронения шахтных вод, а именно: пласт-коллектор имеет значительную мощность (250 – 450 м) и расположен в зоне замедленного водообмена; особо отмечается изолированность водоносного горизонта, как коллектора, от вышележащих водоносных горизонтов зоны активного водообмена сенонтуронскими отложениями; анализ лабораторных исследований показал совместимость шахтных вод и вод верхнедевонского коллектора.

Оценивая полученные результаты можно отметить, что наиболее перспективными для захоронения шахтных вод являются отложения золочевской и ремизовской свит девонской системы в районе г. Жовква (в пределах шахтного поля шахты «Любельская»).

Анализ материалов опытно-фильтрационных работ, фондовых материалов, теоретических исследований и литературных данных позволил сделать следующие заключения:

1. Предполагаемые к захоронению шахтные воды шахты «Любельская» с прогнозной минерализацией 25 – 30 г/дм<sup>3</sup> будут иметь хлоридно-натриевый состав. Их количество будет достигать 150 м<sup>3</sup>/час.

2. Опытно-фильтрационными работами в пробуренных скважинах установлено, что единственным до глубины 2000 м перспективным пластом-коллектором в районе работ является водоносные сульфатно-карбонатные отложения франского яруса верхнего девона (золочевская и ремизовская свиты).

Эти отложения распространены на площади угольного месторождения и представлены частично пористыми (пористость 8 – 10 %) и трещиноватыми известняками. Коэффициент водопроводимости колеблется в пределах 12,2 – 127,2 м<sup>3</sup>/сутки. Приемистость при нагнетании составляет 264 м<sup>3</sup>/сутки при давлении 2 – 5 атм. в устье скважины. Глубина кровли верхнедевонских отложений в границах указанной площади 940 – 1300 м.

3. Анализ лабораторных исследований показал совместимость шахтных вод и вод верхнедевонского коллектора.

4. Проведенные в скважинах исследования с целью поиска коллекторов под закачку промстоков для данного района работ является недостаточным. Это связано с тем, что малый диаметр бурения не позволяет выполнить детальные исследования (более полно результаты этих исследований описаны в «Геологічному звіті на пошуки колекторів для захоронення шахтних вод в південно-західній частині Львовсько-Волинського вугільного басейну в 1988 – 1993 рр.» виконаного ДГП «Західукргеологія»). В тоже время потен-

циальные объекты в отложениях девона очень сложные по типу порового пространства.

5. Автором представляется недостаточно корректным вывод о возможности закачки по работам, проводившимся 5 суток. Это крайне мало, и результат не является репрезентативным. Поскольку исследования проводились краткосрочно, их результаты не могут гарантировать надежность этого метода захоронения шахтных вод.

6. Кроме того, проанализировав геолого-тектонические и стратиграфические особенности строения района исследований необходимо отметить, что тектоническое строение территории очень сложное (рисунок).

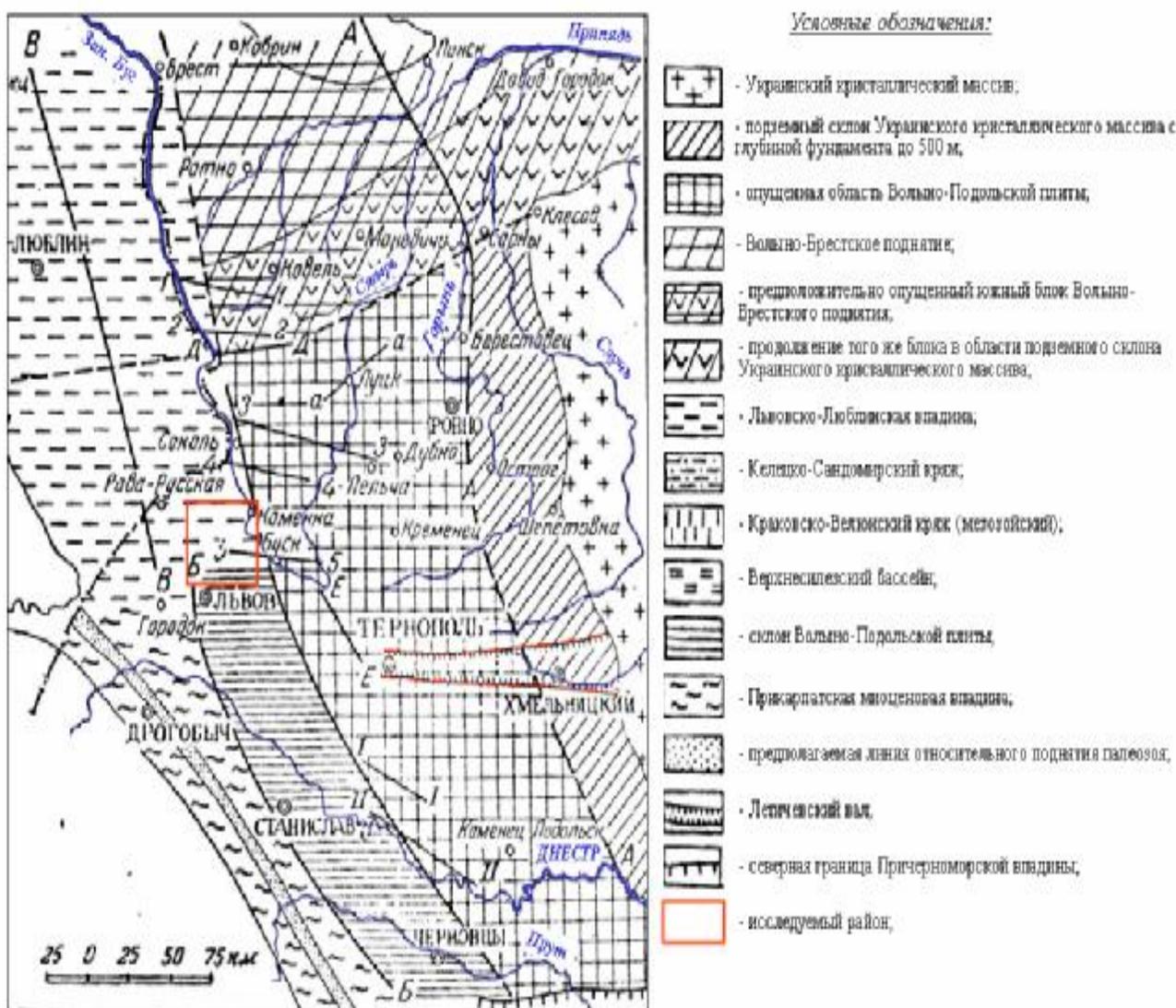


Рисунок – Карта тектонического строения района исследований

Львовско-Волинский каменноугольный бассейн расположен в пределах Львовско-Волинского тектонического региона. Восточная его часть – Воли-

но-Подольская плита – представляет собой западный склон Украинского кристаллического массива (УКМ), а западная часть – Львовско-Волинская впадина – глубокий палеозойский синклиналиный прогиб.

На юго-западе регион окаймляется альпийскими складчатыми сооружениями Карпат. Между этими регионами расположен Предкарпатский краевой прогиб. С севера Волыно-Подольскую плиту ограничивает Белорусский выступ кристаллического фундамента. Львовско-Волинский каменноугольный бассейн расположен в северо-западной части Львовского прогиба. Естественными границами бассейна являются на северо-западе, на юго-западе – Рава-Русский разлом, на востоке бассейн ограничен выклиниванием пород карбона на склоне УКМ. Вместе с тем, поглощающие горизонты должны залегать на глубинах, для которых бурение и оборудование поглощающих скважин не настолько дорого и сложно, чтобы сделать нецелесообразной саму закачку.

7. Проанализировав материалы исследований можно с уверенностью говорить о том, что зоны тектонических нарушений, сопровождающиеся зонами повышенной трещиноватости, являются участками, где возможны перетоки, разгрузка и миграция закачиваемых рассолов в продуктивный водоносный горизонт меловых отложений.

8. Следует также выполнить специальные эколого-экономические расчеты для определения целесообразности проведения дополнительных гидрогеологических исследований, связанных с обоснованием закачки высокоминерализованных вод в верхнедевонские отложения.

**Выводы.** Теоретические исследования по формированию шахтных вод на основе природных вод тех продуктивных горизонтов, которые разрабатываются шахтами Львовско-Волинского угольного бассейна позволяют сделать вывод о возможности подобного способа утилизации высокоминерализованных шахтных вод с химической точки зрения. В связи с этим их можно назвать попутными водами, а их удаление рассматривать как обратную закачку. В таком случае подготовка их к захоронению более простая, чем для других категорий сточных вод.

Так как притоки шахтных вод несопоставимы с возможной приемистостью глубоких пластов-коллекторов, то захоронению должны подлежать только высокоминерализованные шахтные воды и остаточные рассолы после деминерализации. Вопросы об их совместимости в каждом конкретном слу-

чае вирішуються спеціальними дослідженнями з урахуванням специфіки умов структури заховання, пласта-колектора і характеру захованих вод.

**Список літератури:** 1. Геологія СРСР. Том V. Українська ССР, Молдавська ССР. Частина 1. Геологічне описання платформної частини. – М.: Госгеолтехиздат, 1958. – 1000 с. 2. *Гудзенко В.В., Жексенбаєв Ю.М., Онищенко І.П. і др.* Формування підземного складу підземних вод України. – К., 1986. – 49 с. 3. *Шестопалов і др.* Водобмін в гідрогеологічних структурах України. Методи вивчення водобміну. АН СРСР, Ін-т геологічних наук. – К.: Наукова думка, 1988. 4. *Вопросы гидрогеологии и гидрохимии Украины.* Комплекс авторів. Препринт Інституту геологічних наук АН УРСР. – К. – 59 с. 5. *Вопросы генезиса динамики, формирования подземных вод и водно-физических свойств пород УССР.* АН УРСР, Ін-т геологічних наук, збірник наукових праць. – К.: Наукова думка, 1978. – 196 с. 6. *О.А. Шоттрін, К.С. Гавриленко.* Підземні води західних областей України. АН УРСР Інститут геології та геохімії горючих копалин. – К.: Наукова думка. – 1968. 7. *Сляднев В.А.* Оцінка уязвимості підземних вод як методологія аналізу їх екологічного стану в районах активного змінення стану геологічної середовища. Охорона довкілля та екологічна безпека // Збірка доповідей науково-практичної конференції. Том 1. – Донецьк: Шахтар, 2001. – С. 89 – 92.

*Поступила в редколлегию 28.08.08.*

УДК 66. 048. 05

**І.А. СУЩЕНКО**, канд. тех наук, **А.Н. СУЛИМА**, канд. тех наук,  
**І.П. ШЕПОТЬКО**, **Л.С. МОЛОДЦОВА**, **Т.А. КУРОЧКА**,  
**С.П. НЕГОДА**, **Т.Г. ЯШИНА**, ОАО «УкрНИИХиммаш», г. Харків

## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ МАССООБМЕНА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ НАГРУЗКАХ ПО ЖИДКОЙ ФАЗЕ В ТАРЕЛЬЧАТЫХ КОЛОННЫХ АППАРАТАХ**

У статті розглянуті проблеми створення ефективного обладнання для процесів масообміну в умовах підвищеного навантаження з рідинної фази. У результаті досліджень та конструктивних опрацювань створена нова конструкція десорбера (регенератора), промислове впровадження якого підтвердило доцільність використання методів подовжньо-поперечного секціонування апарату та апаратурно-конструктивної інтенсифікації технологічних процесів взаємодії газів та рідин.

In article problems of creation of the effective equipment for processes of mass transference in the conditions of the raised loadings on a liquid are considered. As a result of researches and constructive studies the new design of desorber (regenerator) is created. Its industrial introduction has confirmed expediency of use of methods is longitudinal-cross sectionalization of the device and a hardware-constructive intensification of technological processes of interaction of gases and liquids.

Увеличение производительности ректификационных и абсорбционных установок и удовлетворение повышенных требований к качеству получаемых продуктов является актуальной задачей для специалистов отрасли химического машиностроения. Она решается созданием колонных аппаратов большой единичной мощности, обладающих минимально возможными габаритами и высокой эффективностью работы. В настоящей статье приведены результаты решения вопросов создания контактных устройств с использованием методов секционирования тарелок и конструктивной оптимизации процесса массообмена на примере промышленного десорбера (регенератора). Применение этих методов дает высокую результативность за счет организации оптимальной схемы движения и распределения фаз, как по высоте аппарата, так и на тарелках. Создаваемая гидродинамическая обстановка процесса определяет эффективность массоотдачи между контактирующими фазами.

Повышение эффективности массообменных аппаратов достигается за счет устранения продольной и поперечной неравномерности в их работе. Ликвидация возможности образования застойных зон, байпасных и циркулирующих потоков, провала или уноса жидкости с тарелок способствует повышению эффективности взаимодействия газовой и жидкой фаз. Повышение производительности колонных аппаратов достигается конструкцией переливных устройств. Они должны перемещать дегазированную жидкость с тарелки на тарелку. При нагрузках по жидкости на сливную перегородку ситчатых тарелок более  $65 \text{ м}^3/\text{м}\cdot\text{ч}$ , применяются двухпоточные тарелки. На этих тарелках большую площадь занимают сливные и приемные карманы. За счет уменьшения длины пути жидкости по тарелке эффективность массообмена оказывается ниже, чем на однопоточной тарелке. Поэтому создание новых конструкций многосливных тарелок является сложной задачей: необходимо сохранить эффективность однопоточной тарелки и обеспечить повышенную пропускную способность по жидкой фазе. Обычная конструкция переточной тарелки с установкой нескольких переливов не позволяет добиться одинаковых гидродинамических условий в каждом выделенном сливным карманом элементе тарелки.

На основании анализа большого количества существующих конструкций контактных устройств, работающих при больших нагрузках по жидкости, наиболее эффективной конструкцией является тарелка без приемных карманов с переливами и двумя зонами контакта фаз. В качестве контактных элементов могут быть использованы ситчатые и арочные отверстия, клапаны

и другие контактные устройства. В данной статье рассматривается работа десорбера с ситчатыми многосливными тарелками. Равномерное распределение потоков на тарелке осуществляется секционированием ее на отдельные секции вертикальными перегородками с установкой в каждой секции переливного устройства. Высота переливного устройства принимается меньше межтарельчатого расстояния. Контакт пара и жидкости осуществляется одновременно в барботажном слое тарелки и выше него. Гидравлический затвор в переливе обеспечивается столбом жидкости, вытекающей через кольцевую щель в нижней части переливного устройства. Щель образуется при креплении с зазором к нижнему торцу перелива распределительного диска, который формирует из жидкости, выходящей из цилиндрического перелива, пленку. Ширина щели, создающая высоту жидкости в переливе, определяется жидкостной нагрузкой на перелив. Жидкость, вытекающая из щели в виде пленки, взаимодействуя с восходящим паровым потоком в межтарельчатом объеме, образует вторую зону контакта фаз, которая увеличивает эффективность тарелки. Конструкция перелива исключает необходимость приемных карманов на нижележащей тарелке. Конструкция перелива обеспечивает образование второй зоны контакта при заданной нагрузке по жидкости, исключает возможность проскока газа через перелив. Секционирование тарелки вертикальными перегородками уменьшает продольное перемешивание газа в слое жидкости, исключая движение газового потока без контакта с жидкостью (рис. 1).

Этот конструктивный прием приближает движение газа к режиму идеального вытеснения.

Создание секционированных тарелок начинается с исследований гидродинамики и эффективности конструкции отдельной секции в натуральную величину. После отработки конструкции одной секции тарелка собирается суммированием нескольких секций. Их количество зависит от диаметра тарелки. Секции разделяются секционирующими перегородками. При таком методе масштабного перехода исключается поперечная неравномерность, которая проявляется при изменении гидродинамики контактирующих фаз – появлением байпассирующих потоков, неравномерному распределению потока жидкости при увеличении диаметра тарелки. Однонаправленное движение жидкости от секционированной перегородки к переливу в каждой секции на всех тарелках способствует повышению движущей силы процесса массопередачи по всей площади тарелки. Гидравлическое моделирование, являю-

щееся основой для проектирования и оценки работы промышленных колонн, при применении продольно-поперечного секционирования, фактически сводится к созданию системы параллельно работающих колонн малого диаметра с индивидуальным подводом жидкой и паровой фаз в одном аппарате.

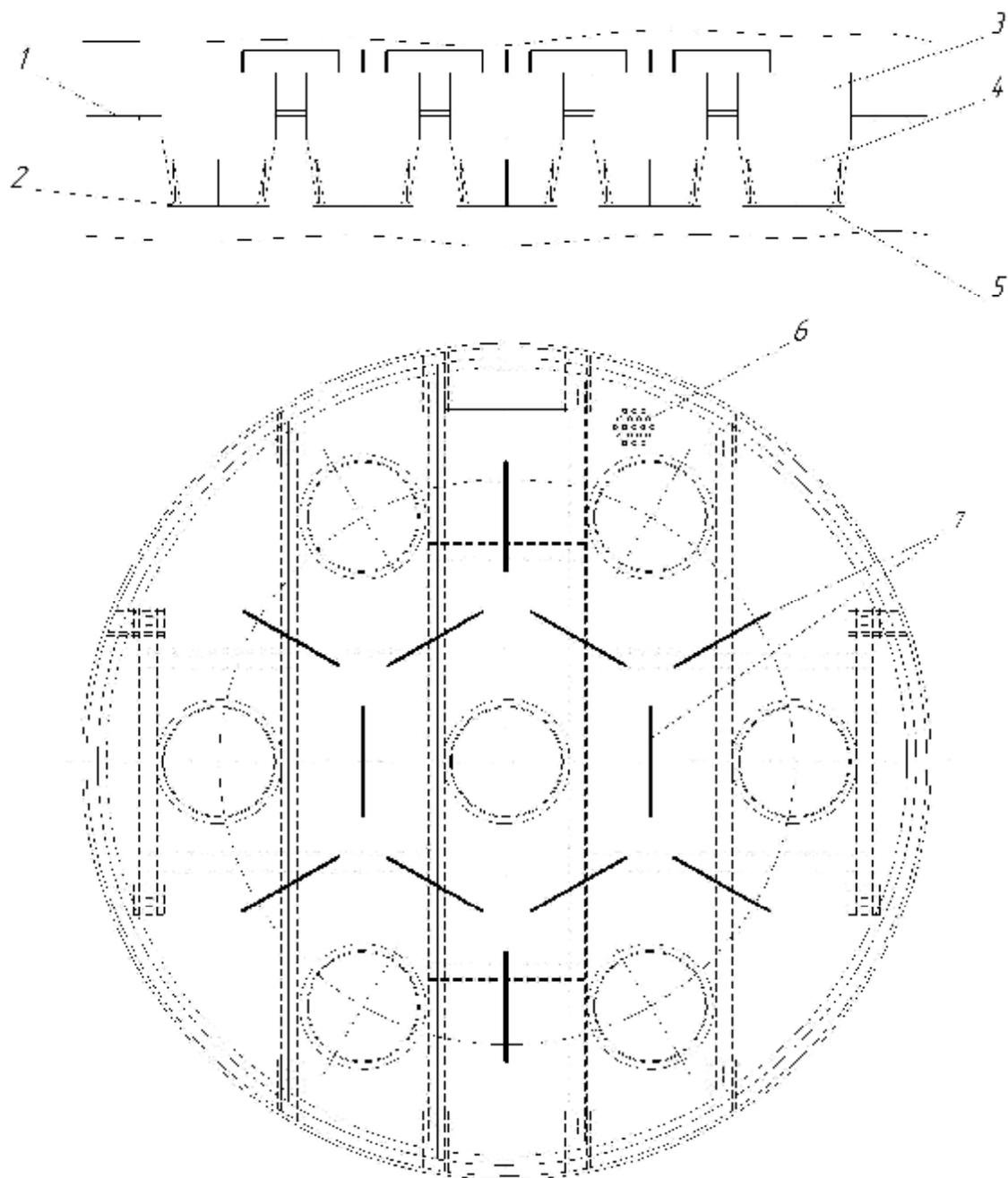


Рис. 1. Тарелка с двумя зонами контакта фаз:

- 1 – полотно тарелки; 2 – кольцевая щель; 3 – сливная перегородка;
- 4 – сливное устройство; 5 – распределительный диск; 6 – ситчатые отверстия;
- 7 – секционирующие перегородки.

Примером такого аппарата является промышленный десорбер  $\varnothing 3800$  мм,

в котором осуществляется процесс десорбции диоксида углерода из насыщенного раствора моноэтаноламина, поступающего из абсорбера. В качестве контактных устройств применены секционированные ситчатые многосливные тарелки с диаметром отверстия сита  $d_0 = 15$  мм. Секционирование ситчатых тарелок уменьшает обратное перемешивание и градиент уровня жидкости вдоль тарелки, совершенствует перемещение жидкости по площади к переливу. Секционирующие перегородки имеют отверстия для перетока жидкости между секциями, что позволяет рассматривать отдельные секции как сообщающиеся сосуды. Высота сливного порога принята равной 0,2 м.

Этот конструктивный параметр и секционирование тарелки позволяют при больших нагрузках по жидкости и газу создать двухфазный слой с высоким газосодержанием, что обеспечивает увеличение поверхности массопередачи и повышение эффективности тарелки.

Формирование слоя жидкости вблизи ситчатых отверстий является особенно важным для создания структуры барботажного слоя. Увеличение высоты сливного порога, создание успокоительной зоны между сливным порогом и первым рядом ситчатых отверстий приводит к возрастанию количества светлой жидкости на тарелке и к увеличению скорости выдувания газа (десорбции).

При выходе пузырьков газа из слоя жидкости (пены) разрушается поверхность пленки и происходит образование брызг, которые поднимаются потоком газа над слоем жидкости или пены на различную высоту в зависимости от их дисперсности и скорости газа. При увеличении скорости газа зона пены увеличивается за счет пузырьковой зоны. Массообмен внутри пузырей ускоряется внутренней циркуляцией в слое, возникающей на поверхности газ-жидкость. При прохождении через жидкость пузыри по мере подъема распределяются по размерам, что обусловлено распадом больших пузырей и тенденцией пузырей всех размеров к слиянию. Массопередача идет за счет молекулярной и турбулентной диффузии. Газ, покидая барботажный слой, прорывается через пленку жидкости в межтарельчатом объеме, дробя ее на капли и брызги (рис. 2).

Так создается дополнительная поверхность контакта фаз в межтарельчатом объеме. Кроме этого пленка жидкости обладает сепарационной способностью для брызг, покидающих рабочую площадь тарелки, чем снижает величину брызгоуноса из барботажного слоя на вышележащую тарелку и дает возможность проводить процесс при более высокой скорости газа. Пленка

жидкости, истекающая из кольцевой щели перелива, имеет наиболее эффективные сепарирующие свойства, если она расположена в плоскости распределительного диска. Этот эффект обеспечивается соответствующей длиной выступающей части распределительного диска.



Рис. 2. Истечение жидкости из круглого перелива тарелки с двумя зонами контакта фаз

Для подачи жидкости на верхнюю тарелку колонны разработано специальное устройство, из которого насыщенный раствор моноэтаноламина поступает на верхнюю тарелку.

Разработанная конструкция ситчатой многосливной тарелки с двумя зонами контакта фаз обеспечила оптимизацию гидродинамической обстановки на тарелках. Конструктивными параметрами, оптимизирующими процесс массопередачи, являются: тип контактного элемента, высота сливного порога, секционирующие перегородки, высота кольцевой щели сливного устройства, размеры распределительного диска. Основные преимущества новой тарелки по сравнению с обычными двухпоточными (или четырехпоточными) тарелками заключаются в следующем:

- секционирование вертикальными перегородками устранило продольную и поперечную неравномерность в распределении газовой и жидкой фаз;
- наличие дополнительной зоны контакта фаз в межтарельчатом объеме приводит к увеличению поверхности массообмена;
- отсутствие приемных карманов для жидкой фазы увеличивает рабочую площадь тарелки;

- за счет развитого периметра слива из семи сливных карманов создана возможность увеличения нагрузки десорбера по жидкости;

- сепарирующая способность дополнительной зоны контакта фаз позволяет увеличить скорость газовой фазы в колонне;

- тарелки с двумя зонами контакта фаз в межтарельчатом объеме позволяют интенсифицировать процесс массопередачи и решить задачу транспорта жидкости от центра к периферии элемента.

Промышленное внедрение десорбера (регенератора) с тарелками вышеописанной конструкции показало, что процесс десорбции углекислого газа из насыщенного раствора моноэтаноламина проходит более эффективно, чем в аппаратах с ситчатыми тарелками с обычными переливами и приемными карманами: обеспечивается требуемая степень регенерации раствора при более высоких нагрузках по газу и жидкости. По производственным условиям нагрузки увеличились на 30 % (~ до  $50 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ), предельные нагрузки по жидкости, рассмотренной конструкции – до  $80 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ , по газу –  $F_{\text{фактор}}$  ( $F_{\text{фактор}} = 2,55 \text{ кг}^{0,5} \text{ м}^{0,5} \text{ с}$ ).

Тарелки рекомендуются к применению в колонных аппаратах для проведения процессов ректификации, дистилляции и абсорбции при атмосферном и повышенном давлении, применяемых в химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической и др. отраслях промышленности.

**Список литературы:** **1** Задорский В.М. Интенсификация газожидкостных процессов химической технологии. – К.: Техніка, 1979. – 198 с. **2.** Рабинович Е.З, Гидравлика. – М.: Недра, 1974. – 296 с. **3.** Молоканов Ю.К. и др. Разделение смесей кремнийорганических соединений. – М.: Химия, 1974. – 295 с. **4.** Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. – М.: Химия, 2001. – 567 с.

*Поступила в редколлегию 05.05.08*

*А.П. МЕЛЬНИК*, докт. техн.наук, *М.В. ОЛЕЙНИК*, *С.О. КРАМАРЕВ*,  
*Т.В. МАТВЄЄВА*, канд. техн. наук, НТУ «ХП»», м. Харків

## **ВИВЧЕННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АЗОТОПОХІДНИХ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ**

Проведено дослідження по вивченню адсорбційних властивостей азотопохідних інгібіторів корозії, отриманих за реакцією амідуювання натуральної сировини похідними етилендіаміну. У присутності продуктів реакції визначено швидкості корозії сталевих пластин, за якими оцінено захисний ефект отриманих продуктів амідуювання.

Investigations to study adsorption properties of nitrogen-derivatives corrosion inhibitors which were obtain under reaction of amidation of natural raw material by ethylenediamine derivatives were carry out. In present of reaction products corrosion ratio of steel coupons was determined. Defensive effect of obtained amidation products was estimated.

Азотопохідні жирних кислот застосовуються в різних галузях – це і інгібітори корозії у процесі видобування, транспортування та переробки нафти; антиокислювальні, протикорозійні та бактерицидні домішки до масел; антистатики при переробці полімерних матеріалів; диспергатори у лакофарбній промисловості ; стабілізатори бітумних емульсій та ін. Деякі дані про використання азотопохідних жирних кислот як інгібіторів корозії надано в [1]. Так, наприклад, 1-аміноетил-2-алкілімідазолін з радикалом  $C_{12} - C_{18}$  використовується як інгібітор корозії чорних металів в пароконденсатних трубопроводах при концентрації 1 – 10 мг/л. Також для цієї мети запропоновано використовувати солі 1-оксіетил-, 1-аміноетил-2-гептадецилімідазолін у концентрації 0,001 – 0,005 %. Ефективно інгібує корозію сталі у водносолевих розчинах. 1-аміноетил-2-алкілімідазолін з алкілом  $C_{15} - C_{17}$ , який можна використовувати в пластових водах з вмістом нафти або газового конденсату, сірководню, хлориду натрія.

Азотопохідні жирних кислот попереджують не тільки хімічну, але й електрохімічну корозію. При цьому на поверхні металу створюється захисна плівка. У роботі [2] наведено захисний ефект ( $Z$ , %) продукту Инко-Р, який одержано при використанні тільки двох видів сировини. Він складає 96 % і перевищує захисний ефект відомих інгібіторів корозії, таких, як німецького Dodikor V4543 ( $Z = 59$  %) [3] та вітчизняного Нафтохім-8 ( $Z = 61$  %).

Сьогодні в Україні існує гострий дефіцит інгібіторів корозії, які б відповідали вимогам вітчизняних газоконденсатних родовищ з кислим середовищем та високою мінералізацією. Раніше у 80 роки ХХ століття для отримання азотопохідних жирних кислот використовували багатотонажні продукти нафтохімічного синтезу – синтетичні жирні кислоти (СЖК) різних фракцій або їх естери. Але сьогодні, в зв'язку з тим, що в Україні немає власної вуглеводневої сировини та постійним ростом цін на цю сировину, все більше значення набуває відновлювана сировина, така як рослинні олії та жири.

Існуючі сьогодні інгібітори корозії імпортного і вітчизняного виробництва не дозволяють повністю захистити обладнання свердловин газоконденсатних родовищ від корозії. Тому дослідження, які направлені на створення інгібіторів корозії, які захищають метал обладнання вітчизняних газоконденсатних родовищ з кислим середовищем та високою мінералізацією, є актуальними.

В зв'язку з тим мета роботи полягає в оцінці адсорбційних властивостей ряду продуктів гравіметричним методом на карусельній установці при температурі 40 °С впродовж 4 годин у різних середовищах, і порівнянням цих продуктів з відомим вітчизняним інгібітором корозії, який пристосовано до умов родовищ України.

Як об'єкти дослідження використано нові азотопохідні жирних кислот-рослинних олій як інгібіторів корозії Інко-С, Інко-К, Інко-2 НХІ.

Предмет дослідження – швидкість корозії і захисний ефект в середовищі NACE (5 % NaCl + 250 мг/л CH<sub>3</sub>COOH), при різних відношеннях вода : газовий конденсат (ГК), а також в кислому середовищі.

Для визначення швидкості корозії використано стандартні зразки 30 мм × 15 мм × 2 мм, які виготовлені з трубної сталі та сталі 20 і підготовлено згідно [4]. Захисний ефект визначено згідно [2]. Для випробування в усіх випадках використано концентрацію інгібіторів, яка дорівнювала 200 мг/л. Холості випробування проведено у тому ж середовищі, без додавання інгібітору. Для випробувань як вуглеводнева фаза використано газовий конденсат.

Кожне випробування проведено три рази. Результати оброблено статистично за методом найменших квадратів [4].

В табл. 1 і 2 наведено результати випробувань.

З табл. 1 видно, що інгібітор Інко-К в середовище NACE проявляє захисний ефект ≈ 49,3 %. Низька захисна функція і у відомого інгібітора корозії

Нафтохім-8 ( $Z = 67,2\%$ ). Серед досліджених інгібіторів найбільш високі захисні ефекти проявляють інгібітори Інко-2 НХІ і Інко-С.

Таблиця 1

Швидкість корозії і захисний ефект різних інгібіторів при температурі 40 °С  
впродовж 4 год. в корозійному середовищі NACE

| № | Інгібітор  | Концентрація інгібітора, мг/л | NACE, % | Середня швидкість корозії, мм/рік | Z, % |
|---|------------|-------------------------------|---------|-----------------------------------|------|
| 1 | Інко-2 НХІ | 200                           | 100     | 1,044                             | 78,2 |
| 2 | Інко-С     | 200                           | 100     | 1,254                             | 73,8 |
| 3 | Інко-К     | 200                           | 100     | 2,431                             | 49,3 |
| 4 | Нафтохім-8 | 200                           | 100     | 1,572                             | 67,2 |

Таблиця 2

Швидкість корозії і захисний ефект різних інгібіторів при температурі 40 °С  
впродовж 4 год. в суміші корозійного середовища NACE та газового конденсату

| № | Інгібітор  | Концентрація інгібітора, мг/л | NACE, % | ГК, % | Середня швидкість корозії, мм/рік | Z, % |
|---|------------|-------------------------------|---------|-------|-----------------------------------|------|
| 1 | Інко-2 НХІ | 200                           | 80      | 20    | 0,331                             | 91,4 |
| 2 | Інко-С     | 200                           | 80      | 20    | 0,197                             | 94,9 |
| 3 | Інко-К     | 200                           | 80      | 20    | 0,700                             | 81,8 |
| 4 | Нафтохім-8 | 200                           | 80      | 20    | 0,388                             | 89,9 |

З результатів, які надані у табл. 2 видно, що всі нові азотопохідні інгібітори корозії в суміші середовища NACE з газовим конденсатом при відношенні 20 : 80 проявляють захисний ефект на рівні захисного ефекту відомого інгібітора Нафтохіма-8.

На вітчизняних газоконденсатних родовищах для інтенсифікації видобутку вуглеводневої сировини використовують кислотні розчини. Розроблений азотопохідний інгібітор корозії Інко-К, єдиний з запропонованих вище інгібіторів який повністю розчиняється у кислотах.

Результати випробування Інко-К при його концентраціях 10, 15, 20 г/л в водному розчині 10 % HCl надано у табл. 3.

Таблиця 3

Швидкість корозії і захисний ефект різних інгібіторів при температурі 40 °С  
впродовж 4 год. в 10 % HCl

| № | Інгібітор | Концентрація інгібітора, г/л | 10 % HCl, % | Середня швидкість корозії, мм/рік | Z, % |
|---|-----------|------------------------------|-------------|-----------------------------------|------|
| 1 | Інко-К    | 10                           | 100         | 2,908                             | 89,9 |
| 2 |           | 15                           | 100         | 2,838                             | 90,2 |
| 3 |           | 20                           | 100         | 2,883                             | 90,1 |

Згідно одержаних результатів (табл. 3) інгібітор корозії Інко-К проявляє високий захисний ефект (до 90 %) в соляній кислоті, що вказує на можливість його використання в промислових умовах.

### Висновки.

1. Вивченням швидкості корозії в стандартному корозійному середовищі НАСЕ встановлено, що нові інгібітори корозії типу Інко проявляють захисний ефект не менший відомих інгібіторів.

2. Встановлено, що в сумішах середовища НАСЕ з вуглеводнями газового конденсату захисний ефект досягає > 90 %.

3. Показано, що водорозчинний інгібітор Інко-К можна використовувати у водних розчинах соляної кислоти.

**Список літератури:** 1. Белов П.С., Фролов В.И., Чистяков Б.Е. Новые поверхностно-активные вещества на основе замещенных имидазолинов. – М.: ЦНИИТ Энефтехим, 1975. – 55 с. 2. Мельник А.П., Сенишин Я.І., Чумак О.П., Папченко В.Ю., Діхтенко К.М. Оцінка ефективності ряду інгібіторів корозії електрохімічним методом поляризаційного опору для умов газоконденсатних родовищ. // Вісник НТУ«ХП». – Харків: НТУ«ХП», 2003. – № 13. – С. 112 – 115. 3. Сенишин Я.І., Мельник А.П., Шашора Л.Д. Випробування інгібітора корозії Dodikog V4543 на газоконденсатних родовищах України. // Вісник Харків: ХДПУ. – Харків: ХДПУ, 2001. – Вип. 23. – С. 64 – 73. 4. Практикум з хімії та технології повернево-активних похідних вуглеводневої сировини. / Мельник А.П., Чумак О.П., Березка Т.О. – Харків: Курсор, 2004. – 277 с.

Поступила в редколлегию 27.09.08

**В.В. ЄВЛАШ**, канд. тех. наук, **Л.Ф. ПАВЛОЦКАЯ**, канд. мед. наук,  
**В.О. АКМЕН**, аспірант, ХДУХТ, г. Харків

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ДРОЖЖЕВОГО СЛОЁНОГО ПЕЧЕНЬЯ С ФРУКТОВЫМИ НАЧИНКАМИ, ОБОГАЩЁННЫМИ ГЕМОВЫМ ЖЕЛЕЗОМ**

В статті запропоновано проводити збагачення раціону харчування населення гемовим залізом шляхом додавання дієтичної добавки «Гемовітал» у начинку для дріжджового шарованого печива. Визначено раціональні долі введення дієтичної добавки і порошку топінамбура в начинки. Розроблено рецептури начинок для печива з використанням дієтичної добавки «Гемовітал» та порошку топінамбура. Вивчено співвідношення форм гемоглобіну у фруктово-овочевих начинках після випічки печива. Визначено режими і послідовність операцій технологічного процесу.

In the article it is suggested to conduct enriching of ration of feed of population on gemov iron by adding of dietary addition of «Gemovital» in stuff for a zymic layer thin captain. Certainly rational concentration of introduction of dietary addition and powder from topinambur in fillings. Compounding of fillings developed for a thin captain with the use of dietary addition of «Gemovital» and sprinkle of powder topinambur. Correlation forms of haemoglobin on studied in the fruit-vegetable fillings after baking of thin captain. Certainly modes and sequence of operations of technological process.

Образ жизни и питания современного человека являются важнейшими факторами от которых зависит работоспособность, резистентность к негативным внешним воздействиям, что в конечном итоге определяет продолжительность жизни.

Результатом развития многочисленных научных теорий о продуктах питания должно быть появление новых полезных для здоровья человека продовольственных товаров, обогащённых одним или несколькими функциональными ингредиентами. Технологии таких продуктов подразумевают многостадийность процессов, при которых оказывается достаточно интенсивное химическое и физическое воздействие на компоненты сырья и др. ингредиенты, что приводит к значительным модификациям количественного и качественного состава: витаминов, ферментов и других биологически активных веществ и микроэлементов. Особое внимание нутрициологи обращают на сохранность вносимых микронутриентов в течении всего срока годности продукта [1].

Одним из проявлений недостатка потребления качественных продуктов

питания считается железодефицитное состояние, которое приобрело широкое распространение в мире.

Существует два направления преодоления дефицита железа в питании населения: медикаментозное - назначение железосодержащих препаратов и диетическое – оптимизация структуры питания за счёт создания нового поколения продуктов, обогащённых микронутриентами, значительно повышающими функциональность, безопасность и потребительские свойства продовольственных товаров [2].

На кафедре гигиены питания и микробиологии ХДУХТ разработана и выпускается промышленностью диетическая добавка «Гемовитал», которая представляет собой порошкообразный продукт и содержит гемовое железо в легкоусвояемой двухвалентной форме в количестве 0,7...1,3 г/кг добавки. «Гемовитал» рекомендован МОЗ Украины для профилактики и лечения железодефицитных состояний [3].

Установлено, что физико - химические свойства диетической добавки могут влиять на органолептические и структурно-механические показатели качества различных групп пищевых продуктов. Поэтому актуальной задачей является формирование ассортимента продовольственных товаров, в технологиях которых добавка может эффективно использоваться.

С этой целью предложены такие основания:

- массовость использования продукта в рационах питания широких слоёв населения;
- сродство основных функциональных свойств добавки с показателями и технологическими приёмами производства продукта питания [2].

Исходя, из этого среди широкого ассортимента различных продуктов были выбраны мучные кондитерские изделия, среди которых особой популярностью пользуется печенье с начинками.

Целью исследований явилось изучение особенностей использования диетической добавки «Гемовитал» в технологии дрожжевого слоёного печенья с фруктовыми и овощными начинками. Данные начинки были выбраны исходя из того, что всасыванию железа в кишечнике способствуют органические кислоты свежих и переработанных фруктов и овощей.

Как базовую, для разработки новых видов печенья, было выбрано рецептуру дрожжевого слоёного печенья с начинками на основе фруктового повидла, которая приведена в таблице 1 [4].

При разработке рецептуры печенья с фруктовой начинкой с введением

добавки «Гемовитал» исходили из приемлемых органолептических характеристик готовых изделий, поскольку для начинок важно, чтобы добавки не препятствовали сохранению аромата и не маскировали натуральный вкус фруктов, а так же рекомендованной медиками суточной нормы железа необходимого для нормальной жизнедеятельности взрослого человека. Поэтому с целью обоснования рациональной массовой доли «Гемовитал» были изучены органолептические и термостабильные свойства продукта.

Таблица 1

Базовая рецептура дрожжевого слоёного печенья

| Ингредиенты                | Количество, г |
|----------------------------|---------------|
| Мука                       | 500           |
| Маргарин                   | 200           |
| Дрожжи                     | 80            |
| Вода                       | 80            |
| Соль                       | 1             |
| Ваниль                     | 1             |
| Начинка – яблочное повидло | 200           |
| Выход готового продукта    | 800           |

Для исследований были взяты три образца начинок с разной концентрацией диетической добавки: 9 %, 11 %, 13,5 %. При этом 9 % – обеспечивает третью часть суточной нормы железа, необходимого для нормальной жизнедеятельности взрослого человека; 13,5 % – обеспечивает половину суточной нормы железа; 11 % – обеспечивает 0,41 часть от суточной нормы железа, что является средней величиной между максимально и минимально допустимыми дозами. Результаты исследований предоставлены в таблице 2 и 3.

Как видно из данных таблицы 2, оптимальными по органолептическим показателям являются изделия образца № 1 – 9 % «Гемовитал» от массы начинки. Использование более высоких массовых долей добавки (образцы № 2 и № 3) приводит к появлению посторонних привкуса и запаха, а так же к приобретению начинками несвойственных тёмных оттенков.

Консистенция начинок не изменяются при введении 9 % и 11 % диетической добавки.

Как видно из данных таблицы 3 на термостабильные свойства начинки

количество введенной добавки «Гемовитал» не влияет.

Таблица 2

Органолептические показатели начинок для печенья с введением диетической добавки «Гемовитал»

| Показатели   | Характеристика образцов   |  |   |
|--------------|---|--|---|
|              | № 1<br>(9 % «Гемовитал»)  | № 2<br>(11 % Гемовитал»)   | № 3<br>(13 % «Гемовитал»)   |
| Консистенция | начинка пластичная, хорошо наносится на тестовую заготовку, консистенция густая | начинка пластична, хорошо наносится на тестовую заготовку, консистенция густая                           | начинка недостаточно пластична, туго наносится на тестовую заготовку, консистенция очень густая |
| Вкус и запах | приятные, свойственные исходному сырью, без посторонних привкусов и запахов     | свойственные исходному сырью, но чувствуется едва заметный специфический привкус характерный для добавки | чувствуется заметный специфический привкус характерный для добавки и посторонний запах          |
| Цвет         | цвет тёмно коричневый   | цвет несвойственный тёмный   | цвет несвойственный, почти чёрный   |

Таблица 3

Термостабильные свойства начинок для печенья с введением диетической добавки «Гемовитал»

| Показатели               | Характеристика образцов   |   |  |
|--------------------------|---|---|--|
|                          | № 1<br>(9 % «Гемовитал»)  | № 2<br>(11 % «Гемовитал»)   | № 3<br>(13 % «Гемовитал»)  |
| Термостабильные свойства | начинка закипает, вытекает из изделия, начальная форма не сохраняется | начинка закипает, вытекает из изделия, начальная форма не сохраняется | начинка не закипает, вытекает из изделия, начальная форма не сохраняется |

Технологический процесс приготовления печенья подразумевает выпечку изделий при температуре 210 – 230 °С, что может привести к изменению соотношения форм гемоглобина в изделии, т.е. к переходу 2-х валентного железа в 3-х валентную форму, что снизит степень его усвояемости в организме человека. Методом дифференциальной спектрофотометрии [5] исследовано соотношение форм гемоглобина в ходе технологического процесса изготовления дрожжевого

слоёного печенья с фруктовыми начинками. В качестве контроля взята диетическая добавка «Гемовитал». Данные исследований приведены в таблице 4.

Таблица 4

Соотношения форм гемоглобина в фруктовой начинке с введением диетической добавки «Гемовитал» после выпечки и в контроле

| Образец                                  | Формы гемоглобина |      |                  |
|--|-------------------|------|------------------|
|  | HbO <sub>2</sub>  | Hb   | Hi               |
|  | Fe <sup>2+</sup>  |      | Fe <sup>3+</sup> |
| Диетическая добавка «Гемовитал»-контроль | 10±1              | 40±3 | 50±3             |
| Начинка фруктовая с 9 % «Гемовитал»-опыт | 0                 | 40±3 | 60±4             |

Как видно из данных таблицы 4 соотношение форм гемоглобина в ходе технологического процесса выпечки печенья изменяется незначительно, что свидетельствует о стабильности двухвалентного железа в данной системе и возможности обогащения изделий данной группы гемовым железом.

Процесс приготовления печенья с начинкой осуществляли следующим образом: готовый тестовый полуфабрикат раскатывали в пласт толщиной 0,5 – 0,7 мм, сверху наносили слой фруктовой начинки, приготовление которой включало первичное измельчение и механическое перетирание фруктового сырья по рецептуре, смешивание компонентов с сахаром и уваривание до достижения концентрации сухих веществ не менее 65 %. На стадии нормализации готового повидла по температуре, в замен части фруктового сырья, вводили диетическую добавку «Гемовитал» в количестве 9 %. Полуфабрикат скручивали в рулетик и разрезали на кусочки толщиной по 2 – 2,5 см. Нарезанные изделия укладывали на смазанный маргарином противень и выпекали при температуре 210 – 220 °С в течении 15 – 20 минут. При выпекании печенья начинка характеризовалась низкими термостабильными свойствами, которые проявлялись в её закипании, вытекании и подгорании.

Для придания термостабильных свойств существует много способов, которые описаны в научной литературе [6]. Нами предложено введение порошка топинамбура для загущения начинки и повышения свойств термостабильности. Порошок топинамбура широко применяется в кондитерской промыш-

ленности как заменитель сахара при производстве низкокалорийных кондитерских изделий т.к.содержит углевод инулин, придающий изделиям сладкий вкус. В работах Гницевич В.А. показаны влагоудерживающие свойства порошка топинамбура [7]. Поэтому нами была изучена возможность его использования в новых фруктовых начинках для придания им термостабильных свойств. Порошок топинамбура вводили в разных концентрациях, заменяя им часть фруктового повидла. Для исследований были взяты три образца начинок, в содержание которых было введено 10 %, 15 % и 20 % порошка топинамбура.

Определяющим критерием количества введенного порошка топинамбура был фактор достижения необходимой степени загущения, которое обеспечивает термостабильные свойства и предупреждает вытекание начинки при выпекании, а также возможность замены части повидла как сахаросодержащего сырья и сохранение начинкой необходимых органолептических свойств и консистенции (способность к легкому нанесению на тесто). Органолептические и термостабильные показатели опытных образцов с разной концентрацией порошка топинамбура и 9 % диетической добавки «Гемовитал» предоставлены соответственно в таблицах 5 и 6.

Таблица 5

Оценка органолептических показателей начинок для печенья с использованием порошка топинамбура и диетической добавки «Гемовитал»

| Показатели   | Характеристика образцов   |   |  |
|--------------|---|---|--|
|              | № 1<br>(10 % порошка топинамбура)   | № 2<br>(15 % порошка топинамбура)   | № 3<br>(20 % порошка топинамбура)  |
| Консистенция | начинка пластичная, хорошо наносится на тестовую заготовку, консистенция мягкая | начинка пластичная, хорошо наносится на тестовую заготовку, консистенция густая | начинка не достаточно пластична, туго наносится на тестовую заготовку, консистенция очень густая                 |
| Вкус и запах | приятные, свойственные исходному сырью  | приятные, свойственные исходному сырью  | не достаточно выражены вкус и запах исходного сырья, чувствуется едва заметный специфический привкус топинамбура |
| Цвет         | цвет тёмно-коричневый   | цвет тёмно-коричневый   | цвет тёмно-коричневый  |

Как видно из данных таблицы 5 наиболее приемлемые органолептические свойства имеют начинки № 1 и № 2, которые содержат 10 % и 15 % порошка топинамбура. Начинка № 3 характеризуется очень густой консистенцией, что затрудняет её нанесение на тестовую заготовку, и появлением постороннего привкуса.

Таблица 6

Оценка показателя термостабильности начинок для печенья с использованием порошка топинамбура и диетической добавки «Гемовитал»

| Показатели               | Характеристика образцов  |   |   |
|--------------------------|--|---|---|
|                          | № 1<br>(10 % порошка топинамбура)  | № 2<br>(15 % порошка топинамбура)   | № 3<br>(20 % порошка топинамбура)   |
| Термостабильные свойства | начинка не закипает, не вытекает из изделия, первоначальная форма не сохраняется | начинка не закипает, не вытекает из изделия, первоначальная форма сохраняется | начинка не закипает, не вытекает из изделия, первоначальная форма сохраняется |

Как видно из данных таблицы 6 приемлемые термостабильные свойства имеет начинка № 2 и № 3, у начинки № 1 при выпечке не сохраняется форма.

По физико-химическим показателям качества: влажность, намокаемость, щелочность печенья и кислотность начинки новое печенье находится в пределах требований нормативно-технической документации.

Анализ результатов представленных в таблицах 5 и 6 показал, что лучшими органолептическими и термостабильными свойствами характеризуется образец № 2, который содержит 15 % порошка топинамбура. Поэтому концентрация топинамбура – 15 % была выбрана рациональной для последующих исследований.

Предложена сведенная рецептура начинок с введением диетической добавки «Гемовитал» и порошка топинамбура, что показано в таблице 7.

Разработана технологическая схема производства дрожжевого слоёного печенья с фруктово-овощными начинками, обогащенными гемовым железом, которая представлена на рисунок.

Отличительной особенностью процесса производства печенья с новыми фруктово-овощными начинками, обогащёнными гемовым железом, является введение на стадии охлаждения приготовленного повидла диетической добавки «Гемовитал» и порошка топинамбура. На этой же стадии вводятся пюре из свежих овощей, цитрусовые плоды или сухофрукты.

Таблица 7

Рецептуры начинок с введением диетической добавки «Гемовитал» и порошка топинамбура

| Сырьё                           | Содержание компонентов, %     |  |   |
|---------------------------------|-------------------------------|--|---|
|                                 | Начинка из фруктового повидла | Начинка из овощного повидла и цитрусовых | Начинка из фруктового повидла и сухофруктов |
| диетическая добавка «Гемовитал» | 9,0                           | 9,0                                      | 9,0   |
| пюре из свежих овощей           | -                             | 10,0                                     | -   |
| порошок топинамбура             | 15,0                          | 15,0                                     | 15,0  |
| цитрусовые плоды                | -                             | 10,0                                     | -   |
| фруктовое повидло               | 76,0                          | -  | 56,0  |
| овощное повидло                 | -                             | 56,0                                     | -   |
| сухофрукты                      | -                             | -  | 20,0  |

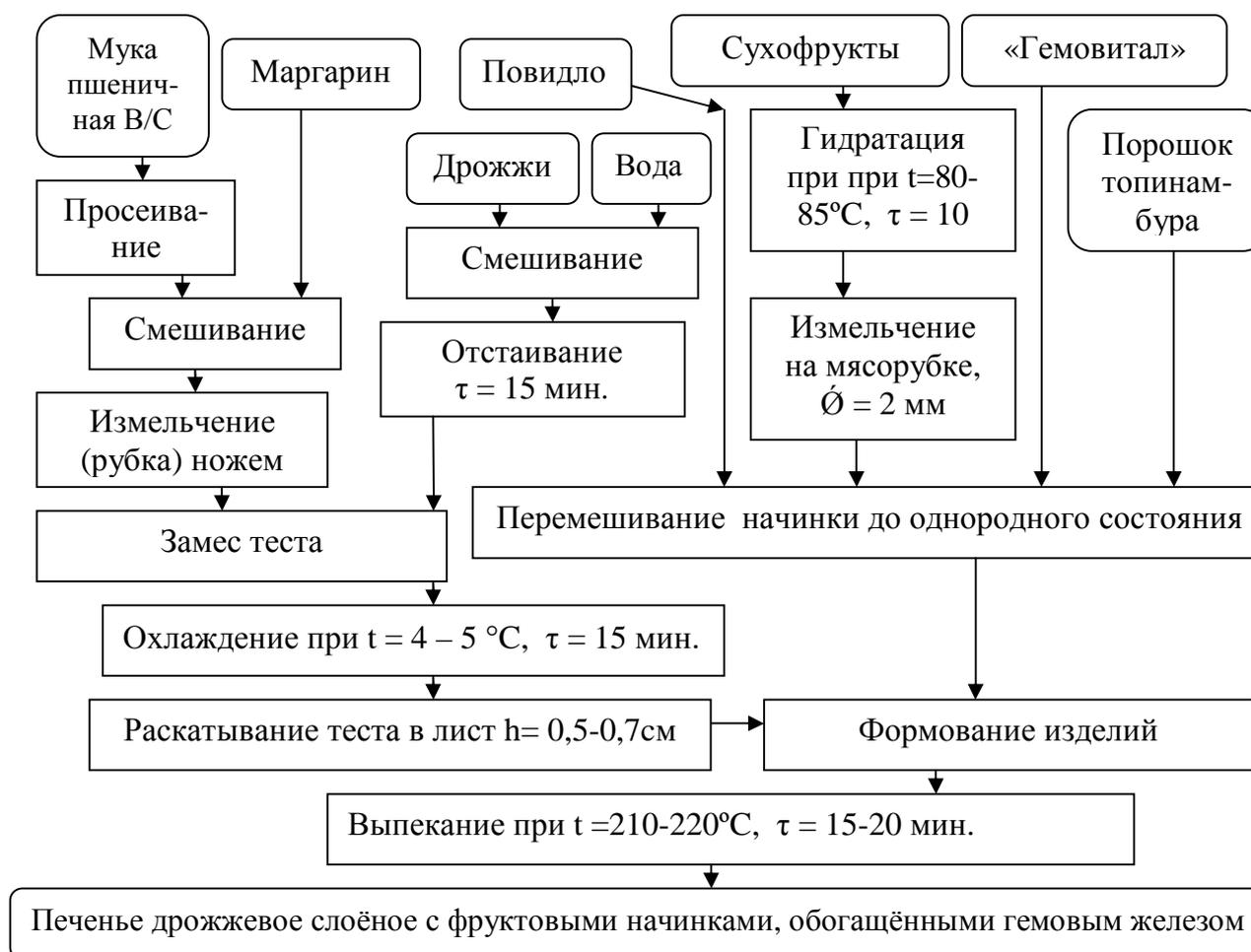


Рисунок – Схема технологического процесса производства дрожжевого слоёного печенья с фруктово-овощными начинками, обогащёнными гемовым железом

Выводы:

1. Изучено особенности использования диетической добавки «Гемовитал» в технологии дрожжевого слоёного печенья с фруктово-овощными начинками.

Определены рациональные доли введения диетической добавки и порошка топинамбура в начинки.

2. Разработаны рецептуры начинок для печенья, обогащённые гемовым железом и инулином.

3. Изучено соотношение форм гемоглобина во фруктово-овощных начинках после выпечки печенья.

Установлено, что факторы технологического процесса и компоненты рецептуры не оказывают значительного влияния на соотношение 2-х и 3-х валентного гемового железа в начинках.

4. Определены режимы и последовательность операций технологического процесса: диетическая добавка и порошок топинамбура вводятся во фруктовое повидло после его приготовления на стадии охлаждения, далее процесс идёт по традиционной технологии приготовления слоёного печенья с начинками.

**Список литературы:** 1. Трошин А.Н., Нечаева А.В. Препараты железа в медицине и ветеринарии вчера, сегодня и завтра // Научный журнал КубГАУ. – апрель 2007. – № 28 (4). 2. Amy Sullivan. Prevalence and etiology of acquired anemia in Medieval York, England // Am J Phys Anthropol. – 2005. – V. 128, I. 2. – P 252 – 272. 3. ТУ У 15.1-01566330-160-2004 Добавка дієтична «Гемовітал» // Термін дії з 11.04. – Харків, 2004. – 15 с. 4. Сборник рецептов блюд мучных кондитерских и булочных изделий для предприятий общественного питания. // под общим руководством З.Т. Соболевой, З.Н. Сосниной. – М.: – Экономика, 1985. – 292 с. 5. A. Zwart, A. Buursma, E. J. van Kamper, B. Oeseburg, P. H. W. van derpeoeg, W. G. Zijestra A Milti-wavelength Spectroholometric Method for the simultaneous determination of five Hemoglobin derivatines // J/ Clin. Chem. Clin. Biochem. – 1981. – Vol. 19, № 7. – С. 457 – 463. 6. Колеснов А.Ю., Духу Т.А., Ипатов Л.Г. Термостабильные свойства фруктовых начинок для мучных кондитерских изделий. // Кондитерское производство. – К.: 2004, №3. 7. Гніщевич В.А., Василєва О.О., Ульяченко К.В. Вивчення реологічних характеристик збитих систем з використанням топинамбура. // Матеріали міжвузівської науково практичної конференції «Проблеми техніки і технології харчових виробництв». – Полтава: – 2004. – С. 279 – 282.

Поступила в редколлегию 10.10.08

**И.А. ИВАХНЕНКО**, канд. техн. наук,

Одесский национальный политехнический университет,

**Т.Н. ИВАХНЕНКО**, Одесская национальная морская академия

## **О НАКОПЛЕНИИ ГЛАГОЛЬНЫХ КОНКРЕТИЗАЦИЙ ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

У роботі розглядаються питання, що визначають можливість нагромадження дієслівних конкретизацій і використання їх для проектування технічних пристроїв. Робота є продовженням раніше опублікованої авторами роботи [1].

This paper states the possibility for accumulation of certain verbs to use them for designing technical devices. This paper is the continuation of the previously published [1].

Данная работа является продолжением ранее опубликованной работы [1], направленной на разработку алгоритма проектирования технических устройств (ТУ).

Ниже приводятся некоторые основные термины, которые используются в работе:

1. Понятие – мысленная модель соответствующая любому «чему-нибудь» в природе.

2. Описание понятий, в том числе, действий и признаков (ПДП) бывает: словесное; графическое и математическое.

3. Полное описание ПДП включает полные описания ПДП: словесное, графическое и математическое.

4. Словесное описание ПДП бывает: полное и краткое.

5. Полное словесное описание ПДП бывает: полное простое словесное описание ПДП и полное словесное описание ПДП в общем виде с указанными значениями переменных.

6. Полное словесное описание ПДП в общем виде включает постоянную часть некоторого множества полных простых словесных описаний ПДП с обозначениями переменных.

7. Краткое словесное описание ПДП бывает: часть полного словесного описания ПДП; словесное описание ПДП со словами и словосочетаниями – сокращениями.

Здесь мы будем заниматься вопросами, связанными с алгоритмом проектирования ТУ в так называемых состояниях (С). Согласно [1], последние характеризуются неизменностью во времени всех характеристик ТУ. Под проектированием будем понимать составление таблицы вида (5), приведенной в [1].

Главным положением, которое лежит в основе обеих работ является следующее. Одной из главных задач технической науки является накопление ответов на вопросы вида: «Что надо делать, чтобы сделать что-то». Конкретными примерами последних являются: «Что надо делать, чтобы варить сталь», «..., чтобы в замкнутой цепи был электрический ток» и т. д.. Ответы на эти, однотипные по форме вопросы можно представить в виде: чтобы непрерывно делать А, надо непрерывно делать Б1, Б2, Б3, ... . Последнее можно представить в виде (1):

|    |    |    |     |
|----|----|----|-----|
| А  |    |    |     |
| Б1 | Б2 | Б3 | ... |

(1)

А, Б1, Б2, и Б3 обозначают описания действий и условий, сопровождающих их выполнение (ДУ). Указанное отношение будем называть глагольной конкретизацией. Таблица (1) является составной частью таблицы (5) в [1]. Итак, главное, принятое авторами, положение можно сформулировать следующим образом: одним из главных результатов технической науки является накопление глагольных конкретизаций (ГК) вида (1).

Авторам незнакомы какие-либо публикации, содержащие обсуждаемые сведения в виде таблицы (1), однако, ясно, что информация, необходимая и достаточная для составления множества глагольных конкретизаций, в ином виде приводится в научно-технической литературе.

Как известно, действия обозначаются глаголами. Глагол – часть речи, которая обозначает действие или состояние предмета и отвечает на вопросы: «Что делать?, Что сделать?». Мы будем использовать глаголы в несовершенном виде и неопределенной форме – глаголы, отвечающие на вопрос – что делать?

Отметим, что один и тот же глагол, например, «передавать» может входить в состав обозначений (описаний) большого числа действий и условий, сопровождающих их выполнение (ДУ). Например, передавать теплоту; передавать информацию, сигнал и многое другое, причем, по разному – в частно-

сти, с различной интенсивностью и т. д. Т. е., глагол неоднозначно обозначает действие.

Аналогично глаголам, большое число слов в русском языке неоднозначно обозначают понятия и признаки. Например, слово «вещество» обозначает и воду и металл, вещество твердое и жидкое и многое другое.

Однозначные обозначения ПДП могут быть получены с помощью словосочетаний (СС). Причем, их количество в составе одного обозначения может быть значительно больше одного. Ниже будем их называть множеством связанных словосочетаний (МСС). Схематически такое множество можно изобразить следующим образом (рис. 1).

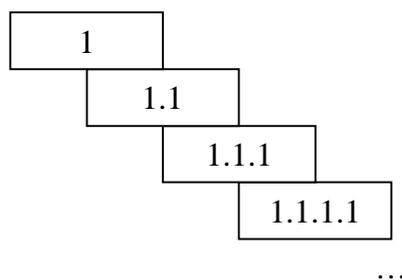


Рис. 1. Графическая модель описания ПДП :

1 – первое главное слово; 1.1 – зависимое слово относительно слова 1, оно же – главное слово относительно слова 1.1.1; аналогично, 1.1.1 – зависимое слово относительно слова 1.1, но главное, относительно 1.1.1.1; последнее – зависимое относительно предыдущего и т. д.

Смещением обозначенных слов друг относительно друга, обозначается их зависимость друг относительно друга. Зависимых слов, относительно одного и того же главного, может быть одно и более. Для случая, когда у слова 1 на рисунке 1 два зависимых слова, МСС может иметь вид (рис. 2).

Множество связанных первым главным словом словосочетаний (МСС), примеры которых приведены на рисунках, могут однозначно определять обозначаемые ими понятия, в том числе, действия и признаки (ПДП). Каждому конкретному ПДП соответствует некоторое конкретное МСС, размер которого может быть от одного слова до их определенного множества. МСС, которое однозначно определяет конкретное ПДП будем называть его полным словесным описанием.

В качестве примера приведем словесное описание варианта понятия «вещество» (2). Приведенное описание является кратким словесным описанием первого вида – частью полного словесного описания варианта понятия «вещество». Оно может быть преобразовано в полное словесное описание

простым дополнением известных характеристик варианта вещества (тепло-физических и других).

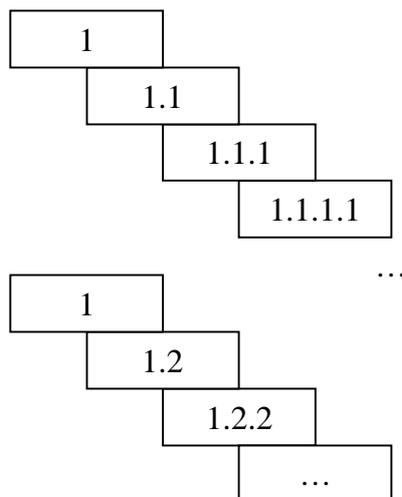


Рис. 2. Графическая модель описания ПДП с двумя зависимыми словами относительно первого главного слова:

1.1 и 1.2 – два зависимых слова относительно первого главного слова 1; значения обозначений, одинаковых с обозначениями на рисунке 1 – те же, что и на рисунке 1, другие имеют аналогичное значение.

Вещество  
 в состоянии  
 агрегатном  
 жидком  
 термодинамическом  
 при величине  
 давления  
 0,1  
 единиц  
 измерения  
 величины  
 давления  
 МПа  
 температуры  
 100  
 единиц  
 измерения  
 величины  
 температуры  
 °C  
 формула  
 химическая  
 $H_2O$   
 название  
 вода

(2)

Ниже будем его использовать в качестве примера полного словесного описания данного понятия и будем называть (только в пределах данной работы) для упрощения текста полным словесным описанием варианта понятия «вещество».

Слова, зависимые относительно одного и того же главного одного и того же описания ПДП будем называть группой совместных зависимых слов данного главного слова.

На данном примере видно, что в тексте полного словесного описания, в данном случае, варианта понятия – «вещество», можно выделить две отличные друг от друга части: переменную и постоянную. К первой могут относиться численные значения величин, единицы их измерения, варианты названия вещества, его химической формулы, агрегатного состояния. Ко второй – все остальное. Составляющие переменной части описания будем называть переменными.

С учетом последнего, полные словесные описания ПДП можно записывать в общем виде – в объеме их постоянных частей с обозначениями переменных и указывать их подходящие значения. Описания, записанные ниже таким образом, будем называть полными словесными описаниями в общем виде с указанными значениями переменных.

Как известно, мы думаем образами и словами. В процессе научно-технической деятельности образные модели мы преобразуем в словесные, графические и математические модели ПДП. Иными словами, научно-техническая информация используется в формах – словесной, графической и математической. Объединяющей является словесная форма представления информации.

Совокупность полных словесных, графических и математических описаний ПДП будем называть их полным описанием. В большинстве случаев, описывая ПДП, мы используем слова и словосочетания – сокращения и, соответственно, сокращенные словесные описания ПДП. При этом, мы различными способами используем информацию однозначно (или многозначно) определяющую используемые сокращения. Иными словами, думая, получая информацию, передавая или записывая ее, мы используем сокращенные словесные описания ПДП, но всегда, явно или не явно, мы используем (или имеем в виду), соответствующие им, полные словесные описания ПДП.

Ниже приводятся два примера соответствия кратких (второго вида) и полных словесных описаний вариантов понятия «вещество».

Пример 1. Краткое словесное описание: жидкость. Полным словесным описанием, равнозначным ему, может быть полное словесное описание (2).

Пример 2. Краткое словесное описание: ртуть. Полным словесным описанием, равнозначным ему, может быть полное словесное описание (2) после соответствующего изменения в нем химической формулы и названия вещества.

Обратим внимание на следующее. Полные словесные описания в приведенных примерах могут быть записаны соответствующим полным словесным описанием в общем виде с указанием области допустимых значений переменных. Понятно, что одному и тому же сокращению может соответствовать (быть с ним равнозначным) большое число вариантов полных словесных описаний ПДП.

Как известно, значения слов уточняются (конкретизируются) их зависимыми словами. Такое уточнение будем называть конкретизацией зависимыми словами (КЗС) или горизонтальной конкретизацией, указывая на тот признак, что зависимые слова, принятым для записи здесь способом, смещаются (по горизонтали) вправо относительно своих главных (рис. 1).

КЗС может быть полной на данном уровне развития науки и неполной (краткой). В данной работе полная КЗС и полное словесное описание ПДП – понятия равнозначные.

Описание (обозначение варианта вещества) (2) представляет собой пример полной КЗС. Читается так: вещество (какое ?) – в состоянии; в состоянии (каком ?) – агрегатном; в состоянии (агрегатном) (каком ?) – жидком и т. д..

Глагольной конкретизацией (ГК) (или вертикальной конкретизацией, по принятому здесь способу записи конкретизируемого и конкретизирующих ДУ), как отмечалось, будем называть такое отношение конкретизируемого и конкретизирующих обусловленных действий (ДУ), что непрерывное осуществление первого является результатом (следствием) непрерывного выполнения вторых.

ГК могут быть полными и неполными (краткими (КГК)). Первые включают полные словесные описания ДУ. Вторые – их краткие словесные описания, точнее, словесные описания со словами и СС – сокращениями.

Если каждую КГК сопровождать (ставить ее в соответствие; к ней прилагать): словарем сокращений, где каждому сокращению ставится в соответствие полное словесное описание ПДП и списком равнозначных сокращений, тогда множество равнозначных КГК подстановкой вместо сокращений рав-

нозначных полных словесных описаний ПДП может быть преобразовано в полную ГК. В данной статье полные ГК в явном виде не используются, но указывается и обеспечивается путь (алгоритм) их получения.

КГК и указанную сопровождающую информацию будем называть комплектом ГК. Полным комплектом ГК будем называть такой комплект ГК, где вместо полных словесных описаний ПДП приводятся их полные описания.

Отметим, что с помощью одного и того же комплекта ГК может быть построено множество полных ГК, которые отличаются друг от друга только значениями переменных. Ниже приводится пример известной КГК.

|  |  |   |     |
|--|--|---|-----|
| Передавать<br>теплоту<br>с интенсивностью<br>И<br>от жидкости<br>жидкости<br>обечайкой<br>цилиндрической |  |   | (3) |
| Передавать<br>теплоту<br>от жидкости<br>поверхности<br>внутренней<br>обечайки<br>с интенсивностью<br>И   | Передавать<br>теплоту<br>жидкости<br>от поверхности<br>наружной<br>обечайки<br>с интенсивностью<br>И | Передавать<br>теплоту<br>обечайкой<br>от поверхности<br>внутренней<br>поверхности<br>наружной<br>теплопроводностью<br>с интенсивностью<br>И |     |

К сокращениям в ней относятся следующие:

- «с интенсивностью И»;
- «от жидкости»;
- «жидкости»;
- «обечайкой  
цилиндрической»;
- «обечайки».

К равнозначным сокращениям относятся следующие пары:

- «обечайка  
цилиндрическая» и
- «обечайка».

- «поверхность  
внутренняя  
обечайки» и
- «обечайка  
поверхность  
внутренняя».

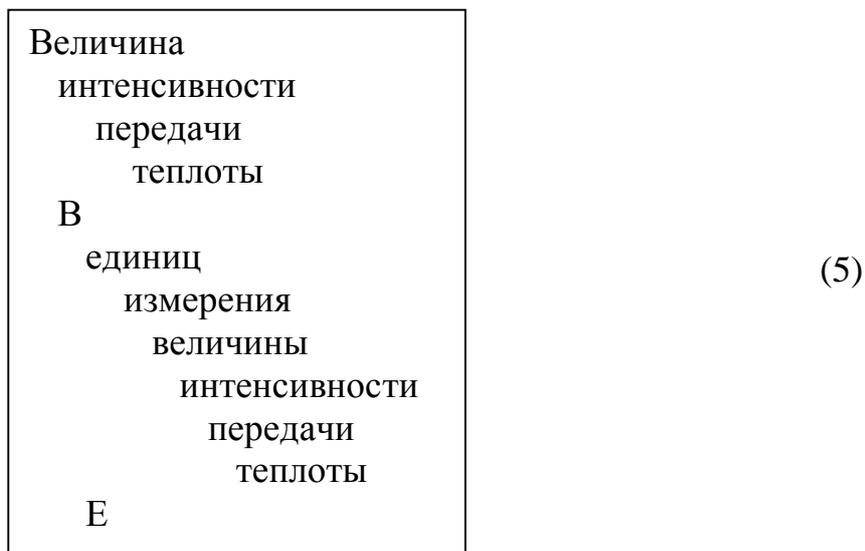
Вариантом полного словесного описания, равнозначным сокращению «жидкость» является полное словесное описание (2) или оно же, записанное в общем виде (4), где Р и Т – обозначают численные значения давления и температуры, соответственно; ЕР и ЕТ – обозначают варианты используемых единиц измерения давления и температуры, соответственно.

Ниже (5), приводится вариант полного словесного описания, равнозначного сокращению «интенсивность И».

|   |     |
|---|-----|
| <p style="text-align: center;">Вещество<br/>в состоянии<br/>агрегатном<br/>жидком<br/>термодинамическом<br/>при величине<br/>давления<br/>Р<br/>единиц<br/>измерения<br/>величины<br/>давления<br/>ЕР<br/>температуры<br/>Т<br/>единиц<br/>измерения<br/>величины<br/>температуры<br/>ЕТ<br/>формула<br/>химическая<br/>ФХ<br/>название<br/>Н</p> | (4) |
|---|-----|

В (5) «В» может принимать значения чисел; «Е» может принимать зна-

чения единиц измерения тепловой мощности. Известно, что значения В и Е – зависимые друг от друга значения



Построение полных словесных ГК можно разделить на два этапа. На первом этапе сокращения, используемые в КГК заменяются соответствующими им описаниями ПДП в общем виде. На втором этапе в них, вместо обозначений переменных записываются их конкретные значения. При этом осуществляется согласование переменных – способами, которые рассматриваются ниже.

Вопрос: почему КГК в технической литературе приводятся в явном виде, а полные в явном виде практически не приводятся? Причина этому нам представляется в особенности способа мышления человека. Мы любой предмет можем представить себе, как физическое тело, а физическое тело – материальной точкой и изучать закономерности, свойственные материальной точке, понимая при этом под материальной точкой и физическое тело и предмет. Мы думаем сокращениями, вкладывая в них смысл полных описаний ПДП.

К результатам данной работы относится следующее.

1. Приводится следующее положение авторов: одним из главных результатов технических наук является накопление глагольных конкретизаций (ГК) вида (1).
2. Предлагается полезная для данной работы терминология.
3. Принимается, что однозначным словесным обозначением (описанием) понятия может быть конкретизация зависимыми словами (КЗС).

4. Установлено:

- полные КЗС бывают простые и в общем виде с указанием значений переменных;
- глагольные конкретизации (ГК) бывают полные и краткие;
- преобразование кратких ГК в полные может осуществляться с помощью комплектов ГК;
- каждый комплект ГК включает краткую ГК, список равнозначных сокращений и словарь сокращений.

**Список литературы:** 1. *Ивахненко И. А., Ивахненко Т. Н.* Об алгоритме проектирования технических устройств. // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – № 30. – С. 33 – 42.

*Поступила в редколлегию 10.10.08.*

УДК 662.741

**Ю.Е. ПРИХОДЬКО**, аспирант, НТУ «ХПИ»

## **ВЛИЯНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОЙ ПУДРЫ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОЙ НАПЛАВКИ**

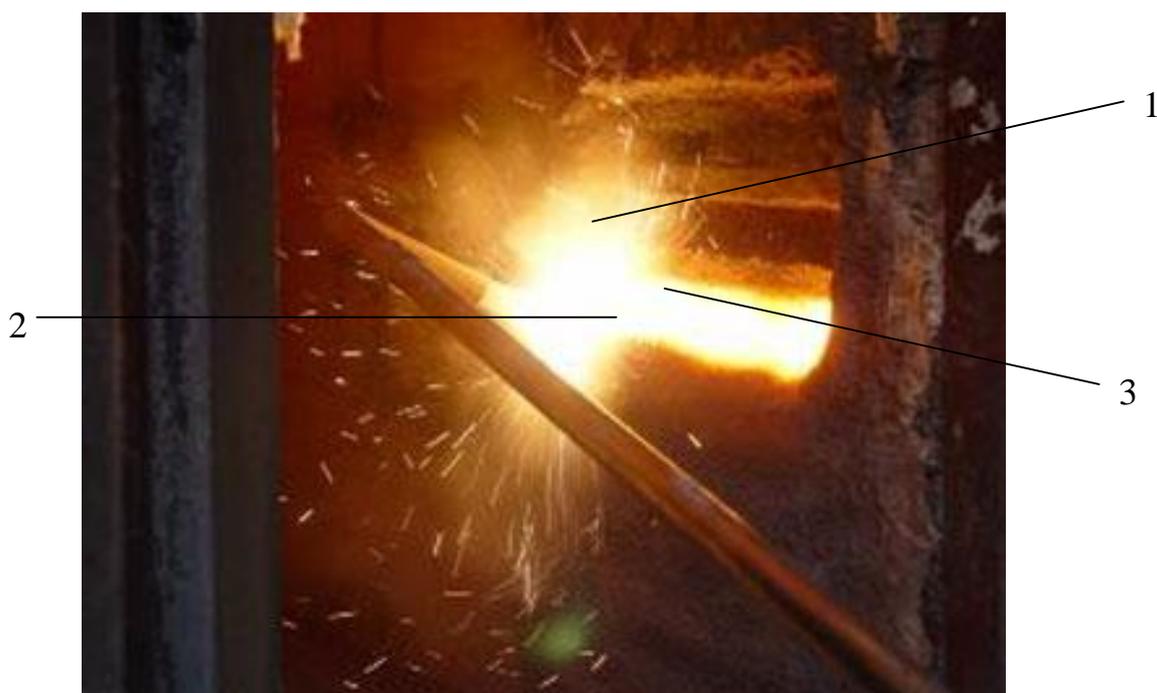
В статті наведенні результати дослідження впливу вмісту алюмінієвої пудри у керамічних сумішах на структуру та властивості матеріалу керамічної наплавки для відновлення динасових вогнетривів камер коксування коксохімічних батарей.

The article gives the results of studying of influence of the content of aluminium powder in ceramic mixes on structure and properties of a material for ceramic welding for restoration of the dinas refractory materials of coking boxes in by-product coke batteries.

В смесях для керамической наплавки в качестве одного из топливных компонентов на ряду с кремнием применяется алюминиевая пудра [1 – 5]. Температура горения этих компонентов  $> 2000$  °С [6 – 11] процесс горения смеси представлен на рис. 1.

В связи с ростом цен на алюминий автор исследовал вопрос целесообразности применения алюминиевой пудры в смесях для керамической наплавки. В качестве исследуемой смеси была взята смесь для восстановления динасовых огнеупоров в коксовых печах. Эта смесь является наиболее массово производимой, поэтому и эффект от изменения количества алюминия

при её производстве будет наиболее ощутимым.



1 – факел горения смеси, 2 – торкрет фурма, 3 – огнеупорная кладка.

Рис. 1. Процесс керамической наплавки

Для приготовления первого образца смеси в качестве топливного компонента использовался кремний молотый. В качестве огнеупорной основы использовался кварцевый песок марки С-070-1 и диабазовый порошок. Для приготовления второго образца смеси использовались: кремний молотый, алюминиевый порошок марки ПАП-1, песок кварцевый С-070-1, диабазовый порошок. Состав смесей представлен в табл. 1. Смешение компонентов производили в шнековом смесителе периодического действия.

Таблица 1

Составы опытных смесей

| Номер смеси | Содержание компонентов, масс. % |          |                 |                    |
|-------------|---------------------------------|----------|-----------------|--------------------|
|             | кремний                         | алюминий | Песок кварцевый | Диабазовый порошок |
| 1           | 18                              | –        | 62              | 20                 |
| 2           | 14                              | 4        | 62              | 20                 |

Наплавку производили с помощью аппарата для керамической наплавки на специальном испытательном стенде в условиях приближенных к промышленным. Температура огнеупоров, на которые наносили материал, составляла 1000 °С. Было использовано по 7 кг смесей. После нанесения материал остывал вместе с печью двое суток.

При проведении опытных наплавов визуально можно было наблюдать, что смесь, не содержащая алюминиевую пудру, горит хуже, чем смесь с алюминием. Изменение параметров работы аппарата керамической наплавки ни как не влияло на интенсивность горения смеси.

Технологическая схема получения смесей и наплавки представлена на рис. 2.

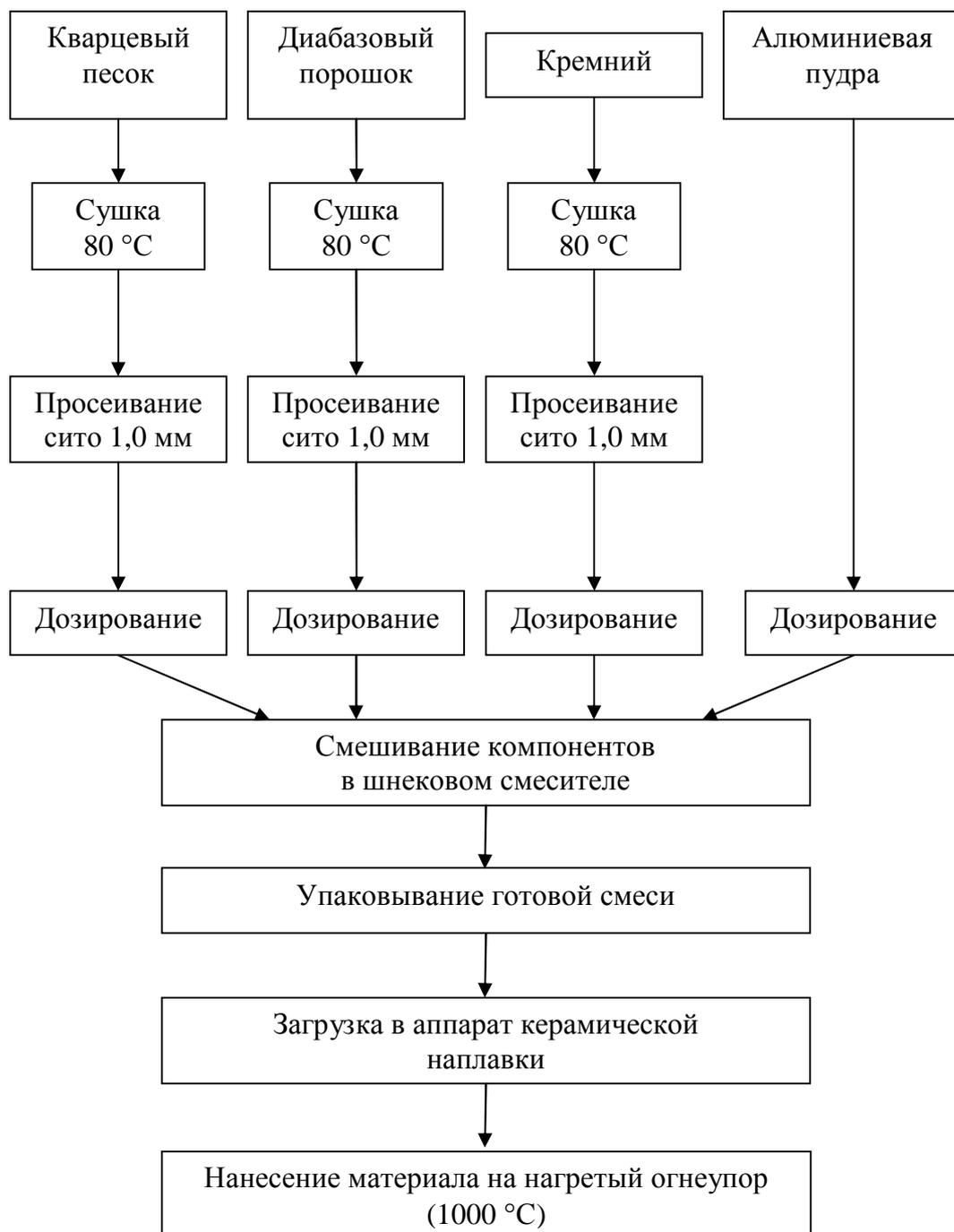


Рис. 2. Технологическая схема получения экспериментальных смесей и наплавки

Полученные образцы были исследованы методом петрографии.

Первый образец состоит из «чешуйчатого» кристобалита, изотропного (метакристобалита и/или стеклофаза) вещества, муллита, кремния металлического и остаточного кварца.

Размер участков чешуйчатого кристобалита до 0,5 мм (единичные – до 1,0 мм) в среднем –  $0,2 \div 0,35$  мм, «чешуй» –  $0,03 \div 0,1$  мм. «Чешуй» сростки из мелких ( $< 0,004$  мм) плотно прилегающих друг к другу в основном неориентированных кристаллов  $\beta$ -кристобалита неправильной формы; иногда кристаллы оптически ориентированы либо сдвойникованы. Между чешуями отмечаются тонкие ( $< 0,006$  мм) трещины, заполненные, в большинстве случаев, изотропным веществом. В единичных наиболее крупных зернах в центральной части сохраняются единичные реликтовые угловато-осколочные зерна кварца размером до  $0,01 - 0,015$  мм.

Пространство между участками чешуйчатого кристобалита в виде «каемок» и отдельных «пластин», часто превосходящих по размеру участки чешуйчатого кристобалита, заполнено изотропным веществом (метакристобалит и/или стеклофаза), содержащим сросток различной густоты из мелких ( $< 0,004$ ;  $< 0,008$  мм) игловидных кристаллов муллита. Кроме муллита, содержатся равномерно распределенные мелкие (буквально точечные) частицы отчетливо округлой формы, которые в отраженном свете имеют очень яркую (почти белую, как у металлов) окраску, а в проходящем свете – они пылевидные и придают изотропному веществу то голубоватую, то буроватую окраску, часто значительное их скопление придает вмещающему изотропному веществу непрозрачность. Показатель светопреломления изотропного вещества –  $1,490 \div 0,03$ . Изредка оно окрашено в желтоватый цвет.

Основная масса Si металлический распределена весьма неравномерно: наблюдается цепочечно-слоистые скопления. Наблюдается он в виде зерен округлой и неправильной формы, как бы хорошо «окатанных». Размер зерен максимальный – до 1,0 мм, средний –  $0,04 \div 0,3$  мм. Незначительная часть зерен размером  $< 0,004$  мм более равномерно распределена по всему образцу (кроме чешуйчатого кристобалита).

Образец плохо спечен, он сильно пористый и трещиноватый. Поры преимущественно изолированный и слабо сообщающиеся между собой, форма их неправильная и приближающаяся к изометричной (округлой), максимальный размер 1,2 мм, средний  $0,05 - 0,5$  мм.

Трещины наблюдаются в участках чешуйчатого кристобалита и вокруг них, ширина их не более  $0,010 - 0,012$  мм. Изотропное вещество так же раз-

бито трещинами такой же ширины на «блоки», очень похожие на отдельные «чешуи», только размер их несколько больше.

Контакты чешуйчатого кристобалита с изотропным веществом через полукольцевые трещины; изотропное вещество – Si кристал. – очень плотные.

Образец № 2 в общем похож на образец № 1, отличается от него следующим:

- образец более однороден по структуре;
- фазы, за исключением Si кристал. размером  $> 0,03$  мм, распределены более равномерно;
- участки чешуйчатого кристобалита имеют несколько меньшие размеры: максимальный 0,4 мм, средний 0,15 – 0,3 мм, (размер «чешуй» примерно такой же). Кристобалит в «чешуях» несколько крупнее, чаще отмечаются двойники;
- количество изотропного вещества несколько больше;
- муллита несколько больше, он лучше кристаллизован: игольчато-шестоватые кристаллы размером ( $< 0,004 - 0,01$ ) мм; (0,02 – 0,06) мм часто ориентированы субпараллельно, иногда – радиально-лучисто (кристаллизация из общего центра);
- Si метал. Распределен равномернее, хотя и здесь отмечается некоторое «пятнистое» скопление более крупных ( $> 0,03$  мм) зерен;
- образец более плотно спечен. Пор в нем меньше, приурочены они в основном к участкам чешуйчатого кристобалита, максимальный размер 0,5 мм, средний 0,04 – 0,2 мм. Изотропная масса – очень плотная, в ней отмечается незначительное количество изолированных пор неправильной формы размером не более 0,02 – 0,04 мм.

Образец № 2 имеет более равномерную темно-серую окраску, а в образце № 1 в такой же темно-серой массе отличаются сильно пористые рыхлые пятна (гнезда) белого цвета, которые отличаются от общей массы более тонкой кристаллизацией  $\beta$ -кристобалита и наличием только лишь пылеватых частиц (муллит совсем мелкий – «зародышевый», изотропное вещество такое же).

В таблице 2 приведено количественное соотношение фаз в первом и втором образце.

В результате проведенных исследований установлено, что использование смесей без алюминиевой пудры ухудшает качество материала полученного методом керамической наплавки. Это выражается в увеличении порис-

тости, в ухудшении горения кремния отсюда неравномерное распределение частиц несгоревшего кремния в наплавке. Образец, полученный из смеси без алюминия плохо спечён, муллита в нём меньше и он хуже кристаллизован.

Таблица 2

Примерное количественное соотношение фаз, %

| № образца | β-кristобалит | Изотропное вещество (метакристобалит и/или стеклофаза) | Муллит  | Si металлический | кварц |
|-----------|---------------|--|---------|------------------|-------|
| 1         | 40 – 45       | 35 – 40  | 12 – 15 | 5 – 6            | следы |
| 2         | 30 – 35       | 35 – 45  | 19 – 21 | 3 – 4            | –     |

Из вышесказанного следует, что выведение алюминия обладающего иницирующим свойством, из состава смесей для восстановления динасовых огнеупоров коксовых батарей не целесообразно, так как ухудшается целый ряд показателей материала наплавки.

**Список литературы:** 1. Факельное торкретирование футеровки кислородных конвертеров / Е.Д. Штепа, А.А. Ярмаль, В.М. Червоненко, Е.Е. Бердичевский, В.Н. Муравьев. – К.: Техніка, 1984. – 148 с. 2. Лазовский В.А. Торкретирование металлургических печей. – М.: Металлургия, 1968. – 170 с. 3. Великин Б.А. Торкретирование металлургических печей. – М.: Металлургия, 1972. – 280 с. 4. Журавлев Г.И., Кириш М.В. Защитные высокотемпературные покрытия. – Л.: Химия. Ленинградское отделение, 1972. – 253 с. 5. Смирнов Н.С. Температурустойчивые защитные покрытия. – Л.: Наука. Ленинградское отделение, 1968. – 152 с. 6. Сухоруков В. И., Швецов В.И., Чемарда Н.А. Ремонт кладки и армирующего оборудования коксовых батарей. – Екатеринбург: ВУХИН, 2004. – 483 с. 7. Аксельрод Л.М. Служба огнеупоров: [Справочник] / И.Д. Кащеева, Е.Е. Гришенкова. – М.: Интермет Инжиниринг, 2002. – 656 с. 8. А.Н. Манкевич, С.В. Горбатко. Разработка и совершенствование метода керамической наплавки // Вісник НТУ «ХП». – Харків: НТУ «ХП», 2004. – С. 107 – 110. 9. Патрушев А.Н., Неволин В.М. Горячие ремонты коксовых печей керамической наплавкой и смесями СВС. // Кокс и химия. – 2002. – № 1. – С. 16 – 19. 10. К вопросу внедрения ремонта футеровок промышленных печей методом керамической наплавки // Металлургическая промышленность и горнорудная промышленность; Баланов В.Г., Старовойт А.Г., Збыковский И.И., Власов Г.А., Рябов А.И., Чубенко А.Н. – Днепропетровск, 2000. – № 2. – С. 35 – 38. 11. Приходько Ю.Е., Питак Я.М., Рищенко О.С. Фазообразование під час гарячого ремонту шамотної кладки. // Українська науково-технічна конференція «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів». – Дніпропетровськ, 2006. – С. 114.

Поступила в редколлегию 13.10.08

УДК 666.76

**И.А. ОСТАПЕНКО**, аспирант; **Я.Н. ПИТАК**, докт. техн. наук;

**О.Я. ПИТАК**, канд. техн. наук;

**А.С. РЫЩЕНКО**, аспирант, НТУ «ХПИ»

## **О ГЕОМЕТРО-ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ ФАЗ СИСТЕМЫ $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$**

В роботі наведені результати досліджень субсолідусної будови системи  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$ . В системі встановлено 12 внутрішніх конод. Система розбивається на 33 елементарних тетраедра, для яких розраховані відносні об'єми та ступінь асиметрії. Наведена геометро-топологічна характеристика фаз системи.

In work the results of research of  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  system subsoliduse structure have been given. In system 12 internal connodes have been established. The system is broken up on 33 elementary tetrahedrons, for which comparative volumes and degree of asymmetry have been calculated. The geometro-topological characteristic of system phases has been given.

Система  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  имеет существенное прикладное значение при разработке технологии различных видов тугоплавких неметаллических материалов, особенно при рассмотрении вопросов службы огнеупоров в металлургических агрегатах и изучении фазового состава металлургических шлаков [1 – 8]. Система включает огнеупорные соединения ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) и соединения входящие в состав металлургических шлаков ( $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaMgSiO}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  и др.).

Полное разбиение системы впервые было представлено в монографии А.С. Бережного «Многокомпонентные системы окислов» (1970 г.) [1]. Для проведения разбиения автором сделан ряд допущений – принято сосуществование следующих пар фаз:  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaFeSiO}_4 - \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ,  $\text{FeO} - \text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ,  $\text{FeO} - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{FeO} - \text{CaMgSiO}_4$ ,  $\text{FeO} - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . В работе также не учтено новое соединение  $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$  (фаза «Т»), которое было обнаружено позже [4]. Триангуляция системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  с учетом этой фазы представлена в работах [2, 3].

Целью работы явилось установление геометро-топологических характеристик фаз системы с учетом новых данных по сосуществованию фаз и строению системы.

Одним из важнейших геометрических показателей элементарного тетраэдра является его относительный объем, который рассчитывается путем решения определителя по формуле (1):

$$V_i = \begin{vmatrix} X_1 & Y_1 & Z_1 & 1 \\ X_2 & Y_2 & Z_2 & 1 \\ X_3 & Y_3 & Z_3 & 1 \\ X_4 & Y_4 & Z_4 & 1 \end{vmatrix}, \quad (1)$$

где  $X_i$ ,  $Y_i$ ,  $Z_i$ ,  $T_i$  – содержание оксидов CaO, MgO, FeO, SiO<sub>2</sub> в соединениях, составляющих элементарный тетраэдр.

Степень асимметрии элементарных тетраэдров оценивалась, как отношение максимальной ( $L_{\max}$ ) длины ребра к минимальной ( $L_{\min}$ ) по формуле (2):  $K = L_{\max} / L_{\min}$ .

К геометро-топологическим характеристикам фаз системы относятся следующие показатели: в скольких тетраэдрах присутствует данная фаза, со сколькими фазами сосуществует, объем существования ( $\sum V_i$ , суммарный объем всех элементарных тетраэдров, в которых присутствует данная фаза), вероятность существования ( $\omega$ ).

Вероятность существования фаз в рассматриваемом концентрационном тетраэдре рассчитывается по формуле (3):

$$\omega_i = \frac{\sum V_i}{n \cdot V_0}, \quad (3)$$

где  $\sum V_i$  – суммарный объем элементарных тетраэдров, в которых находится данная фаза,  $V_0$  – объем концентрационного тетраэдра,  $n$  – число компонентов в системе, в нашем случае  $n = 4$ .

Термодинамический анализ реакций в системе позволил установить следующие сосуществующие пары фаз (конноды проходящие в трехмерном пространстве): Ca<sub>7</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> – FeO; Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – FeO; CaMgSiO<sub>4</sub> – FeO; Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – CaMgSiO<sub>4</sub>; Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; FeSiO<sub>3</sub> – CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; Ca<sub>7</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> – Ca<sub>2</sub>FeSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; Ca<sub>7</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> – CaFeSiO<sub>4</sub>; Ca<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – Ca<sub>2</sub>FeSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – Ca<sub>2</sub>FeSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – CaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Установлено также, что комбинация фаз

$\text{Fe}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 - \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  образует “заполненный контур”, а  $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4 - \text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 - \text{CaFeSiO}_4$  образует “пустой контур”, пронизанный коннодой  $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 - \text{Ca}_2\text{FeSi}_2\text{O}_7$  [10].

Таким образом система разбивается на 33 элементарных тетраэдра (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика элементарных тетраэдров системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$

| №  | Элементарные тетраэдры  | Объем $V_i$ , % | Степень асимметрии, К |
|----|---|-----------------|-----------------------|
| 1  | 2   | 3               | 4                     |
| 1  | $\text{C} - \text{M} - \text{C}_3\text{S} - \text{F}$   | 263,1           | 3,8                   |
| 2  | $\text{C}_3\text{S} - \text{C}_2\text{S} - \text{M} - \text{F}$                                 | 85,7            | 11,7                  |
| 3  | $\text{C}_2\text{S} - \text{C}_7\text{MS}_4 - \text{M} - \text{F}$                              | 29,1            | 15,5                  |
| 4  | $\text{C}_7\text{MS}_4 - \text{C}_3\text{MS}_2 - \text{M} - \text{F}$                           | 30,5            | 14,8                  |
| 5  | $\text{C}_3\text{MS}_2 - \text{CMS} - \text{M} - \text{F}$                                      | 65,5            | 6,9                   |
| 6  | $\text{CMS} - \text{M}_2\text{S} - \text{M} - \text{F}$   | 153,0           | 3,0                   |
| 7  | $\text{C}_2\text{S} - \text{C}_3\text{S}_2 - \text{C}_7\text{MS}_4 - \text{C}_2\text{FS}_2$     | 1,0             | 4,4                   |
| 8  | $\text{C}_3\text{S}_2 - \text{C}_7\text{MS}_4 - \text{C}_2\text{MS}_2 - \text{C}_2\text{FS}_2$  | 2,4             | 3,9                   |
| 9  | $\text{C}_3\text{S}_2 - \text{CS} - \text{C}_2\text{MS}_2 - \text{C}_2\text{FS}_2$              | 3,5             | 2,2                   |
| 10 | $\text{CS} - \text{CMS}_2 - \text{S} - \text{CFS}_2$  | 26,0            | 2,3                   |
| 11 | $\text{CMS}_2 - \text{MS} - \text{S} - \text{FS}$   | 56,6            | 2,3                   |
| 12 | $\text{CMS}_2 - \text{MS} - \text{M}_2\text{S} - \text{F}_2\text{S}$                            | 31,3            | 3,8                   |
| 13 | $\text{C}_2\text{S} - \text{CFS} - \text{F} - \text{C}_7\text{MS}_4$                            | 6,2             | 13,7                  |
| 14 | $\text{C}_2\text{S} - \text{C}_2\text{FS}_2 - \text{CFS} - \text{C}_7\text{MS}_4$               | 1,5             | 5,7                   |
| 15 | $\text{CFS}_2 - \text{FS} - \text{F}_2\text{S} - \text{CMS}_2$                                  | 6,8             | 3,6                   |
| 16 | $\text{CFS}_2 - \text{FS} - \text{S} - \text{CMS}_2$  | 22,9            | 2,3                   |
| 17 | $\text{C}_3\text{MS}_2 - \text{C}_2\text{FS}_2 - \text{C}_7\text{MS}_4 - \text{C}_2\text{MS}_2$ | 1,1             | 3,4                   |
| 18 | $\text{CMS}_2 - \text{MS} - \text{FS} - \text{F}_2\text{S}$                                     | 16,7            | 3,8                   |
| 19 | $\text{CMS} - \text{CMS}_2 - \text{M}_2\text{S} - \text{F}_2\text{S}$                           | 40,2            | 4,4                   |
| 20 | $\text{CMS} - \text{M}_2\text{S} - \text{F}_2\text{S} - \text{F}$                               | 60,5            | 2,9                   |
| 21 | $\text{CMS} - \text{CFS} - \text{F}_2\text{S} - \text{F}$                                       | 22,7            | 2,8                   |
| 22 | $\text{CMS} - \text{CFS} - \text{C}_3\text{MS}_2 - \text{F}$                                    | 14,0            | 5,8                   |
| 23 | $\text{CMS} - \text{CFS} - \text{C}_3\text{MS}_2 - \text{C}_2\text{MS}_2$                       | 3,7             | 3,7                   |
| 24 | $\text{C}_7\text{MS}_4 - \text{CFS} - \text{C}_3\text{MS}_2 - \text{F}$                         | 6,5             | 12,7                  |
| 25 | $\text{C}_3\text{MS}_2 - \text{C}_2\text{FS}_2 - \text{C}_7\text{MS}_4 - \text{CFS}$            | 1,5             | 5,1                   |
| 26 | $\text{CFS}_2 - \text{CS} - \text{C}_2\text{MS}_2 - \text{C}_2\text{FS}_2$                      | 4,1             | 2,2                   |
| 27 | $\text{CFS}_2 - \text{CS} - \text{C}_2\text{MS}_2 - \text{CMS}_2$                               | 5,7             | 2,1                   |
| 28 | $\text{F}_2\text{S} - \text{C}_2\text{MS}_2 - \text{C}_2\text{FS}_2 - \text{CFS}$               | 3,1             | 4,7                   |

Продолжение табл. 1.

| 1  | 2                                   | 3      | 4   |
|----|-------------------------------------|--------|-----|
| 29 | $F_2S - C_2MS_2 - CMS - CFS$        | 6,0    | 6,3 |
| 30 | $F_2S - C_2MS_2 - CMS - CMS_2$      | 10,4   | 6,3 |
| 31 | $F_2S - C_2MS_2 - C_2FS_2 - CFS_2$  | 7,0    | 4,8 |
| 32 | $F_2S - C_2MS_2 - CMS_2 - CFS_2$    | 9,8    | 4,3 |
| 33 | $C_3MS_2 - C_2FS_2 - C_2MS_2 - CFS$ | 1,9    | 3,6 |
|    | Суммарный объем                     | 1000.0 | –   |

Геометро-топологическая характеристика фаз системы  $CaO - MgO - FeO - SiO_2$  приведена в табл. 2.

Таблица 2

Геометро-топологическая характеристика фаз системы  $CaO - MgO - FeO - SiO_2$

| №  | Фаза               | В скольких тетраэдрах присутствует | Со сколькими фазами сосуществует | Объем существования $\sum V_i, \%$ | Вероятность существования, $\omega$ |
|----|--------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| 1  | CaO                | 1                                  | 3                                | 263,1                              | 0,0658                              |
| 2  | MgO                | 6                                  | 8                                | 626,9                              | 0,1567                              |
| 3  | FeO                | 11                                 | 10                               | 736,9                              | 0,1842                              |
| 4  | $SiO_2$            | 3                                  | 5                                | 105,6                              | 0,0264                              |
| 5  | $Ca_3SiO_5$        | 2                                  | 4                                | 348,8                              | 0,0872                              |
| 6  | $Ca_2SiO_4$        | 5                                  | 7                                | 123,4                              | 0,0308                              |
| 7  | $Ca_3Si_2O_7$      | 3                                  | 5                                | 6,9                                | 0,0017                              |
| 8  | $CaSiO_3$          | 4                                  | 6                                | 39,4                               | 0,0098                              |
| 9  | $Mg_2SiO_4$        | 4                                  | 6                                | 285,1                              | 0,0713                              |
| 10 | $MgSiO_3$          | 3                                  | 5                                | 104,6                              | 0,0262                              |
| 11 | $Fe_2SiO_4$        | 11                                 | 10                               | 214,3                              | 0,0536                              |
| 12 | $FeSiO_3$          | 4                                  | 5                                | 103,0                              | 0,0257                              |
| 13 | $Ca_7MgSi_4O_{16}$ | 9                                  | 8                                | 79,7                               | 0,0199                              |
| 14 | $Ca_3MgSi_2O_8$    | 8                                  | 7                                | 124,7                              | 0,0312                              |
| 15 | $CaMgSiO_4$        | 9                                  | 8                                | 376,0                              | 0,0940                              |
| 16 | $Ca_2MgSi_2O_7$    | 12                                 | 10                               | 58,6                               | 0,0147                              |
| 17 | $CaMgSi_2O_6$      | 10                                 | 9                                | 226,4                              | 0,0566                              |
| 18 | $Ca_2FeSi_2O_7$    | 10                                 | 9                                | 27,0                               | 0,0068                              |
| 19 | $CaFeSiO_4$        | 10                                 | 8                                | 67,1                               | 0,0168                              |
| 20 | $CaFeSi_2O_6$      | 7                                  | 7                                | 82,3                               | 0,0206                              |

Из табл. 2 видно, что наибольшей вероятностью существования в дан-

ной системе обладают фазы: FeO (0,1842), MgO (0,1567), CaMgSiO<sub>4</sub> (0,0940), Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> (0,0872), Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (0,0713), CaO (0,0658). Эти же фазы образуют элементарные тетраэдры с наибольшим относительным объемом: C – M – C<sub>3</sub>S – F (263,1‰), CMS – M<sub>2</sub>S – M – F (153,0 ‰). Учитывая также и низкую степень асимметрии этих тетраэдров – 3,8 и 3,0 (рисунок) соответственно композиции на основе составов этих тетраэдров являются наиболее технологичными в рассматриваемой системе.

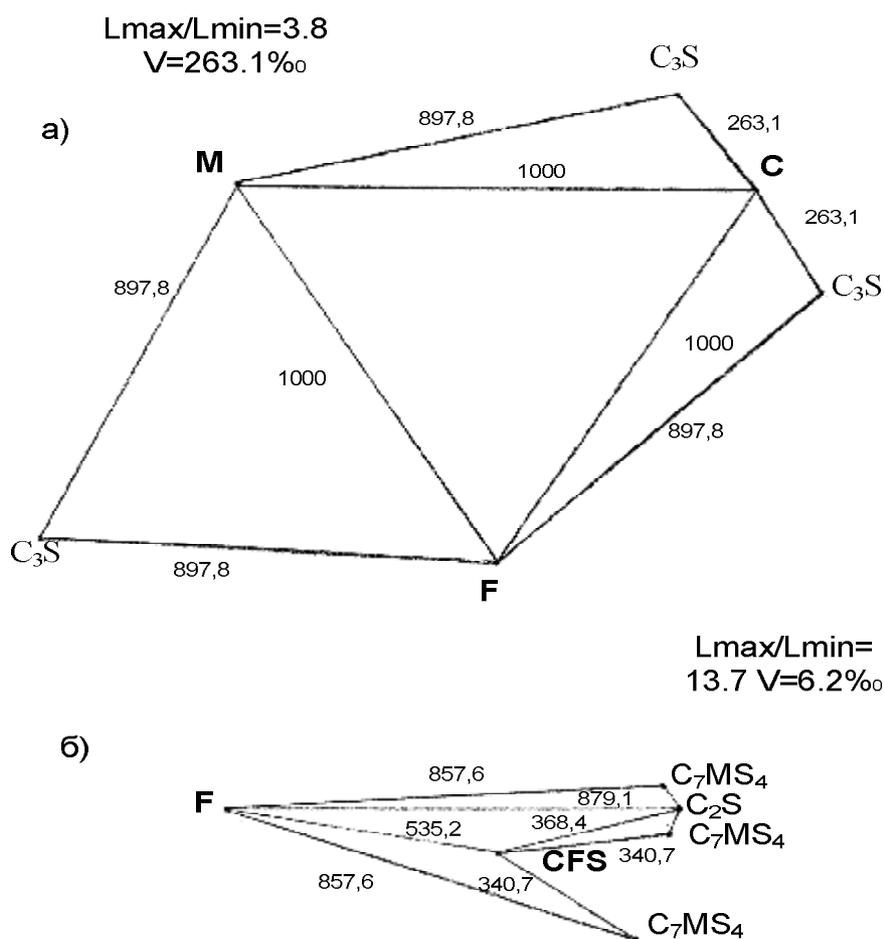


Рисунок. Развертка элементарных тетраэдров CaO – MgO – FeO – Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> (а) и Ca<sub>7</sub>MgSi<sub>4</sub>O<sub>16</sub> – Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> – CaFeSiO<sub>4</sub> – FeO (б) системы CaO – MgO – FeO – SiO<sub>2</sub>

Уточнено строение системы CaO – MgO – FeO – SiO<sub>2</sub>. В системе установлено 33 элементарных тетраэдра. Система имеет 12 внутренних конноид, проходящих в трехмерном пространстве. Установлена взаимосвязь элементарных тетраэдров, которая осуществляется при помощи 48 ребер (трехкомпонентных сечений).

Установлено, что наибольшей вероятностью существования в системе  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  обладают фазы:  $\text{FeO}$  (0,1842),  $\text{MgO}$  (0,1567),  $\text{CaMgSiO}_4$  (0,0940),  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (0,0872),  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (0,0713),  $\text{CaO}$  (0,0658). Показано, что наиболее технологичными в рассматриваемой системе являются композиции на основе элементарных тетраэдров  $\text{C} - \text{M} - \text{C}_3\text{S} - \text{F}$  (263,1 ‰),  $\text{CMS} - \text{M}_2\text{S} - \text{M} - \text{F}$  (153,0 ‰).

В дальнейшем, на основе полученных данных о строении системы, представляет интерес моделирование изменения фазового состава в композициях периклазовый огнеупор – шлак, форстеритовый огнеупор – шлак, что позволит приблизиться к объяснению причин разрушения огнеупоров в службе при изменении соотношения компонентов и температуры их взаимодействия.

Результаты исследований по строению четырехкомпонентной системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  послужат теоретической основой для дальнейших разработок в области создания новых технологий тугоплавких неметаллических материалов.

**Список литературы:** 1. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с. 2. *Бережной А.С.* Многокомпонентные щелочные оксидные системы. – К.: Наукова думка, 1988. – 196 с. 3. Физико-химические системы тугоплавких, неметаллических и силикатных материалов; *А.С. Бережной, Я.Н. Пятак, А.Д. Пономаренко, Н.П. Соболев.* – К.: УМК ВО, 1992. – 172 с. 4. *Saalfeld H.* Kristallographische Untersuchungen die Verbindungen  $\text{Ca}_7\text{MgSi}_4\text{O}_{16}$  (Phase T) in System  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ . // *Ber. Dtsch. keram. Ges.* – 1974. – 51, № 10. – S. 295 – 298. 5. *Пятак Я.Н., Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В.* Расчетные методы построения диаграмм эвтектических систем с применением ЭВМ // *Компьютер: наука, техника, технология, здоровье: Междунар. науч.-техн. конф.* – Харьков – Мишкольц, 1993. – С. 142 – 143. 6. *Лисачук Г.В., Пятак Я.Н., Пятак О.Я.* О строении некоторых областей системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$  // *Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВогнетривів ім. А.С.Бережного”.* – Харків: Каравела, 2003. – С. 139 – 145. 7. Термодинамика силикатов; *Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedлов-Петросян О.П.* – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. 8. *Пятак Я.Н., Чурилова Ю.В.* Субсолидусное строение системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5$ . // *Стекло и керамика* – 2003. – № 5. – С. 27 – 29. 9. *Пятак Я.Н., Пятак О.Я., Остапенко И.А.* О строении системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  // *Збірник наукових праць ВАТ “УкрНДІВ ім. А.С. Бережного”.* – Харків: Каравела, 2007. С. 39 – 45. 10. *Могила Л.Г., Остапенко И.А., Пятак О.Я., Пятак Я.Н.* Термодинамический анализ реакций в системе  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2$  // *Збірка тез доповідей II Всеукраїнської конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення».* – Донецьк: ДонНУ, 2008. – С. 67.

*Поступила в редколлегию 13.10.08*

**Н.Д. ОРЛОВА**, канд. техн. наук,  
Одесская национальная морская академия

## **О НЕКОТОРЫХ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ В ТЕОРИИ ВИБРАЦИОННОГО УПЛОТНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ**

Розглянуто різні системні підходи до вивчення процесів вібраційного ущільнення матеріалу. Весь процес ущільнення матеріалу формалізований як складна фізико-механічна система. Приведено результати досліджень на оптимізацію параметрів математичної моделі для вібраційного ущільнення матеріалу.

Various approaches to the mathematical description of the compressed powder material have been examined in the article. The results of the investigation of optimal parameters to the mathematical description for the compressed powder material.

### **Вступление.**

Уплотнение смеси состоит в укладке твердых частиц, при которой объём, не занятый твердыми частицами является наименьшим и неизменным в течение длительного промежутка времени. Механизм уплотнения, состоящий из двух фаз, является общепризнанным [3, 4, 5, 6, 7, 8] и имеются лишь различия в толковании процессов, происходящих в каждой фазе. Механизм уплотнения по Е.М. Куприянову [5] и Л.Лермиту [3] состоит в обеспечении вихрей и турбулентного движения в смеси, В.Н. Шмигальский [6] и Д.Д. Баркан [7] считают главными деформационные процессы. Процесс уплотнения по П.В.Михайлову [8] состоит из двух фаз: разрушение структурных связей и самоуплотнение. Механизм уплотнения по О.А. Савинову и Е.В. Лавринович [8, 9] состоит из трех стадий: перегруппировки составляющих, их сближения и компрессионного уплотнения. При вибрационном уплотнении возможны только первые две стадии, которые по содержанию совпадают с соответствующими фазами по Н.В. Михайлову [8].

Встречается уплотнение естественное и принудительное. Процесс естественного уплотнения представляется так: случайные внешние воздействия нарушают равновесие между силами трения, сцепления и весом частиц. Если на некотором временном промежутке сила веса частиц оказывается больше сил трения и сцепления и под действием собственного веса частицы приходят в движение, происходит перегруппировка расположения частиц в более

компактную, объем смеси уменьшается и смесь уплотняет. Аналогично осуществляется и искусственное уплотнение, только в этом случае случайные внешние воздействия заменяются целенаправленными воздействиями для снятия сил трения и сцепления.

### **Основная часть.**

Механизм вибрационного уплотнения. Рассмотрим физическую и математическую модель совместного движения вибратора и смеси. Ввиду сложности такой общей задачи приходится пользоваться упрощенными моделями как физическими, так и математическими. Наиболее общая модель: вибратор – система двух тел (корпус и вал вибратора), смесь – система материальных точек (тел), помещенных в некоторую непрерывную среду. При этом точки системы – это всевозможные составляющие смеси, а среда – реологическое тело, наделенное определенными свойствами. В большинстве задачи же по уплотнению смеси наибольший интерес, представляет именно рассмотрение совместного движения смеси и вибратора. Смесь рассматривают либо как систему физических материальных точек, внутренние силы которой известны (в [4] это силы сухого трения между частицами), либо как идеальное, изотропное, однородное упругое тело [6] либо вязко-упруго-пластическое тело [7, 8, 1]).

Рассмотрим одну из физических моделей принудительного вибрационного уплотнения смесей. Математическая модель процесса уплотнения содержит дифференциальные виброуплотняющих устройств и смеси. В этом случае вибрационная площадка представлена в виде физической материальной точки, на которую действуют упругие и вязкие силы, силы инерции, возмущающая сила и сила веса:

$$(m_p + m_c) \ddot{y} + 6prh \dot{y} + cy = F + (m_p + m_c)g$$

где  $(m_p + m_c)$  – масса площадки и смеси;  $h$  – вязкость смеси, которая является функцией начальной и конечной вязкости  $(h_0, h_m)$  смеси;  $F + (m_p + m_c)g$  – возмущающая сила и сила веса;  $r$  радиус шара, объем которого равен объёму смеси;  $\tilde{n}$  – суммарная жесткость упругих опор виброплощадки и смеси.

В безразмерных величинах такая математическая модель может быть представлена в виде [7,1]

$$y'' + 2ny' + k^2 y = u(t)$$

Рекомендации по выбору режима уплотнения в этом случае рассматриваются как одна из задач математического моделирования. Системой в этом случае выступает уплотняемая смесь и вибрационное устройство. Начальная пористость (характеристика смеси) и начальная частота, и амплитуда вибрационной площадки входные характеристики системы. Расчетный процесс время уплотнения. Состояние – истинные характеристики бетонной смеси в процессе уплотнения. Цель управления получить минимальную пористость исходной структуры  $\dot{I}_\infty$ .

Следовательно, требуется найти максимум функционала:

$$\frac{1}{2T} \int_0^T \dot{I}^2(t) dt \rightarrow \max$$

при условиях  $y'' + 2ny' + k^2 y = u(t)$ ,  $y(0) = y_0$ ,  $y'(0) = y_1$ ,  $y(\infty) = y'(\infty) = 0$ .

В данном случае объектом управления является система материальных точек (уплотняемая смесь),  $y(t)$ - фазовая координата,  $u(t)$  управление, при котором кинетическая энергия вибрационной площадки достигала бы максимума за минимальное время  $T$ .

Таким образом, имеем задачу на условный экстремум функционала при дифференциальных связях.

Запишем уравнение связи в виде:

$$y'' + 2ny' + k^2 y - u(t) = 0.$$

Построим функцию Лагранжа  $L(t) = \dot{I}^2 + l(t)(y'' + 2ny' + k^2 y - u(t))$  и составим уравнения Эйлера-Пуассона для двух неизвестных функций  $u(t)$ ,  $y(t)$ :

$$\frac{\partial L}{\partial y} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial y'} + \frac{d^2}{dt^2} \frac{\partial L}{\partial y''} = 0; \quad \frac{\partial L}{\partial u} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{I}} = 0$$

Вычисляя, соответствующие производные и присоединяя к ним уравнения связи, получим:

$$I''(t) - 2nI'(t) + k^2I(t) = 0 \quad (1)$$

$$2\mathbf{f} = -I(t) \quad (2)$$

$$y'' + 2ny' + k^2y - u(t) = 0 \quad (3)$$

Определим функцию  $I(t)$  из дифференциального уравнения (1), рассмотрев два случая:

1. Равнодействующая сил, осуществляющих уплотнение, меньше сил препятствующих уплотнению  $n \mathbf{f} < k$  (случай большого сопротивления, смесь не уплотняется) решение дифференциального уравнения (1) имеет вид:

$$I(t) = c_1 e^{(n+\sqrt{n^2-k^2})t} + c_2 e^{(n-\sqrt{n^2-k^2})t}$$

и при подстановки его в уравнения (2) и (3) получаем, что экстремума у заданного функционала не существует;

2. Равнодействующая сил, осуществляющих уплотнение больше сил препятствующих уплотнению  $n \mathbf{f} > k$  (упругие характеристики смеси больше характеристик вязкости, случай малого сопротивления и уплотнения смеси).

Решение дифференциального уравнения (1) имеет вид:

$$I(t) = A e^{nt} \sin(\omega t + j_0),$$

где  $A = \sqrt{c_3^2 + c_4^2}$ ,  $j_0 = \arctg \frac{c_3}{c_4}$ ,  $c_3, c_4 - const$ ,  $\omega^2 = k^2 - n^2$ .

Из уравнения (2) находим управление  $u(t)$ :

$$u(t) = -\frac{A}{2k^2} \sin(\omega t + y_1) + \frac{At}{2} \sin(j_0 - y) + \frac{A}{2k^2} \sin y_1 \quad (4)$$

где  $y = \arctg \frac{\omega}{n}$ ;  $y_1 = j_0 - \arctg \frac{2n\omega}{n^2 - \omega^2}$ ;

Таким образом, оптимальное управление  $u(t)$  будет носить периодический характер, начиная с момента времени:

$$t_0 = \frac{\sin y_1}{k^2 \sin(y - j_0)}$$

### **Выводы.**

Анализ теоретических результатов исследования на экстремум функционала подтверждает известный экспериментальный факт, что для уменьшения времени уплотнения смеси возмущающее воздействие должно носить периодический характер.

Минимальное время уплотнения смеси  $T$  можно определить из уравнения:

$$\int_0^T \dot{x}^2(t) dt = 2T$$

при управление  $u(t)$  определенным формулой (4).

Предложенная математическая модель процесса вибрационного уплотнения материалов позволяет найти структуру и параметры оптимального управления уплотнения материалов.

**Список литературы:** 1. Овчинников П.Ф., Орлова Н.Д. Влияние характера движения на укладку шаров во вращающейся емкости // Доклады АН УССР. – 1979. – Серия А, № 1. – С. 31 – 36. 2. Б.Г. Скрамтаев, П.Ф. Шубенкин, Ю.М.Баженов. Способы определения состава бетона различных видов. – М.: Строительство, 1966. – 109 с. 3. Л. Лермит. Проблемы технологии бетона. – М.: Стройиздат, 1959. – 165 с. 4. П.М. Миклошевский. Вибрирование бетонной смеси. – Волгостройиздат, 1937. – 127 с. 5. Е.М. Куприянов Уплотнение насыпных грунтов. – М.: Стройиздат, 1966. – 175 с. 6. В.Н. Шмигальский Проблемы интенсификации повышения качества виброуплотнения бетонных смесей: Автореф. Докт ... дис. – Новосибирск, 1968. – 350 с. 7. Д.Д. Баркан. Виброметод в строительстве. – М.: Стройиздат, 1966. – 194 с. 8. Н.В. Михайлов. Основные принципы новой технологии бетона и железобетона. – М., Госстройиздат, 1961. – 208 с. 9. Овчинников П.Ф., Верещагин В.Н., Орлова Н.Д. Расчет основных конструктивных параметров вибратора с переменным амплитудно-частотным режимом вибрирования. // Вибротехника. – 1973. – № 3(20). – С. 123 – 129. 10. Овчинников П.Ф., Кропивянский П.С., Орлова Н.Д. Реология виброуплотнения смеси выбор параметров её уплотнения. // ИВУЗ. Строительство и архитектура. – 1976. – № 9. – С. 103 – 107.

*Поступила в редколлегию 16.10.08.*

**А.В. РОМЕНСКИЙ**, канд. техн. наук,  
ЗАО "СЕВЕРОДОНЕЦКОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ АЗОТ", г. Северодонецк

## **ПРОМЫШЛЕННАЯ УЛЬТРАЗВУКОВАЯ УСТАНОВКА ПО ПРОИЗВОДСТВУ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТАТА**

Представлено опис промислової установки по виробництву цинкацетатного каталізатора синтезу вінілацетату на базі ультразвукового реактора просочення потужністю 150 тонн/рік. Промислова експлуатація Zn-Ас каталізатора, приготовленого на новій установці, дозволила збільшити потужність виробництва вінілацетату на 33 %.

Description of plant of manufacture of zinc acetate catalyst for synthesis vinyl acetate by productivity of 150 tons/year on basis of ultrasonic reactor is presented. Commercial operation of Zn-Ac catalyst prepared on new installation has allowed to increase of productivity of manufacture of vinyl acetate by 33 %.

Технологический процесс получения цинкацетатного катализатора в УЗ-поле представлен на рисунке и состоит из следующих стадий: приготовление раствора ацетата цинка; ультразвуковая пропитка активного угля раствором ацетата цинка; сушка и упаковка цинкацетатного катализатора [1].

Концентрированная уксусная кислота транспортируется на промышленную установку из цеха уксусной кислоты ЗАО "Северодонецкое объединение Азот" в передвижном контейнере 1.

Сливной штуцер контейнера 1 соединяется гибким металлорукавом со штуцером линии всоса насоса 2, которым уксусная кислота перекачивается в емкость 3. Уровень в емкости 3 измеряется пьезометрическим указателем уровня.

Из емкости 3 уксусная кислота насосом 2 подается в мерник уксусной кислоты 4 с равномерным стеклом. Схемой предусмотрена подача уксусной кислоты в мерник 4 насосом 2 непосредственно из контейнера 1.

Глубокообессоленная вода из общей сети предприятия поступает в мерник глубокообессоленной воды 6 с равномерным стеклом.

Приготовление 30 %-ной уксусной кислоты проводится в реакторе с пропеллерной мешалкой 5, снабженном рубашкой для обогрева. Раствор ацетата цинка готовится в две стадии:

- приготовление концентрированного раствора ацетата цинка;
- приготовление рабочего раствора ацетата цинка заданной концентрации.

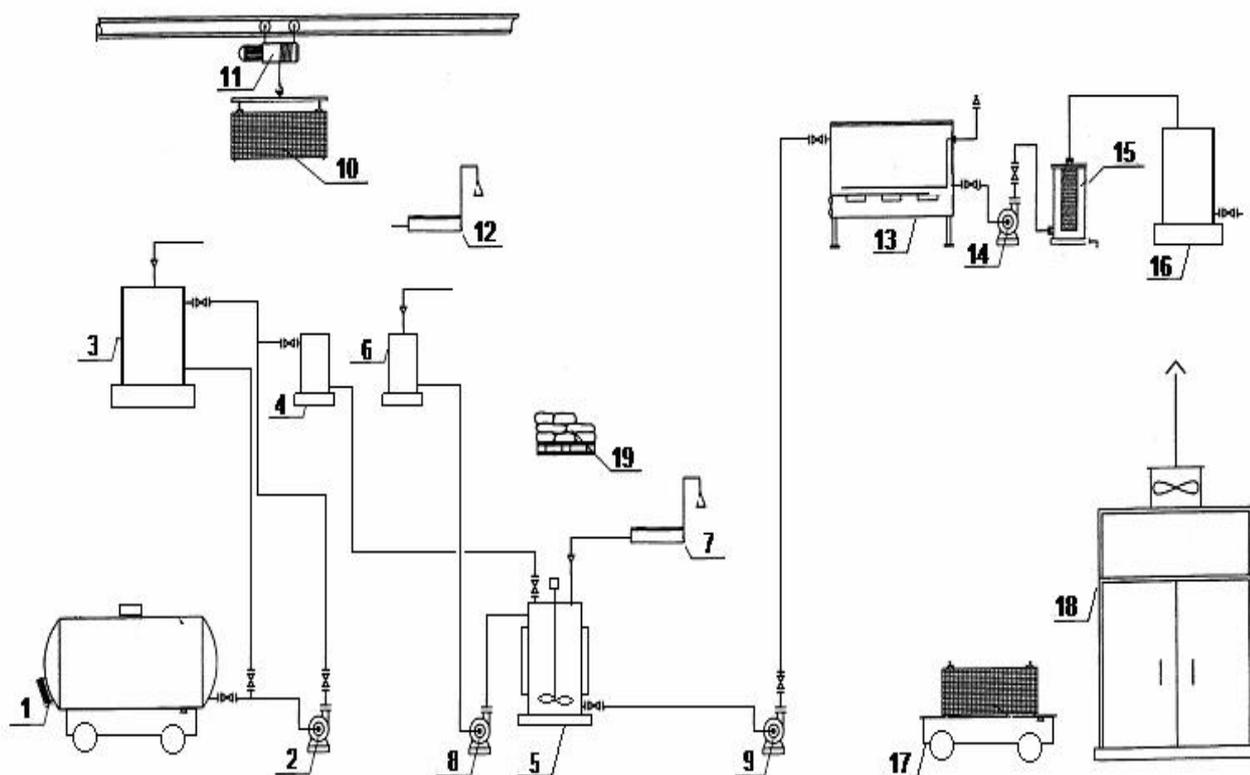
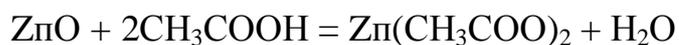


Рисунок – Принципиальная схема ультразвуковой установки для производства цинкацетатного катализатора:

- 1 – передвижной контейнер; 2, 8, 9, 14 – насос; 3, 16 – емкость; 4, 6 – мерник;  
 5 – реактор; 7, 12 – весы; 10 – сетчатая корзина УЗ-ванны; 11 – электрическая таль;  
 13 – ультразвуковая ванна; 15 – патронный фильтр; 17 – тележка;  
 18 – сушильная печь; 19 – мешки с углем АГН-1.

Для получения концентрированного раствора ацетата цинка из мерника 6 насосом 8 в реактор 5 подают  $670 - 690 \text{ дм}^3$  глубокообессоленной воды, затем, при включенной мешалке,  $277 - 283 \text{ дм}^3$  концентрированной уксусной кислоты ( $290 - 296 \text{ кг}$  в пересчете на 100 %-ную  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) и содержимое реактора 5 перемешивают в течение 14 – 16 минут. Концентрация уксусной кислоты в реакторе 5 должна быть в пределах 29 – 31 %. После проведения анализа на содержание уксусной кислоты в растворе в рубашку реактора 5 подают пар и подогревают до  $50 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , а затем, не прекращая перемешивания, в реактор 5 загружают  $196 - 200 \text{ кг}$  окиси цинка, предварительно взвешенного на весах 7. Содержимое реактора 5 нагревают до температуры  $75 - 85 \text{ }^\circ\text{C}$ , регулируя подачу пара в рубашку реактора. Уксусная кислота реагирует с окисью цинка с образованием ацетата цинка по реакции:



Реакцию ведут до полного взаимодействия окиси цинка с уксусной кислотой при температуре 75 – 85 °С при перемешивании в течение 35 – 45 минут.

Массовая доля ацетата цинка в концентрированном растворе должна быть в пределах 39 – 41%, массовая доля свободной уксусной кислоты – не более 1,5 %.

Пропитка активного угля проводится в ультразвуковой ванне 13 (далее УЗ-ванна).

УЗ-ванна представляет собой прямоугольную сварную емкость из листовой нержавеющей стали 10Х17Н13М3Т толщиной 4мм. По периметру бортов ванна с наружной стороны окантована стальными угольниками 63×63мм, к которым сверху приварена отбортовка для сбора протечек с крышки ванны и корзины. Ванна опирается на четыре опоры из уголка 63×63мм.

В дно ванны вмонтированы девять пьезокерамических преобразователей-излучателей. На задней стенке ванны имеются два патрубка: один для заполнения ванны и другой – переливной. Слив раствора из ванны производится через штуцер, вваренный в дно ванны.

На торце левой стороны ванны установлены 3 вентилятора, которые, соответственно, по трем каналам-воздуховодам нагнетают воздух для охлаждения преобразователей. Концы питающих проводов преобразователей выведены на заднюю стенку ванны в клеммную коробку.

Сверху ванна закрыта крышкой на петлях. При открывании крышки она опирается на два амортизатора и фиксируется в открытом положении подвижными упорами.

Ванна снабжена корзиной, выполненной из листовой стали марки 10Х17Н13М3Т толщиной 2мм, а дно и боковые стенки из нержавеющей сетки 12Х18Н10Т с ячейками 2×2мм. Корзина устанавливается в ванне на два опорных прутка.

Активный уголь марки АГН-1, предварительно взвешенный на весах 12, в количестве 145 – 150кг загружается в сетчатую корзину УЗ-ванны 10, которая при помощи электрической тали 11 помещается в УЗ-ванну на два опорных прутка. При установке корзины в УЗ-ванну не допускается касание корзины непосредственно дна ванны во избежание выхода из строя пьезокерамических преобразователей.

В УЗ-ванну насосом 9 подается раствор ацетата цинка. Ванна заполня-

ется до переливного штуцера на высоту 400 мм (800 литров) после чего крышка УЗ-ванны закрывается и подается питающее напряжение от сети предприятия, при этом включаются три вентилятора охлаждения пьезокерамических преобразователей.

С целью удаления образовавшегося на пьезокерамических преобразователях конденсата, включение генераторов производится через один час после включения вентиляторов обдува преобразователей.

Через один час включаются генераторы. Для этого тумблер "СЕТЬ" переводится в состояние "ВКЛ" и поворотом ручки таймера по часовой стрелке до упора включаются генераторы. Необходимое время работы генераторов устанавливается по шкале таймера. После окончания работы выключаются генераторы переводом тумблера "СЕТЬ" в положение "ВЫКЛ." После выключения ультразвукового генератора раствор ацетата цинка из ванны 13 насосом 14 откачивается через патронный фильтр 15 в емкость 16.

Пропитанный в УЗ-ванне 13 активный уголь в сетчатых корзинах 10 электрической талью 11 поднимают над ванной, дают стечь раствору и выгружают на тележку 17, и далее транспортируется к сушильным печам 18.

Из корзин 10, пропитанный активный уголь высыпается в противни с сетчатым дном. Противни загружаются в сушильную печь 18 или на тележку 17, которая закатывается в сушильную печь 18. Под противни на тележке 17 и на поддоне сушильной печи 18 устанавливаются специальные поддоны во избежание попадания раствора на тележку 17.

После загрузки пропитанного активного угля в сушильных печах производится сушка пропитанного угля при температуре 120 °С.

При подъеме температуры в сушильных печах 18 проводится выдержка по достижению температуры:

40 °С – 30 минут;

80 °С – 30 минут;

120 °С – до окончания сушки.

Скорость подъема температуры в сушильных печах 20 – 30 °С в час.

Окончание сушки определяется по массовой доле влаги в готовом катализаторе (не более 2 %). Охлажденный в печи до температуры 50 °С цинкацетатный катализатор выгружается в мешки или барабаны с полиэтиленовым вкладышами и формируется в партии. Партией считается количество катализатора 24 тонны.

Готовый цинкацетатный катализатор отправляется потребителю.

В таблице представлены физико-химические характеристики приготовленного в УЗ-поле катализатора синтеза винилацетата.

Таблица

Сравнительная характеристика образцов  
цинкацетатного катализатора марки НТЦ – АК 8

| №<br>п/п | Наименование              | Содние ZnAc, % | Нас. вес, г/дм <sup>3</sup> | Фракционный состав, % |                  |                |       | Влага, %   | Удельная<br>поверхность, м <sup>2</sup> /г | Начальная<br>активность,<br>г/дм <sup>3</sup> ч |            |
|----------|---------------------------|----------------|-----------------------------|-----------------------|------------------|----------------|-------|------------|--|---|------------|
|          |                           |                |                             | > 5<br>мм             | 5 –<br>2,8<br>мм | ><br>1,1<br>мм | «дно» |            |  | 170 °С  | 200°С      |
|          | ТУ 6-11-<br>0209955-25-90 | н/м<br>22      | 600-<br>700                 | н/б<br>30             | н/м<br>68        | н/б<br>2,0     | отс.  | н/б<br>2,0 | н/м<br>100                                 | н/м 25  | н/м<br>150 |
| 1        | НТЦ-АК 8<br>1 партия      | 28             | 618                         | 8,19                  | 91,26            | 0,36           | отс.  | 4,56       | 365  | 54  | 163        |
| 2        | НТЦ-АК 8<br>2 партия      | 24             | 609                         | 7,38                  | 91,58            | 0,45           | отс.  | 3,9        | 572  | 60  | 158        |
| 3        | НТЦ-АК 8<br>3 партия      | 24,1           | 648                         | 7,6                   | 91,7             | 0,6            | отс.  | 3,5        | 648  | 70  | 171        |
| 4        | НТЦ-АК 8<br>4 партия      | 23,4           | 679                         | 31,97                 | 61,19            | 6,1            | 3,98  | 3,98       | 596  | 63  | 152        |
| 5        | НТЦ-АК 8<br>5 партия      | 22,6           | 678                         | 41,97                 | 52,3             | 4,9            | 0,103 | 3,4        | 594  | 68  | 165        |

В 2006 – 2008 гг. по разработанной технологии приготовлено 5 промышленных партий цинкацетатного катализатора (120 тонн).

Промышленное внедрение нового катализатора позволило выработать в 2007 году около 47 000 тонн винилацетата, что на 42 % выше проектной мощности [2].

В настоящее время на ЗАО "Северодонецкое объединение Азот" освоена и работает промышленная установка по приготовлению цинкацетатного катализатора в УЗ-поле, мощностью 150 тонн кат./год.

**Список литературы:** 1. Ультразвук в гетерогенном катализе. / Роменский А.В., Казаков В.В., Гринь Г.И. и др. – Северодонецк: ОАО "Северодонецкая городская типография", 2006. – 271 с.  
2. Казаков В.В. Основные этапы и перспективы развития Северодонецкого химического комбината. 1951 – 2007. – Северодонецк: ОАО "Северодонецкая городская типография". – 2007. – 224 с.

Поступила в редколлегию 15.10.08

**С.В. ГАБЕЛКОВ**, канд. физ.-мат. наук, **Р.В. ТАРАСОВ**,  
**Н.С. ПОЛТАВЦЕВ**, **М.П. СТАРОЛАТ**, канд. физ.-мат. наук,  
**А.В. ПИЛИПЕНКО**, **А.Г. МИРОНОВА**, **Г.А. ХОЛОМЕЕВ**,  
**Ф.В. БЕЛКИН**, **В.В. МАКАРЕНКО**, **В.С. КИТЧЕНКО**,  
ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина

## СПЕКАНИЕ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Спекання компактів з порошку тетрагонального оксиду цирконію проходить інтенсивно в інтервалі температур  $900 \div 1150$  °С, менш активно – при  $1150 \div 1400$  °С. Енергії активації спекання становлять  $32,4 \pm 2,0$  кДж/моль і  $7,1 \pm 2,1$  кДж/моль відповідно. Термообробка при оптимальній температурі  $1400$  °С протягом 1 години дозволяє одержати керамічний матеріал з відносною щільністю 93 %, розміром зерен  $1 - 1,4$  мкм і пор  $0,8 - 1$  мкм і  $0,2 - 0,3$  мкм. У керамічному матеріалі спостерігається помірний ( $1000 \div 1150$  °С) і інтенсивний ( $1150 \div 1400$  °С) ріст зерен. Енергії активації росту зерен у зазначених інтервалах температур становлять  $51,5 \pm 4,0$  кДж/моль і  $135 \pm 24$  кДж/моль відповідно.

Sintering of compact from a tetragonal zirconia powder was intensive in the interval temperatures  $900 \div 1150$  °С, and was less active – at  $1150 \div 1400$  °С. Activation energies of sintering equal  $32.4 \pm 2.0$  kJ/mol and  $7.1 \pm 2.1$  kJ/mol accordingly. Heat treatment at optimal temperature  $1400$  °С within 1 hour allows to produce a ceramic material with relative density 93 %, grain size  $1 - 1.4$  μm and pores size  $0.8 - 1$  μm and  $0.2 - 0.3$  μm. The ceramic material has moderate ( $1000 - 1150$  °С) and intensive ( $1150 - 1400$  °С) grain growth. In these temperature intervals activation energies of grain growth equal  $51.5 \pm 4.0$  kJ/mol and  $135 \pm 24$  kJ/mol accordingly.

## ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы из оксида циркония в виде твердых растворов иттрия в тетрагональной или кубической модификациях обладают высокими физическими свойствами, что позволяет применять их для производства изделий конструкционного, инструментального и функционального назначения [1 – 6]. В настоящее время специалисты всего мира для понижения энергозатрат при получении керамических материалов с повышенными свойствами большое внимание уделяют получению и исследованию наноразмерных порошков, которым присуща способность к спеканию при более низких температурах. Характеристики не агломерированных, высокодисперсных порошков с равномерными по размеру и форме частицами требуемого фазового со-

става в значительной степени определяют параметры формования и спекания изделий.

Внимание исследователей привлекают методы получения порошков: как дорогие и сложные, например гидротермальный синтез [1], совместное осаждение смеси труднорастворимых органических и неорганических соединений [2] и др., так и недорогие и технически простые - распылительный пиролиз [3] и совместное осаждение гидрооксидов [3 – 5]. Значительные перспективы в получении и широком практическом применении керамических материалов с улучшенными свойствами в сочетании с приемлемыми затратами на их изготовление имеет метод совместного осаждения гидрооксидов из смеси растворов нитратов циркония и иттрия. Для его осуществления требуются технически несложное оборудование и исходные компоненты, производимые химической промышленностью. Исследование спекания компактов оксида циркония с учетом физико-химических свойств его наноразмерных порошков имеет большое значение для получения и расширения практического использования керамических материалов.

Целью работы является исследование спекания и микроструктуры компактов из наноразмерного порошка тетрагонального оксида циркония с добавкой оксида иттрия, полученного методом совместного осаждения гидрооксидов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследованиях использовали наноразмерный порошок тетрагонального оксида циркония, полученный при термическом разложении гидрооксидов циркония и иттрия, совместно осажденных из смеси водных растворов их солей [7]. Образцы в форме таблеток диаметром 14,5 мм и высотой 5 мм готовили методом осевого холодного прессования на гидравлическом прессе. Термообработку образцов проводили в течении 1 часа при температурах 700 – 1100 °С (через 100 °С), 1150 и 1200 °С на воздухе в печи СУОЛ-0,25.1/12-М1 и при 1300, 1400 и 1500 °С в вакууме в печи СШВЭ 1.2,5/25ИЗ. Кажущуюся плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

Фазовый состав термообработанных образцов определяли методом рентгеновского фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-1,5 (Cu K $\alpha$ ), а по ширине наиболее интенсивной (101) рентгеновской линии на её полувысоте рассчитывали средний размер зерен [8].

Микроструктуру образцов тетрагонального оксида циркония исследовали на растровом электронном микроскопе РЭММА-202. Спеченные образцы керамики разрушали сколом, на поверхность которого термическим испарением в вакуумной камере наносился тонкий слой хрома для обеспечения стока электронов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исходные образцы из порошка тетрагонального оксида циркония, спрессованные методом осевого холодного прессования при давлении 256 МПа, имели кажущуюся плотность  $2,74 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$ . Зависимость относительной плотности образцов оксида циркония от температуры термообработки имеет четыре участка и представлена на рис. 1. Относительная плотность с увеличением температуры термообработки: с 700 до 900 °С остается постоянной и составляет 51 %; с 900 до 1150 °С – стремительно возрастает до 83,4 %; с 1200 до 1400 °С – возрастает медленнее до 93 % и с 1400 до 1500 °С – убывает до 81,8 %. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что до 900 °С образцы не спекаются. Спекание проходит в интервале температур 900 – 1400 °С, наиболее интенсивно в интервале температур 900 – 1150 °С. Уменьшение плотности материала отмечается в интервале температур 1400 – 1500 °С. В интервале температур 1000 – 1150 °С энергия активации спекания составляет  $32,4 \pm 2,0 \text{ кДж/моль}$ . Она значительно снижается в интервале температур 1200 – 1400 °С ( $7,1 \pm 2,0 \text{ кДж/моль}$ ).

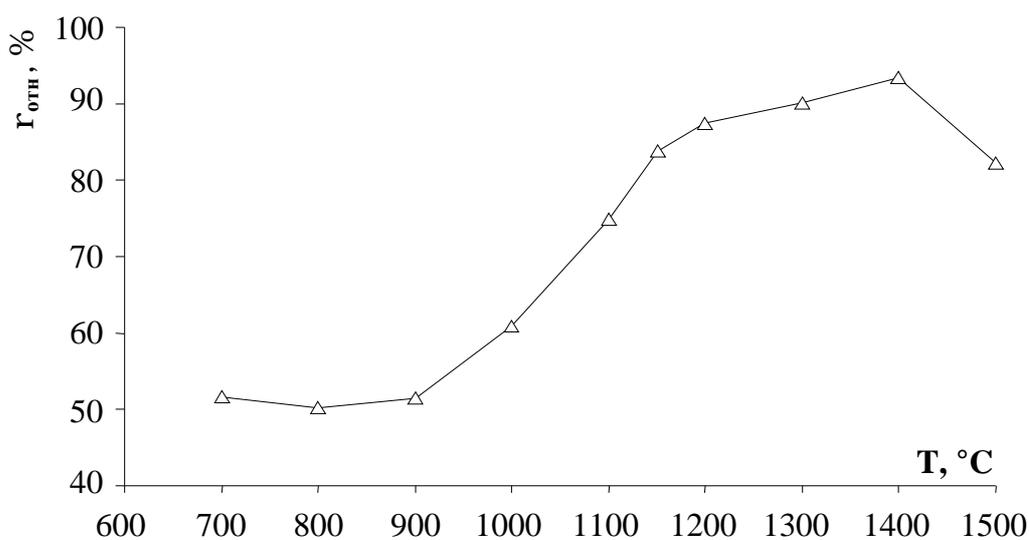


Рис. 1. Зависимость относительной плотности образцов оксида циркония от температуры спекания

Исследование микроструктуры образца, термообработанного при 1400 °С, методом электронной микроскопии (рис. 2) показали, что материал состоит из зерен округлой формы диаметром 1 – 1,4 мкм. Материал содержит чаще округлые, иногда овальные поры двух интервалов размеров: 0,8 – 1 мкм и 0,2 – 0,3 мкм.

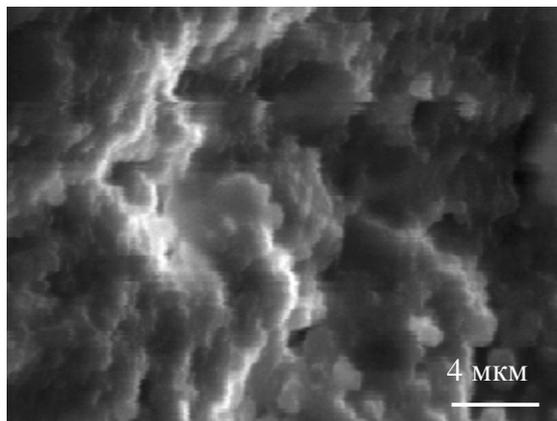


Рис. 2. Микрофотография тетрагонального оксида циркония (сканирующая электронная микроскопия, скол, спекание 1400 °С, 1 час)

Исследования фазового состава термообработанных образцов, проведенные методом рентгеновского фазового анализа, показали, что все дифрактограммы содержат рентгеновские линии только тетрагонального оксида циркония (ASTM №42-1164 [9]). Некоторые линии накладываются друг на друга. Положение каждой из не накладываются рентгеновских линий на дифрактограммах и её относительная интенсивность с учетом точности измерений не зависят от температуры термообработки образца. Параметры решетки тетрагонального оксида циркония для образцов, термообработанных при всех температурах составляют  $a = 3,607 \pm 0,005 \text{ \AA}$  и  $c = 5,16 \pm 0,01 \text{ \AA}$ , а рассчитанная рентгеновская плотность равна  $6,077 \pm 0,005 \text{ г/см}^3$ .

Дифракционные данные термообработанного при 1400 °С образца приведены в таблице.

Как видно из таблицы, произошло попарное наложение рентгеновских линий с индексами (112), (200) и (301), (114) соответственно. Наложение этих рентгеновских линий отмечено на дифрактограммах образцов термообработанных при всех указанных температурах. Следует отметить, что также наблюдается наложение рентгеновских линий с индексами (002) и (110) на дифрактограммах образцов термообработанных при 700, 800 и 900 °С.

Дифракционные данные тетрагонального оксида циркония  
(термообработка 1400 °С, 1 час)

| 2 $\theta$ , град | I, % | $\beta$ , град | d, Å   | h k l    |
|-------------------|------|----------------|--------|----------|
| 30,15             | 100  | 0,214          | 2,9618 | 101      |
| 34,7              | 6    | 0,4            | 2,5831 | 002      |
| 35,1              | 16   | 0,40           | 2,5546 | 110      |
| 50,25*            | 60   | 0,32           | 1,8142 | 112, 200 |
| 59,4              | 10   | 0,45           | 1,5547 | 103      |
| 59,95             | 28   | 0,58           | 1,5418 | 211      |
| 62,75             | 9    | 0,38           | 1,4795 | 202      |
| 80,1              | 1,4  | 0,70           | 1,1971 | 213      |
| 81,8*             | 9,8  | 0,90           | 1,1765 | 301, 114 |
| 83,8              | 2,1  | 0,60           | 1,1534 | 222      |
| 84,8              | 4,1  | 1,10           | 1,1424 | 310      |
| 101,5             | 2,1  | 0,60           | 0,9947 | 303      |
| 102,8             | 4,9  | 1,50           | 0,9856 | 321      |
| 116,6             | 1,7  | 1,50           | 0,9054 | 400      |

Примечание: \* – наложение 2-х линий.

Рентгеновские линии на дифрактограмме образца, термообработанного при 700 °С, имеют значительное уширение. Их ширина на полувысоте составляет от 0,5° (при угле отражения 2 $\theta$ , равном 30,15°) до 1,5° (при 2 $\theta$ , равном 103,4°). Это указывает на малый размер (30 – 34 нм) областей когерентного рассеяния. Ранее в работе [7] нами было показано, что размер областей когерентного рассеяния порошка тетрагонального оксида циркония равен размеру зерен, из которых состоят его «первичные частицы». С увеличением температуры термообработки образцов до 1300 °С уширение рентгеновских линий уменьшается до инструментального, равного 0,214°. Зависимость среднего размера зерен материала от температуры термообработки образцов представлена на рис. 3. Данные для образцов, термообработанных при температурах 700 – 1200 °С, рассчитаны по уширению рентгеновских линий на дифрактограммах, а для образца, термообработанного при 1400 °С – размер зерен определен по микрофотографии скола, полученной методом сканирующей электронной микроскопии. Видно, что точки соответствующие интервалам температур 800 – 1150 °С и 1150 – 1400 °С достаточно хорошо ложатся на прямые линии. Однако угол наклона к оси абсцисс линии, соответ-

ствующей первому интервалу меньше, чем угол наклона линии, соответствующей второму интервалу. С увеличением температуры при 800 °С начинается умеренный рост зерен, который ускоряется при 1150 °С. Энергии активации роста зерен в интервалах температур 1000 – 1150 °С и 1150 – 1400 °С равны  $51,5 \pm 4,0$  кДж/моль и  $135 \pm 24$  кДж/моль соответственно. Ошибка определения энергии активации при 1150 – 1400 °С достаточно велика по причине не удовлетворительной точности методики определения среднего размера зерен по уширению рентгеновских линий в интервале размеров зерен 180 – 270 нм.

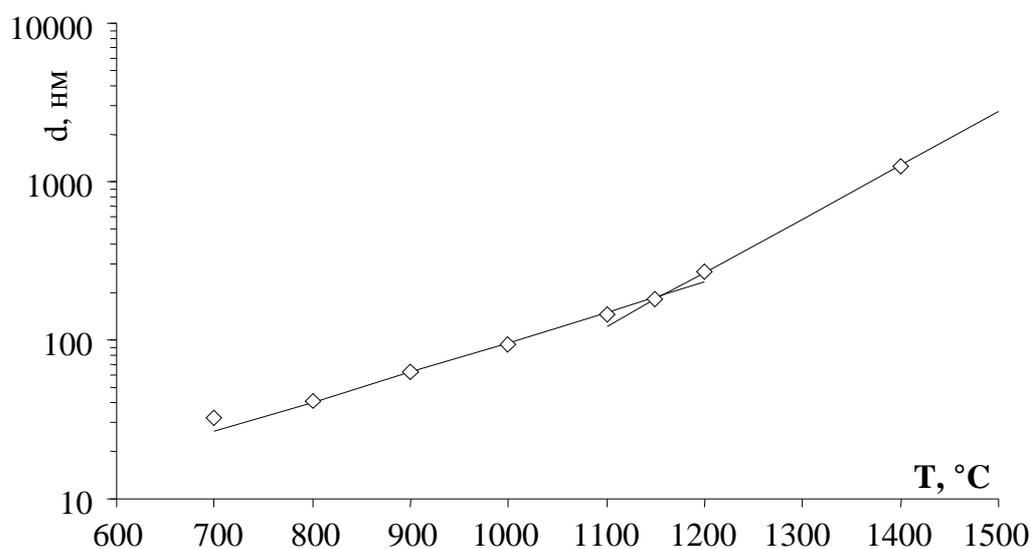


Рис. 3. Зависимость среднего размера зерен от температуры спекания

### ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что, как зависимость относительной плотности образцов тетрагонального оксида циркония, так и зависимость среднего размера зерен от температуры спекания имеют по два прямолинейных возрастающих участка с различной величиной наклона к оси абсцисс. В температурном интервале интенсивного роста относительной плотности (рис. 1, 900 – 1150 °С) отмечается умеренное увеличение среднего размера зерен (рис. 3, 800 – 1150 °С), а медленному возрастанию относительной плотности (рис. 1, 1200 – 1400 °С) соответствует интенсивное увеличение среднего размера зерен (рис. 3, 1150 – 1400 °С). Во всем исследованном интервале температур керамический материал не меняет своего фазового состава и соответствует фазовому составу используемого порошка оксида цир-

кония [7]. Оптимальная температура спекания равна 1400 °С. Полученный при этой температуре керамический материал имеет размер зерен 1 – 1,4 мкм и содержит 7 об. % закрытых пор двух интервалов размеров 0,8 – 1 мкм и 0,2 – 0,3 мкм. С повышением температуры до 1500 °С отмечается уменьшение относительной плотности керамического материала.

Понижение плотности керамики, полученной спеканием нанопорошков при 1500 °С, авторы [5] объясняют фазовыми и структурными превращениями. При столь высокой температуре спекания часть тетрагональной фазы превращается в кубическую за счет изменения распределения легирующего элемента иттрия в зернах керамики. Однако мы не зафиксировали кубическую фазу в полученном образце керамического материала, спеченного при 1500 °С. По-видимому, некоторая часть (до 10 %) тетрагонального оксида циркония перешла в кубический, а из-за наложения основных линий этих фаз нам не удалось её идентифицировать.

В работе [3] зависимость относительной плотности от температуры спекания соосажденных порошков также имеет температурные интервалы интенсивного и более медленного повышения плотности при спекании: 800 – 1000 °С и 1100 – 1450 °С соответственно. При оптимальной температуре спекания относительная плотность достигает 94 %. Хотя интенсивное спекание по данным этих авторов начинается при меньшей температуре, чем по нашим результатам, однако оптимальная температура спекания имеет несколько более высокое значение (1450 °С) при близкой относительной плотности керамического материала.

У авторов [2] при исследовании спекания тетрагонального оксида циркония для температурного интервала наибольшего роста относительной плотности (800 – 1180 °С) энергия активации составила  $300 \pm 40$  кДж/моль. При этом использовался порошок с размерами зерен 9 нм. При использовании порошка тетрагонального оксида циркония с размером зерен 28 нм [7], в нашей работе в интервале температур 900 – 1150 °С получена энергия активации спекания  $32,4 \pm 2,0$  кДж/моль. Значительное отличие размеров зерен, а значит и удельных поверхностей используемых порошков, приводит к столь значительной разнице величин энергий активации спекания.

В работе китайских ученых [1] зависимость размера зерен от температуры термообработки, также как и в нашей работе, имеет два участка: умеренного и интенсивного роста зерен. У авторов [4] энергия активации роста зерен в интервале температур 600 – 1000 °С составила 34 кДж/моль. Это значе-

ние меньше полученного нами  $51,5 \pm 4,0$  кДж/моль для интервала температур 800 – 1150 °С. В работе [6] энергия активации роста зерен в интервале температур 1350 – 1600 °С составила 150 кДж/моль. Значение энергии активации роста зерен в значительной степени определяется количеством и состоянием межзеренной фазы в керамическом материале, на формирование которой оказывает влияние, как метод получения, так и вся предистория получения порошков и спекания керамического материала.

Большая часть использованного нами порошка тетрагонального оксида циркония [7] представлена большими конгломератами с размерами 1,5 – 2 мкм, меньшая часть - агломератами средних размеров 0,5 – 1 мкм. Видимо, поры между конгломератами и агломератами имели такие же размеры. За счет прессования порошка и последующего спекания при 1400 °С размеры пор в керамическом материале уменьшились в 2 – 3 раза.

Авторы [5] отмечают, что керамика, полученная спеканием при 1300 °С содержит мелкие зерна 0,3 – 0,5 мкм, среди которых при 1500 °С образуются более крупные диаметром 2 – 4 мкм, что в общем согласуется с нашими результатами. Так же как и наш материал, полученный спеканием при 1400 °С, керамика авторов [5], спеченная при 1300 °С, содержит поры двух интервалов размеров 0,8 – 1,1 мкм и 0,2 – 0,4 мкм.

## ВЫВОДЫ

Исследовано спекание тетрагонального оксида циркония в интервале температур 700 – 1500 °С. Установлено, что наиболее интенсивно спекание проходит в интервале 900 – 1150 °С, менее активно – в интервале 1150 ÷ 1400 °С. Энергии активации спекания составляют  $32,4 \pm 2,0$  кДж/моль и  $7,1 \pm 2,1$  кДж/моль соответственно. Термообработка при оптимальной температуре 1400 °С в течение 1 часа позволяет получить керамический материал с относительной плотностью 93 %, размером зерен 1 – 1,4 мкм и размером пор 0,8 – 1 мкм и 0,2 – 0,3 мкм.

Зависимость среднего размера зерен керамического материала от температуры термообработки имеет два участка: умеренного (1000 – 1150 °С) и интенсивного (1150 – 1400 °С) роста зерен. Энергии активации роста зерен в указанных температурных интервалах равны  $51,5 \pm 4,0$  кДж/моль и  $135 \pm 24$  кДж/моль соответственно. В температурном интервале умеренного

роста зерен проходит наиболее интенсивное спекание, а в температурном интервале ускоренного роста зерен – менее интенсивное.

**Список литературы:** 1. *Gang Xu, Ya-Wen Zhang, Chun-Sheng Liao, Chun-Hua Yan.* Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transition in Rare-Earth-Stabilized Zirconia Prepared by Mild Hydrothermal Method // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 87, № 12. – P. 2275 – 2281. 2. *P. Duran, M. Villegas, F. Capel, P. Recio, C. Moure.* Low-temperature sintering and microstructural development of nanocrystalline Y-TZP powders // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1996. – Vol. 16, № 9. – P. 945 – 952. 3. *А.В. Галахов.* Особенности спекания аэрозольных порошков. // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 1999, № 1 – 2. – С. 29 – 33. 4. *Shou-Gang Chen, Yan-Sheng Yin, D.-P. Dao-Ping Wang, Jia Li.* Reduced activation energy and crystalline size for yttria-stabilized zirconia nano-crystal: an experimental and theoretical study // *J. Cryst. Growth.* – 2004. – Vol. 267, № 1 – 2. – P. 100 – 109. 5. *И.А. Даниленко, В.А. Фомченко, Т.Е. Константиновна, В.Л. Безусый, В.А. Глазунова.* Нанопорошки диоксида циркония и износостойкая керамика на их основе // *Конструкции из композиционных материалов.* – 2007, № 1. – С. 14 – 22. 6. *A.P. Santos, R.Z. Domingues, M. Kleitz.* Grain Boundary Blocking Effect in Tetragonal Yttria Stabilized Zirconia // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1998, Vol. 18. – P. 1571 – 1578. 7. *S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, N.S. Poltavtsev, M.P. Starolat, N.F. Andrievskaja, A.G. Mironova, E.G. Ledovskaja, L.M. Litvinenko, M.A. Odejchuk, F.V. Belkin.* Synthesis, morphology and compactibility of tetragonal zirconia nanopowder. // *Functional materials.* – 2007. – Vol. 14, № 2. – P. 187 – 191. 8. *Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с. 9. *Teufer. G.* // *Acta Crystallogr.* – 1962, № 15. – P. 1187 – 1189.

*Поступила в редколлегию 15.10.08.*

УДК 615.453.2.014.21:001.891.573

**О.В. КУТОВАЯ**, канд. техн. наук, **И.В. КОВАЛЕВСКАЯ**,  
**А.В. ШАПОВАЛОВ**, канд. техн. наук, НФаУ,  
**Н.Б. МАРКОВА**, НТУ "ХПИ"

## **ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ СМЕСИ**

В статті пропонується модель оптимізації складу багатокomпонентної лікарської суміші, яка базується на математичній обробці експериментальних даних рівняннями регресії, що характеризують суттєві показники суміші. Одержані рівняння підлягають векторній оптимізації, в результаті якої визначають кількісний вміст складових суміші.

In the article the optimization model of multicomponent medicinal mixture composition is offered being based on the mathematical processing of experimental data of regression equalization, which characterizes meaningful indexes mix up the got equalizations of heaved up vectorial optimization which quantitative maintenances of mixture constituents are determined as a result of.

Современные лекарственные средства представляют собой, как правило, многокомпонентные системы, содержащие лекарственные и вспомогательные вещества (наполнители, разрыхлители, красители, пигменты, стабилизаторы, вещества связующие, скользящие и т.д.). Выбор вспомогательных веществ является особенно ответственным этапом, так как от них существенно зависит и уровень проявления биологической активности лекарственного средства и необходимые фармако-технологические показатели (реологические, прочностные и упаковочные характеристики), которые обеспечивают возможность технологической переработки таких систем в соответствующие лекарственные формы.

В процессе создания лекарственной формы возникает необходимость тщательного выбора среди значительного разнообразия тех или иных групп вспомогательных веществ. В современной фармацевтической практике используется около 6000 их наименований. Все эти вещества относятся к факторам многокомпонентной системы. Таким образом, в процессе разработки лекарственных препаратов приходится исследовать большое число качественных факторов, сравнивать их уровни и находить оптимальные составы. Проведение исследований по изучению влияния вспомогательных веществ на свойства многокомпонентных систем тесно связано с планированием многофакторного эксперимента и дисперсионным анализом экспериментальных данных.

Для оптимизации состава многокомпонентной системы, содержащей порошкообразные компоненты, которая должна иметь ряд необходимых выходных показателей (отклики системы), мы применили метод математического моделирования. В ходе обработки экспериментальных данных были получены математические зависимости, которые с заданной точностью определяют значение каждого из рассматриваемых откликов системы в исследуемом диапазоне параметров.

Пусть отклики  $y_i$  зависят от двух факторов  $A$  и  $B$ .

Например при разработке технологии получения растительной смеси для грануляции изучается влияние на сыпучесть ( $y_1$ ) и прочность ( $y_2$ ) гранул фактора  $A$  – типа наполнителя, который варьируется на трех уровнях:

- $a1$  – крахмал,
- $a2$  – лактоза,
- $a3$  – бентонит.

Второй фактор – тип связывающего раствора – изменяется на трех уровнях:

- $v1$  – крахмальный клейстер,
- $v2$  – раствор метилцеллюлозы,
- $v3$  – спиртовой раствор.

На первом этапе исследования выбирается план эксперимента (табл. 1) и на основе многофакторного дисперсионного анализа экспериментальных данных устанавливается значимость влияния факторов на отклики, их взаимодействие и различия между уровнями факторов.

Таблица 1

Двух факторный план для отклика  $y_i$

| Фактор А | Фактор В |       |       |
|----------|----------|-------|-------|
|          | $v1$     | $v2$  | $v3$  |
| $a1$     | $y11$    | $y12$ | $y13$ |
| $a2$     | $y21$    | $y22$ | $y23$ |
| $a3$     | $y31$    | $y32$ | $y33$ |

После отбора значимых факторов планируется эксперимент с их уровнями и одновременно анализируется влияние на отклики системы количественных факторов (табл. 2). По полученным экспериментальным данным создается регрессионная зависимость, характеризующая каждый отклик системы отдельно. Вид зависимости определяется количеством исследуемых переменных факторов для данного отклика. Для двух факторов предлагается уравнение регрессии, которое имеет следующий вид:

$$y(x1, x2) = a_0 + a_1 \cdot x1 + a_2 \cdot x2 + a_3 \cdot x1^2 + a_4 \cdot x2^2 + a_5 \cdot x1^3 + a_6 \cdot x2^3,$$

где  $a_i$  – коэффициенты регрессии;  $x1, x2$  – переменные факторы.

Не существенно влияющие на значение  $y$  коэффициенты исключаются для упрощения дальнейшей математической обработки.

Многофакторное планирование эксперимента по оптимизации состава  
и его результаты

| №  | Уровни факторов |     | Отклики системы<br>$y_i=f(a,b)$ | Оптимизирующая функция | Отклики системы при оптимальном составе, $y_i^*$ | Фактор желательности |
|----|-----------------|-----|---------------------------------|------------------------|--|----------------------|
|    | A               | B   |                                 |                        |  |                      |
| 1  | a11             | b11 | $y_1=f(a_1,b_1)$                | $R_1=f(a_1,b_1)$       | $y_1^*(a_1^*,b_1^*,)$                            | D1                   |
| 2  | a12             | b12 | $y_2=f(a_1,b_1)$                |                        | $y_2^*(a_1^*,b_1^*)$                             |                      |
| 4  | a21             | b11 | $y_1=f(a_2,b_1)$                | $R_2=f(a_2,b_1)$       | $y_1^*(a_2^*,b_1^*)$                             | D2                   |
| 5  | a22             | b12 | $y_2=f(a_2,b_1)$                |                        | $y_2^*(a_2^*,b_1^*)$                             |                      |
| 7  | a31             | B11 | $y_1=f(a_3,b_1)$                | $R_3=f(a_3,b_1)$       | $y_1^*(a_3^*,b_1^*,)$                            | D3                   |
| 8  | a32             | B12 | $y_2=f(a_3,b_1)$                |                        | $y_2^*(a_3^*,b_1^*)$                             |                      |
| 10 | a11             | B21 | $y_1=f(a_1,b_2)$                | $R_4=f(a_1,b_2)$       | $y_1^*(a_1^*,b_2^*)$                             | D4                   |
| 11 | a12             | B22 | $y_2=f(a_1,b_2)$                |                        | $y_2^*(a_1^*,b_2^*)$                             |                      |
| 13 | a21             | B21 | $y_1=f(a_2,b_2)$                | $R_5=f(a_2,b_2)$       | $y_1^*(a_2^*,b_2^*,)$                            | D5                   |
| 14 | a22             | B22 | $y_2=f(a_2,b_2)$                |                        | $y_2^*(a_2^*,b_2^*)$                             |                      |
| 16 | a31             | B21 | $y_1=f(a_3,b_2)$                | $R_6=f(a_3,b_2)$       | $y_1^*(a_3^*,b_2^*)$                             | D6                   |
| 17 | a32             | B22 | $y_2=f(a_3,b_2)$                |                        | $y_2^*(a_3^*,b_2^*)$                             |                      |
| 19 | a11             | B31 | $y_1=f(a_1,b_3)$                | $R_2=f(a_1,b_3)$       | $y_1^*(a_1^*,b_3^*)$                             | D7                   |
| 20 | a12             | B32 | $y_2=f(a_1,b_3)$                |                        | $y_2^*(a_1^*,b_3^*)$                             |                      |
| 22 | a21             | B31 | $y_1=f(a_2,b_3)$                | $R_2=f(a_2,b_3)$       | $y_1^*(a_2^*,b_3^*)$                             | D8                   |
| 23 | a22             | B32 | $y_2=f(a_2,b_3)$                |                        | $y_2^*(a_2^*,b_3^*)$                             |                      |
| 25 | a31             | B31 | $y_1=f(a_3,b_3)$                | $R_3=f(a_3,b_3)$       | $y_1^*(a_3^*,b_3^*)$                             | D9                   |
| 26 | a32             | B32 | $y_2=f(a_3,b_3)$                |                        | $y_2^*(a_3^*,b_3^*)$                             |                      |

На основании полученных эмпирических зависимостей, связывающих показатели многокомпонентной системы с количеством веществ ее составляющих, рассчитывается оптимальный состав смеси.

Для определения искомого состава нами был применен приближенный метод решения задачи многокритериальной оптимизации, основанный на идее поиска идеальной точки в пространстве критериев качества и введения нормы в этом пространстве. Полученное при этом решение является Парето-оптимальным, т.е. принадлежит множеству Парето-решений и обеспечивает максимальную близость значений критериев качества к своим возможным наилучшим значениям. При этом используется условие, что сумма квадратов отклонений полученного значения каждого отдельного отклика от желаемого (минимального или максимального значения) должно быть минимальным. Желаемое значение отклика определяется требованиями технологического

регламента. Таким образом, формируется некоторая функция  $R$ , минимальное значение которой наилучшим образом удовлетворяет всем откликам системы.

Поведение рассматриваемой многокомпонентной системы с математической точки зрения можно охарактеризовать  $n$ -мерным вектором  $x = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$  и оценить  $i$ -мерной вектор-функцией  $y(x) = \{y_1(x), y_2(x), \dots, y_n(x)\}$ , компоненты которой являются заданными действительными функциями переменной  $x$ . В данном случае требуется определить точку  $x^* \in x$ , оптимизирующую значения функций  $y_1(x), y_2(x), \dots, y_n(x)$ . Таким образом задача сводится к поиску минимума (максимума) функции  $y(x) = \{y_1(x), y_2(x), \dots, y_n(x)\}$ , при ограничениях  $x^- \leq x \leq x^+$ , где  $x = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ .

Решение задачи векторной оптимизации, которая сводится к определению  $R(x) = \min (\max)$ , позволяет найти оптимальное решение  $x^*$ . Полученный результат можно определить как ухудшающий каждый, отдельно взятый показатель, однако это ухудшение распределяется по всему множеству показателей  $y_i(x)$  и является минимально возможным.

Определение экстремума отдельных зависимостей  $y_i(x)$  сводится к решению задачи, в которой оптимизируется только одна соответствующая вектор-функция.

По найденному значению  $x^*$  рассчитываются для каждого качественного состава смеси значения откликов  $y_i(x)$ , которые используют для определения фактора желательности  $D$ . Фактор  $D$  в этом случае будет оптимальным.

Таким образом, использование эмпирических уравнений при обработке экспериментальных данных дает возможность оценивать и выбирать качественные факторы и их комбинации аналитическим путем при ограниченном количестве экспериментальных точек, а формулировка задачи поиска оптимального состава многокомпонентной смеси как задачи многокритериальной оптимизации приводит к эффективному ее решению.

**Список литературы:** 1. *Грошовый Т.А., Маркова Е.В., Головкин В.А.* Математическое планирование эксперимента в фармацевтической технологии. – К.: Вища школа, 1992. – 188 с. 2. *Салуквадзе М.Е.* Задачи векторной оптимизации в теории управления. – Мецниереба, 1975. – 203 с.

*Поступила в редакцию 08.10.08.*

*Л.Л. БРАГИНА*, докт. техн. наук, *О.В. ШАЛЫГИНА*, канд. техн. наук,  
*Н.А. КУРЯКИН*, магистрант, НТУ “ХПИ”

## **ОСОБЕННОСТИ СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ САМООЧИЩАЮЩИХСЯ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ**

В статті розглянуті особливості складів та властивостей нового типу склоемалевих покриттів для захисту внутрішніх поверхонь духових шаф кухонних плит. Проаналізовано стан розробок в галузі синтезу та промислового освоєння самоочисних піролітичних та каталітичних склоемалевих покриттів, також наведено їх склади та експлуатаційні властивості.

In this article composition and property features of the new type of vitreous enamel coatings for the oven surfaces of stoves protection are reviewed. The state of researches in the field of synthesis and industrial adaptation of self-cleaning pyrolytic and catalytic vitreous enamel coatings is analysed. Also their compositions and service properties are given.

Стеклоэмали используются в производстве значительной доли бытовой техники благодаря внешнему виду, специфичным функциональным свойствам и способности защищать изделие от коррозии. К изделиям, в которых стеклоэмали лучше всего выполняют свои эстетические, защитные и функциональные задачи, относятся бытовые плиты и микроволновые печи, духовые шкафы, различные стальные приспособления для приготовления пищи (грили, ростеры и т.п.), обогревательные приборы и камины, водонагреватели и стиральные машины.

Целью данной работы явился анализ состояния разработок, относящихся к современным стеклоэмалевым покрытиям кухонного оборудования.

Применение стеклоэмалевых покрытий в секторе бытовых плит особенно четко иллюстрирует универсальность этого вида материалов благодаря сочетанию эффективной защиты от коррозии при нагреве до 300 °С и термостойкости с легкой очищаемостью рабочих поверхностей и эстетико-декоративными характеристиками [1]. Современные плиты можно классифицировать следующим образом: свободно устанавливаемые плиты (газовые и электрические), встраиваемые духовые шкафы (газовые, электрические, электровентиляторные), варочные панели (газовые и электрические) [2]. В этих изделиях стеклоэмали могут применяться в двух зонах: внутренней (духовой шкаф), которая подвергается экстремальным перепадам температур, и

внешней, где более затребованы оптические и эстетические характеристики эмалевых покрытий. Традиционно духовые шкафы выпускают в основном из эмалированной малоуглеродистой стали, а также из алюминированной и нержавеющей стали без покрытия [3]. В последнее время в связи с возросшими экологическими требованиями к технологиям и материалам, применяемым в жилых помещениях, и активной конкуренцией со стороны нержавеющей и алюминированной стали, и стеклокерамики в производстве кухонного оборудования разрабатываются и осваиваются новые типы специальных покрытий на основе стеклоэмалей. К ним, в частности, относятся так называемые самоочищающиеся покрытия: пиролитические и каталитические, а также легкоочищаемые, или ЕТС-эмали (Easy To Clean – легкие в очищении).

Успешное применение самоочищающихся стеклоэмалевых покрытий ведущими эмалировочными фирмами, такими как Ferro Europe, РЕМСО, Smaltiflex, а также Amica, Areilos и др. во многом обусловлено использованием электростатического порошкового способа нанесения эмалевых покрытий данного типа.

Преимущества и недостатки основных материалов стенок духовых шкафов приведены в табл. 1 [3].

Таблица 1

Преимущества и недостатки материалов для изготовления духовых шкафов

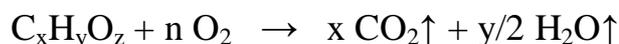
|              | Материал   |   |   |  |   |
|--------------|--|---|---|--|---|
|              | Нержавеющая сталь  | Алюминированная сталь                       | Сталь со стеклоэмалевым покрытием                             |  |   |
|              |  |   | Традиционная эмаль  | Каталитическая эмаль                     | Пиролитическая эмаль                                  |
| Преимущества | Перспективна в плане конструирования                         | Дешевизна по сравнению с нержавеющей сталью | Дешевизна   | Самоочищаемость                          | Легкоочищаемость, разрушение загрязнений (пиролиз)    |
| Недостатки   | Дороговизна, недостаточная термостойкость, сложноочищаемость | Сложноочищаемость                           | Сложноочищаемость, необходимость использования моющих средств | Поглощение загрязнений без их разрушения | Дороговизна, высокие затраты энергии при эксплуатации |

**Пиролитические эмали.** Очистка стенок духового шкафа покрытых эмалью данного типа от органических загрязнений, образующихся при приго-

товлении пищи, осуществляется посредством пиролиза, т.е. диссоциации под действием повышенной температуры. В течение 1 часа стенки шкафа нагреваются до температуры 500 °С, вследствие чего загрязнения разлагаются. Стеклоэмали этого типа должны характеризоваться значениями температуры начала размягчения более 525 °С и температурного коэффициента линейного расширения в интервале 20 – 150°С около  $70 \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$ , а получаемые покрытия – бездефектностью [4]. В работе [5] установлено, что кроме состава эмали на стойкость к пиролизу оказывает влияние температура обжига стеклоэмалевого покрытия, его толщина, характеристика стального листа, а также конструкция эмалируемых деталей.

Для нанесения сухим электростатическим способом может использоваться композиция, полученная путем смешивания двух эмалевых фритт, каждая из которых обладает желаемыми характеристиками. Например, согласно патенту США № 5264287 [6], типичная композиция может содержать 50 % стекла с низкими температурой размягчения и вязкостью при температуре обжига и прочным сцеплением с металлической подложкой, а также 50 % термостойкой стеклоэмали с относительно высокой температурой размягчения, но недостаточной прочностью сцепления с металлом. Проблемой при этом является появление трещин или отслаивание в результате разрушения легкоплавкого компонента при циклической пиролитической очистке. С целью исключения этого явления были разработаны однофриттные эмали, покрытия из которых обладают оптимальными показателями температуры начала размягчения, кислотостойкостью и блеском. Химические составы некоторых пиролитических эмалей приведены в табл. 2.

**Каталитические эмали.** Этот тип покрытия используется для эмалирования духовых шкафов, грилей и микроволновых печей. Благодаря каталитическим покрытиям при приготовлении пищи достигается непрерывная очистка путем поглощения и катализа жира, попавшего на стенки духового шкафа. Принцип действия каталитических эмалей заключается в поглощении покрытием частиц жира с последующим их каталитическим разрушением. Процесс расщепления представляет собой окисление частиц органического происхождения кислородом, выделяющимся из покрытия, согласно реакции:



Условием протекания этого процесса является пористость покрытия и наличие в них каталитически активных при относительно низких температурах веществ [7]. К ним относятся тяжелые металлы, переходные элементы IV – VI группы, их оксиды, бориды, карбиды, силициды и нитриды, а также тугоплавкие соединения типа ферритов, цеолитов,  $Al_2O_3$  и др. [8]. Химические составы некоторых каталитических эмалей приведены в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав самоочищающихся эмалей для духовых шкафов

| №№             | Источ-<br>ник | Содержание оксида, масс. % |                                |                               |  |                |                  |  |   |
|----------------|---------------|----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--|----------------|------------------|--|---|
|                |               | SiO <sub>2</sub>           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | R <sub>2</sub> O   | RO             | ZrO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | прочие  |
| Пиролитические |               |                            |                                |                               |  |                |                  |  |   |
| 1              | [6]           | 40 – 60                    | –                              | 8 – 15                        | Li <sub>2</sub> O<br>0 – 4<br>Na <sub>2</sub> O<br>5,5 – 9<br>K <sub>2</sub> O<br>6 – 10 | CaO<br>0 – 15  | 0 – 4            | 0 – 3  | ZnO 0 – 15<br>TiO <sub>2</sub> 0 – 4<br>CoO 0 – 5<br>NiO 0 – 5<br>F 0 – 2<br>La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3 – 9 |
| 2              | [5]           | 54                         | 2,1                            | 13,2                          | 14   | 11             | 3,7              | Оксиды металлов 3  |   |
| Каталитические |               |                            |                                |                               |  |                |                  |  |   |
| 3              | [7]           | 30 – 50                    | 3 – 25                         | –                             | 10 – 20  | 2 – 10         | 1 – 5            | Оксиды металлов<br>10 – 20, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 2 – 10 |   |
| 4              | [8]           | 34,7                       | 6                              | –                             | 3,65   | CaO 5<br>MgO 1 | –                | 16,1   | TiO <sub>2</sub> 23,5<br>MnO 8  |
| 5              | [11]          | 15 – 20                    | 0 – 20                         | 1 – 10                        | Li <sub>2</sub> O 0 – 5<br>Na <sub>2</sub> O<br>0 – 10<br>K <sub>2</sub> O<br>0 – 10     | CaO<br>0 – 1   | 0 – 10           | 15 –<br>70   | ZnO 0 – 4<br>TiO <sub>2</sub> 10 – 30<br>CoO 0 – 5<br>CuO 0 – 4<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0 – 10           |

Самоочищающиеся каталитические эмали, которые наносятся сухим электростатическим способом, имеют лучшие каталитические характеристики по сравнению с эмалями, которые наносятся по шликерной технологии.

Наиболее давние публикации, касающиеся самоочищающихся эмалей, относятся к концу 50-х – началу 60-х гг. прошлого века [9]. В них описывается возможность очистки поверхности стенок духовых шкафов при помощи пиролиза. В дальнейшем, наряду с усовершенствованием конструкций духовых шкафов, в которых применялись пиролитические эмали [10], стали разрабатываться каталитические стеклоэмалевые покрытия [7, 8, 11] и, наконец,

пиrolитические стеклоэмалевые покрытия со вспомогательной каталитической функцией [12]. К последним относится разработанная компанией Ferro термостойкая каталитическая эмаль XS52, способная выдерживать цикл нагрева до 450 °С с последующим охлаждением.

**Выводы.** Анализ состояния разработок в области самоочищающихся стеклоэмалевых покрытий для духовых шкафов показал, что данный тип покрытий является перспективным как в плане конкурентоспособности, так и в плане постоянного улучшения эксплуатационных характеристик кухонного оборудования.

**Список литературы:** 1. Cola E., Pagliuca S. The Market of Household Appliances. – Milano: Centro Italiano Smalti Porcellanati, 2002. – 36 p. 2. Dacola G. Cucine e Smalto Porcellanato: un Matrimonio che s’ha da Fare // Smalto Porcellanato. – 2000. – № 3. – P. 27 – 30. 3. Sarrazy K. RealEase® Coating // Technical Papres of 21<sup>st</sup> International Enamellers Congr. – Shanghai, 2008. – P. 76 – 81. 4. Jacobs D. Smaltura di Forni // Smalto Porcellanato. – 2006. – № 1. – P. 36 – 44. 5. Bruni F., Pasqualetti G., Bruscoli F. et al. Utilizzo dello zirconio negli smalti pirolitici // Ibid. – 2006. – № 3. – P. 38 – 41. 6. Пат. 5264287 США МПК В32В 15/00. Rare-Earth Containing Frits Having a High Glass Transition Temperature and Their Use for the Production of Enamels Having Improved Heat Resistance. / V.J. Grebe, E.E. Saad, D.W. Sproson, A.C. Stidham. Заявл. 09.12.1992; Опубли. 23.10.1993. 7. Aronica A. Smalti autopulenti catalitici per applicazione elettrostatica a polvere // Smalto Porcellanato. – 2002. – № 2. – P. 49 – 53. 8. Пат. 5387475 США МПК В32В 9/00, В32В 33/00, В01J 21/00. Catalytic Coating for Cooking Surfaces. / D. Baresel, P. Schraner, H. Janku. Заявл. 13.12.1990; Опубли. 07.02.1995. 9. Пат. 3266477 США Cl. 126 – 19. Self-Cleaning Cooking Apparatus / A.B. Stiles Заявл. 15.04.1964; Опубли. 16.08.1966. 10. Пат. 3739146 США МПК F27d 11/02. Pyrolytic Oven / J.W. Gilliom. Заявл. 20.07.1972; Опубли. 12.06.1973. 11. Пат. 3759240 США МПК А21В 1/00. Iron-Containing Porcelain Enamels for Self-Cleaning Cooking Oven. / B.J. Borowski. Заявл. 21.08.1972; Опубли. 18.09.1973. 12. Пат. 3962561 США МПК H05B 1/00, А21В 1/00, А21В 1/22. Catalytically Assisted Pyrolytic Self-Cleaning Oven / P. Maitenaz. Заявл. 16.07.1974; Опубли. 08.06.1976.

*Поступила в редколлегию 10.10.08.*

**Н.Д. САХНЕНКО**, докт. техн. наук, **М.В.ВЕДЬ**, канд. техн. наук,  
**Т.П. ЯРОШОК**, канд. техн. наук, **Е.В. БОГОЯВЛЕНСКАЯ**,  
**М.В. БАНИНА**, магистрант, НТУ «ХПИ»

## **ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ**

Розглянуто можливість одержання оксидних покриттів на титані в розведених електролітах на основі поліфосфатів та сполук мангану методом мікроплазмового анодування. Досліджено часові залежності напруги та швидкості зміни напруги при формуванні покриття. Виявлено вплив концентрації компонентів електроліту на характеристики процесу мікродугового оксидування.

A possibility of oxide coatings deposition on the titan in diluted electrolytes based both on polyphosphates and manganese cations by microplasma anodizing is considered. The time dependences of coatings formation voltage and its change rate are investigated. Influence of electrolyte components concentration on characteristics of microarc oxidizing process is defined.

Микродуговое оксидирование - один из наиболее перспективных методов поверхностной обработки металлов, особенность которого заключается в том, что по достижении напряжения искрения наблюдается резкое увеличение электронной составляющей тока, протекающего через границу раздела металл – электролит. Это приводит к существенному повышению температуры в каналах пробоя и быстрому росту оксидного покрытия, а также включению в оксид компонентов электролита. Варьированием условий электролиза, состава электролита, величины и формы поляризующего тока можно в широких пределах изменять состав покрытий и существенно улучшать их физико-химические свойства [1 – 3].

Использование разбавленных электролитов позволяет получать коллоидные системы, в которых формируются оксидные пленки заданного состава значительной толщины [2 – 6]. Возможность управления составом покрытий в этих условиях обусловлена особенностями коллоидных систем, в частности, изменением соотношения между электрохимическими и электрофоретическими процессами в зависимости от концентрации оксидообразующих элементов. Представляло интерес изучение возможности получения в режиме микродугового оксидирования покрытий смешанными оксидами титана и марганца, которым присущи каталитические свойства [1].

Электрохимические исследования проводили на титане марки ВТ1-0 в

разбавленных электролитах на основе полифосфатов и соединений марганца. Содержание полифосфатов  $c_1$  во всех растворах было постоянным, концентрация соединений марганца  $c_2$  составляла 0,05 и 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Соотношение концентраций компонентов электролита  $n = c_1/c_2$  варьировали в широком интервале. Образование коллоидного раствора контролировали по появлению эффекта Фарадея-Тиндаля. Процесс оксидирования вели в гальваностатическом режиме с использованием источника постоянного тока Б5-50 при охлаждении (температура электролита не превышала 25 °С) и перемешивании электролита магнитной мешалкой. Продолжительность обработки составляла 30 мин.

Установлено (таблица), что с уменьшением концентрации соединений марганца в электролитах наблюдается рост напряжения искрения и увеличение толщины образующегося оксида, тогда как рост  $c_2$  приводит к падению напряжения и прекращению искрения. Покрытия наибольшей толщины получены из растворов (таблица) при  $c_2 = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup> и соотношении концентраций компонентов  $n = 2$ . В зависимости от концентрации Mn(II) соотношение между электрохимическими и электрофоретическими процессами изменяется, поэтому в разбавленных растворах основную часть покрытия составляет диоксид титана, а в более концентрированных – в осадок включаются соединения марганца, о чем свидетельствуют вкрапления черного цвета на поверхности пленки. Можно предположить, что при некоторых соотношениях концентраций компонентов в электролитах происходит подтравливание титановых анодов, поэтому, несмотря на большую толщину полученных покрытий, прирост массы может быть незначительным.

Таблица

Характеристики процесса микродугового оксидирования

| Соотношение компонентов электролита, $n$ | Концентрация соединений марганца $c_2$ , моль/л | Напряжение искрения $U_i$ , В | Напряжение процесса $U_{мдо}$ , В | Толщина анодной пленки $\delta$ , мкм | Прирост массы $\Delta m$ , г |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| 1  | 0,1   | 135                           | 190 - 210                         | 2,5                                   | 0,014                        |
| 2  | 0,1   | 150                           | 220 - 230                         | 10                                    | 0,046                        |
| 4  | 0,05  | 165                           | 265 - 275                         | 12,5                                  | 0,008                        |
| 2  | 0,05  | 170                           | 240 - 270                         | 24,5                                  | 0,024                        |

Анализ зависимости напряжения формовки оксидных покрытий от времени анодирования (рис. 1) в электролитах с  $n = 2$  и различным содержанием

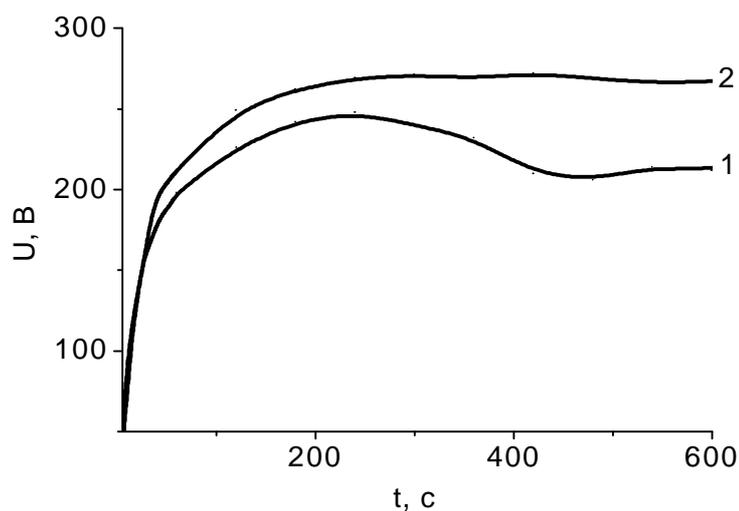


Рис. 1. Хронограммы формовочного напряжения в электролитах с соотношением компонентов  $n = 2$  и содержанием соединений марганца, моль/л: 0,1 (1) и 0,05 (2)

соединений марганца показывает, что напряжение искрения понижается с увеличением концентрации соединений Mn(II) и для исследованных растворов составляет 150 и 170 В, соответственно. Зависимости  $U(t)$  представляют собой классические формовочные кривые, которые характеризуются резким увеличением напряжения в доискровой области вследствие роста толщины оксидного слоя. В области искрения скорость

роста напряжения  $dU(t)/dt$  замедляется. Уменьшение напряжения в области искрения на зависимости 1 может быть связано со снижением удельного сопротивления диоксида титана при возрастании температуры в зоне разрядов, а также с возможным восстановлением диоксида титана металлическим титаном до оксидов низших степеней окисления полупроводникового или металлического характера, которые имеют более высокую проводимость [5]. Кроме того, спад напряжения может быть связан с включением в состав оксидного покрытия соединений марганца в зонах разрядов.

Скорость изменения напряжения в доискровой области уменьшается с ростом напряжения (рис. 2), поскольку наряду с формированием оксидного слоя происходит его растворение [6]. При этом в области начала искрения фиксируется локальный максимум  $dU/dt$  с последующим снижением и асимптотой  $dU/dt \rightarrow 0$ . Возрастание скорости  $dU/dt$  связано с уменьшением растворимости оксида в местах, подвергшихся воздействию искровых разрядов (локальная температура в зоне разряда 700 – 2000 °С [3]). Искры, перемещаясь, изменяют сформированную в доискровой области анодную пленку, уменьшая общую площадь участков, подверженных растворению [6].

Скорость изменения напряжения в доискровой области уменьшается с ростом напряжения (рис. 2), поскольку наряду с формированием оксидного слоя происходит его растворение [6]. При этом в области начала искрения

фиксируется локальный максимум  $dU/dt$  с последующим снижением и асимптотой  $dU/dt \rightarrow 0$ . Возрастание скорости  $dU/dt$  связано с уменьшением растворимости оксида в местах, подвергшихся воздействию искровых разрядов (локальная температура в зоне разряда  $700 - 2000 \text{ }^\circ\text{C}$  [3]). Искры, перемещаясь, изменяют сформированную в доискровой области анодную пленку, уменьшая общую площадь участков, подверженных растворению [6].

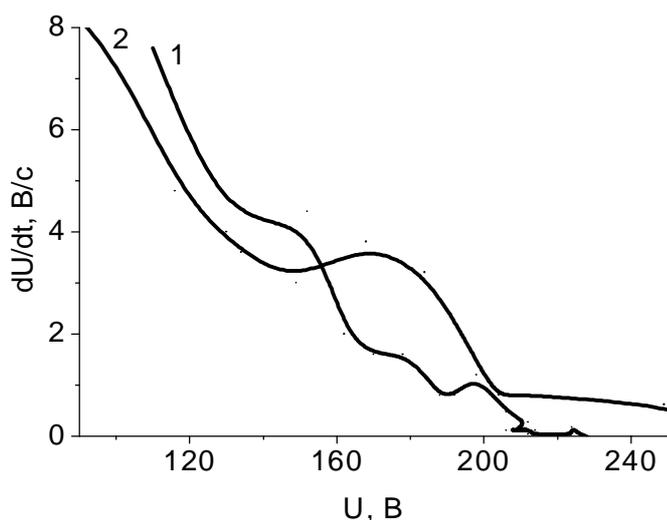


Рис. 2. Зависимости скорости изменения напряжения в растворах электролитов с соотношением концентраций компонентов  $n = 2$  и содержанием соединений марганца, моль/л: 0,1 (1) и 0,05 (2)

ной стороны, включение в состав оксидной пленки примесей щелочных металлов (0,01 – 0,05 %) приводит к уменьшению сопротивления на несколько порядков; с другой стороны, с повышением температуры сопротивление оксидной пленки возрастает вследствие потери кислорода и перехода в оксиды низших степеней окисления.

Таким образом, показана возможность микродугового оксидирования титана в исследованных электролитах. Установлено, что с понижением содержания соединений марганца растет напряжение искрения и формируются пленки большей толщины. Предложен состав электролита для формирования на титане смешанных оксидных покрытий.

**Список литературы:** 1. Баковец В.В. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / Поляков О.В., Долговесова И.П. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. – 168 с. 2. Пат.

№ 30072 Україна МПК 2006 С 25 D 11/04. Електроліт для анодування сплавів титану / *Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П., Богоявленська О.В.*; заявник і патентовласник Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут" НТУ "ХПІ". – № 30072; заявл. 15.10.07; опубл. 11.02.08, Бюл. № 3. **3.** *Черненко В.И.* Получение покрытий анодно-искровым электролизом / *Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И.* – Л.: Химия, 1991. – 128 с. **4.** *Белеванцев В.И.* Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор / *Терлеева О.П., Марков Г.А. и др.* // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 469 – 483. **5.** *Черненко В.И.* Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях / *Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И., и др.* – К.: Наукова думка, 1995. – 199 с. **6.** *Руднев В.С.* Исследование кинетики формирования МДО-покрытий на сплавах алюминия в гальваностатическом режиме / *Руднев В.С., Гордиенко П.С., Курносова А.Г. и др.* // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, Вып. 7. – С. 839 – 846.

*Поступила в редколлегию 10.10.08.*

УДК 666.943

**Г.М. ШАБАНОВА**, докт. техн. наук, **Д.Ю. МАРКОВ**, магістрант,  
**А.М. КОРОГОДСЬКА**, канд. техн. наук, **О.В. ВОЛОДЬКО**, студент,  
**О.О. ГАПОНОВА**, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ»

## **РОЗРОБКА СКЛАДІВ ШЛАКОЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ ПІВНІЧНО-СХІДНОГО РЕГІОНУ**

У статті наведені результати дослідження доменних металургійних шлаків північно-східного регіону та отримання на їх основі шлаколужних в'язучих матеріалів з комплексом заданих експлуатаційних характеристик. Вироби, отримані з використанням розроблених в'язучих матеріалів мають підвищені фізико-механічні та технічні властивості.

Research results of the domain metallurgical slag from the north-eastern region are made and the results of the alkaleslag binding materials obtaining with complex exploitation characteristics are presented. Products which were produced with established binding materials, have increased physical and mechanical and technical properties.

Важливі проблеми взаємозв'язку цементної промисловості та еволюції довкілля з урахуванням забруднюючих факторів та екологічних резервів визначають необхідність все ширшого охоплення аспектів раціонального використання матеріальних та енергетичних ресурсів [1]. Аналіз світового ринку цементів показує, що виробництво та споживання цього важливого матеріалу прогресивно зростає. При цьому цементна промисловість стає одним з найбільших споживачів природної сировини, палива та енергії [2]. Одним з найпе-

спективніших напрямків розвитку виробництва найпоширенішого будівельного зв'язуючого матеріалу – портландцементу, є використання ресурсощадних технологій [3].

Шлаки – найрозповсюджені відходи у металургійній промисловості, у теперішній час вони використовуються у якості складової частини шлакопортландцементу (до 70 мас. %) [4, 5]. Однак актуальним є використання шлаків у якості самостійного зв'язуючого шлаколузкого матеріалу [6].

В'язучі властивості доменних шлаків пов'язані з їх хімічним і мінералогічним складом, що визначають їх структурні особливості. При правильному підборі режимів твердіння, виборі лужного компонента й відповідних добавок практично на всіх доменних і електротермофосфорних гранульованих шлаках, що випускаються металургійними заводами країни, можливо одержувати шлаколузні в'язучі активністю більше 50 МПа.

Металургійна промисловість виробляє щорічно кілька мільйонів тон шлаків. У своїй більшості вони являють собою силікатні сплави різноманітного складу. Хімічний склад їх варіюється, і найбільш характерними мінералогічними компонентами, що найбільш часто зустрічаються у доменних шлаків є ортосилікати (олівіни), метасилікати (піроксени-авгіти), алюмосилікати (геленіто-мелітітова група) і сульфіти. В основних шлаках переважають більш основні ортосилікати, наприклад  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , в кислих – менш основні метасилікати, наприклад,  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . Алюмосилікати в глиноземистих шлаках представлені частіше геленітом  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ , а рідше – анортітом  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ .

Шлаки з ортосилікатом кальцію широко використовуються в гранульованому виді для шлакового цементу.

Головну масу гранульованих кислих доменних шлаків становить склоподібна фаза, кількість яких коливається від 85 до 90 %. Шлаки кристалізуються при дуже повільному охолодженні.

Шлаколузні в'язучі - це гідравлічні в'язучі матеріали, що твердіють у воді й на повітрі, одержані шляхом здрібнення гранульованих шлаків або добавок і замішане розчинами сполук лужних металів - натрію або калію, що дають у водяних розчинах лужну реакцію.

Для шлаколузних в'язучих характерні: більш низькі, в 2-3 рази, у порівнянні з портландцементом екзотермія й контракція; підвищена щільність і закрита пористість, перевага гелевих пор; підвищена морозостійкість (300 – 1000 циклів) і водонепроникність (В 10 – В 30); знижений коефіцієнт фільт-

рації; більш високі межі міцності на стиск, розтягання і згин, чим у портландцементу; здатність твердіти при низьких позитивних і негативних температурах (до  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Це дозволяє використовувати їх у ряді випадків будівельної практики замість дорогих спеціальних бетонів відповідного призначення [7].

Введення різних добавок мінерального походження (глин, скла, склоподібних і кристалічних гірських порід і відходів виробництва, а також спеків і клінкерних речовин, у тому числі портландцементного клінкера) дозволяє одержати шлаколузні в'язучі з комплексом заданих властивостей.

При твердінні шлаколузних в'язучих їдкі луги взаємодіють не тільки зі шлаками але й із заповнювачами, у першу чергу із глинистими й пилюватими частками, утворюючи нерозчинні лузні гідросилікати – аналоги природних цеолітів. Тому глинисті й пилюваті домішки в заповнювачах у бетонів структурно корисні, тому що вони сприяють ущільненню матеріалів і підвищенню міцності [8].

Таким чином мета даної роботи полягає у розробці в'язучого матеріалу на основі доменного гранульованого шлаку ЗАТ «Дніпропетровський цементний завод» та отримання з його використанням тротуарної плитки.

При розробці шлаколузних в'язучих матеріалів використовувались наступні сировинні матеріали: гранульований шлак ЗАТ «Дніпропетровський цементний завод»; гіпсовий камінь ВАТ «КГЦК»; портландцемент ПЦ 1-500-Н ВАТ «Балцем»; глина Новорайського родовища марки ДН-О.

У якості лузних затворювачів використовували рідке скло з модулем 2,3 густиною  $1300\text{ кг/м}^3$ , розчин  $\text{NaOH}$  14 %, розчин  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  щільністю  $1200\text{ кг/м}^3$

Основою для отримання шлаколузних в'язучих було обрано молотий гранульований шлак ЗАТ «Дніпропетровський цементний завод». Зазначений шлак відповідає ГОСТ 3476-74. Хімічний склад шлаку наступний, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 38,18;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 7,95;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2,51;  $\text{CaO}$  – 47,87;  $\text{MgO}$  – 3,19;  $\text{MnO}$  – 0,3.

Модуль основності шлаку складає 1,25 тобто шлак відноситься до основних. Модуль активності  $M_a = 2$ , коефіцієнт якості 1,54. Тонкість помелу шлаку характеризується залишком на ситі № 008 6 – 8 %.

Для встановлення фазового складу був проведений рентгенофазовий аналіз гранульованого шлаку. В результаті проведеного аналізу встановлено, що значна частина шлаку знаходиться у рентгеноаморфному (склоподібному) стані. Це пояснюється тим, що при грануляції рідкий сплав шлаку не

встигає закристалізуватися і твердне у скло. Також на рентгенограмі присутні піки, що відповідають наступним фазам: ранкініт, бредігіт, аліт, авгіт. Ці сполуки мають слабкі в'язучі властивості, тому для активізації шлаку необхідно використовувати активізатори тверднення.

З ціллю визначення тонкості помелу була встановлено значення питомої поверхні досліджуваного шлаку методом повітропроникності. В результаті проведених досліджень було встановлено, що величина питомої поверхні шлаку становить  $513 \text{ кг/м}^2$ . Судячи із значення питомої поверхні шлак відносяться до тонкомелених та не потребує додаткового помелу.

На основі проведеного огляду сучасних літературних першоджерел у якості базового було обрано наступний склад шлаколужного в'язучого матеріалу: шлак гранульований – 91 %; глина – 6 %; портландцемент – 3 %. Портландцемент вводився до складу матеріалу у якості компонента, який пробуджує тверднення шлаку за комплексною активізацією. Глина вводилась до складу матеріалу для зв'язування новоутворених алюмосилікатів лужних металів та знищення висолів.

Підготовка сировинних матеріалів та змішування шлаколужного в'язучого проводилось у металічному кульовому млині впродовж 20 хв, для гомогенізації в'язучого. Отриману суміш затворювали наступними лужними розчинами: NaOH 14 мас. %,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  щільністю  $1200 \text{ кг/м}^3$ , рідке скло з модулем 2,3 щільністю  $1300 \text{ кг/м}^3$ .

Затворену суміш укладали у металеві форми – куби розміром  $20 \times 20 \times 20$  мм та піддавали ущільненню на вібростолі. Зразки зберігали у формах впродовж 1 доби в провітряно-вологих умовах. Через 1 добу форми розбирали і зразки зберігали впродовж 28 діб в аналогічних умовах. Через 1, 3, 7, 28 діб визначили міцність розроблених зразків.

Для порівняння визначення оптимальних умов тверднення частина зразків піддавалась пропарюванню впродовж 10 годин при температурі ізотермічного прогріву  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Після 28 діб тверднення зразки випробовували на морозостійкість.

Кількісний склад розроблених композицій шлаколужних в'язучих матеріалів та їх основні фізико-механічні властивості наведений у таблиці.

Як видно із отриманих результатів базовий склад шлаколужних в'язучих матеріалів є високоміцним. Однак великим недоліком таких матеріалів є дуже швидкі, іноді миттєві строки схоплювання. У якості уповільнювачів схоплення були використані наступні матеріали: розчин цукру

Склад шлаколузних в'язучих матеріалів та їх основні фізико-механічні властивості

| № п/п | Склад шлаколузного в'язучого, мас. % |       |     | Загворювач  | Добавка до загворювача                    | Співвідношення загворювач / тверда речовина | Границя міцності на стиск, кг/см <sup>2</sup> , у віці, діб |       |       |       |
|-------|--------------------------------------|-------|-----|---|---|---|---|-------|-------|-------|
|       | Шлак                                 | Глина | П/Ц |   |   |   | 1   | 3     | 7     | 28    |
| 1.    | 91                                   | 6     | 3   | Рідке скло*, М = 2,9; ρ = 1300 кг/м <sup>3</sup>                        | –   | 0,42  | 45,3  | 54,9  | 102,7 | 187,7 |
| 2.    | 91                                   | 6     | 3   | NaOH**, 14 %-вий розчин   | –   | 0,32  | 19,1  | 23,8  | 100,2 | 203,5 |
| 3.    | 91                                   | 6     | 3   | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> **, розчин з ρ = 1200 кг/м <sup>3</sup> | –   | 0,27  | 19,1  | 226,6 | 331,5 | 359,3 |
| 4.    | 91                                   | 6     | 3   | Рідке скло*, М = 2,9; ρ = 1300 кг/м <sup>3</sup>                        | Са(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,017 % | 0,30  | 171,1   | 214,6 | 313,6 | 429,3 |
| 5.    | 91                                   | 6     | 3   | Рідке скло*, М = 2,9; ρ = 1300 кг/м <sup>3</sup>                        | Цукор 0,1 %                               | 0,34  | 152,6   | 200,3 | 286,2 | 426,1 |
| 6.    | 91                                   | 6     | 3   | Рідке скло, М = 2,3; ρ = 1300 кг/м <sup>3</sup>                         | –   | 0,35  | 100,2   | 171,7 | 286,2 | 429,3 |
| 7.    | 91                                   | 6     | 3   | Рідке скло*, М = 2,3; ρ = 1300 кг/м <sup>3</sup>                        | Цукор 0,1 %                               | 0,27  | 157,4   | 228,9 | 348,2 | 470,6 |
| 8.    | 91                                   | 6     | 3   | Рідке скло*, М = 2,3; ρ = 1300 кг/м <sup>3</sup>                        | СДБ 0,1 %                                 | 0,28  | 114,5   | 219,4 | 376,6 | 461,1 |
| 9.    | 94                                   | 6     | –   | Рідке скло, М = 2,3; ρ = 1300 кг/м <sup>3</sup>                         | –   | 0,26  | 128,9   | 238,5 | 443,6 | 519,9 |
| 10.   | 94                                   | 6     | –   | Рідке скло, М = 2,3; ρ = 1300 кг/м <sup>3</sup>                         | Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 4 %      | 0,25  | 181,3   | 243,3 | 305,3 | 362,5 |
| 11.   | 100                                  | –     | –   | Рідке скло, М = 2,3; ρ = 1300 кг/м <sup>3</sup>                         | –   | 0,27  | 128,8   | 219,4 | 386,4 | 524,7 |
| 12.   | 100                                  | –     | –   | Рідке скло***, М = 2,3; ρ = 1300 кг/м <sup>3</sup>                      | –   | 0,29  | 472,3   | 472,3 | 472,3 | 656,5 |
| 13.   | 100                                  | –     | –   | Рідке скло***, М = 2,3; ρ = 1300 кг/м <sup>3</sup>                      | Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 4 %      | 0,31  | 291,0   | 343,4 | 353,9 | 519,9 |

\* – миттєве схоплення; \*\* – високоутворення; \*\*\* – пропарювання впродовж 10 годин

(0,1 мас. %), розчин СДБ (0,1 мас. %). Встановлено, що ці уповільнювачі збільшують строки схоплювання отриманого шлаколужного в'язучого матеріалу до таких значень: початок – 20 хв., кінець – 50 – 60 хв.

Такі строки схоплювання на наш погляд є достатню технологічним, оскільки вироби, отримані з використанням розробленого шлаколужного в'язучого, встигають набрати необхідну міцність до виймання їх із форми (1 – 1,5 год.).

Для зменшення вартості розробленого шлаколужного в'язучого матеріалу та для порівняння основних фізико-механічних та технічних властивостей у якості затворювача було випробувано розчини NaOH (14 мас. %), та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\rho = 1200 \text{ кг/м}^3$ ).

Встановлено, що за основними фізико-механічними та технічними властивостями шлаколужні в'язучі матеріали, отримані на основі запропонованих затворювачів, не поступаються матеріалам створеним на основі рідкого скла. Однак значним їх недоліком є значне висолоутворення, яке проявляється вже на першу добу тверднення. На нашу думку, для зменшення висолів необхідно збільшувати частку глини у складі матеріалу. Однак це призводить до здороження собівартості готової продукції.

Тому для зменшення собівартості та для порівняння нами було визначено основні фізико-механічні властивості чистого шлаку затвореного: 1) рідким склом; 2) сумішшю рідкого скла та  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Встановлено, що шлак, затворений рідким склом, виявляє знижену міцність у ранні строки твердіння. У більш пізні строки міцність зразків зростає, однак, для прискорення процесів твердіння було визначено вплив одночасної дії підвищеної температури та вологої пари (пропарювання) на основні фізико-механічні властивості. Встановлено, що пропарювання позитивно впливає на міцність отриманих зразків і може бути рекомендовано у якості зміцнюючої операції при виготовленні кінцевих виробів.

Таким чином у якості оптимального складу нами було обрано склад шлаколужного в'язучого № 9, який складається з 94 мас. % доменного гранульованого шлаку та 6 мас. % глини; затворений рідким склом з модулем 2,3; густиною  $1300 \text{ кг/м}^3$ ; без добавок; зі співвідношенням затворювач / тверда речовина 0,26; з міцністю у віці 1 доби –  $128,9 \text{ кг/см}^2$ ; у віці 3 доби –  $238,5 \text{ кг/см}^2$ , у віці 7 діб –  $443,6 \text{ кг/см}^2$ , у віці 28 діб –  $519,9 \text{ кг/см}^2$ .

На основі розробленого шлаколужного в'язучого матеріалу оптимального складу було отримано зразки готових виробів – тротуарні плитки. У

якості заповнювачів використовувались пісок та гранітний відсів. Склад плитки наступний: 43 % шлаколужного в'язучого оптимального складу, 36 % гранітного відсіву та 21 % піску.

Вихідні матеріали змішувались у кульовому металічному млині впродовж 20 хв., для гомогенізації суміші. Суміш затворювалась рідким склом, плитка виготовлялась у металічній формі розміром 200×160×70 мм методом віброуцільнення. Форми розбирались через 4 години після виготовлення виробів і висушувались при температурі 60 °С впродовж 10 годин. Отримані плитки мали міцність на стиск 400 кг/см<sup>2</sup>, міцність на згин 38 кг/см<sup>2</sup>, морозостійкість у режимі змінного заморожування при температурі – 20 °С та відтаювання більше ніж 25 циклів.

Таким чином, готові вироби у вигляді тротуарної плитки на основі розробленого шлаколужного в'язучого матеріалу оптимального складу мають марку 400, є морозостійкими та відповідають державному стандарту України на такі вироби.

Оскільки затворення таких виробів відбувається за допомогою рідкого скла, то отримані вироби стійкі до дії більшості мінеральних та органічних кислот, крім фтористоводнево та кремнефтористоводневої, а також лугів.

Таким чином, у результаті проведених експериментальних досліджень встановлено хімічний та фазовий склад гранульованого доменного шлаку ЗАТ «Дніпропетровський цементний завод» і визначено що він може використовуватися у якості вихідного матеріалу при виробництві шлаколужного в'язучого, розроблено склад шлаколужного в'язучого матеріалу на основі дослідженого доменного шлаку та визначено основні фізико-механічні та технічні властивості виробів, отриманих на його основі.

**Список літератури:** 1. Цементная промышленность и экология / Б.Э. Юдович, А.М. Дмитриев, Ю.Л. Мелик, С.А. Зубехин // Цемент и его применение. – 1998. – № 3. – С. 11 – 19. 2. Гаврюшин А.Д., Здоров А.И., Бабич М.В. Новые стандарты в цементной промышленности Украины // Цемент. – 1997. – № 1. – С. 10 – 13. 3. Энергосберегающие и безотходные технологии получения вяжущих веществ / А.А. Пащенко, Е.А. Мясников, Ю.Р. Евсютин, А.Г. Лысюк и др. – К.: Вища школа, 1990. – 223 с. 4. Дмитриев А.М., Каушанский В.Е. Проблемы использования техногенных материалов при производстве цемента // Цемент. – 1988. – № 9. – С. 2 – 3. 5. Ушеров – Маршак А., Гергичны З., Маломеши Я. Шлакопортландцемент и бетон. – Х.: Колорит, 2004. – 154 с. 6. Кривенко П.В. Специальные шлакощелочные цементы. – К.: Будівельник, 1992. – 192 с. 7. Бутт Ю.М. Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них. – М.: Промстройиздат, 1953. – 468 с. 8. Сычёв М.М. Твердение вяжущих веществ. – Л.: Стройиздат, 1974 – 80 с.

*Надійшла до редколегії 15.10.08 р.*

**Г.Н. ШАБАНОВА**, докт. техн. наук; **Н.С. ЦАПКО**, аспирант;  
**С.М. ЛОГВИНКОВ**, канд. техн. наук;  
**Е.М. ПРОСКУРНЯ**, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,  
**В.К. МОКРИЦКАЯ**, аспирант, ХНАГХ

## **АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>**

В статті вивчається стабільність потрійних сполук системи BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, розраховано змінення вільної енергії Гіббса від температури для модельних реакцій диспропорціонування BaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>, BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ba<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>16</sub>. Встановлено механізм диспропорціонування BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ba<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>16</sub> та вірогідність стабілізації за рахунок їх твердих розчинів.

In this article stability of the triple compounds for the BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> system was studied, Gibbs' energy changing temperature dependence for the model reactions of BaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>, BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ba<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>16</sub> disproportionation was calculated. Mechanism BaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ba<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>16</sub> disproportionation and probability stabilization by the solid solutions were determined.

Поиск новых видов силикатных материалов, в том числе и обладающих вязкими свойствами, базируется на результатах изучения многокомпонентных физико-химических систем, образующихся в них фаз и их стабильных комбинаций. Информация, полученная в ходе изучения строения физико-химических систем, позволяет спрогнозировать перспективные составы на основе стехиометрических соединений и комбинаций фаз систем, направленность и термодинамическую вероятность протекания реакций, что предопределяет подбор рациональных технологических параметров синтеза материалов на основе выбранной системы.

Система BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> вызывает большой интерес с точки зрения синтеза тугоплавких силикатных материалов и изделий технической керамики. Наличие огнеупорных оксидов в системе и соединений, в состав которых входит оксид бария, обуславливает возможность применения материалов на основе композиций системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> как радиационностойких и рентгеноконтрастных материалов. Материалы системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> нашли применение при получении бариевоалюминатных цементов, высокочастотной цельзиановой керамики, огнеупоров и других материалов специального назначения.

Однако, строение указанной системы недостаточно полно изучено, особый интерес представляет установление стабильности тройных соединений системы  $BaAl_2SiO_6$ ,  $BaAl_2Si_2O_8$ ,  $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$ , лежащих на конноде  $BaAl_2O_4 - SiO_2$ .

Термодинамическая стабильность тройных оксидных соединений анализировалась по результатам расчетов изменений свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) от температуры ( $T$ ) для модельных реакций их диспропорционирования на более простые оксидные соединения, составы которых принадлежат конноде  $BaAl_2O_4 - SiO_2$ .

Исходные термодинамические данные для проведения термодинамического анализа ( $\Delta H^0_{298}$  – стандартной энтальпии образования соединения из элементов;  $\Delta S^0_{298}$  – стандартной энтропии;  $\Delta G^0_{298}$  – стандартного изобарного потенциала образования элементов;  $a, b, c$  – коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости от температуры  $C_p = f(T)$ ) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Стандартные значения термодинамических характеристик соединений системы  $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$

| Формула соединения | $-\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль | $S^0_{298}$ , Дж/моль·К | $C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$ , Дж/моль·К |                |                    | Лит. |
|--------------------|--------------------------------|-------------------------|--|----------------|--------------------|------|
|                    |                                |                         | a  | $b \cdot 10^3$ | $-c \cdot 10^{-5}$ |      |
| $\beta$ -кварц     | 910,44                         | 41,46                   | 43,89  | 1,004          | -6,02              | [1]  |
| $\alpha$ -кварц    | -                              | -                       | 58,91  | 10,04          | -                  | [1]  |
| $\alpha$ -тридимит | -                              | -                       | 57,07  | 11,05          | -                  | [1]  |
| BaO                | 558,15                         | 70,29                   | 53,30  | 4,35           | 8,30               | [2]  |
| BA                 | 2334,17                        | 123,43                  | 148,32   | 35,44          | 29,25              | [2]  |
| $A_3S_2$           | 6853,81                        | 251,04                  | 484,93   | 46,86          | 154,81             | [2]  |
| BAS                | 3278,37                        | 164,11                  | 264,97   | 19,37          | 188,53             | [3]  |
| $BA_2S_2$          | 4273,58                        | 200,72                  | 260,75   | 61,40          | -                  | [3]  |
| $B_3A_3S_2$        | 8875,90                        | 441,88                  | 576,43   | 171,50         | 131,92             | [3]  |

Примечание: B – BaO; A –  $Al_2O_3$ ; S –  $SiO_2$

При расчете изменения свободной энергии Гиббса нами были учтены полиморфные переходы в кремнеземе [1]:



Изменения свободной энергии Гиббса от температуры  $\Delta G(T)$  рассчиты-

вались согласно методике, приведенной в работе [4] с составлением соответствующей компьютерной программы в пакете Ekel.

Результаты термодинамических расчетов для модельных твердофазовых реакций в системе BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты термодинамических расчетов твердофазных реакций  
в системе BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>

| №<br>п/п | Реакция   | ΔG, кДж/моль при T, K |          |          |
|----------|---|-----------------------|----------|----------|
|          |   | 1100                  | 1300     | 1500     |
| 1        | BAS = BA + S  | 139,435               | 185,019  | 233,878  |
| 2        | 3 BAS = B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + S                          | 288,694               | 375,961  | 466,271  |
| 3        | 2 BAS = BAS <sub>2</sub> + BA   | 125,790               | 186,453  | 249,170  |
| 4        | 4 BAS = BAS <sub>2</sub> + B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub>           | 275,049               | 377,396  | 481,557  |
| 5        | 4 BAS = 2 S + BA + B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub>                   | 428,129               | 560,980  | 700,149  |
| 6        | 7 BAS = S + BAS <sub>2</sub> + 2 B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub>     | 563,744               | 753,356  | 947,839  |
| 7        | 6 BAS = 2 BAS <sub>2</sub> + B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + BA    | 419,864               | 591,222  | 767,375  |
| 8        | BAS <sub>2</sub> = BA + 2 S   | 153,079               | 183,585  | 218,581  |
| 9        | 3 BAS <sub>2</sub> = B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + 4 S           | 329,626               | 371,659  | 420,380  |
| 10       | BAS <sub>2</sub> = BAS + S  | 13,644                | -1,434   | -15,297  |
| 11       | 4 BAS <sub>2</sub> = 5 S + BAS + B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub>     | 343,270               | 370,225  | 405,083  |
| 12       | 4 BAS <sub>2</sub> = 6 S + BA + B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub>      | 482,706               | 555,244  | 638,961  |
| 13       | 2 BAS <sub>2</sub> = 3 S + BAS + BA   | 166,723               | 182,151  | 203,284  |
| 14       | 7 BAS <sub>2</sub> = 10 S + 2 B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + BA   | 812,331               | 926,903  | 1059,341 |
| 15       | 8 BAS <sub>2</sub> = 12 S + 2 B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + 2 BA | 965,410               | 1110,488 | 1277,922 |
| 16       | 6 BAS <sub>2</sub> = 8 S + 2 B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub>         | 659,252               | 743,318  | 840,760  |
| 17       | B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> = 3 BA + 2 S                         | 129,611               | 179,096  | 235,363  |
| 18       | 2 B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> = 2 S + BAS <sub>2</sub> + 5 BA    | 106,143               | 174,607  | 252,145  |
| 19       | B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> = S + BAS + 2 BA                     | -9,824                | -5,923   | 1,485    |
| 20       | B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> = 2 BAS + BA                         | -149,259              | -190,943 | -232,386 |
| 21       | 2 B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> = 2 BAS + 3 BA + BAS <sub>2</sub>  | -172,727              | -195,433 | -215,602 |
| 22       | B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> = 3 BA + 2 S                         | 77,724                | 92,050   | 108,688  |
| 23       | B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> = 2 BA + BAS <sub>2</sub>            | -23,468               | -4,489   | 16,783   |

Анализируя приведенные результаты расчетов необходимо отметить, что реакции № 1, 2, 5, 8 – 9, 12 – 21 не могут отвечать реальным механизмам процессов, так как в конечных составах их взаимодействия отсутствуют промежуточные соединения, фигуративные точки составов которых принадлежат конноде BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – SiO<sub>2</sub> и расположены ближе к точке состава диспро-

порционирующего соединения, чем точки составов соединений – продуктов взаимодействия.

Реакции диспропорционирования  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$  (№ 1 – 7) имеют термодинамический запрет в возможности протекания в исследованном температурном интервале из-за положительных значений изменения свободной энергии Гиббса.

Стехиометрический состав цельзиана  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  термодинамически нестабилен и проявляет склонность к диспропорционированию на монобариевый алюмосиликат и кремнезем из-за обратимости реакции № 10 выше 1281 К. В реальных условиях стабильность цельзиана обеспечивается за счет сложного и слабо изученного полиморфизма, а вероятнее всего за счет образования твердых растворов с изменением типа строения кристаллической решетки, подобно отмечаемому для кордиерита в системе  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  [1].

Соединение  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  проявляет склонность к диспропорционированию по реакциям № 20 и 21 (рисунок).

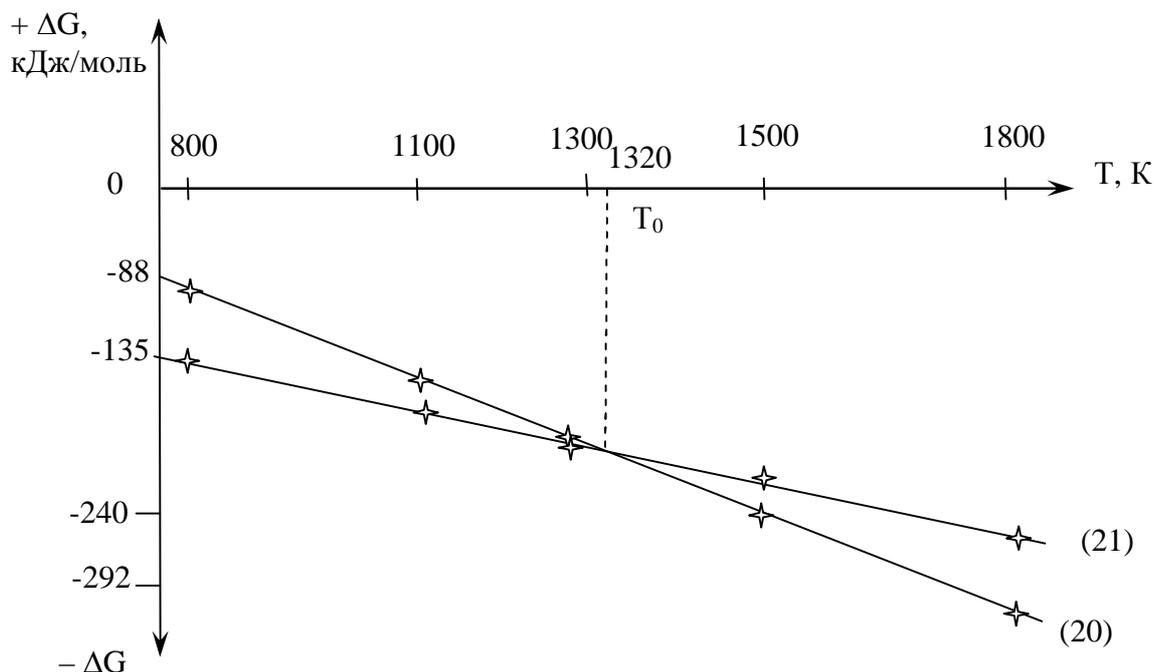


Рисунок – Сопряжение при температуре  $T_0$  реакции (20) и реакции (21)

Причем, в низкотемпературном интервале термодинамически предпочтительней диспропорционирование на три соединения по реакции № 21, а выше температуры 1320 К – на монобариевый алюмосиликат и шпинель по

реакции № 20. По аналогии со стабильностью стехиометрического сапфирина в системе  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  [1], можно предположить, что  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  также обладает способностью образовывать твердые растворы по кремниевой катионной подрешетке, что обеспечивает его структурную стабилизацию и идентификацию при синтезе материалов системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Отмеченное изменение механизма диспропорционирования  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  выше 1320 К указывает на его активное влияние при синтезе  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Проведенные исследования процессов, происходящих в системе  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , позволили сделать следующие выводы:

1. Стехиометрический состав монобариевого алюмосиликата термодинамически стабилен.

2. Цельзиан стехиометрического состава  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  термодинамически нестабилен по отношению к  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$  и кремнезему, а  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$  меняет механизм диспропорционирования выше 1320 К: в низкотемпературном интервале термодинамически вероятно образование в продуктах взаимодействия  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$ ,  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , а в высокотемпературном – только  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{BaAl}_2\text{SiO}_6$  (цельзиан отсутствует).

3. Идентифицируемые в материалах системы  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  цельзиан и  $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ , вероятнее, стабилизируются за счет структурной устойчивости их метастабильных твердых растворов, подобно сапфируну и кордиериту в системе  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , что требует дополнительных исследований.

**Список литературы:** 1. Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А., Бабушкин В.И. Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001, № 12. – С. 9 – 15. 2. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Издательство литературы по строительству. – 1972. – С. 121 – 350 с. 3. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе. – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2006. – 280 с. 4. Физико-химические системы тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. / Бережной А.С., Питак Я.Н., Пономаренко А.Д., Соболев Н.П. – К.: УМК ВО, 1992. – С. 81 – 172.

*Поступила в редколлегию 15.10.08.*

*И.Ю. ШУТЕЕВА, Г.Д. СЕМЧЕНКО*, докт. техн. наук; *Л.В.РУДЕНКО, М.А. КУЩЕНКО*, аспирант, НТУ «ХПИ», *И.Ю. ШУТЕЕВА*

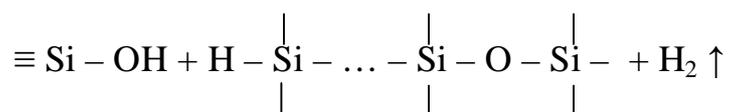
## **ВЛИЯНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГРАФИТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ, ПРОПИТАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИЯМИ**

Досліджено дію просочення золь-гель композиціями графітових виробів на їх властивості. Надано рекомендації для підвищення міцності та стійкості до окиснення.

The influence of impregnation of sol-gel composition into graphite items has been investigated and recommendations for increasing of strength and oxidation resistance have been given.

Как известно [1, 2], пропитка керамики конденсирующимися в процессе твердения и термообработки кремнийорганическими полимерными композициями позволяет значительно повысить прочность материала при поперечном изгибе. Однако, в процессе эксплуатации изделий с использованием полимеркерамических композиций разложение кремнийорганических полимеров при высоких температурах приводит к значительному изменению свойств материалов, не всегда в пользу их повышения.

Для упрочнения всех видов керамических материалов с повышенной пористостью, которые применяются в высокотемпературных конструкциях, можно использовать кремнийорганические полимеры, в т.ч. золи этилсиликатных композиций. При создании двухслойных покрытий на основе продуктов гидролиза этилсиликата создают промежуточный слой, который должен химически взаимодействовать с подложкой. Для лучшего взаимодействия желательно, чтобы поверхность подложки была покрыта гидрофибизатором ГКЖ-94 с активными связями  $\equiv \text{Si} - \text{H}$ . Тогда происходит достаточно прочная прививка покрытия по реакции:



Учитывая разработки [3], авторы поверхность графита гидрофобизировали ЛТ-5К катализатором (полиорганосилазановый раствор в

толуоле), что улучшало адгезию промежуточного слоя к поверхности графита.

Пленкообразующие свойства золи из этилсиликата приобретают в процессе лишь частичного гидролиза этилсиликата [3], скорость которого зависит от относительного содержания этилсиликата, воды и катализатора гидролиза [4]. Оптимальными пленкообразующими свойствами обладает комплексный раствор гидролизата ЭТС-32, для гидролиза которого использовали стехиометрическое количество воды и  $\text{HNO}_3$  в качестве катализатора. При использовании больших количеств воды наблюдалось отслоение пленок. Количество кислоты  $\text{HNO}_3$  влияет на адгезию покрытия (оптимальным является 0,015 – 0,05 моль/л).

Наличие сшитой пространственной сетки полисилоксановых связей приводит к упрочнению пропитанной золь-гель композициями пористой керамики, к уменьшению ее пористости. Процесс термоокислительной деструкции поликонденсированной композиции при нагревании в процессе обжига или эксплуатации материала протекает с отрывом органических радикалов [5] и выделением продуктов их окисления в виде органических веществ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  [6]. Скорость окисления существенно зависит от доступности радикалов для молекул кислорода. Циклическая структура образовавшихся гелевых кластеров, сколлапсировавшаяся под воздействием стерических факторов (давление, температура) при нагревании, захватывает радикалы в полость гелевого кластера и таким образом экранирует их от кислорода, замедляя процесс окисления полимерной композиции или же совсем исключая его [7], что дает возможность сохранить радикалы ( $-\text{CH}_3$ ) как источник компонентов для дальнейшего синтеза карбидов металлов и других бескислородных соединений.

Авторы [1] указывают, что от структуры пропитанной керамики также зависит скорость реакции термодеструкции кремнийорганического геля. Структура керамики может создавать дополнительные препятствия для диффузии молекул кислорода. Об этом свидетельствует уменьшение энергии активации деструкции поликонденсированной композиции при одновременном повышении температуры начала реакции окисления [1].

Данные о характере процессов окисления графитовой керамики, пропитанной золь-гель композициями на основе гидролизованного этилсиликата, отсутствуют. Получение этих данных представляет как практический, так и научный интерес.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов деструкции золь-гель композиций и их влияние на свойства графитовой керамики, пропитанной золь-гель композицией.

Исходная золь-гель композиция состояла из раствора гидролизованного этилсиликата ЭТС-32 стехиометрическим и большим количеством воды. Пористость образцов графитовой керамики измеряли методом гидростатического взвешивания.

Термоокислительную деструкцию золь-гельных композиций и пропитанных образцов изучали на деривотографе системы Паулик, Паулик и Эрдей при скорости нагрева 10 град/мин. Такая скорость нагревания обеспечивает [4] сохранение в гелевом кластере радикалов ( $-CH_3$ ) при термодеструкции гелей на основе гидролизованного этилсиликата. В качестве образцов для исследований использовали гели, образцы пропитанной графитовой керамики, раздробленные на кусочки размером менее 1 мм.

Потери массы при термообработке гелей на воздухе и в среде эндогаза представлены на рис. 1.

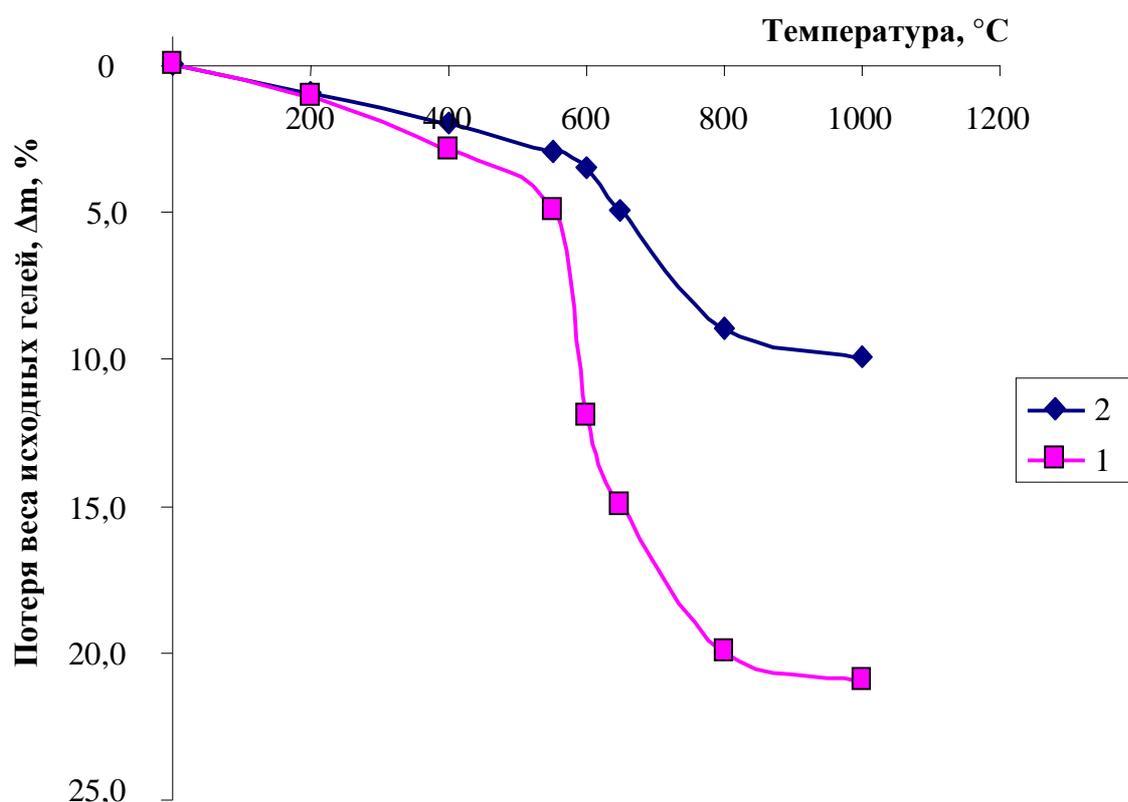


Рис. 1. Потери веса исходных гелей в среде воздуха (1) и в среде эндогаза (2)

Результаты изменения веса графитовых образцов, пропитанных и пред-

варительно термообработанных в эндогазе, при окислении на воздухе представлены на рис. 2 и рис. 3.

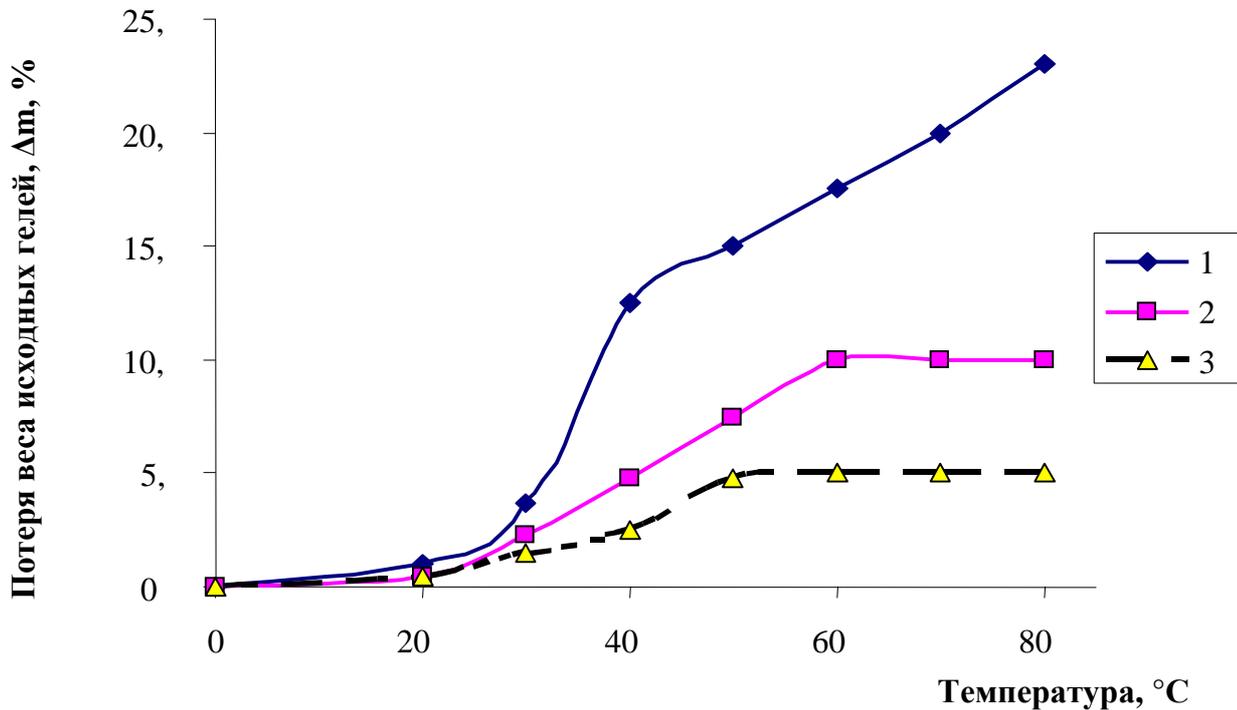


Рис. 2. Изменение потерь массы пропитанных гелями безобжиговых (2) и предварительно обожженных в эндогазе графитовых образцов от температуры окисления на воздухе (1, 2) и в среде эндогаза (3)

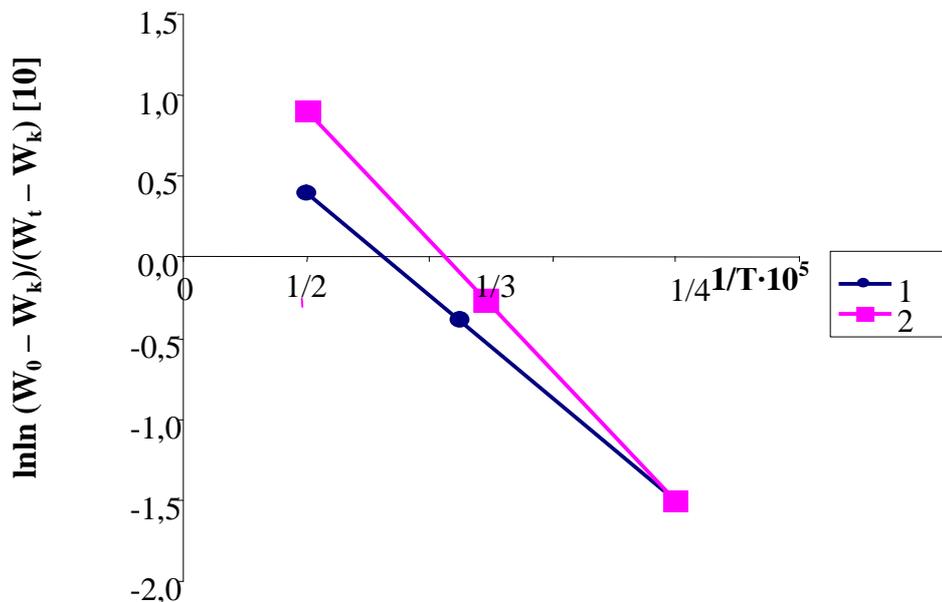


Рис. 3. Зависимость изменения энергии активации графитовых образцов на воздухе в координатах уравнения Бройда [8] для уравнений типа  $A_{та} \rightarrow B_{тв} + C_{г}$ :

1 – пропитанный графитовый материал и  
предварительно термообработанный в среде эндогаза; 2 – гель

Как видно из графиков, потери массы гелей при термообработке в среде эндогаза почти в два раза меньше, чем на воздухе, такая же зависимость сохраняется для изменения массы при нагреве на воздухе безобжиговых пропитанных золь-гельной композицией графитовых образцов и в предварительно обожженных в эндогазе графитовых образцов после их пропитки.

Зависимость открытой пористости графитовой керамики до и после пропитки золев этилсиликатного гидролизата от температуры нагревания в эндогазе показана на рис. 4.

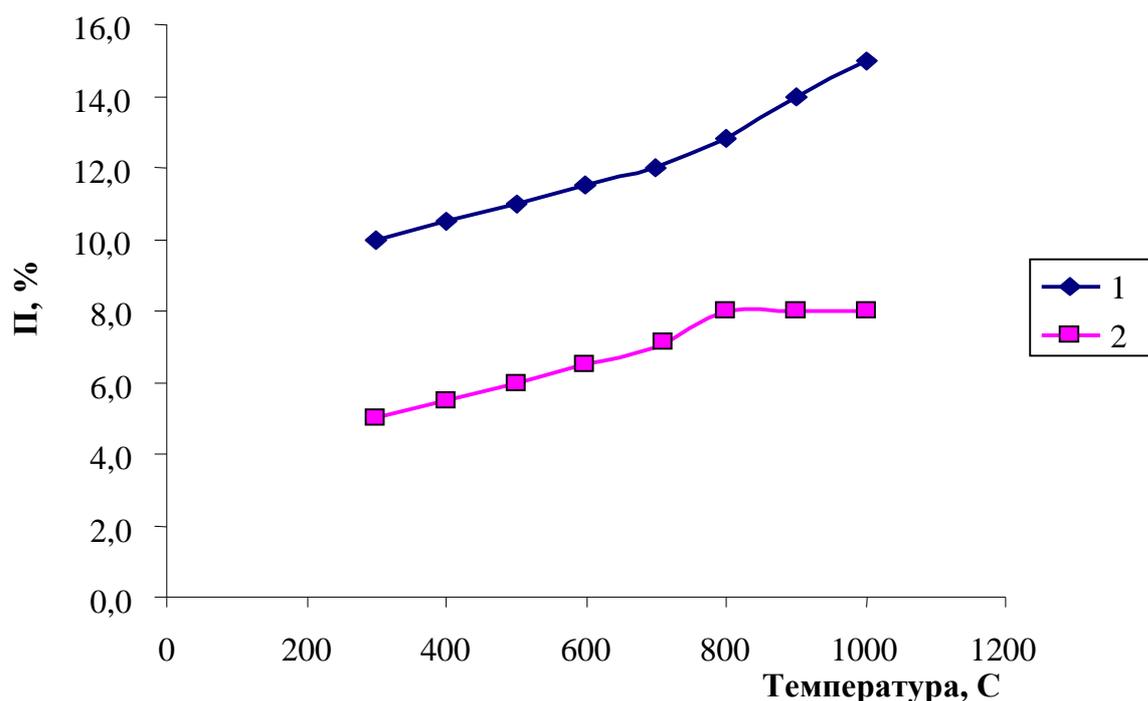


Рис. 4. Зависимость открытой пористости графитовой керамики от температуры термообработки в эндогазе:

1 – без пропитки, 2 – с пропиткой

Результаты исследования прочностных характеристик этих графитовых материалов. представлены на рис. 5.

Образцы графитовой керамики размером  $100 \times 100 \times 10$  мм после пропитки имели открытую пористость 13 – 16 %. После пропитки в течение суток и предварительной термообработки в эндогазе по [11 – 12] открытая пористость составляла 5 – 6 %. Предел прочности при сжатии графитовых образцов после пропитки и термообработки составляли 50 – 60 МПа.

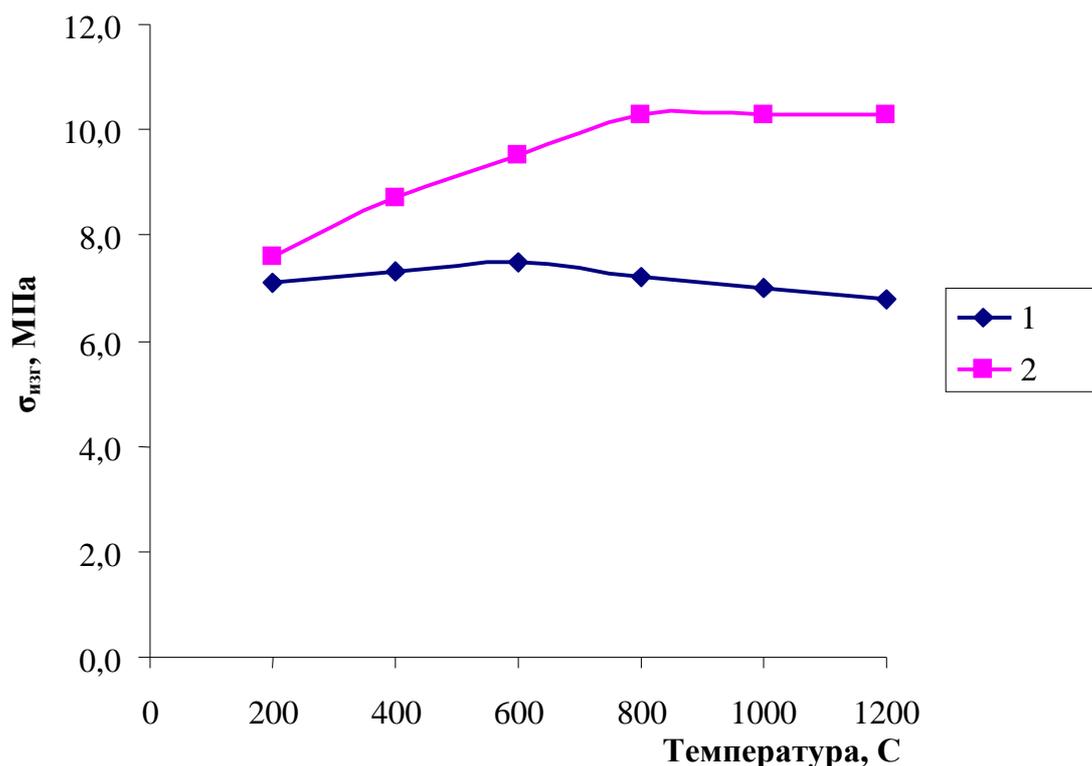


Рис. 5. Зависимость предела прочности без пропитки (1) и пропитанной (2) графитовой керамики от температуры термообработки

Результаты исследований показали, что использование золь-гель композиций на основе этилсиликата и обжиг графитовых образцов, пропитанных этими композициями, является достаточно эффективным способом защиты графита от окисления. Для повышения эффективности антиокислительного действия золь-гель композиций обжиг пропитанных графитовых материалов необходимо вести в нейтральной или восстановительной среде [13 – 14].

**Список литературы:** 1. Пареносенков В.П., Цапук А.К., Соколов В.Ф., Победа Л.Г. Влияние термоокислительной деструкции полимера на прочностные свойства кварцевой керамики, пропитанной полиметилфенилспироксидом // Сборник тезисов Международной научно-технической конференции «Синтез, технология производства и методы испытаний жаропрочных неорганических материалов». – Обнинск: ОНТИ, 1977. – С. 98 – 101. 2. Способ повышения качества керамики на основе нитрида кремния: А.с. 1781995. СССР. / Семченко Г.Д., Старолат Е.Е., Гогоцы Ю.Г., Скородумова О.Б. Опубл. 30.03.1990, Бюл. № 10. 3. Пащенко А.А., Лихенштейн В.Н., Осмаков О.Г., Саенко В.Н., Глубокая Г.В. Разработки и исследование гидрофобных покрытий для ситалла // Сборник тезисов Международной научно-технической конференции «Жаростойкие неорганические материалы». – Обнинск: ОНТИ, 1977. – С. 347 – 351. 4. Семченко Г.Д. Низкотемпературный синтез SiC при термообработке гелей из гидролизованного этилсиликата // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – № 9. – С. 14 – 19. 5. Гладышев Г.П. Термоокислительная деструк-

ция органических молекул // Высокомолекулярные соединения. – 1975. – Т. XVII. – С. 1208. **6.** Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. – М.: Изд. АН СССР, 1968. – С. 55. **7.** Семченко Г.Д., Опрышко И.Н., Шутеева И.Ю., Борисенко О.Н., Старолат Е.Е., Анголенко Л.А., Чиркина М.А., Куценко М.А. Дисперсионное упрочнение и самормирование керамической матрицы – залог повышения качества композиционных материалов и огнеупоров // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 9. – С. 13 – 18. **8.** Гладышев Г.П. Продукты окисления органических молекул // Высокомолекулярные соединения. – 1975. – Т. XVII. – С. 1257. **9.** Семченко Г.Д. Структура и процессы превращения гелей при термообработке, создание углеродных клатратов в гелевых кластерах // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – № 7. – С. 6 – 14. **10.** Broido A. Defenition of activation energy by DTA method // J. Polimer Sci., Phys. Ed. – 1969. – V. 7. – № 10. – P. 1761. **11.** Пат. 81497 Україна, БВ № 9. Спосіб захисту графіту від окиснення: Пат. 81497 Україна, БВ № 9. Семченко Г.Д., Шутєєва І.Ю., Руденко Л.В. – № 12178; Заявл. 19.12.2005; Опубл. 10.01.2008. – 4 с. **12.** Пат. 81494 Україна, БВ № 1. Спосіб захисту графітових виробів від окиснення: Пат. 81494 Україна, БВ № 1. Семченко Г.Д., Шутєєва І.Ю., Руденко Л.В., Старолат О.Є. – № 11955; Заявл. 13.12.2005; Опубл. 10.01.2008. – 4 с. **13.** Семченко Г.Д., Шутеева И.Ю., Слепченко О.Н., Анголенко Л.А. Защита графита и графитсодержащих материалов от окисления // Новые огнеупоры. – 2005. – № 78. – С. 25 – 33. **14.** Семченко Г.Д., Анголенко Л.А., Шутеева И.Ю., Коломейчук Л.А. Самоотвердеющие набивные массы, клеи и обмазки на этилсиликатной связке // Новые огнеупоры. – 2004. – № 2. – С. 34 – 38.

*Поступила в редколлегию 13.10.08.*

УДК 678 7. 66.092

**П.А. БИЛЫМ**, канд. хим. наук, УГЗУ, Харьков

## **ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭПОКСИДОВ, ОТВЕРЖДЕННЫХ КОМПЛЕКСАМИ ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА**

Розглянуто особливості термічної й термоокислювальної деструкції поліепоксидов в умовах програмувального нагрівання. Показано, що застосування різних по реакційній здатності кисневих каталізаторів зтвердження епоксидних олигомерів дозволяє одержувати сітчасті полімери з відносно високою термостійкістю й близькими значеннями фактичної втрати маси по ходу термоокислення. Використання подань про характер теплового розширення у високоеластичному стані дозволяє інтерпретувати розходження в термічній і термоокислювальної деструкції поліепоксидів близької будови при збільшенні швидкості нагрівання.

Specific of thermal and thermo-oxidant polyepoxydes destruction with programming heating are considered. Shown, that using different in reaction abilities oxygen catalisators of statement epoxy oligomers allow to receive mesh polymers with rather thermo-resistance and close values of fact weight loosing in act of thermo-oxidation. Using data about character of thermal expansion in high-elastic condition allow

to interpret the divergence in thermal and thermo-oxidant destruction of polyepoxydes with close structure in increasing of heating speed conditions.

Комплексные соединения трехфтористого бора, применяемые для полимеризации эпоксидных олигомеров, обеспечивают улучшенную технологичность реакционной системы при получении полимерных и композиционных материалов [1]. Используя различные по основности донорные соединения (амины) можно в широких пределах регулировать жизнеспособность реакционной системы. Так, для эпоксидианового олигомера, при нормальных условиях, она может составлять от несколько минут (донор – ароматический амин) а в случае применения алифатического амина, достигать месячного срока [2]. При этом, если правильно выбрать ступенчатый режим полимеризации, образуются отвержденные сетчатые полиэпоксиды с относительно высокой тепловой и термической стойкостью.

Ранее сообщалось, что тепловая устойчивость данного типа полиэпоксидных сеток определяется условиями ее формирования (сшивки) на начальном этапе миграционной полимеризации эпоксидных циклов с участием гидроксильных групп [3]. Была установлена симбатная зависимость между активностью комплексного соединения и величиной теплостойкости полиэпоксидов. Собственно, интенсивность прохождения процесса отверждения является доминирующим условием в формировании уровня «напряженности» и плотности сшивки сетчатых полиэпоксидов. Вместе с тем, стойкость полимера к термоокислительной деструкции является решающим фактором его предназначения для использования в условиях воздействия мощных тепловых потоков от внешних источников нагревания.

В настоящей работе изложены результаты исследования процессов термической и термоокислительной деструкции сетчатых полиэпоксидов, отвержденных комплексами трехфтористого бора (КТБ) с аминокпроизводными.

Объектом исследования служили композиции на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20 (э.ч. 21,7 %) и кислотных катализаторов: КТБ с анилином (УП-605/1р), изофорондиамином [4], бензиламином (УП-605/3р), и моноэтиламином (УП-606) с начальными температурами активации отверждения по отношению к ЭД-20: 35, 75, 105, 140 °С, соответственно.

Катализаторы применяли в виде 50 % растворов комплексов в диэтиленгликоле в количестве 5 масс. ч. на 100 масс. ч. олигомера. Композиции отверждали в следующем режиме: выдержка 4 часа при температуре на

10 °С ниже температуры активации ( $T_{\text{акт.}}$ ) + 4 часа при  $T_{\text{акт.}}$  + 4 часа при температуре ( $T_{\text{акт.}}$  + 40 °С) + 4 часа при 130 °С (для КТБ с анилином и изофорондиамином). При этом количество остаточного золя в образцах составило: для комплексов с анилином – 9,4 %, изофорондиамином – 6,9 %; бензил-амином – 7,1 % и моноэтиламином – 6,4 %.

Термическую и термоокислительную деструкцию блочных полимеров исследовали на дериватографе «МОМ» при скоростях повышения температуры 5 и 20 град/мин в атмосфере воздуха и азота. Испытания проводили на образцах в виде монолитных (отвержденных в тиглях) навесок. Содержание гель-фракции в сетчатых полиэпоксидах определяли путем их экстракции кипящим ацетоном в аппарате Сокслета в течение 48 часов. Линейное удлинение отвержденных образцов регистрировали с помощью цифровой растровой системы при скоростях повышения температуры в испытательной камере близких к 5 и 15 град/мин.

Как видно из данных, представленных в таблице, заметная термодеструкция полиэпоксидов как на воздухе, так и в атмосфере азота при скорости нагрева 5 град/мин начинается в интервале 523 – 573 К (таблица).

Таблица

Данные термогравиметрического анализа

| Амин комплекса  | Потеря массы (%) при температуре, К* |            |            |            |             |            |           |           |             |           |           |           |
|-----------------|--------------------------------------|------------|------------|------------|-------------|------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|
|                 | 473                                  |            | 523        |            | 573         |            | 673       |           | 773         |           | 873       |           |
|                 | В                                    | А          | В          | А          | В           | А          | В         | А         | В           | А         | В         | А         |
| Анилин          | <u>0,3</u>                           | <u>0,1</u> | <u>4</u>   | <u>1,5</u> | <u>12,5</u> | <u>5,5</u> | <u>53</u> | <u>37</u> | <u>65,5</u> | <u>51</u> | <u>76</u> | <u>64</u> |
|                 | 0,3                                  | 0,1        | 4          | 1,5        | 12          | 2,5        | 50        | 28,5      | 63,5        | 41        | 74        | 61        |
| Изофорон-диамин | <u>0,6</u>                           | <u>0,3</u> | <u>5,5</u> | <u>1,5</u> | <u>13,5</u> | <u>6</u>   | <u>56</u> | <u>35</u> | <u>68</u>   | <u>54</u> | <u>78</u> | <u>66</u> |
|                 | 0,4                                  | 0,1        | 4,5        | 1          | 12          | 2,5        | 52        | 28        | 64,5        | 43,5      | 77        | 65        |
| Бензил-амин     | <u>0,2</u>                           | <u>0</u>   | <u>3,5</u> | <u>1,5</u> | <u>8</u>    | <u>5,5</u> | <u>47</u> | <u>35</u> | <u>63</u>   | <u>49</u> | <u>75</u> | <u>67</u> |
|                 | 0,1                                  | 0          | 3          | 1          | 8           | 3          | 44        | 27        | 62          | 42        | 72        | 62        |
| Моноэтил-амин   | <u>0,2</u>                           | <u>0</u>   | <u>2,5</u> | <u>1,5</u> | <u>9</u>    | <u>5</u>   | <u>49</u> | <u>35</u> | <u>68</u>   | <u>47</u> | <u>76</u> | <u>69</u> |
|                 | 0                                    | 0          | 2          | 1          | 8,5         | 3,5        | 46        | 26        | 66          | 43,5      | 77        | 66        |

\* В – на воздухе; А – в токе азота.

Примечание: Числитель – при скорости нагрева 5 град/мин, знаменатель – 20 град/мин.

Из экспериментальных данных видно, что процесс разложения на воздухе идет более интенсивно, чем в атмосфере азота, что обуславливается термоокислительным превращением. Так при 773 К (500 °С) в инерте практически все образцы полиэпоксидов сохраняют около 50 % первоначальной

навески, тогда как на воздухе распад связующего проходит до 32 – 37 % остаточной массы. Характер термограмм композиций в температурном интервале до 250 °С аналогичен, что обусловлено незначительной потерей массы образцов при улетучивании низкомолекулярных продуктов (золь-компонента) и адсорбированной влаги. Потеря массы в основном составляет менее 5 %. Сравнение данных показателей с количеством остаточного золя свидетельствует о том, что термостойкость реактопластов слабо зависит от эффективной доли трехмерносшитых полимерных цепей испытываемых образцов.

С увеличением скорости нагрева термический распад блочных образцов при отмеченных температурах снижается. Причем температурный сдвиг значений весовых потерь при деструкции в токе азота проявляется в большей мере, нежели для окислительного процесса. В целом, с позиций кинетической теории, процесс термодеструкции сложных химических соединений протекает с определенной, весьма малой скоростью. Поэтому с повышением скорости нагрева успевает разложиться меньшая часть образца, чем при более медленном нагреве до той же температуры [5]. Несмотря на незначительное повышение скорости нагрева в условиях проводимого нами ТГ-анализа испытываемые сетчатые системы при частичной деструкции и собственно при переходе в неравновесное термодинамическое состояние проявляют характерное термическое запаздывание. Учитывая достаточно высокую степень «полидисперсности» межъузельных фрагментов представленных полиэпоксидов, эффект восприятия ими внешнего нестационарного теплового воздействия вполне допустимо интерпретировать через неоднородность однофазной сетчатой структуры [6]. Как видно из данных (таблица), значения максимальных весовых потерь при термолизе соответствуют полиэпоксиду, полученному с применением наиболее реакционноспособного КТБ с анилином, обеспечивающего быстрое гелеобразование реакционной системы при низкой (комнатной) температуре. С учетом того, что эффективная плотность сшивки для этого полиэпоксида наиболее низкая [3], доля в нем межъузельных фрагментов (сегментов) с большим размером и, собственно, с ограниченной подвижностью для представленного ряда сеток можно считать максимальной. Можно допустить, что в условиях повышения скорости теплового зондирования, ухудшение сегментальной подвижности релаксирующих элементов структуры обеспечивает сдвиг характеристических показателей потери массы образца в сторону высоких температур.

Согласно полученным экспериментальным данным (таблица) процесс термоокислительной деструкции полиэпоксидов не является столь чувствительным к изменению скорости нагрева. Так для скоростей 5 и 20 град/мин значения величин потери массы при зафиксированных температурах (250, 300 и 400 °С) имеют близкие значения. Известно, что термоокислительное разложение гетероцепных (конденсированных) полимеров, является вырожденно разветвленным цепным процессом, начальной стадией которого являются реакции образования перекисных радикалов [7]. Такого типа твердофазные процессы для близких по химическому строению полимерных систем определяются спецификой отвержденного (фазового) состояния: структурой, плотностью, что в достаточной мере может определять диффузию молекул кислорода по образцу [8]. В этой связи следует обратить внимание на тот факт, что для стеклообразных материалов [9] и в частности для полиэпоксидов [3] наблюдалось относительное повышение коэффициента линейного (объемного) расширения в высокоэластическом состоянии при росте скорости нагрева. Судя по представленным данным (рисунок) контур дилатометрических кривых, для представленных сетчатых, систем свидетельствует о релаксации свободного объема в испытуемых образцах (наличие «ям») и отображает характерный рост термического расширения при переходе к нагреву близкого к 15 град/мин.

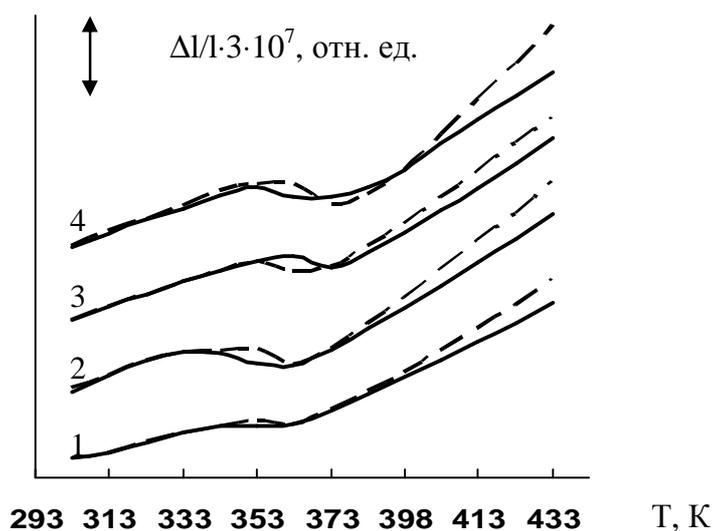


Рисунок – Кривые линейного удлинения блочных полиэпоксидов, отвержденных КТБ с:  
 анилином – 1; изофорондиамином – 2; бензиламином – 3; моноэтиламиноном – 4.  
 Скорость нагрева 5 (—) и 15 (---) град/мин.

Следовательно, темпу роста нагрева соответствует антибатное изменение коэффициента объемного расширения в высокоэластическом состоянии. Соответственно в этих условиях происходит относительное снижение плотности что на наш взгляд должно способствовать «проницаемости» окислителя в глубь полимерной матрицы и более интенсивному прохождению термоокислительного процесса. В этом, по-видимому и состоит характерное зауределивание данных кривых потери массы в условиях представленных скоростей нагрева при термоокислительном разложении относительно деструктивных процессов в токе азота.

Таким образом, применение различных по реакционной способности кислотных катализаторов отверждения эпоксидных олигомеров позволяет получать сетчатые полимеры с относительно высокой термостойкостью и близкими значениями фактической потери массы по ходу термоокисления в режиме программируемого нагрева. Использование представлений о характере теплового расширения в высокоэластическом состоянии позволяет интерпретировать различия в термической и термоокислительной деструкции полиэпоксидов близкого строения при увеличении скорости нагрева.

**Список использованных источников:** 1. *В.А. Латицкий, А.А. Крицук* Физико-механические свойства эпоксидных полимеров и стеклопластиков. – Киев: Наукова думка, 1986. – 96 с. 2. *Ли Х., Невилл К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам. / Пер с англ. под ред. Н.В. Александрова. – М.: Энергия, 1973. – 415 с. 3. *Билым П.А.* Аддукты трехфтористого бора с аминозамещенными ариленсульфидами и отвержденные ими полиэпоксиды: Дис ... канд. хим. наук: ИНЭОС АН СССР. – М., 1990. – 108 с.: ил. – Библиогр. 4. Патент № 2118966 РФ: *Оришко Э.М., Билым П.А.* Оpubл. в Б.И. 1998, № 26. 5. *Шленский О.Ф.* Термовесовые исследования пластмасс. // Пластические массы. – 1964, № 10. – С. 64 – 66. 6. *Задорина Е.Н., Вишнеvский Г.Е., Зеленев Ю.В.* Релаксационная природа процесса термической деструкции полимеров и влияние термообработки на их свойства. // ДАН СССР. – 1981. – Т. 257, № 6. – С. 1363 – 1366. 7. *Жорина Л.А., Зархин Л.С., Зеленецкий А.Н. и др.* Термическая и термоокислительная деструкция сетчатых полимеров на основе эпоксидов и ароматических аминов. // Высокомолекулярные соединения. – 1981. – А 23, № 12. – С. 2799 – 2812. 8. *Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е.* Некоторые кинетические особенности радикальных ионных реакций в твердых полимерах. // Высокомолекулярные соединения. – 1975. – А 17, № 9. – С. 2122 – 2132. 9. *Бартенев Г.М., Лукьянов И.А.* Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагревания и связь температуры стеклования с энергией активации. // Журнал физической химии. – 1955. – Т. 29, Вып. 8. – С. 1486 – 1498.

*Поступила в редколлегию 08.10.08.*

## Содержание

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.  | <b>А.Н. ГАНЖА, Н.А. МАРЧЕНКО</b><br>ОПТИМАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРУБЧАТЫХ ВОДО-ВОДЯНЫХ ПОДОГРЕВАТЕЛЕЙ ДЛЯ СИСТЕМ ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ   | 3  |
| 2.  | <b>В.А. СВИДЕРСЬКИЙ, О.В. МИРОНЮК</b><br>ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ КОНТАКТУ МІЖ ПЛІВКОУТВОРЮВАЧЕМ І НАПОВНЮВАЧЕМ В КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТЯХ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФІЇ  | 9  |
| 3.  | <b>А.К. БОЛВАКО, А.А. ЧЕРНИК, И.М. ЖАРСКИЙ</b><br>АНОДНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ   | 18 |
| 4.  | <b>О.В. СИДОРЕНКО, Н.С. ОПАЛЄВА, В.Д. КАЛУГІН, О.В. ВАСИЛЬЧЕНКО</b><br>ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ ФОРМУВАННЯ СУБМІКРОКРИСТАЛІЧНИХ ПОЛІШАРОВИХ МЕТАЛЕВИХ СТРУКТУР ТИПУ Nb/Ge/Al З НЕВОДНИХ РОЗЧИНІВ                           | 22 |
| 5.  | <b>Л.О. АНГОЛЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО, С.В. ТИЩЕНКО, Т.В. ІЛЫЧОВА, В.В. ПОВШУК</b><br>ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДІВ МАС КОМПОЗИЦІЇ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – SiC – C МЕТОДОМ ПОВНОГО ФАКТОРНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ                     | 34 |
| 6.  | <b>О.С. БЫЛИНА, Е.И. МИХЕДЬКИНА</b><br>ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТИЛ 4-((Е)-1-ХЛОРО-3-ОКСОПРОП-1-ЕНИЛ)-3,5-ДИМЕТИЛ-1Н-ПИРРОЛ-2-КАРБОКСИЛАТА С ПЕРВИЧНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ  | 40 |
| 7.  | <b>В.В. СОЛОВЕЙ, О.В. ДАВИДЮК, А.В. КОШЕЛЬНИК</b><br>ПОВЫШЕНИЕ УРОВНЯ БЕЗОПАСНОСТИ ВЗРЫВО-, ПОЖАРО- И ТОКСООПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ  | 47 |
| 8.  | <b>А. П. ЮРЧЕНКО, С. И. АВИНА, А. А. ЮРЧЕНКО</b><br>НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АММИАКА  | 59 |
| 9.  | <b>Л.П. ЩУКІНА, О.Ю. ФЕДОРЕНКО, М.І. РИЩЕНКО, Л.О. МІХЕЄНКО, О.О. СТРЕЛЬНІКОВА, Ю.В. ПЕРМЯКОВ</b><br>МІНЕРАЛОГІЧНА І ТЕХНОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛИНИСТОЇ СИРОВИНИ ПІВНІЧНОЇ ЧАСТИНИ ДОНЕЦЬКОЇ ОБЛАСТІ                  | 68 |
| 10. | <b>И.В. УДАЛОВ, Н.К. МАРКИНА, Я.С. МАРКИНА, Я.В. ЯРОХА</b><br>ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ЗАХОРОНЕНИЯ ШАХТНЫХ ВОД ШАХТЫ «ЛЮБЕЛЬСКАЯ» В ГЛУБОКИЕ НЕПРОДУКТИВНЫЕ ВОДОНОСНЫЕ ГОРИЗОНТЫ ЛЬВОВСКО-ВОЛЫНСКОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО БАССЕЙНА | 77 |
| 11. | <b>И.А. СУЩЕНКО, А.Н. СУЛИМА, И.П. ШЕПОТЬКО, Л.С. МОЛОДЦОВА, Т.А. КУРОЧКА, С.П. НЕГОДА, Т.Г. ЯШИНА</b><br>ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ МАССООБМЕНА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ НАГРУЗКАХ ПО ЖИДКОЙ ФАЗЕ В ТАРЕЛЬЧАТЫХ КОЛОННЫХ АППАРАТАХ  | 85 |
| 12. | <b>А.П. МЕЛЬНИК, М.В. ОЛЕЙНИК, С.О. КРАМАРЕВ, Т.В. МАТВЄЄВА</b><br>ВИВЧЕННЯ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АЗОТОПОХІДНИХ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ  | 92 |
| 13. | <b>В.В. ЄВЛАШ, ПАВЛОЦКАЯ, В.О. АКМЕН</b><br>РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ДРОЖЖЕВОГО СЛОЁНОГО ПЕЧЕНЬЯ С ФРУКТОВЫМИ НАЧИНКАМИ, ОБОГАЩЁННЫМИ ГЕМОВЫМ ЖЕЛЕЗОМ   | 96 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 14. | <b>И.А. ИВАХНЕНКО, Т.Н. ИВАХНЕНКО</b><br>О НАКОПЛЕНИИ ГЛАГОЛЬНЫХ КОНКРЕТИЗАЦИЙ ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ   | 105 |
| 15. | <b>Ю.Е. ПРИХОДЬКО</b><br>ВЛИЯНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОЙ ПУДРЫ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОЙ НАПЛАВКИ   | 114 |
| 16. | <b>И.А. ОСТАПЕНКО, Я.Н. ПИТАК, О.Я. ПИТАК, А.С. РЫЩЕНКО</b><br>О ГЕОМЕТРО-ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ ФАЗ СИСТЕМЫ CaO – MgO – FeO – SiO <sub>2</sub>  | 120 |
| 17. | <b>Н.Д. ОРЛОВА</b><br>О НЕКОТОРЫХ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ В ТЕОРИИ ВИБРАЦИОННОГО УПЛОТНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ   | 126 |
| 18. | <b>А.В. РОМЕНСКИЙ</b><br>ПРОМЫШЛЕННАЯ УЛЬТРАЗВУКОВАЯ УСТАНОВКА ПО ПРОИЗВОДСТВУ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТАТА  | 131 |
| 19. | <b>С.В. ГАБЕЛКОВ, Р.В. ТАРАСОВ, Н.С. ПОЛТАВЦЕВ, М.П. СТАРОЛАТ, А.В. ПИЛИПЕНКО, А.Г. МИРОНОВА, Г.А. ХОЛОМЕЕВ, Ф.В. БЕЛКИН, В.В. МАКАРЕНКО, В.С. КИТЧЕНКО</b><br>СПЕКАНИЕ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ                       | 136 |
| 20. | <b>О.В. КУТОВАЯ, И.В. КОВАЛЕВСКАЯ, А.В. ШАПОВАЛОВ, Н.Б. МАРКОВА</b><br>ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ СМЕСИ  | 144 |
| 21. | <b>Л.Л. БРАГИНА, Н.А. КУРЯКИН, О.В. ШАЛЫГИНА</b><br>ОСОБЕННОСТИ СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ САМООЧИЩАЮЩИХСЯ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ   | 149 |
| 22. | <b>Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ, Т.П. ЯРОШОК, Е.В. БОГОЯВЛЕНСКАЯ, М.В. БАНИНА</b><br>ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ  | 154 |
| 23. | <b>Г.М. ШАБАНОВА, Д.Ю. МАРКОВ, А.М. КОРОГОДСЬКА, О.В. ВОЛОДЬКО, О.О. ГАПОНОВА</b><br>РОЗРОБКА СКЛАДІВ ШЛАКОЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТЕХНОГЕННОЇ СИРОВИНИ ПІВНІЧНО-СХІДНОГО РЕГІОНУ                                | 158 |
| 24. | <b>Г.Н. ШАБАНОВА, Н.С. ЦАПКО, С.М. ЛОГВИНКОВ, Е.М. ПРОСКУРНЯ, В.К. МОКРИЦКАЯ</b> , аспирант, ХНАГХ<br>АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ BaO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – SiO <sub>2</sub> | 165 |
| 25. | <b>И.Ю. ШУТЕЕВА, Г.Д. СЕМЧЕНКО, Л.В. РУДЕНКО, М.А. КУЩЕНКО</b><br>ВЛИЯНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГРАФИТОВЫХ ИЗДЕЛИЙ, ПРОПИТАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИЯМИ   | 170 |
| 26. | <b>П.А. БИЛЫМ</b><br>ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЭПОКСИДОВ, ОТВЕРЖДЕННЫХ КОМПЛЕКСАМИ ТРЕХФТОРИСТОГО БОРА  | 176 |

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

# ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск  
“Хімія, хімічна технологія та екологія”

**Збірник наукових праць**

Випуск № 39

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. № 201-08

Підп. до друку 14.10.2008 р. 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. № 631. 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.  
61024, м. Харків, вул. Гуданова, 4/10