

ВЕСТНИК
НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

Сборник научных трудов

Тематический выпуск

«Химия, химическая технология и экология»

41'2008

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. – № 41. – 177 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 № 10 від 27.11.2008 р.**

С.А. ГРИНЬ, канд. техн. наук,

П.В. КУЗНЕЦОВ, канд. техн. наук, НТУ “ХПИ”

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ-КИСЛОРОД

Досліджено термодинаміку реакцій утворення ванадієвих з'єднань. Показано, що в різних умовах ванадій присутній у вигляді з'єднань із вищим ступенем окислювання. Запропоновано методику розрахунку рівноважного складу складних сумішей.

The thermodynamic for reactions of vanadium compounds formation was studied. It was shown that in various conditions vanadium is presented in the compounds with the highest degree of oxidation. Calculating method of the equilibrium for complex mixtures was offered.

Введение. Производство электричества и получение тепла в результате сжигания органического топлива является процессом с большим использованием воды как в Украине, так и за рубежом. Образующиеся на тепловых электростанциях сточные воды разнообразны по количественному и качественному составу, содержат вредные вещества органического и минерального происхождения, многие из них обладают токсичностью. Специальные сооружения для такой очистки имеются на многих ТЭС, но на большинстве – внутрицеховая и внутриводооборотная канализации остаются совмещенными. Современное решение проблемы охраны водоемов от загрязняющих веществ в энергетике осуществляется включением стоков в водооборотную систему для технических нужд ТЭС, предварительно их очистив от примесей. Металлы и их соединения в воде характеризуются мутагенными, тератогенными и канцерогенными свойствами, многие из них обладают токсичностью, особенно ванадий и его соединения.

Процессы образования ванадатов при нагревании смесей оксидов ванадия, их соединений с различными веществами представляют интерес не только как способ получения растворимых соединений ванадия, но, главным образом, как важнейшие реакции, которые лежат в основе утилизации и переработки почти всех видов ванадийсодержащего сырья. Исследование реакций образования ванадиевых соединений существенно облегчит и сократит число экспериментов, направленных на определение способов извлечения ванадия, оптимальных технологических параметров, которые гарантируют

максимальное и эффективное извлечение компонентов при разложении сырья.

Недостаточная изученность термодинамики ванадийсодержащих соединений, отсутствие литературных данных потребовало проведения специальных исследований по сбору, систематизации и проверке надежности стандартных термодинамических потенциалов ряда веществ.

Исходная база термодинамических данных и алгоритм термодинамических расчетов. В результате анализа литературных источников [1 – 7] была сформирована база термодинамических данных по искомым реагентам и возможным продуктам их взаимодействия.

Расчет зависимости энергии Гиббса конкретного взаимодействия от температуры выполнялся методом точного интегрирования [1] по следующему алгоритму:

$$K_p = - \Delta G^0_T / RT, \quad (1)$$

$$- \Delta G^0_T = \Delta H^0_{T(\text{реак})} - T \Delta S^0_{T(\text{реак})}, \quad (2)$$

$$\Delta H^0_{T(\text{реак})} = \sum [\Delta H^0_{T(\text{прод})}] - \sum [\Delta H^0_{T(\text{исх})}], \quad (3)$$

$$\Delta S^0_{T(\text{реак})} = \sum [\Delta S^0_{T(\text{прод})}] - \sum [\Delta S^0_{T(\text{исх})}], \quad (4)$$

$$\Delta H^0_{T(\text{прод,исх})} = \Delta H^0_{298(\text{прод,исх})} - \int_{298}^T C_p dt, \quad (5)$$

$$\Delta S^0_{T(\text{прод,исх})} = \Delta S^0_{298(\text{прод,исх})} - \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dt, \quad (6)$$

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}, \quad (7)$$

где: K_p – константа равновесия данного взаимодействия при температуре T ; ΔG^0_T – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) данного взаимодействия при температуре T ; R – универсальная газовая постоянная; T – температура взаимодействия; $\Delta H^0_{T(\text{реак})}$ – энтальпия данного взаимодействия при температуре T ; $\Delta S^0_{T(\text{реак})}$ – энтропия данного взаимодействия при температуре T ; $\sum [\Delta H^0_{T(\text{прод})}]$ – суммарная энтальпия продуктов данного взаи-

модействия при температуре T ; $\sum [\Delta H_{T(\text{исх})}^0]$ – то же для исходных реагентов при температуре T ; $\sum [\Delta S_{T(\text{прод})}^0]$ – суммарная энтропия продуктов данного взаимодействия при температуре T ; $\sum [\Delta S_{T(\text{исх})}^0]$ – то же для исходных реагентов при температуре T ; $\Delta H_{298(\text{прод,исх})}^0$ – стандартное значение ($T = 298,15 \text{ K}$) энтальпии каждого продукта и реагента данного взаимодействия; $\Delta S_{298(\text{прод,исх})}^0$ – стандартное значение ($T=298,15 \text{ K}$) энтропии каждого продукта и реагента данного взаимодействия; C_p – удельная теплоемкость каждого продукта и реагента данного взаимодействия; a, b, c – эмпирические коэффициенты уравнения зависимости удельной теплоемкости вещества от температуры.

Восполнение недостающих термодинамических данных. Для ряда веществ отсутствуют данные о зависимости удельной теплоемкости от температуры (см. уравнение 7), было решено воспользоваться рекомендацией Бережного [6] и считать коэффициент "а" в уравнении (7) равным C_p^0 при 298 К, а коэффициенты b и c – равными нулю.

В том случае, если для вещества характерен аллотропический переход, для расчета выбиралась наиболее устойчивая фазовая модификация.

Поскольку разночтение термодинамических констант, приведенных в различных источниках, для некоторых веществ было весьма существенно, потребовалось проведение системного анализа надежности стандартных термодинамических потенциалов и уравнений, описывающих зависимость удельной теплоемкости при постоянном давлении от температуры. Опуская подробности методологии этого этапа работы, приведем окончательный результат.

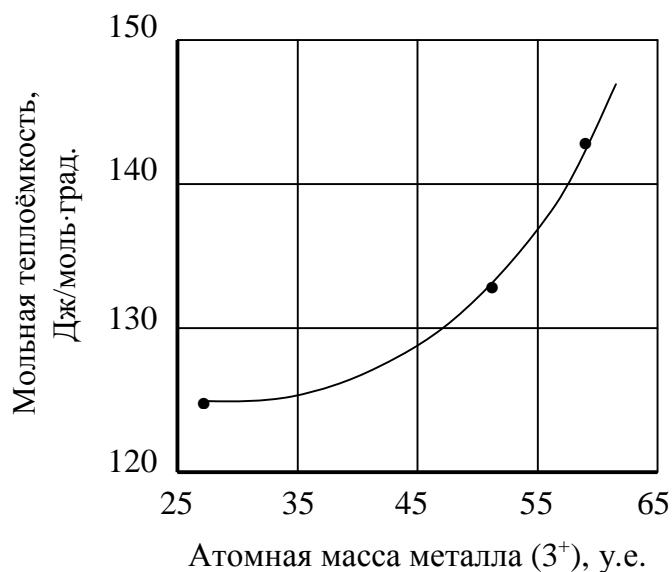
Несмотря на все предпринятые усилия, нам не удалось найти надежных термодинамических характеристик ванадатов железа, без чего дальнейшая работа теряла всякий смысл. Поэтому была предпринята попытка их эмпирического расчета, исходя из принципа подобия схожих по химическому строению соединений. В таблице 1 приведены такие данные (взяты из работы [6]) для соединений типа FeX_2O_4 .

Представленные в таблице 1 данные позволяют с допустимой надежностью определить мольную теплоемкость искомого ванадата железа (3^+) (рисунок, $C_p = 132,7 \text{ Дж/моль}\cdot\text{град}$), однако для остальных термодинамических показателей наличие всего двух точек исключало возможность точного нахождения стандартных значений энтальпии и энтропии (рисунок).

Таблица 1

Термодинамические характеристики соединений типа FeX_2O_4

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{\text{ст}}$, кДж/моль	$\Delta S^{\circ}_{\text{ст}}$, Дж/моль	C°_p , Дж/моль·К	Атомная масса металла X^{3+} , у.е.
FeAl_2O_4	-1998,8	-446,5	123,61	27
FeV_2O_4	-	-	-	51
FeCr_2O_4	-1461,3	-338,4	133,70	52
FeCo_2O_4	-	-	143,45	

Рисунок – Зависимость мольной теплоемкости соединений типа FeX_2O_4 от атомной массы кислотообразующего металла (3^+).

Впрочем, есть одно обстоятельство, которое позволяет высказать предположение, что знание этих параметров не обязательно. Дело в том, что содержащийся в зольных шлаках FeX_2O_4 сначала будет окисляться до $\text{Fe}(\text{VO}_3)_2$.



термодинамическая вероятность, которой не вызывает сомнения. Об этом же косвенно свидетельствует термодинамика реакций между оксидами ванадия и кислородом:





показатели которых представлены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость энергии Гиббса взаимодействий (9) – (14) от температуры

Реакция	Значение ΔG^0_T (кДж) при температуре взаимодействия (К)				
	400	500	600	700	800
(9)	-327,47	-320,44	-313,49	-306,62	-299,80
(10)	-494,12	-474,49	-454,12	-433,29	-412,14
(11)	-591,26	-567,13	-543,25	-519,59	-496,10
(12)	-166,65	-154,05	-140,63	-126,68	-112,34
(13)	-263,81	-246,69	-229,76	-212,98	-196,29
(14)	-97,16	-92,64	-89,13	-86,30	-83,96

Как видно из данных таблицы 2, все рассматриваемые реакции между оксидами ванадия и кислородом являются термодинамическим возможными.

Однако, и в данном случае имела место нехватка значений термодинамических свойств, в частности – отсутствие значений стандартной мольной теплоемкости. Для идентичных ванадатов удалось выявить всего несколько соединений, которые не позволяли надежно определить значения C_p для ванадатов марганца и железа.

Поэтому вынуждены были воспользоваться принципом подобия и, найдя отношение теплоемкости хроматов железа и магния (1,054), ориентировочно определить теплоемкость $\text{Fe}(\text{VO}_3)_2$, которая для последующих расчетов была принята 173,48 Дж/моль·град [8, 9].

Методика расчета равновесного состава по данным термодинамического анализа. Для моделирования процессов автоклавного выщелачивания было необходимо определиться с равновесным составом, образующимся в результате окисления смеси оксидов ванадия произвольного состава.

В качестве инструмента для решения поставленной задачи была принята известная методика Карапетьянца [1]. Однако, она не рассчитана на решение системы нелинейных уравнений таких степеней кратности, как это имеет ме-

Предложенная методика была, прежде всего, использована для расчета равновесного состава, образующегося в результате параллельно-последовательного протекания реакций (12) – (14). При расчетах исходили из того, что оксид ванадия II в исходной смеси отсутствует; остальные оксиды находятся в произвольном соотношении. Количество кислорода должно было обеспечивать полное протекание реакций (12) – (14).

Для облегчения работы разработанной программы "HUK-Vanady", необходимо было предварительно определить уравнение зависимости энергии Гиббса каждой из этих реакций от температуры (табл. 2), что и было реализовано в виде следующих формул (коэффициент регрессии для каждой из них составил 0,9999; значение среднеквадратичного отклонения (δ) приведено под каждым конкретным уравнением):

$$\Delta G^0_T (3.12) = 100,34 + 21158/T - 18,47 \cdot \ln T + 0,0206 \cdot T - 4,65 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \quad (20)$$

$$(\delta = 0,00080)$$

$$\Delta G^0_T (3.13) = 1,81 + 39520/T - 4,11 \cdot \ln T + 0,0095 \cdot T - 2,87 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \quad (21)$$

$$(\delta = 0,00051)$$

$$\Delta G^0_T (3.14) = -98,57 + 18364/T + 14,36 \cdot \ln T - 0,0111 \cdot T + 1,79 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \quad (22)$$

$$(\delta = 0,00029)$$

Выполненные расчеты показали, что в интервале 400 ÷ 800 К равновесный реакционный состав полностью состоит из V_2O_5 , изменяются только соотношения между кислородом, расходуемым на различные реакции. И только при недостатке O_2 в равновесном составе наблюдается присутствие оксида ванадия IV (один из расчетов, иллюстрирующий сказанное, приведен в табл. 3).

Таким образом, полученные на этой стадии результаты показывают, что нет необходимости рассматривать реакции с участием соединений $V(3^+)$ и $V(4^+)$: трудно предположить, чтобы в реальных условиях ванадий присутствовал не в виде соединений с высшей степенью окисленности. Кстати, это служит косвенным подтверждением справедливости предположения, сделанного ранее в отношении возможности протекания реакции (3, 8). Это позволяет сократить число расчетов, исключив стадию трансформации исходного ванадата железа (3^+) в ванадат железа (5^+) и сосредоточить все внимание непосредственно на реакциях извлечения.

Таблица 3

Равновесный состав реакционной смеси ($[V_2O_3]_{нач} = 1$ моль; температура – 400 К)

Содержание O_2 , моль	Массовое содержание, %	
	V_2O_4	V_2O_5
0,25	50,0	50,0
0,50	55,5	44,5
0,75	55,5	44,5
1,00	–	100,0

Выводы. Проведен анализ литературных источников методики расчета равновесного состава по данным термодинамического исследования сложных химических смесей.

Выполнен термодинамический анализ системы $V_nO_m - O_2$ и показано, что в интервале температур 400 – 800 К равновесный реакционный состав полностью состоит из оксида ванадия V_2O_5 , а при недостатке кислорода в равновесной смеси присутствует V_2O_4 .

Предложена методика расчета равновесного состава сложной смеси при протекании нескольких параллельно-последовательных взаимодействий по данным термодинамического анализа.

Литература: 1. *Карпетьнц М.Х.* Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с. 2. *Трусов Н.В.* Расчет термодинамических величин сложных систем. – ЖПХ. – 1993. – Т.66, № 9. – С. 2019 – 2024. 3. *Термодинамические свойства неорганических веществ. – Под ред. А.П. Зефирова.* – М.: Химия, 1970. – 520 с. 4. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 520 с. 5. *Наумов Т.Б.* Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с. 6. *Карпетьнц М.Х., Карпетьнц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. – М.: Химия, 1968. – 472 с. 7. *Банди Б.* Методы оптимизации. Вводный курс. – М.: Радио и связь, 1988. – 128 с. 8. *Жуковский Т.Ф., Гринь С.А.* Проблемы утилизации техногенных ванадийсодержащих отходов. // Сборник научных трудов ХГПУ. – Харьков: ХГПУ, 1998. – Вып. 6, Ч. 3. – С. 83 – 87. 9. *Гринь Г.И., Жуковский Т.Ф., Гринь С.А.* Подготовка твердых отходов энергетических установок для извлечения соединений ванадия. // Вестник ХГПУ. – Харьков: ХГПУ, 1998. – Вып. 12. – С. 3 – 7.

Поступила в редакцию 18.11.08.

**О. В. ГОЛУБЕЦЬ, В. А. КИЩЕНКО, І. В. ЛЕВЧУК,
В. К. СЕМЕНОВИЧ**, ДП «Укрметртестстандарт», м. Київ

ВИЗНАЧЕННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ОЛІЙ В ХАРЧОВИХ ОЛІЯХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ

У статті запропонований метод кількісного визначення олій нафтового походження у рослинних оліях у малих кількостях. Вказані обов'язкові умови для отримання коректного результату.

In the article the method of quantitative determination of butters of oil origin in vegetable butters in a few is offered. Obligatory terms for the reception of correct result are indicated

Під загальною назвою «Мінеральні олії» об'єднують суміш насичених та ненасичених вуглеводнів з прямим або розгалуженим ланцюгом, який складається з 10-ти або більше атомів вуглецю. Така суміш утворюється при переробці нафти в результаті процесів дистиляції, екстракції, кристалізації та наступної очистки. В залежності від щільності та середньої молекулярної маси мінеральні олії поділяються на три класи – з низькою, середньою та високою щільністю, які відрізняються за температурою кипіння. Мінеральні олії є основною складовою різних видів дизельного палива.

До теперішнього часу в Україні вміст мінеральних олій у харчових оліях не нормувався, оскільки при належній експлуатації обладнання, що використовується при виробництві та транспортуванні рослинної олії, не повинно відбуватись її забруднення мінеральними вуглеводнями.

Проте, наприкінці квітня 2008 року Агенція по безпеці харчових продуктів Іспанії (AESAN) виявила значний вміст мінеральних вуглеводнів у соняшниковій олії, що була імпортована з України. Забруднену олію було виявлено ще в 11 країнах Європейського Співтовариства: Бельгії, Німеччині, Франції, Великій Британії, Греції, Італії, Нідерландах, Норвегії, Португалії, Румунії, Швеції та в інших країнах: Албанії, Монако, Туреччині, Тайвані. Одразу після виявлення мінеральної олії Європейська комісія запропонувала всім країнам ЄС вилучити з продажу всю забруднену олію, а також харчові продукти, що містили у своєму складі більше 10 % такої олії.

Європейська комісія разом із FEDIOL (спілка виробників олії та зернопродуктів країн ЄС) звернулися до уряду України з проханням встановити джерело забруднення соняшникової олії та вжити заходів для недопущення

подібного забруднення у майбутньому. Крім того, Рішенням Комісії ЄС від 23 травня 2008 року було регламентовано проводити обов'язкові випробування всієї соняшникової олії, яка імпортується з України, на вміст мінеральної олії. Дещо пізніше було встановлено максимально допустимий рівень (МДР) мінеральної олії у соняшниковій – 50 мг/кг. Одночасно FEDIOL опублікувала рекомендації щодо аналітичного методу визначення мінеральних олій у харчових оліях. Жодного офіційного нормативного документу, що встановлює хроматографічний метод визначення мінеральних олій у харчових оліях, досі немає.

Мета роботи полягала у розробці та наступній валідації методу визначення суміші мінеральних вуглеводнів з довжиною ланцюга від 10 до 56 атомів вуглецю у харчових оліях методом газової хроматографії з підтвердженням результатів методом газової хромато-мас-спектрометрії.

Вперше в Україні було розроблено та валідовано метод, що дозволяє визначати домішки мінеральної олії різних класів у рослинній олії.

На підставі розробленого методу створено і затверджено МВВ 17/41-08 «Методика выполнения измерений массовой доли минеральных масел в растительных маслах методом газо-жидкостной хроматографии».

Результати досліджень та їх обговорення.

Згідно рекомендацій FEDIOL метод визначення мінеральних олій у харчовій олії повинен відповідати наступним вимогам:

- аналіз повинен проводитись методом газової хроматографії з полум'яно-іонізаційним детектором або методом газової хромато-мас-спектрометрії;

- метод повинен бути придатним для аналізу аліфатичних вуглеводнів, молекули яких складаються з 10 – 56 атомів вуглецю;

- необхідне попереднє відокремлення фракції мінеральної олії від тригліцеридів за допомогою очистки на колонці, заповненій окисом алюмінію або силікагелем;

- межа кількісного визначення повинна бути нижчою 25 мг/кг і в жодному разі не повинна перевищувати МДР (50 мг/кг);

- коефіцієнт повернення (Recovery) не повинен бути нижчим 85 %;

- в якості стандартного зразка для градування повинен використовуватись зразок виробництва Нідерландського національного інституту охоро-

ни здоров'я та навколишнього середовища RIVM-NMi-001.

Розроблений метод включає виділення мінеральної олії на колонці, заповненій окисом алюмінію та наступним визначенням її концентрації методом газової хроматографії з полум'яно-іонізаційним детектором. Ідентифікація природних вуглеводнів та інших природних сполук здійснюється за допомогою газового хромато-мас-спектрометра.

Підготовка проби. 10,0 г олії розчиняється у 50 см гексану (HPLC grade, Fluka, кат № 52749), перемішується і наноситься на колонку. Для виділення мінеральної олії використовується скляна колонка довжиною 40 см, заповнена 200 г сорбенту. Сорбент – окис алюмінію, 80 – 200 меш (Fluka кат. № 06300), вміст води 0%. Після нанесення зразка колонка промивається гексаном із швидкістю 1 крапля в секунду до об'єму 400 см. Розчинник випарюється на роторному випарювачі при температурі 40 °С. Залишок розчиняється у 0,5 см гексану і вводиться у газовий хроматограф.

Для хроматографічного розділення використовується високотемпературна капілярна колонка «VF-5ht» (Varian), довжиною 15 м, з внутрішнім діаметром 0,32 мм і товщиною плівки фази 0,1 мкм. Газ-носій – гелій, спосіб введення зразка – з поділом потоку (1 : 10), об'єм введення – 1,0 мм. Температура інжектора 390 °С, температура детектора 400 °С, програма термостата колонки від 90 °С до 380 °С.

Межа виявлення методу (LOD) становить 10 мг/кг, межа кількісного визначення (LOQ) – 20 мг/кг. Коефіцієнт повернення (Recovery), встановлений шляхом випробувань зразків соняшникової олії з додаванням стандартного розчину мінеральної олії, становить 87 %.

Запропонований метод очистки дозволяє отримати чисту фракцію мінеральної олії без домішок тригліцеридів, які б заважали подальшому визначенню вуглеводнів, ланцюг яких складається з 40 і більше атомів вуглецю (рис. 1).

Ідентифікація піків мінеральної олії здійснюється за часом утримання. Кількісне визначення проводиться методом зовнішніх стандартів. На початку роботи в якості градууювального зразка використовувалась суміш мінеральної олії середньої щільності (Fluka, кат. № 330760), легкої щільності (Fluka, кат. № 330779) та рідкого парафіну (Fluka, кат. № 18512), а пізніше – стандартний зразок RIVM-NMi-001, який являє собою суміш двох фракцій мінеральної олії (рис. 2). Робочий лінійний діапазон концентрацій мінеральної олії – від 0,25 до 5,0 мг/см³.

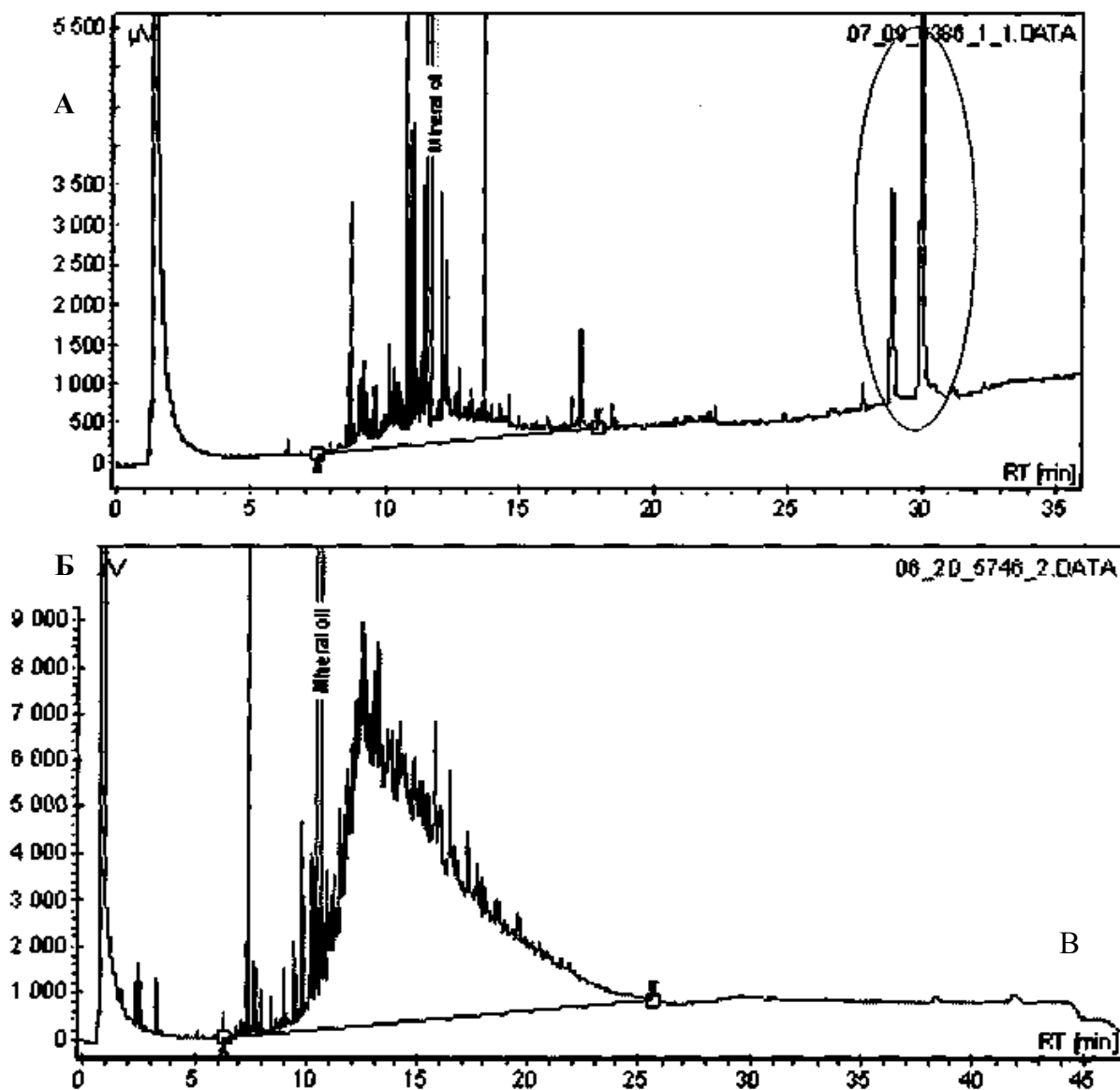


Рис. 1. Хроматограма зразків рослинної олії, що містять домішки мінеральної олії:
 А – незадовільна підготовка проби (залишки тригліцеридів);
 В – правильна підготовка проби (піки тригліцеридів відсутні).

При проведенні випробувань слід мати на увазі, що у складі рослинної олії, особливо одержаної шляхом пресування, міститься значна кількість насичених вуглеводнів природного походження з непарною кількістю атомів вуглецю. У соняшниковій олії основними природними вуглеводнями є гептакозан (С 27), нонакозан (С 29) та гентриаконтан (С 31) (рис. 3).

Для ідентифікації цих речовин було вирішено застосувати метод газової хромато-мас-спектрометрії. Ідентифікацію піків природних вуглеводів проводили на газовому хромато-мас-спектрометрі HP 6890/5973 в режимі Scan.

Результати міжлабораторних порівняльних випробувань зразка соняшни-

кової олії після «віднімання» піків природних вуглеводнів наведені у таблиці.

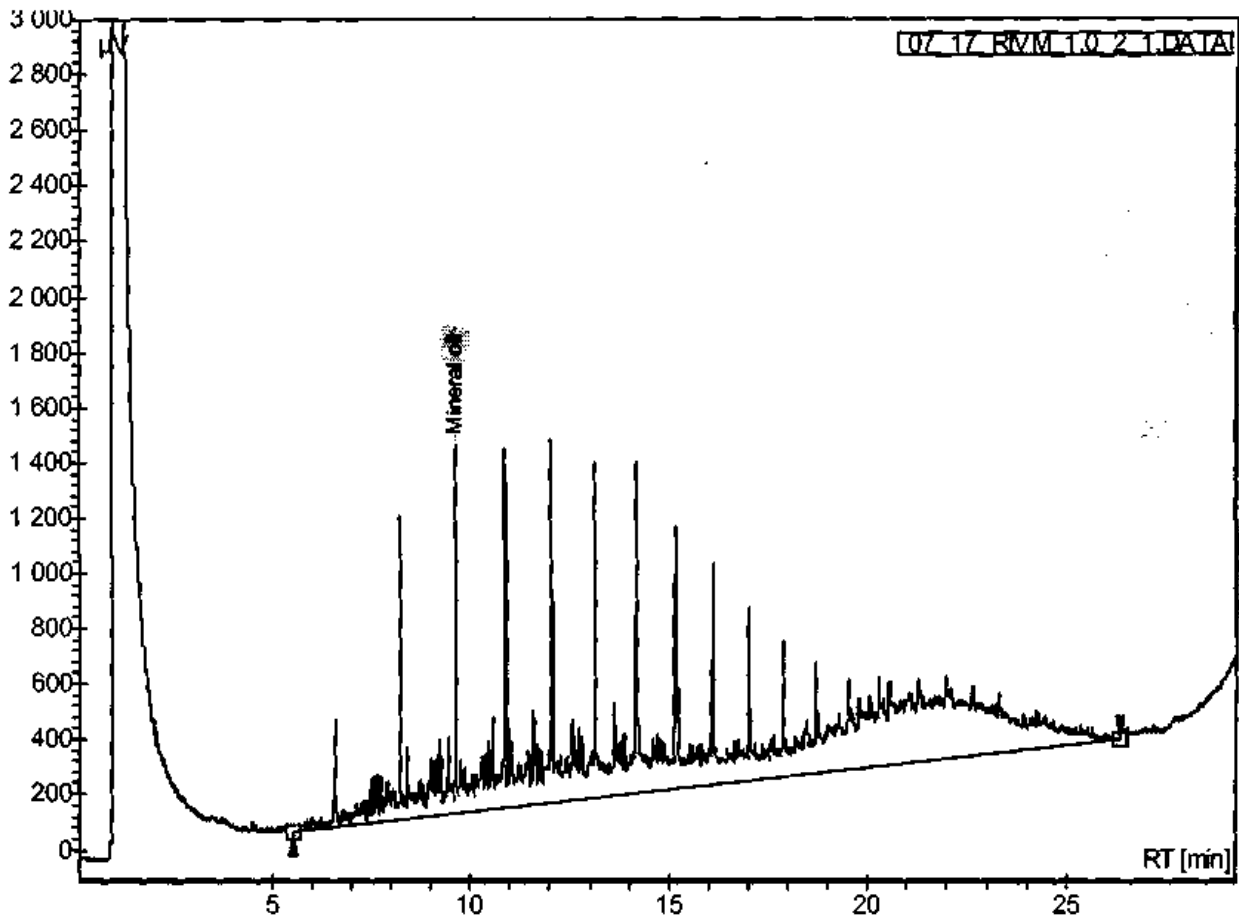


Рис. 2. Хроматограма розчину стандартного зразка RIVM-NMi-001

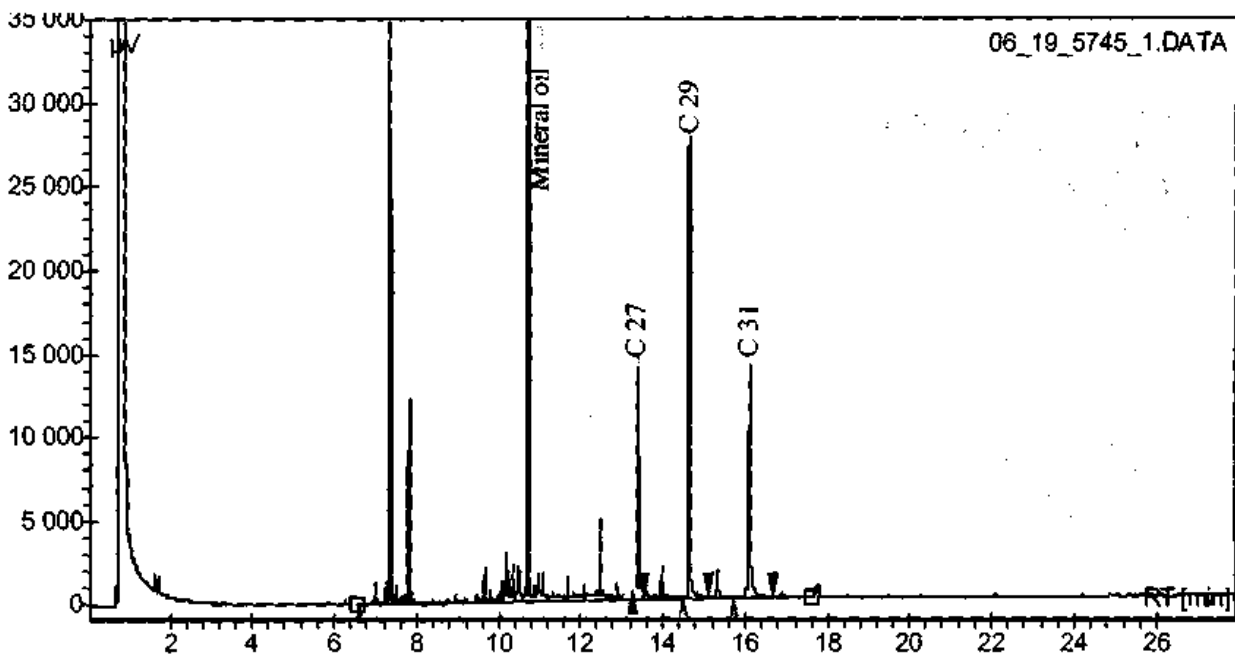


Рис. 3. Хроматограма зразка пресової соняшникової олії із значною кількістю природних вуглеводнів

Результати міжлабораторних порівняльних випробувань зразка соняшникової олії

Найменування зразка	Масова частка мінеральної олії, мг/кг		Міжлабораторна відтворюваність, % $\frac{(X_2 - X_1)}{X_2} \cdot 100$
	1*	2*	
Олія соняшникова нерафінована	880	956	8

*1 – результати SGS CTS Agri-Food Laboratory, Spijkenisse (Нідерланди);

*2 – результати хроматографічної лабораторії науково-дослідного центру випробувань продукції Укрметртестстандарту

Обов'язковою умовою при проведенні визначення мінеральних олій за даним методом є перевірка кожної партії реактивів на чистоту шляхом готування «холостої проби». Реактиви з недостатнім ступенем чистоти можуть суттєво вплинути на результат аналізу.

Результати проведених випробувань свідчать про те, що на даний час на ринку України присутні партії соняшникової олії із вмістом мінеральної олії від 65 до 2160 мг/кг (рис. 4).

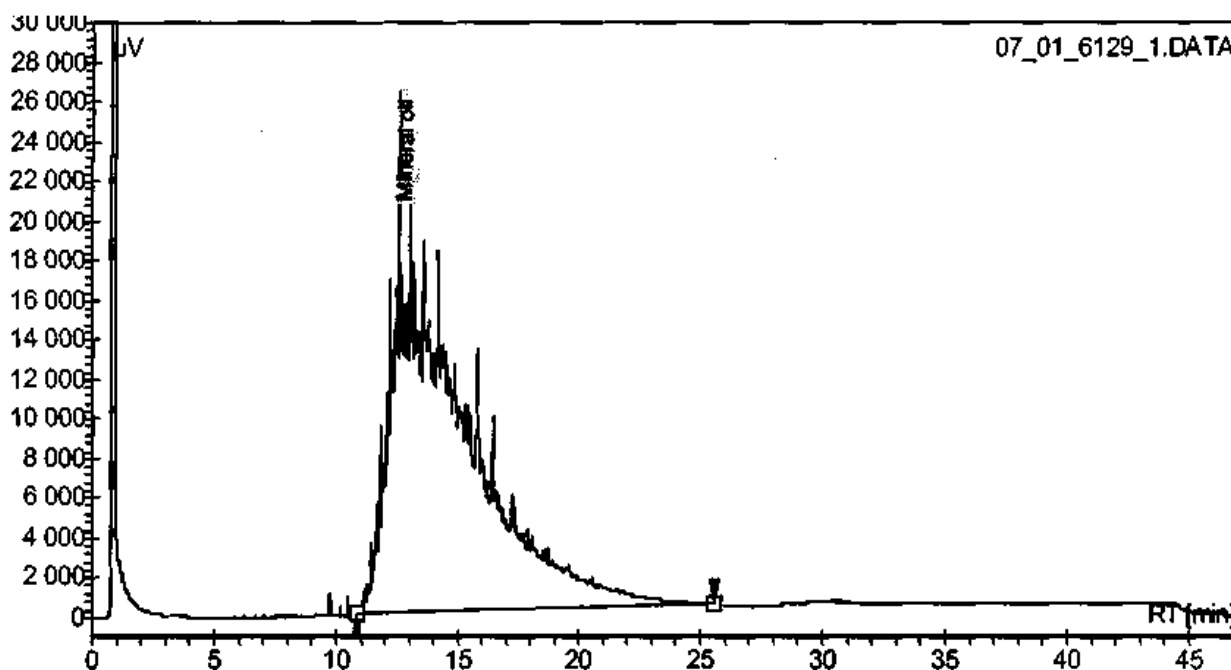


Рис. 4. Хроматограма зразка олії соняшникової нерафінованої.

Масова частка мінеральної олії становить 2090 мг/кг

Висновки. Розроблений метод дозволяє виявляти домішки мінеральних вуглеводнів у рослинних оліях і проводити їх кількісне визначення. Обов'я-

зковими умовами для отримання коректного результату є використання реактивів з високим ступенем чистоти, правильна підготовка проби та ідентифікація природних вуглеводнів.

Надійшла до редколегії 11.11.08

УДК 614.8

П.А. БИЛЫМ, канд. хим. наук, УГЗУ, г. Харьков

ГОРЮЧЕСТЬ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИФЕНОЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО, СОДЕРЖАЩЕГО ЭПОКСИДИРОВАННЫЙ ДИНАФТОЛ

Визначені основні технологічні та експлуатаційні характеристики зв'язуючого для високомодульних склопластиків. В якості модифікуючого додатку розглянутий епоксидований діоксидінафтол, який забезпечує підвищену динамічну пружність, помірну теплостійкість та знижену горючість анізотропного склопластику. Знайдена кореляція між втратою маси при самостійному горінні та релаксаційними характеристиками композиту.

Basic technological and operational characteristic of binding for high-module fibreglasses are determine. Epoxy dioxydinaphthol was determined in act of modifying additive determine. It provides high dynamical elasticity, good temperature constancy and low combustibility of anisotropic fiberglass. Correlation between weight loss in alone burning and relaxation characteristic of composite is found.

Горючість епоксидних полимеров, как и других высокомолекулярных соединений, в основном зависит от их химического строения. В частности, на эту характеристику существенным образом может влиять доля ароматических звеньев в сетке полиэпоксида. Ранее было установлено, что при дополнительном введении в исходное связующее реакционноспособных нафталенсодержащих олигомеров наблюдались определенные изменения защитных характеристик у отвержденных полиэпоксидов [1].

Целью работы являлось изучение модифицирующего действия диглицидилового эфира динафтола на горючість и релаксационные характеристики епоксифенольной системы и стеклопластика на ее основе.

Предварительное эпоксидирование динафтола осуществляли прямым взаимодействием последнего с двухкратным мольным количеством эпихлоргидрина. Полученный расплав переосаждали из тетрагидрофурана в дистиллированную воду, экстрагировали в кипящей воде на протяжении 24 часов и сушили при 20 °С до постоянного веса. Целевой продукт представляет собой аморфный порошок с температурой размягчения 50 – 60 °С, который растворяется в ацетоне, спиртах и легко совмещается с эпоксидиановым олигомером.

В качестве основы полимерного связующего использовали эпоксидиановый олигомер ЭД-20 (э.ч. = 21,8) в которую дополнительно вводили эпоксидированный динафтол. Систему отверждали новолачной фенолоформальдегидной смолой марки СФ-010 в присутствии ускорителя отверждения – N,N-диметилбензиламина. Предварительно компоненты связующего растворяли в спирто-ацетоновой смеси и наносили на предварительно подготовленную (отожженную) стеклоткань марки Т-10. После просушивания образцы слойпрега кроили, набирали в пакет (препрег), помещали в вакуумный мешок и формовали автоклавно-вакуумным способом по следующему технологическому режиму: разрежение в вакуумном чехле – 0,08 МПа, избыточное давление в автоклаве – 0,3 МПа, режим отверждения – 80 °С – 1 час, 100 °С – 1 час, 140 °С – 4 часа. Блочные образцы получали путем заливки в открытую форму, выдерживали в течение суток (до частичного испарения спиртово-ацетоновой смеси) после чего отверждали по режиму, который отвечал условиям формования в автоклаве. При этом степень отверждения полиэпоксида составляла более 95 % (по данным ИК-спектроскопии зольного остатка).

Горючесть литых образцов и композита оценивали методом огневых испытаний в керамической реакционной камере согласно ГОСТ 12.1.044-89 п.4.3.4.1. Потерю массы образцов, которые исследовались, фиксировали после влияния открытого пламени на протяжении 5 минут от газовой горелки и прохождения самостоятельного горения (или тления) до полного остывания образца до комнатной температуры. Динамические механические испытания проводили на обратном крутильном маятнике в режиме вынужденных резонансных колебаний в диапазоне частот 20 – 200 Гц.

Плотность сшивки сетчатого полиэпоксида условно оценивали по величине равновесного значения динамического модуля сдвига в высокоэластическом состоянии. Время релаксации τ_α определяли по значению резонансной частоты, которая отвечает максимуму механических потерь в области α -перехода. Температуру стеклования (T_c) полимеров определяли по экспериментальным данным изменения теплоемкости на калориметре ДСМ-2М при скорости нагрева образца 8 град/мин. Температурный интервал термоокислительной деструкции определяли по кривым ДТА (скорость нагрева – 1,5 град/мин.) и ТГ (скорость нагрева – 10 град/мин.), соответственно. Измерения проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей.

По данным термический анализ установлен, что интервал активации отверждения исходного эпоксида фенольной смолой отвечает области 85 – 95 °С. В случае же использования модификатора (эпоксицированного динафтола) область эффективного отверждения смещается в сторону повышенных температур в среднем на 15 °С.

Согласно данным динамической ТГА в воздушной среде 10 %-ная потеря в весе для всех отвержденных полиэпоксидов наблюдается при достижении 250 °С, что свидетельствует о подобном характере термоокислительной деструкции на ее начальной стадии.

В работе [2] было установлено, что повышению интенсивности горения полиэпоксидов благоприятствует степень их неполного отверждения. Это в свою очередь дает основание предполагать, что на протяжении процесса диффузного горения полиэпоксидов может оказывать влияние структура сетки, степень межмолекулярного взаимодействия в объеме связующего и молекулярная подвижность сегментальных фрагментов сшитого реактопласта. Перечисленные характеристики проявляются в макроскопическом масштабе, прежде всего, в релаксационных свойствах полимера.

На первом этапе определяли влияние эпоксицированного динафтола на вязкоупругие свойства связующего. Установлено, что для литых образцов при введении эпоксицированного динафтола наблюдается повышение температуры стеклования, плотности сшивки и определенный спад динамического модуля упругости в области стеклообразного состояния (рис. 1) Тенденция, которая наблюдается, имеет удовлетворительное согласие с представлением о степени физического взаимодействия со-

седних элементов цепей сетчатой структуры в стеклообразном состоянии. Традиционно считают [3], что уменьшение расстояния между химическими узлами в эпоксидном полимере с повышенной плотностью сшивки приводит к снижению числа физических контактов. В нашем случае наличие объемных нафталиновых фрагментов в модификаторе снижает эффект физического структурирования в объеме полимерного связующего. Однако, не смотря на очевидное снижение энергии когезионного взаимодействия между структурными элементами эпоксифенольного полимера и, соответственно, понижение его динамической упругости, наблюдалось также резкое снижение горючести материала.

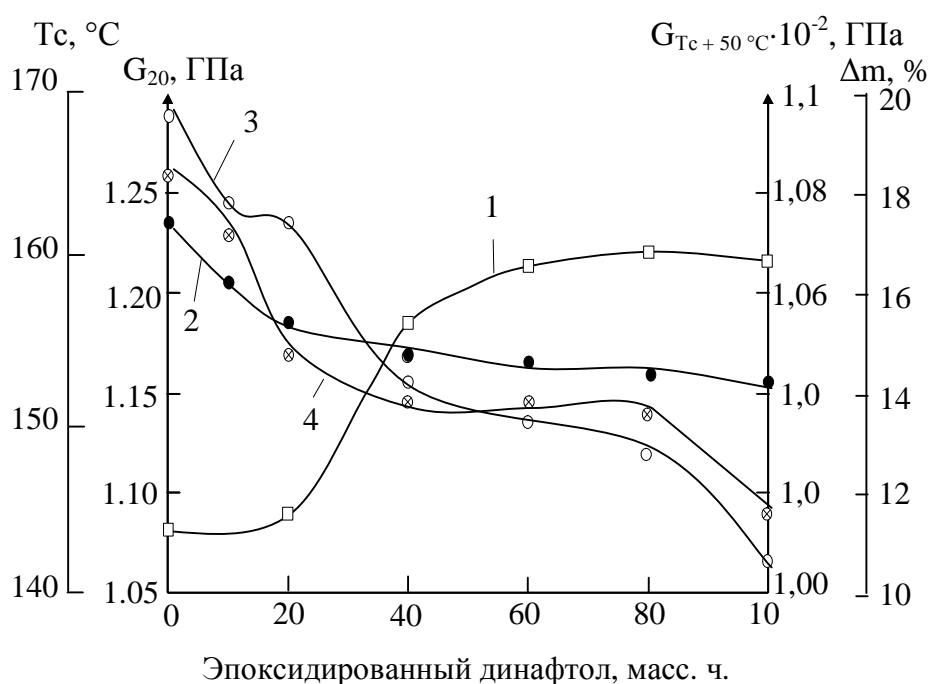


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования (T_s) – 1, динамического модуля сдвига при 20°C (G_{20}) – 2, динамического модуля сдвига в высокоэластическом состоянии ($G_{T_s+50^\circ\text{C}}$) – 3 и потери массы в условиях самостоятельного горения (Δm) – 4 от количества вводимого эпоксицированного динафтола в эпоксидную систему

Итак, уменьшение вклада в пространственное структурирование за счет повышения количества узлов разветвлений является недостаточным условием для реализации энергии когезии макроцепей, которые оказывают содействие повышению горючести. Увеличение содержания нафталинового агента сшивки более 20 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксицианового олигомера сопровождается более заметным фактическим

снижением плотности сшивки и „стеклообразного” модуля. С другой стороны, наблюдается повышение температуры стеклования, а также более резким снижением горючести. Последнее обстоятельство, целиком определяется увеличением ароматических фрагментов, встроенных в сетку полиэпоксида [4]. Не исключено, что в данном случае при отверждении имеют место реакции циклизации, которые обуславливают образование «неэффективных» фрагментов сетчатой структуры. Поэтому, связующее, с содержанием реагента нафталинового типа более указанного количества, не желательно использовать в качестве полимерной связки стеклопластика.

Следовательно, по уровню технологичности и показателю модуля упругости композиция с содержанием нафталинового агента до 20 масс. ч. ближе всего подходит к типу „оптимального связующего” [5]. Основное его преимущество заключается в том, что в этом случае в композите можно реализовывать повышенную степень наполнения и при этом более полно использовать прочность волокна. В результате на основе предложенного связующего были изготовлены монолитные образцы стеклопластика. При объемном содержании стеклоткани в композите близкой к 65 % образцы не содержали заметных дефектов.

При опытах на горючесть было установлено, что под действием открытого пламени из торца анизотропного образца в ряде случаев наблюдался эффект интенсивного выгорания связующего (эффект „фитиля”) [6]. Но, зависимости потери массы от содержания нафталинового реагента в композите и блочном образце носят антибатный характер. Это явление традиционно связывают с относительно высокой теплопроводностью волокна по отношению к связующему и различием в их температурных коэффициентов объемного расширения. Отслаивание связующего от стеклянной арматуры проходит на определенном расстоянии от фронта пламени, что и способствует дополнительному увеличению поверхности контакта с кислородом воздуха и более интенсивному выгоранию связующего. В таких условиях, вследствие разогрева полимера (связующего) в предпламенной зоне и в зоне распространения температурного градиента можно ожидать развитие крупномасштабных молекулярных движений.

Очевидно, что время прохождения релаксации на уровне сегмен-

тальной подвижности межузловых цепей будет оказывать содействие интенсивности снятия внутренних напряжений и тем самым, определять степень расслоения анизотропного материала. В результате расчетов времен релаксации и сопоставлением их с экспериментальными значениями потери массы при самостоятельном горении стеклопластиковых образцов была найдена корреляционная зависимость (рис. 2).

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать определенные прогнозы относительно области использования связующего в зависимости от концентрации эпоксицианированного динафтола.

Так, для герметизирующих заливочных материалов, которые работают в условиях, где необходима повышенная теплостойкость, доля вводимого модификатора может быть сравнима с количеством эпоксицианианового олигомера.

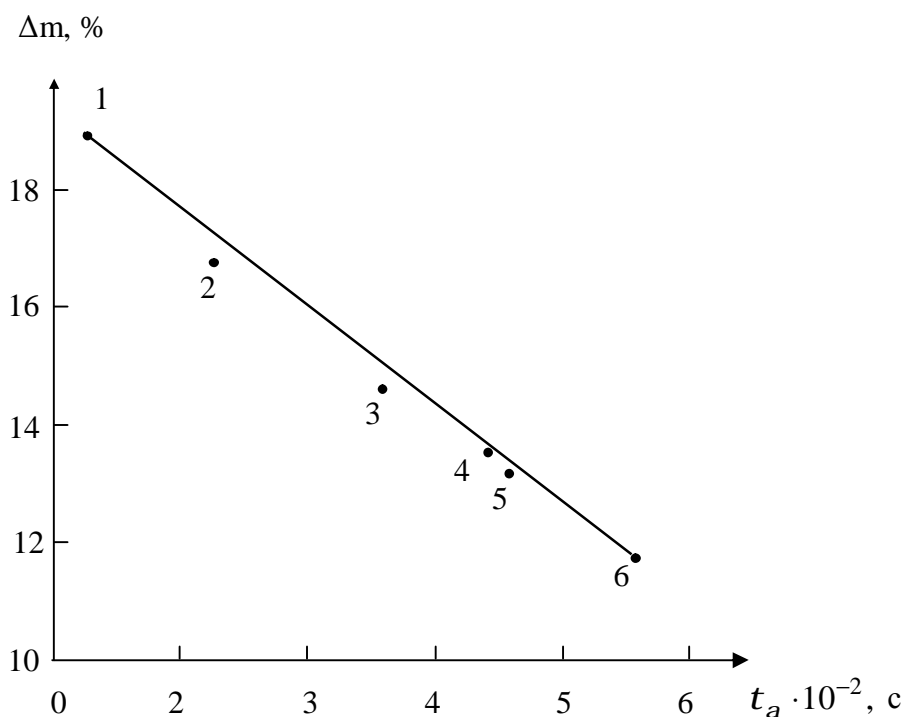


Рис. 2. Корреляционная зависимость между потерей массы при горении и временем релаксации в области стеклования для стеклопластиков при содержании эпоксицианированного динафтола в связующем на 100 масс. ч. ЭД-20, масс. ч. 10 – 1; 20 – 2; 40 – 3; 60 – 4; 80 – 5; 100 – 6.

Для стеклопластиков, которые подлежат большим механическим нагрузкам, эпоксидное связующее должно иметь уменьшенное содержание нафталенового реагента. В представленных вариантах реализуется оптимальный уровень снижения горючести материала.

Список литературы: 1. У 200803048, МПК (2006) С08J 5/00. Стеклопластик: 200803048, МПК (2006) С08J 5/00 (Украина); *Билым П.А., Афанасенко К.А., Михайлюк А.П., Олейник В.В.* УГЗУ. – Заявл. 11.03.2008; Опубл. 15.08.08. 2. *Гибов К.М., Абдикаримов М.Н., Жубанов Б.А.* О роли конвективной тепловой энергии и кислорода в пламени при горении полимеров // Высокомолекулярные соединения. – 1978. – Т. (А) 20, № 12. – С. 2688 – 2693. 3. *Перепечко И.И.* Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973. – 296 с. 4. *Билым П.А., Михайлюк А.П., Афанасенко К.А.* Основные закономерности зажигания гетерогенных систем при радиационно-конвективном теплообмене // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2007. – Вып. 22. – С. 48 – 55. 5. *Рогинский С.Л., Канович М.З., Кастунов М.А.* Высокопрочные стеклопластики. М.: Химия, 1979. – 142 с. 6. *Кодолов В.И.* Горючесть и огнестойкость полимерных материалов. – М.: Химия, 1976. – 163.

Поступила в редколлегию 10.11.08.

УДК 678.7:547:462

В.Д. ТИЦКАЯ, канд. хим. наук, **В.Н. ЛЕБЕДЕВ**, канд. физ.-мат. наук, **В.В. КОВАЛЕНКО**, Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, г. Харьков, **В.Л. АВРАМЕНКО**, канд. тех. наук, НТУ "ХПИ"

СОЗДАНИЕ СВЕТООТРАЖАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИСТИРОЛЬНОГО СЦИНТИЛЛЯТОРА

Розглянутий спосіб одержання світловідбиваючого покриття на поверхні сцинтиляторів з полістиролу методом хімічної модифікації, яка полягає в послідовній обробці поверхні виробу розчинником і осаджувачем полімеру. Коефіцієнт дифузійного відбиття отриманого покриття перевершує існуючі аналоги і складає 98 % на довжині хвилі 420 нм, що відповідає максимуму висвітлення сцинтилятору.

The reception expedient reflecting coats on a surface of products from polymeric scintillation materials by a method of the chemical inoculation, consisting in serial processing of a surface of a product by dis-solvent and polymeric compound precipitant is stated. The diffuse-reflexion factor of the gained coat surpasses existing analogues and makes 98 % on the wave length of 420 nanometers matching to a maximum of a de-excitation of a scintillator.

Введение. Сцинтилляторы на основе полистирола, как детекторы заряженных частиц, находят широкое применение в экспериментальной ядерной физике, физике высоких энергий и космических лучей. В технике физического эксперимента часто возникает потребность в регистрации очень редких событий – несколько десятков или сотен отсчетов в год. Поэтому требуется

высокая эффективность регистрации частиц за счет увеличения чувствительной поверхности всей установки и увеличения достоверности регистрируемых событий. Первое достигается за счет применения мозаичной структуры установки и увеличения количества элементарных детекторов в её составе, второе – за счет улучшения энергетического и временного разрешения детектора. Одним из путей повышения энергетического разрешения DE/E является увеличение светового выхода сцинтиллятора, величина которого зависит от сцинтилляционной эффективности сцинтиллятора и эффективности сбора излученного сцинтиллятором света на входном окне фотоэлектронного умножителя (ФЭУ).

Сцинтилляционная эффективность коммерческих пластмассовых сцинтилляторов (ПС) массового производства на основе полистирола и поливинилтолуола достигла своего предела и не может быть заметно увеличена. Отсутствие публикаций по этой проблеме подтверждает такую точку зрения. Поэтому, перспективно, на наш взгляд, увеличение светосбора сцинтиллятора за счет улучшения отражательной способности поверхности ПС [1, 2]. В этих работах в качестве светоотражающих покрытий исследованы различные материалы: полиэтилентерефталатная пленка с напыленным слоем алюминия (Maylar), синтетическая бумага из волокон полиэтилена (TYVEK), белые эмали с мелкодисперсным порошком TiO_2 и химически модифицированное покрытие. Наилучший светосбор обеспечивает покрытие, которое создается на поверхности ПС методом химической модификации поверхности. Однако, авторы не приводят способа получения этого покрытия.

Целью настоящей работы является разработка способа получения светоотражающего покрытия на поверхности полистирольных сцинтилляторов путем химической модификации.

Обсуждение результатов. Модифицированное покрытие образуется в результате растворения тонкого поверхностного слоя полимера в растворе, представляющем собой смесь растворителя и осадителя полистирола. При этом молекулы растворителя проникают между цепями полимера, вследствие чего полимер набухает и после дополнительной обработки набухшего слоя в чистом осадителе на поверхности сцинтиллятора образуется пористый слой полистирола толщиной 50 – 200 мкм.

Для получения модифицированной поверхности были опробованы различные составы растворителей, температура и время обработки в растворителе и осадителе.

Характер взаимодействия между растворителем и полистиролом зависит от параметров растворимости и описывается уравнением Гильдебранда – Скетчарда [3]:

$$\Delta H = V_{\text{мол}} \phi_p \phi_{\text{п}} (\delta_p - \delta_{\text{п}})^2,$$

где ΔH – изменение энтальпии при растворении; ϕ_p , $\phi_{\text{п}}$ – объемные доли а; $V_{\text{мол}}$ – молярный объем смеси; δ_p , $\delta_{\text{п}}$ – параметры растворимости растворителя и полимера.

Из уравнения следует, что оптимальным для растворения поверхностного слоя полимера является растворитель с $\delta_p = \delta_{\text{п}}$. При $\delta_p \neq \delta_{\text{п}}$ растворитель является плохим, т.е. выступает в качестве осадителя полимера. Кроме величины параметров растворимости необходимо учитывать силы взаимодействия между молекулами растворителя и полимера, которые обуславливают растворимость: дисперсионные силы, взаимодействие между диполями, водородные связи. Поэтому для данного полимера необходимо указать не только параметр растворимости, но и группу растворителей. В настоящее время используется обобщенный параметр растворимости δ , учитывающий три типа взаимодействия, присущие каждой группе, который был введен Хансеном в рамках трехмерной концепции растворимости [4]:

$$d = \sqrt{E/V_{\text{мол}}} = \sqrt{(E_d + E_p + E_h)/V_{\text{мол}}} = \sqrt{d_d^2 + d_p^2 + d_h^2} = \sqrt{d_d^2 + d_a^2},$$

где E_d , E_p , E_h – энергия дисперсионного и полярного взаимодействия и взаимодействия за счет водородных связей; δ_d , δ_p , δ_h – соответствующие параметры растворимости; $d_a = \sqrt{d_p^2 + d_h^2}$ – ассоциативный параметр растворимости.

Хансен показал, что область растворимости полимера может быть представлена в трехмерном пространстве параметров растворимости в виде сферы радиуса R_0 . Он определил координаты и радиусы растворимости многих полимеров и показал, что полимер растворяется в данном растворителе, если $R_0 > R_A$:

$$R_A = \sqrt{4(d_{d,2} - d_{d,1})^2 + (d_{p,2} - d_{p,1})^2 + (d_{h,2} - d_{h,1})^2},$$

где R_A – расстояние от центра растворимости полимера до координат параметра растворимости растворителя; индексы 1 и 2 относятся к растворителю и полимеру соответственно.

На основании этой концепции были рассчитаны R_A для некоторых растворителей и подобраны растворы для растворения и осаждения поверхностного слоя сцинтиллятора на основе полистирола. Молярный объем и параметры растворимости используемых растворителей и полистирола, взятые из работы [5], приведены в табл. 1.

Таблица 1

Молярный объем ($V_{\text{мол}}$) и параметры растворимости используемых растворителей и полистирола

Полимер, растворители	$V_{\text{мол}} \times 10^6$, м ³ /моль	Параметры растворимости, (МДж/м ³) ^{1/2}				
		δ	δ_d	δ_p	δ_h	δ_a
полистирол	105	20,0	17,5	6,1	4,1	7,3
циклогексан	108,7	16,69	16,69	0	0	0
толуол	106,4	18,18	17,99	1,43	2,04	2,48
этилбензол	123,1	17,95	17,75	0,60	1,43	1,54
этилацетат	98,5	18,56	15,18	5,3	9,2	10,6
1,4-диоксан	85,7	20,4	18,97	1,8	7,3	7,5
хлороформ	80,7	18,79	17,64	3,06	4,24	5,23
гептан	147,5	15,14	15,14	0	0	0
декан	195,9	15,75	15,75	0	0	0
пропиловый спирт	75,0	24,42	15,81	6,7	17,3	18,6
амиловый спирт	109,0	21,64	15,93	4,5	13,9	14,6

Рассчитанные нами значения R_A и критерия растворимости $R_0 - R_A$ приведены в табл. 2.

Все названные растворители и осадители были испытаны экспериментально. Хлороформ, толуол, 1,4-диоксан и этилбензол оказались слишком сильными растворителями, быстро растворяющими поверхность полистирола на глубину 200 – 300 мкм за 15 – 30 сек при комнатной температуре и не способными создавать отражающий слой. Поэтому для замедления процесса растворения к растворителю добавляли осадитель в концентрации, дающей значение $R_0 - R_A$ близкое к нулю. Наилучшее диффузно-отражающее покрытие было получено, если в качестве растворителя использовалась смесь цик-

логексана и этилацетата в соотношении 95 : 5, а в качестве осадителя – гептан. Время обработки в растворителе изменялось от 20 до 40 сек, в зависимости от толщины отражающего слоя. Длительность обработки в осадителе составляет не менее 10 мин. Увеличение выдержки в осадителе не улучшает свойств покрытия.

В результате на поверхности сцинтиллятора образуется белый непрозрачный пористый полимерный слой толщиной от 70 до 120 мкм.

Таблица 2

Рассчитанные значения R_A и критерия растворимости полистирола $R_0 - R_A$ для некоторых растворителей

Полимер, растворители	$R_0,$ (МДж/м ³) ^{1/2}	$R_A,$ (МДж/м ³) ^{1/2}	$R_0 - R_A,$ (МДж/м ³) ^{1/2}
полистирол	7,1	–	–
хлороформ	–	3,056076	4,043924
толуол	–	5,197394	1,902606
1,4–диоксан	–	6,113395	0,986605
этилбензол	–	6,13424	0,96576
этилацетат	–	6,941153	0,158847
циклогексан	–	7,526247	–0,42625
декан	–	8,140639	–1,04064
гептан	–	8,734896	–1,6349
амиловый спирт	–	10,41439	–3,31439
пропиловый спирт	–	13,63908	–6,53908

Таким образом, был разработан способ создания диффузно-отражающего покрытия без зеркальной составляющей с высоким коэффициентом отражения.

Для количественной оценки отражающих свойств модифицированной поверхности и других покрытий были измерены их спектры отражения. Измерения проводили на шаровом фотометре ФМШ-56М по абсолютному методу. Полученные зависимости коэффициентов отражения от длины волны для модифицированной поверхности, диффузных отражателей TYVEK, белой эмали, а также пленки MAYLAR(Al) с преобладающей зеркальной составляющей представлены на рисунке.

Из рисунка следует, что коэффициент отражения модифицированной поверхности наибольший и слабо изменяется (от 98,5 до 96 %) в измеренном диапазоне длин волн (360 – 550 нм). Отражающие свойства других покрытий хуже, чем у модифицированной поверхности. Коэффициент отражения модифицированной поверхности, пленок MAYLAR(Al), TYVEK и белой эмали

ВЛ–548 в области максимума высвечивания полистирольного сцинтиллятора ($\lambda = 420$ нм) составляет 98, 95, 97 и 85%, соответственно. С уменьшением длины волны (менее 435 нм) коэффициент отражения пленки MAYLAR(Al) и эмали ВЛ-548 покрытий быстро снижается, и становится недостаточным для обеспечения полного светосбора. Светоотражающая бумага TYVEK также имеет высокий коэффициент отражения. Однако, процесс оборачивания сцинтилляторов этим материалом трудоемок и нетехнологичен, и не обеспечивает плотного прилегания материала к поверхности сцинтиллятора, что ухудшает эффективность светосбора.

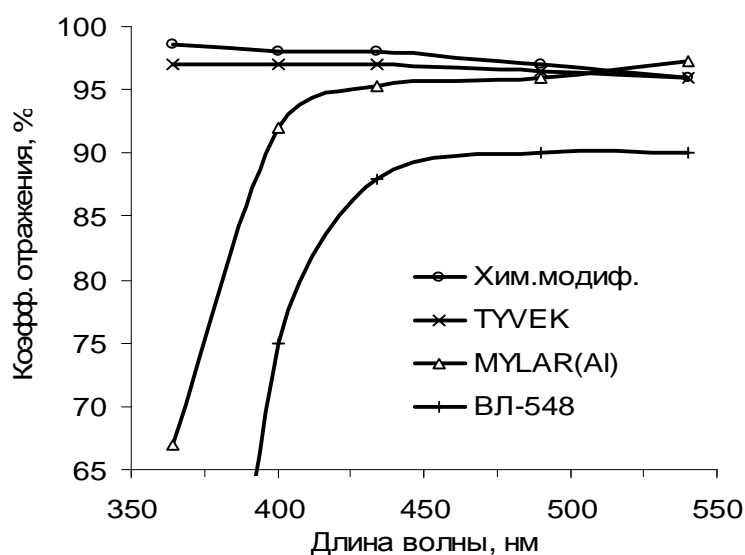


Рисунок – Спектры отражения модифицированного и других светоотражающих покрытий

Нами установлено, что процесс химического модифицирования улучшает механические свойства поверхностного слоя ПС. Растворение поверхности полимера приводит к "залечиванию" поверхностных дефектов структуры, особенно микротрещин серебра. Химически модифицированное отражающее покрытие является единым целым с материалом ПС, поэтому имеет высокую адгезию. Величина адгезии, измеренная методом решетчатых надрезов [6] по четырехбальной шкале, составляет 1 балл.

Выводы. Таким образом, это покрытие можно рассматривать как тонкий диффузный отражатель в оптическом контакте со сцинтиллятором. Ко-

эффицент диффузного отражения полученного покрытия превосходит существующие аналоги и обеспечивает высокую эффективность светосбора.

Список литературы: 1. Цирлин Ю.А. Светособирание в сцинтилляционных счетчиках. – М.: Атомиздат, 1975. – 264 с. 2. Дурум А.А., Кочетков В.И., Макеев В.В и др. Исследование светоотражающих покрытий сцинтилляционных счетчиков со спектросмещающими волокнами. // Приборы и техника эксперимента. – 1999, № 6. – С. 51 – 54. 3. Hildebrand J.H., Scott R.L. The Solubility of Nonelectrolytes. – New York: 1950. 4. Hansen Ch.M. at al. // Ibid. – 1967. – Vol. 39, № 505. – P. 104. 5. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. – Л.: Химия, 1986. – 208 с. 6. Корякина М.И., Майорова Н.В., Луговская Н.В. Лакокрасочные материалы. Технические требования и контроль качества: [Справочник пособие]. – М: Химия, 1987. – 336 с.

Поступила в редколлегию 7.10.08

УДК 621.793.74: 669.094.54

С.А. КРОХМАЛЬ, Т.Н. ЗУЕВА, ННЦ ХФТИ

ПОЛУЧЕНИЕ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРБИДА ХРОМА НА ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЯХ ПРОТЯЖЁННЫХ КАНАЛОВ

Розглянуто можливості одержання захисних покриттів на внутрішніх поверхнях каналів малого перетину з відношенням $l/d > 100$ за допомогою газофазного способу осадження. Досліджено швидкості осадження покриттів, їхню структуру й можливості одержання рівномірних по товщині покриттів по довжині каналу. Запропоновано технологічну схему, що дозволяє отримувати покриття усередині каналів діаметром 1 – 3 мм із високими швидкостями їхнього осадження. Горизонтально-шарувата структура одержуваних покриттів передбачає їх високу корозійну й ерозійну стійкість.

Possibilities of receipt of sheeting are considered on the internal surfaces of channels of small section with the relation of $l/d > 100$ by the gas phase method of deposition. Rates of deposition of coatings, their structure and possibilities of receipt of even on a thickness coatings, are explored on length of channel. A technological chart, allowing to get coatings into channels by a diameter 1 – 3 mm with high speeds of their deposition, is offered. The horizontally-stratified structure of the got coatings supposes their high corrosive and erosive stability.

Актуальность проблемы защиты изделий от коррозионного и эрозийного износа стимулирует развитие различных способов нанесения покрытий,

обладающих требуемыми служебными характеристиками. Применение покрытий позволяет, в частности, осуществить замену изделий из труднообрабатываемых конструкционных материалов на технологичные в обработке материалы с покрытиями, обладающими необходимыми физико-химическими свойствами.

Вопрос осаждения металлосодержащих покрытий на внутренних поверхностях длинномерных каналов в открытых публикациях освещен достаточно слабо, что скорее всего связано с технической сложностью этой задачи. Костенковым В.А. в сборнике [1] была показана возможность получения защитных покрытий на внутренней поверхности шестиметровых труб диаметром 38 мм ($l/d > 150$) для работы в агрессивных средах. Для решения данной задачи наиболее эффективным оказался газофазный способ получения покрытий. Покрытия, получаемые этим методом из хромоорганической жидкости (ХОЖ) «БАРХОС» (ТУ-1149-78), обладают высокой коррозионной и эрозионной стойкостью [1 – 4], а также хорошей адгезией к большинству материалов (различным сталям, алюминию, меди, керамике, кварцу и др.) [1, 5].

Существенные трудности применения этой технологической схемы возникают в случае получения покрытий внутри более узких каналов большой протяженности. Эта технологическая схема по объективным причинам не применима для каналов со значительно меньшими поперечными размерами. В частности, для каналов диаметром 1 – 3 мм.

Цель данной работы состояла в разработке технологической схемы позволяющей получать защитные покрытия на внутренней поверхности каналов малого сечения с большим отношением l/d с высокой скоростью осаждения и однородностью толщины покрытия по длине канала.

Экспериментальная часть. Эксперименты проводили на установке принципиальная схема, которой представлена на рис. 1.

Из контейнера с дозирующим устройством (1) жидкий реагент подавался в испаритель (2), откуда после нагрева и испарения попадал во внутрь покрываемого канала (3), расположенного вертикально и герметично соединенного с испарителем. Внутренняя полость канала при этом служила реакционным объемом, а получаемое в ходе пиролиза покрытие осаждалось на стенках канала. Реакционный объем, являясь термолокализованной зоной, представлял собой участок канала, разогреваемый нагревателем (5) и ограниченный двумя охлаждаемыми участками (4). Температура в центральной части зоны поддерживалась на уровне 430 – 600 °С. Газообразные продукты, обра-

зующиеся в зоне пиролиза, откачивали последовательно через водоохлаждаемую (6) и азотную (7) ловушки.

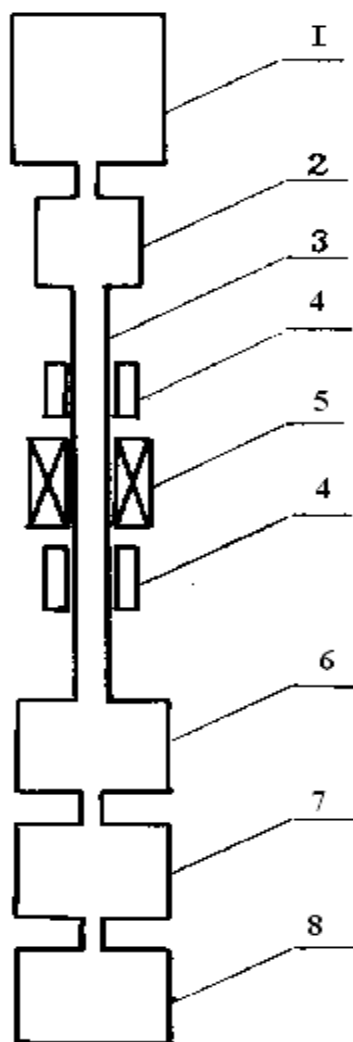


Рис. 1. Принципиальная схема установки

Вымораживание этих продуктов в азотной ловушке существенно увеличивало скорость откачки и обеспечивало стабильную работу форвакуумного насоса АВЗ-20(8). Давление газообразных продуктов измеряли на участках входа в покрываемый канал и перед азотной ловушкой. Перемещением зоны снизу-вверх, навстречу подаваемому реагенту, обеспечивали нанесение покрытий по всей длине стенок обрабатываемого канала. При проведении экспериментов по осаждению карбидохромовых покрытий в качестве образцов использовали капилляры из “черной” и нержавеющей стали 08Х18Н10ТА диаметром от 1 до 3 мм и длиной 150 и 300 мм. Подготовку поверхности перед осаждением осуществляли с помощью химического травления путем

пропускания травителя через канал с последующей промывкой водой, а затем спиртом.

Для повышения качества получаемых покрытий в исходный реагент добавляли 3 % дибензилового эфира [6].

Механическую локализацию зоны осаждения, необходимую для получения прочносцепленных с основой и качественных покрытий [7, 8] обеспечивали с помощью жидкого столбика ХОЖ, образование которого происходило при охлаждении участка над зоной осаждения.

Перед началом процесса реакционный объем откачивали до давления $(1 \div 5) \times 10^{-2}$ Торр. После достижения требуемого разрежения включали прогрев испарителя и термолокализованной зоны, длина которой составляла 45 – 60 мм. Подачу реагента осуществляли после выхода испарителя и зоны осаждения на температурный режим. Контроль температуры в зоне осаждения осуществляли по напряжению на нагревателе, предварительно оттарированного с помощью термопары.

В момент начала процесса осаждения, включали протяжку зоны осаждения. Скорость протяжки составляла 2 мм/мин. (Начало процесса осаждения определяли по резкому росту давления на выходе из канала, происходящему вследствие выделения продуктов вторичного распада органических компонентов реагента).

Контроль толщины получаемых покрытий производили как по привесу образцов, так и путем приготовления металлографических шлифов, исследуемых с помощью металлографического микроскопа. Измерение микротвердости покрытий проводили на приборе ПМТ-3 при нагрузке 50 г. Для выявления структуры покрытий применяли химический реактив Мураками. Испытания адгезионной прочности покрытий на сталях проводили методом термоциклирования (ГОСТ-9.302.79). Исследования содержания углерода в покрытии проводили с помощью рентгеновского микроанализатора. Диаметр анализируемого пятна которого не превышал 2 мкм, а эффективная глубина анализа была на уровне 1 мкм.

Результаты экспериментов и их обсуждение. В ходе экспериментов были получены покрытия толщиной до 400 мкм внутри каналов диаметром 3 мм и 230 мкм внутри каналов диаметром 1 мм. Длина каналов покрываемых образцов составляла 300 мм.

Их толщину регулировали изменением скорости подачи реагента и температуры зоны осаждения.

Приведенные на рис. 2 профили распределения покрытия по длине каналов диаметрами 2,9 мм, 1,9 мм и 1,0 мм свидетельствуют о том, что при стабильной скорости протяжки зоны и стабильной мощности нагрева, неравномерность толщины покрытия возрастает при снижении размера этого канала. При этом среднее отклонение толщины покрытия, носившее аperiodический характер, составляло 13 %, 20 %, и 45 %, соответственно.

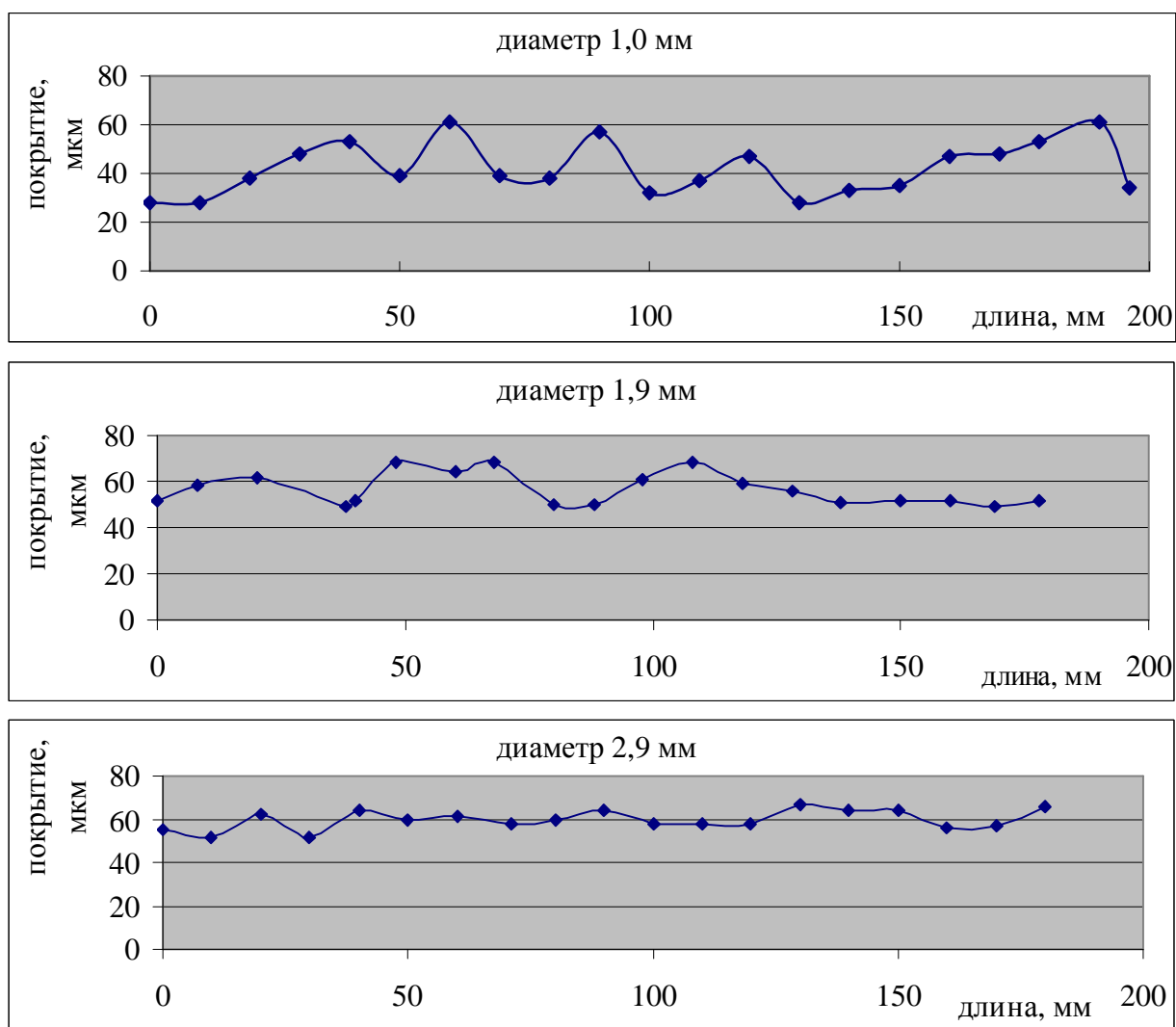


Рис. 2. Профили толщины покрытия по длине канала для различных его размеров

Наблюдаемый характер зависимости, очевидно, является следствием значительного сокращения объема (а соответственно, и площади покрываемой поверхности) реакционной зоны, с одной стороны, и с другой стороны следствием сильной зависимости скорости осаждения покрытия от скорости подачи реагента (рис. 3).

В ходе подготовки экспериментов по осаждению покрытия на всей дли-

не канала, с целью оценочных расчетов основных технологических параметров процесса (скорости подачи реагента и перемещения зоны осаждения), были изучены стационарные профили температуры зоны нагрева и соответствующие им профили распределения покрытия для различных температурных режимов (рис. 4).

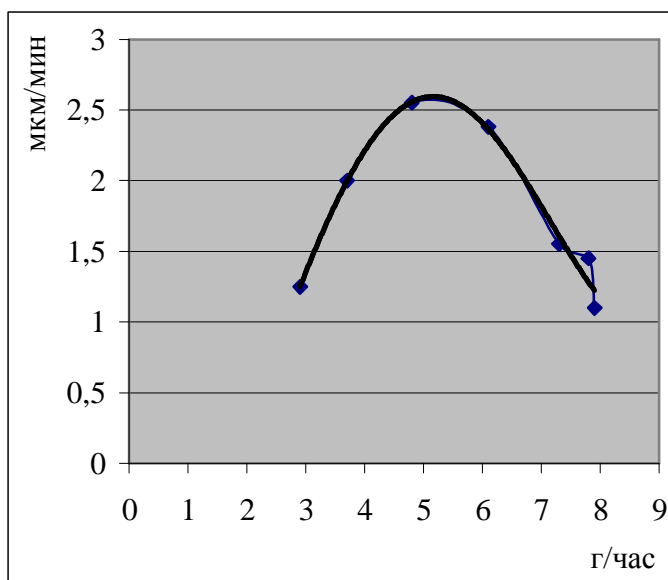


Рис. 3. Влияние скорости подачи реагента на скорость осаждения покрытия

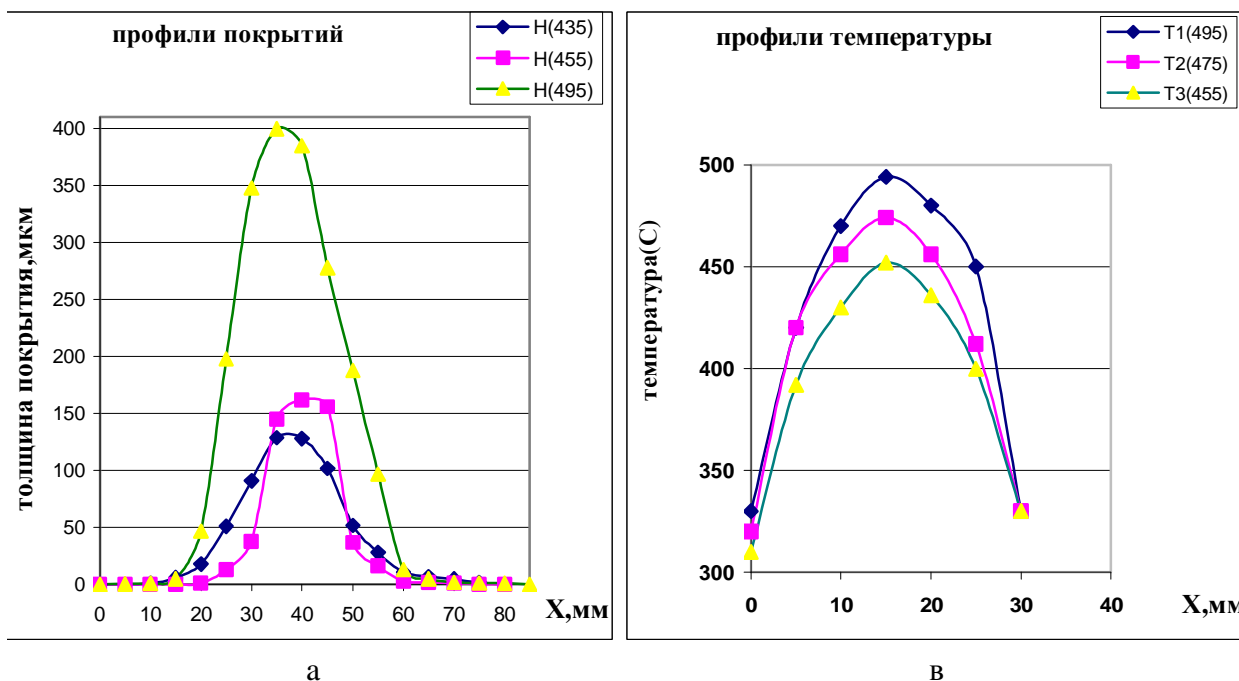


Рис. 4. Распределение толщины покрытия (а) и температуры (б) по длине стационарной зоны нагрева

В результате этих экспериментов установлено, что максимальная ско-

рость осаждения (14,8 мкм/мин) в исследованном диапазоне температур достигается при 495 °С. При этом, усредненная по длине зоны, скорость осаждения покрытия составляла – 6,4 мкм/мин. Для температур 455 °С и 435 °С максимумы скорости осаждения составили – 12,8 и 7,8 мкм/мин, а усредненные скорости осаждения – 4,3 и 2,7 мкм/мин, соответственно.

В экспериментах по изучению влияния скорости подачи реагента на скорость осаждения покрытий, изменяли в пределах 2 ÷ 8 г/час. Отклонение от задаваемого значения скорости подачи не превышало 30 %, при минимальной скорости подачи. При максимальной скорости подачи реагента отклонение не превышало 7 %.

Снижение скорости осаждения покрытий, наблюдаемое после достижения оптимальной скорости подачи реагента (рис. 3), происходит вследствие снижения температуры поверхности обрабатываемых каналов в зоне осаждения. Это, связано с тем, что с увеличением скорости подачи реагента при фиксированном подводе тепла в зону реакции, все большее его количество расходуется на нагрев и испарение реагента перед зоной реакции.

Полученные покрытия, как это видно на рис. 5, имели горизонтально-слоистую структуру. Такие структуры обладают наилучшей коррозионной и эрозионной стойкостью [9, 10]. Данные структуры возникают в результате колебаний давления продуктов распада над поверхностью пиролиза, а также температуры поверхности вследствие высокой эндотермичности реакции пиролиза. Механизмы возникновения таких структур хорошо описаны в работе авторов [11].

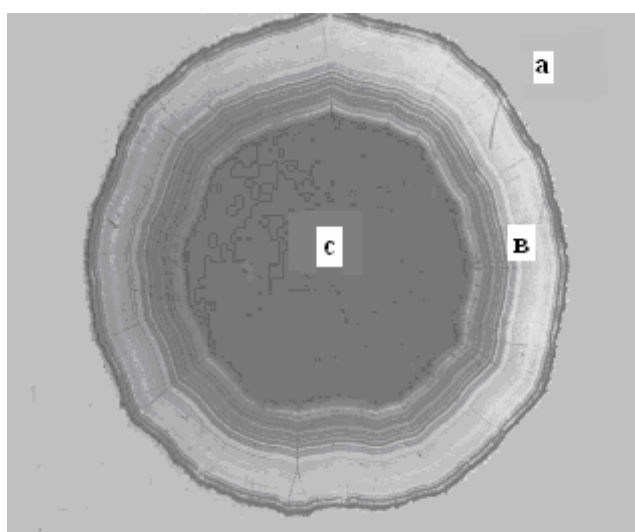


Рис. 5. Структура покрытия внутри канала диаметром 1 мм.
(а – стенка капилляра; в – покрытие; с – полость внутри капилляра)

Такой характер протекания процесса осаждения позволяет получать покрытия, в которых сквозная пористость отсутствует, уже начиная с толщины 10 мкм. По данным некоторых исследователей отсутствие сквозной пористости возможно уже при толщине покрытия 3 – 5 мкм [12].

Измерения содержания углерода в покрытии проводившиеся на поперечном шлифе с помощью рентгеновского микроанализатора показали, что его среднее содержание по зоне анализа колебалось от 4 до 14 % (вес.).

Распределение микротвердости по толщине также производили на поперечном шлифе покрытия. Разброс значений микротвердости при этом достигал 10 – 20 %. По результатам измерений не выявлено заметного влияния температуры осаждения на микротвердость покрытия в диапазоне 430 – 500 °С. Однако, при увеличении температуры до 550 – 600 °С микротвердость покрытия возрастала до 2575 кг/мм², что существенно выше микротвердости карбидов хрома, которая по литературным данным колеблется в диапазоне 1000 – 1882 кг/мм² [13]. Такое увеличение микротвердости покрытия возможно за счет внутренних напряжений, возникающих в растущем покрытии. Величина этих напряжений может достигать 200 кг/мм² [14].

При этом следует отметить, что повторное измерение микротвердости покрытий проведенное через полгода показало снижение микротвердости с 2027 – 2575 кг/мм² до 1236 – 1846 кг/мм². В то же время, микротвердость покрытия на краю того же образца, где температура в процессе осаждения не превышала 450 °С, составляла 1236 – 1540 кг/мм² для обоих измерений.

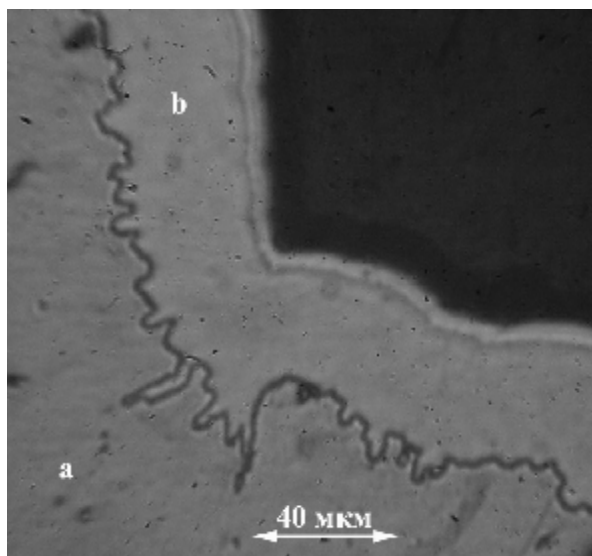


Рис. 6. Эффект сглаживания сильно развитой поверхности, а – стенка канала, б – покрытие.

Поверхность полученных покрытий была достаточно гладкой, кроме того, наблюдалось сглаживание шероховатости подложки в случаях сильно развитого ее рельефа. Это свойство хорошо иллюстрирует рис. 6.

Коэффициент использования исходного реагента достигал 85 %.

Выводы:

1. Предложенная методика получения покрытий позволяет с высокой скоростью наносить защитные покрытия на внутренние поверхности малого

(0,5 ÷ 1 мм) размера имеющие длину не менее 300 миллиметров, с эффективностью использования хромоорганической жидкости на уровне 85 %.

2. Процесс обладает «сглаживающим» эффектом в случае осаждения покрытия на поверхность с сильно развитым рельефом и микротрещинами.

3. Равномерность толщины покрытий по длине канала возрастает с увеличением точности дозирования реагента, особенно для малых сечений канала.

4. Для каждого режима осаждения существует оптимальная скорость подачи реагента, позволяющая достичь максимума скорости осаждения покрытия при наивысшей эффективности использования реагента.

Список литературы: 1. *В.А. Костенков, В.Н.Крашенинников* Эксплуатационные свойства пиролитических карбидохромовых покрытий. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. – М.: Наука, 1986. – 256 с. 2. *В.А. Костенков, В.Н. Крашенинников, В.А. Качанов и др.* Оценка химической стойкости пиролитических карбидохромовых покрытий. // Применение металлоорганических покрытий и материалов: Тез. докл. 4-го Всесоюз. совещ. Горький, 1983. – М.: Наука, 1983. – С. 148. 3. *Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, В.А. Горовой и др.* Износостойкость пиролитических хромовых покрытий при абразивном и гидроабразивном воздействиях. // Применение металлоорганических покрытий и материалов: Тез. докл. 4-го Всесоюз. совещ., Горький, 1983. – М.: Наука, 1983. – С. 150. 4. *А.Б. Димант, В.Н. Комиссаров, О.И.Севастьянов* Процесс и оборудование износостойкого газофазного хромирования. // Применение металлоорганических покрытий и материалов: Тез. докл. 4-го Всесоюз. совещ., Горький, 1983. – М.: Наука, 1983. – С. 191. 5. *Костенков В.А., Крашенинников В.Н., Щенников В.И. и др.* Влияние механических свойств металла подложки на формирование пиролитических хромовых покрытий. // ФХИОМ. – М.: 1979, № 2. – С.109 – 113. 6. *В.А.Пашкин, В.А. Гусев, В.Н. Крашенинников и др.* Влияние добавки дибензилового эфира на процесс осаждения пиролитических карбидохромовых покрытий и их свойства. // Применение металлоорганических покрытий и материалов: Тез. докл. 5-го Всесоюз. совещ., Горький, 1987. – М.: Наука, 1987. – С. 53. 7. *В.Н. Крашенинников, В.А. Костенков, А.С. Карпов и др.* Исследование технологических параметров осаждения пиролитического покрытия карбида хрома на внутреннюю поверхность стальных труб. // 3-е Всесоюз. совещ. по применению металлоорганических соединений для получения металлических и окисных покрытий: Тез. докл., Горький, 1980. – С. 117 – 119. 8. *В.Н. Крашенинников, В.А. Костенков, В.А. Гусев и др.* Технологические особенности получения пиролитических карбидохромовых покрытий на внутренней поверхности стальных труб // Применение металлоорганических покрытий и материалов: Тез. докл. 4-го Всесоюз. совещ. Горький, 1983. М.: Наука, 1983. – С. 64. 9. *Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, В.А. Горовой и др.* Регулирование структуры пиролитических хромовых покрытий. // Применение металлоорганических покрытий и материалов: Тез. докл.5-го Всесоюз. совещ., Горький, 1987. М.: Наука, 1987. – С. 55. 10. *Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, В.А. Горовой и др.* Исследование физико-механических свойств пиролитических хромовых покрытий. // Применение металлоорганических покрытий и материалов: Тез. докл.5-го Всесоюз. совещ., Горький, 1987. – М.: Наука, 1987. – С. 68. 11. *Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Горовой А.П. и др.* Парофазная технология получения защитных покрытий термораспадом металлоорганических соединений хрома. // Техника, экономика, информация. Сб. науч. трудов. – Сер. Технология. – М.: МИНИ, 1986.

– Вып. 1. – С. 3 – 12. **12.** *Костенков В.А.* Исследование процессов химического осаждения карбида хрома из паровой фазы бис-аренхроморганических соединений: Дис. ... канд. техн. наук: – Л.: Ленингр. Технологический ин-т, 1978. – 131 с. **13.** *Иванько А.А.* Твердость: [Справочник] / *А.А. Иванько.* – К.: Наукова думка, 1968. – 127 с. **14.** *Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, В.А. Горовой и др.* Адгезионная прочность и остаточные напряжения пиролитических хромовых покрытий на конструкционных сталях. // Применение металлоорганических покрытий и материалов: Тез. докл. 4-го Всесоюз. совещ., Горький, 1983. – М.: Наука, 1983. – С. 151.

Поступила в редколлегию 24.11.08.

УДК: 620.2:615.32:663.5

И.А. ПЕТРОВА, канд. техн. наук, ХНУВД, г. Харьков, Украина

В.Б. ДИСТАНОВ, канд. хим. наук,

С.А. ПЕТРОВ, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

ВЫЯВЛЕНИЕ НАРУШЕНИЙ ПРИ ЗАГОТОВКЕ И ХРАНЕНИИ НЕТРАДИЦИОННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК

В статті розглянуті особливості заготівлі і збереження нетрадиційної рослинної сировини для виробництва біологічно активних домішок. Авторами визначені фактори, які впливають на якість сировини та стабільність її властивостей при зберіганні, а далі і на збереження біологічно активних речовин. Особливу увагу приділено джерелам можливих порушень і способам їх попередження.

In this work especially prepare and preservation untraditional vegetable raw material for production of biology active addition. Factors, which influence on the quality and stability there properties and further on preservation biology active substances is determined. Especially attention of methods investigation, which permit find source it is possible breach is give.

В настоящее время у населения Украины наблюдается снижение иммунитета, нарушение обмена веществ, что приводит к различным заболеваниям (сердечно-сосудистым, онкологическим и т.п.). Это связано со значительным дефицитом в рационе питания витаминов (С, Е, бета-каротина) и микроэлементов (йода, железа, селена, хлорофилла и т. п.). Ситуация усугубляется негативным воздействием на людей последствий комплекса различных экологических катастроф. В уменьшении воздействия этих факторов значительная роль отводится питанию, в частности, применению биологически активных

добавок (БАД), которые стали очень популярными в последнее время. К сожалению, рынок БАД заполняют сегодня продукты, которые содержат в качестве биологически активных веществ синтетические вещества. В свою очередь, биологически активные вещества только из растительного сырья позволяют относительно легко и быстро восполнить дефицит соединений, укрепляющих устойчивость организма к воздействию различных повреждающих факторов.

Источником растительных биологически активных веществ для производства БАД наряду с овощами, ягодами, фруктами, к которым мы с вами давно привыкли, является нетрадиционное лекарственное и пряно-ароматическое растительное сырье (далее – нетрадиционное растительное сырье), имеющее целебные свойства (иммуномодулирующие, антиоксидантные, геропротекторные, радиозащитные и другие).

Известно, что за рубежом нетрадиционное растительное сырье используется достаточно широко при изготовлении различных пищевых продуктов. В Украине, в последние годы, его использование при изготовлении пищевых продуктов было вытеснено использованием концентратов и ароматизаторов импортного производства. К сожалению, эти продукты, в основном, изготовлены на синтетической основе и зачастую не из качественного сырья. Такие соединения вредны для организма, поскольку в организме человека нет ферментов, которые бы перерабатывали данные вещества. Они трудно выводятся из организма человека и накапливаются в виде различных аллергенов.

В последние годы увеличился объем использования нетрадиционного растительного сырья при производстве различных пищевых продуктов и БАД. Качество продукции из нетрадиционного растительного сырья зависит во многом от его заготовки и хранения, в процессе которых возможны различные нарушения. В Украине их заготавливают около 100 тысяч тонн в год. Выявлению таких нарушений и посвящается данная работа.

Нетрадиционное лекарственное сырье делят на культивируемое и дикорастущее.

Культивируемые растения: мята перечная, ноготки (календула), Melissa, цикорий, кориандр, укроп, тмин, фенхель, ромашка, грецкий орех, хмель, бархатцы, пастушья сумка, дуб обыкновенный, клевер, люцерна, лаванда, лавр благородный, лапчатка, липа, майоран, любисток, иссоп, анис, базилик, шалфей, чабер и др.

Дикорастущие растения: чабрец, душица, различные виды полыни горькой, тысячелистник, зубровка, аир, дягиль, девясил, подорожник боль-

шой, солодка голая, первоцвет весенний, одуванчик, спорыш (горец птичий), бадьян, донник лекарственный, зверобой, зизифора крымская, пижма обыкновенная, портулак, крапива и др.

Для производства пищевых продуктов и БАД чаще всего используют *траву*: донника лекарственного, Melissa, мяты, чабреца душицы, зверобоя, зубровки, полыни горькой, тысячелистника, ромашки, шалфея, подорожника, любистка, базилика, крапивы и др.; *семена*: кориандра, тмина, укропа, фенхеля, аниса и др.; *корни и корневища*: цикория, девясила, золотого корня (или корня пиона), солодки голой, аира, аралии, заманихи, моралиева корня, женьшеня и т.п.; *почки*: березы, тополя, сосны и др.; *кору* дуба, березы и др.

Основным действующими компонентами этих растений являются комплексы фармакологически активных, биологически активных и сопутствующих веществ, которые относятся к биологически активным веществам в БАД. Попадая в организм человека, они оказывают физиологическое или фармакологическое действие на определенные органы, системы и на организм в целом. Биологически активными могут быть витамины, гликозиды, терпеноиды, сапонины, кумарины, ферменты, дубильные, фенольные, минеральные вещества, липиды, углеводы.

Заготовка нетрадиционного растительного сырья является многостадийным процессом, охватывающим цикл операций, начиная со сбора и заканчивая принятием мер по ограждению ликвидного сырья во время его хранения от порчи и амбарных вредителей. На каждом этапе возможны нарушения, которые приводят к снижению качества сырья.

На первом этапе заготовка является мелкосерийным производством, поскольку растения собирают отдельные сборщики в сравнительно небольших количествах. Только после их поступления на приемный пункт или склад и укрупнения получаются крупные партии сырья. На этом этапе особенно важным является время сбора растений и сам процесс укрупнения партий.

Активные вещества образуются и накапливаются в растениях в разные периоды их развития, поэтому и сбор проводится в строго определенное время, нарушение которого приводит к значительному снижению качества заготавливаемого сырья. Распределяются эти вещества в растениях различно: у одних – в листьях (подорожник, брусника, толокнянка), у других – в корнях и корневищах (аир, женьшень), у третьих – в цветках (ромашка, бессмертник, липа), у четвертых – в плодах (шиповник, земляника, калина, черника, можжевельник).

Надземные части растений накапливают максимальное количество действующих веществ чаще всего в период цветения – в это время их следует собирать. Плоды, наибольшее количество целебных веществ, содержат во время полного созревания; кора пригодна к употреблению в период весеннего сокодвижения, корни и корневища – поздней осенью, после увядания надземной части растений; почки – ранней весной.

Фазы развития растений находятся в тесной зависимости от погодных условий и, естественно, колеблются из года в год, поэтому установить точные календарные сроки сбора того или иного растения трудно, можно указать лишь даты заготовок для конкретного года в зависимости от погодных условий.

Нетрадиционное растительное сырье заготавливают в очень сжатые сроки. Все наземные части растений собирают в хорошую погоду, так как растения, увлажненные росой или дождем, портятся при сушке. Подземные части можно выкапывать в любую погоду, потому что перед сушкой их все равно необходимо мыть. При заготовке корней и корневищ уничтожается целиком все растение. Для восстановления зарослей таких растений нужно в лунку, образующуюся при выкапывании корней, стряхнуть семена растения.

Подземные части многолетних растений - валерианы, змеевика, лапчатки, кубышки желтой, синюхи, одуванчика и других, собирают после обсеменения растений и не чаще чем через 3, 5, 7 лет на одном и том же месте. Надземные части многолетних и однолетних растений – зверобоя, полыни горькой, тысячелистника, пастушьей сумки, череды, перца водяного, подорожника большого, крапивы и многих других собирают через 2 – 3 года. При сборе часть растений оставляют для семенного возобновления. При заготовке соцветий липы, плодов смородины, малины, калины, боярышника, жостера, черемухи, облепихи, рябины запрещается обламывать ветки.

Цветки и соцветия собирают во время цветения. У некоторых растений срывают только лепестки (роза) или отдельные цветки (василек, коровяк, подсолнечник), у других – целые соцветия (ромашка, бессмертник). Цветки – самые нежные части растения, поэтому собирать их следует осторожно, не мять, а во время доставки к месту сушки предохранять от солнца.

Листья также заготавливают в период цветения. Исключение – листья мать-и-мачехи (цветет до появления листьев), трилистника, первоцвета и некоторых других растений, которые во время цветения слишком мелки, неразвиты и не соответствуют требованиям нормативных документов. Листья ландыша майского собирают в период бутонизации или в начальной стадии

цветения. Листья срезают ножом с черешком или без него (в зависимости от требований стандарта) или растение скашивают, а после сушки отделяют листья (например, у крапивы).

Травы заготавливают во время цветения растений (например, мята, Melissa, зверобой). Исключение составляет трава череды, которую собирают в фазе бутонизации. Обычно травы срезают серпом или ножом на уровне нижних листьев. С некоторых трав срезают или обламывают только верхушки (череда). Нельзя срывать траву руками, так как при этом повреждаются листовые почки, закладывающиеся на будущий год. Категорически запрещается выдергивание растений с подземными частями, если они многолетние.

Плоды и семена. Сухие плоды и семена травянистых растений собирают, срезая надземные части серпом. Ягоды снимают вручную с плодоножками (например, земляники) или сразу без них (черника). Такие сочные плоды, как ягоды облепихи или шишкоягоды можжевельника, собирают обколачиванием стволов или отряхиванием ветвей растений. Сочные плоды древесных растений (рябина, черемуха) собирают в виде соплодий (соцветий) с помощью приставных лестниц и садовых секачей. Семена «зонтичных» (фенхеля, аниса, тмина, кориандра) снимают с помощью специальных уборочных комбайнов.

Почки. Лучшие месяцы для их сбора – март и апрель, когда они набухли, а листья еще не распустились. Зимой собирать почки нецелесообразно, так как в это время они содержат мало эфирных масел и смол. При заготовке мелкие почки березы срезают вместе с ветками, а после высушивания обмолачивают. Крупные почки сосны срезают ножом с частью одревесневшего стебля длиной не более 3 мм и только с боковых ветвей.

Кора. Собирают только с молодых стволов и ветвей во время сокодвижения, когда кора легко отделяется от древесины. При заготовке коры ствол предварительно очищают от наростов и лишайников, которые при попадании в сырье значительно ухудшают его качество, а иногда делают не пригодным к получению БАД. Затем садовым ножом на ветвях, а иногда и на стволах кустарников и деревьев делают полукольцевые и кольцевые поперечные надрезы на расстоянии 20 – 25 см один от другого. От верхнего надреза проводят 2 – 3 продольных надреза и образовавшиеся полоски коры оттягивают по направлению к нижнему кольцу, не доводя однако до него. В таком положении полоски коры оставляют на некоторое время для подвяливания, после чего сдирают. Не допускается снимать кору с остатками древесины.

Подземные органы – корни, корневища с корнями, выкапывают осенью, когда надземные части растения увядают, или ранней весной, пока надземные части еще не тронулись в рост. Для выкопки корней применяют остроконечные узкие лопаты или копалки.

Растения нельзя выдергивать! Они имеют короткие тонкие корни и легко отрываются от земли, а возобновляются только через 15 – 20 лет.

После сбора проводится первичная обработка нетрадиционного растительного сырья. В свежесобранных листьях, траве и цветках содержится до 40 – 85 % влаги, а в корнях – до 45 %. Если не удалить влагу, то сырье начнет гнить и потеряет ценность. Для того чтобы получить доброкачественное сырье, надо не только его правильно и вовремя собрать, но и правильно высушить. Перед сушкой проводят первичную обработку, от которой существенно зависит качество высушенного сырья.

Назначение первичной обработки сырья заключается в устранении недостатков сбора, удалении попавших примесей и дефектных частей растения и подготовке сырья к сушке. При первичной обработке растения расстилают на брезенте или на другой ткани и просматривают. В процессе осмотра отбираются поврежденные части, пожелтевшие листья, осыпающиеся цветковые корзинки, растения, изъеденные насекомыми. У цветков обрывают длинные цветоножки. Все поврежденные экземпляры отбрасывают и удаляют посторонние примеси (другие растения, камешки, комки земли). Подземные части растений промывают в проточной воде (кроме алтея лекарственного и солодки). Толстые корни разрезают на части, некоторые корни очищают снаружи от коры. Период между сбором и сушкой не должен превышать 1 – 2 часов.

Свежезаготовленное нетрадиционное растительное сырье, прошедшее первичную обработку и содержащее от 40 – 85 % влаги, подвергают сушке. Для максимального сохранения биологически активных веществ в сырье после сбора растений их необходимо быстро и правильно высушить.

Сушка растения – специфический метод их консервирования путем оптимального обезвоживания – сложный биологический процесс. Части растений (стебель, корень и т.п.) после сбора в течение определенного времени остаются еще живыми. Поэтому для получения качественного сухого сырья его необходимо как можно быстрее высушить. При быстрой сушке приостанавливается действие ферментов, которые способствуют разрушению биологически активных веществ.

Каждый вид сырья в зависимости от содержания в нем биологически активных веществ сушат при определенных условиях, строго соблюдая темпе-

ратурный режим, способствующий их сохранению. При сушке отдельных видов нетрадиционного растительного сырья путем искусственного обогрева необходимо соблюдать следующие требования:

- Сырье, содержащее эфирные масла, нельзя сушить при высокой температуре. Его раскладывают толстым слоем на нижних стеллажах сушилки. Температура не должна превышать + 25...30 °С. При таких условиях в растении продолжается образование эфирных масел и в высушенном материале их может быть больше.

- Сырье, включающее гликозиды, сушат при температуре + 55...60 °С.

- Сырье, богатое аскорбиновой кислотой (витамин С), нуждается в быстрой сушке при температуре + 80...90 °С, так как при медленной сушке витамин С разрушается.

- Если сырье включает дубильные вещества, то его рекомендуется сушить при температуре + 50...60 °С.

- Сырье, содержащее алкалоиды, сушат обычно при температуре + 40...50 °С, однако в зависимости от химического строения активного вещества могут быть отклонения.

- Сырье, в состав которого входят флавоноиды, сушат быстро при температуре + 50...60 °С допускается подъем температуры до + 90 °С.

При естественной сушке зеленые части растений и окрашенные цветки могут оказаться под вредным воздействием солнечного света, разрушающего хлорофилл. Это вызывает пожелтение листьев и изменение окраски цветков. Поэтому все зеленые части растения, листья, травы, цветки и соцветия необходимо оберегать от воздействия солнечных лучей. Обычно их сушат в воздушных сушилках на чердаках, под навесом, в сараях.

Сырье раскладывают на сетках тонким слоем (обычно в 1 см) и по мере высыхания переворачивают. Для более быстрой сушки растения помещают на верхних стеллажах, близко к нагретой солнцем крыше. Осенью сырье сушат в сушилках и отапливаемых помещениях.

Таким образом, сушка сырья зависит от количества влаги, характера биологически активных веществ в сырье, метеорологических условий и других факторов.

Почки сушат при умеренной температуре, рассыпав их тонким слоем и часто перемешивая, чтобы они не заплесневели.

Кора содержит много влаги и ее высушивают под навесом или в хорошо проветриваемом помещении.

Листья, цветки и соцветия во время сушки раскладывают тонким слоем, чтобы до высыхания их не приходилось перемешивать. Держать их следует на воздухе, под навесом. Мелкие *листья* (брусника, черника) раскладывают толстым слоем, крупные (мать-и-мачеха, подсолнечник) – поодиночке. *Травы* рыхло складывают на подстилки и сушат под навесом.

Сухие плоды и семена содержат немного влаги, поэтому их досушивают в сушилках или на воздухе. *Сочные плоды* (малина, земляника, черника и др.) высушивают в сушилках так, чтобы они не пачкали рук и не слипались в комки.

Корни, корневища, клубни и луковицы вначале выдерживают при невысокой температуре, чтобы высохли внутренние части, а затем температуру повышают. Подземные части растений обычно сушат в сушилках с обогревом.

После сушки нетрадиционное растительное сырье приводят в ликвидное состояние, то есть в состояние, в котором оно по чистоте полностью соответствует требованиям стандарта. В результате такой операции одновременно составляют однородную партию данного вида сырья, большую или меньшую по своему размеру.

Сырье, поступающее на заготовительные пункты, базы и склады от различных заготовителей, иногда бывает неоднородным: не досушено или слегка пересушено и т.п. Это происходит вследствие того, что оно высушивалось неодинаковыми способами или увлажнилось при перевозке сырья. Такое сырье нуждается в дополнительной обработке, то есть доведении его до стандартных требований.

Приведение сырья в стандартное состояние состоит из трех операций, досушки, сортировки, измельчения и осуществляется в специально оборудованных помещениях

Досушка. Поступившее сырье иногда бывает влажным. В таком виде оно может заплесневеть, почернеть и загнить. Сырье доводят до воздушно-сухого состояния (то есть массовая доля влаги должна составлять 5 – 15 %). Если сырье уже приобрело запах гнили, его раскладывают тонким слоем в проветриваемом помещении или на воздухе и сушат до исчезновения запаха. Сырье с невыветрившимся затхлым запахом к последующей переработке не допускается. Пересушенное сырье (легко ломается) выдерживают в помещении с нормальной влажностью в течение 1 – 2 дней.

Если перед сушкой сырье не было тщательно отсортировано, эту операцию проводят после сушки. При сортировке удаляют посторонние растения,

которые попали в сырье случайно, длинные цветоножки и плодоножки, оголенные стебли, побуревшие части, минеральные и органические примеси, сильно измельченные части. Сортировку проводят вручную или с помощью элементарных приспособлений.

В цельном виде сырье имеет более стабильные свойства: меньше подвержено атмосферному влиянию; дольше сохраняется; легче контролируется. Степень измельченности определяется стандартом. Резанное, дробленое и порошкообразное сырье просеивают сквозь сита с разным размером отверстий, указанным для каждого вида растения в нормативных документах. Измельченное сырье в форме порошков и брикетов используют для приготовления фито- и порошкообразных БАД и чаев.

Подготовленное данным образом сырье упаковывают и маркируют. Назначение упаковки – обеспечение сохранности качества и количества сырья в процессе хранения и тем более при его транспортировании. Сырье укладывается в тару, соответствующую его характеру и свойствам. Виды тары для каждого наименования сырья определены соответствующими стандартами.

Неупакованное сырье легко увлажняется, теряет запах, иногда вкус, занимает большой объем. Тара для упаковки должна быть чистой, без посторонних запахов, однородной для каждой партии сырья и должна гарантировать его сохранность при транспортировке и хранении. Для каждого вида сырья стандарты предусматривают определенный тип упаковки и тары.

Для упаковки сырья применяют бумажные мешки, одинарные и двойные, (один мешок, вложенный в другой), и бумажные пакеты; тканевые мешки, одинарные или двойные; полиэтиленовые; тюки продолговатой формы и в форме ящика; кипы, обшитые тканью; фанерные ящики. Кипы, не обшитые тканью, используют для упаковки корня солодки в прессованном виде. Как показывает практика, сырье дольше сохраняется в прессованном виде.

В каждую тару вкладывают упаковочный лист с указанием предприятия-отправителя, наименования сырья, номера партии или фамилии упаковщика. Вид тары и масса сырья, упакованного в тару, определяются нормативными документами на конкретное сырье. Большие партии листьев, трав, коры упаковывают в тюки или прессуют в кипы. Ягоды укладывают в двойные мешки; цветки – в ящики, бочки, выложенные плотной оберточной бумагой; корни, семена, почки – в холщевые мешки. Каждую упаковку маркируют.

Маркировка – это надпись на бирках, ярлыках или таре, сделанная несмываемой краской по трафарету четким и крупным шрифтом. В ней указывают наименования министерства, предприятия-отправителя, сырья, массу

нетто и брутто, год и месяц заготовки, а также приводят нормативный документ на конкретное сырье. При отпуске и перевозке каждую партию сопровождают удостоверением о качестве, выданном отправителем. Кроме того, указывают способ обращения с грузом в пути следования и при временном хранении.

Нетрадиционное растительное сырье должно транспортироваться в сухих чистых крытых транспортных средствах – машинах, не имеющих постороннего запаха. Эфирномасличное растительное сырье транспортируется отдельно от других видов сырья. В противном случае сырье приобретает запах, характерный для данного эфиромасличного сырья, что не допускается при дальнейшем его использовании.

Нетрадиционное растительное сырье принадлежит к товарам, требующим особого внимания при хранении. Подавляющее большинство его видов гигроскопично. Поэтому при повышении товарной влажности возможны, как внутренние (разрушение биологически активных веществ), так и внешние (изменение цвета, потеря запаха и т.п.) превращения, которые значительно ухудшают качество. Контроль влажности складских помещений позволит устранить такое влияние.

Многие виды сырья содержат большое количество сахаристых и других веществ и сами по себе являются хорошими субстратами для развития на них плесневых грибов и разных микроорганизмов. По этой же причине такое сырье привлекает к себе и разных амбарных вредителей. Развитие плесневых грибов и микроорганизмов на сырье усиливается при повышенных температурах и влажности.

Складское помещение для хранения сырья должно быть сухим, чистым, хорошо вентилируемым, не зараженным амбарными вредителями, защищенным от действия прямых солнечных лучей. Подготовленное сырье теряет свои качества при хранении в сыром помещении. Всё эфирномасличное сырье хранят отдельно от другого сырья. Ягоды малины, черники, смородины хранят на сквозняке.

Оптимальная температура на складе должна быть + 10...18 °С. При более высокой температуре сырье пересыхает, эфирные масла улетучиваются, поэтому необходимо следить за температурой помещения и влажностью. Сырье в складских помещениях хранят на стеллажах (согласно требованиям нормативных документов). В хранилищах необходимо поддерживать оптимальную относительную влажность воздуха (не выше 75 %).

Нетрадиционное растительное сырье, содержащее сахар, крахмал и другие питательные вещества, при неправильном хранении и перевозке в загрязненных транспортных средствах может поражаться долгоносиком и хлебным точильщиком, жуками, молью, личинками бабочек и грызунами. Для борьбы с вредителями на складах принимают соответствующие меры. Предупредительные меры состоят в содержании помещений в чистоте, в поддержании постоянного температурного режима (до + 12 °С), в предохранении сырья от повышенной влажности (не выше 75 %). В аптеках при хранении мелких партий сырья в банки помещают вату, смоченную хлороформом.

Вредителей уничтожают путем дезинсекции сырья и помещения. Дезинсекцию проводят влажным методом при котором опрыскивают стеллажи, пол, потолок и стены концентрированным раствором едкого натра или минерально-масляной эмульсией. Можно использовать и газовый метод, когда помещение окуривают хлорпикрином или дихлорэтаном, предварительно замазав все щели. В обоих случаях помещение необходимо освободить от сырья. Применяют и механически-тепловую очистку сырья от вредителей, которая состоит в просеивании сырья через набор сит и прогревании его в течение часа при температуре 50 – 60 °С. Сырье, зараженное личинками, прогревают в течение 2 – 3 часов, затем, мертвые личинки отсеивают. Для борьбы с грызунами применяют ядохимикаты.

Таким образом, заготовка нетрадиционного растительного сырья является многостадийным процессом, охватывающим цикл операций, начиная со сбора и заканчивая принятием мер по ограждению ликвидного сырья во время его хранения от порчи и амбарных вредителей.

На этапе заготовки особенно важным является время сбора растений и сам процесс укрупнения партий. Сушка сырья зависит от количества влаги, характера биологически активных веществ в сырье, метеорологических условий и других факторов. Она осуществляется определенных условиях, строго соблюдая температурный режим, способствующий его сохранению.

Выявление нарушений при заготовке и хранении нетрадиционного растительного сырья обеспечит получение сырья высокого качества со стабильными свойствами, а значит, и высококачественных БАД на его основе.

Список литературы: 1. *Боряев В.Е.* Товароведение дикорастущих плодов, ягод и лекарственно-технического сырья. – М.: Экономика, 1991. – 190 с. 2. *Георгиевский В.П., Комисаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е.* Биологически активные вещества лекарственных растений. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1990. – 330 с. 3. *Павлюк Р.Ю., Черевко А.И., Украинец А.И.* и др. Новые фитодобавки и их использование в продуктах питания. – Харьков; К.: ХГУПТ, 2003. – 287 с. 4. *Павлюк Р.Ю.,*

Погарская В.В., Яницкий В.В. и др. Товароведение и переработка лекарственно-технического растительного сырья в БАД. – Харьков; К.: ХГУПТ, 2003. – 306 с. **5.** *Кузнецова М.А.* Лекарственное растительное сырье и препараты. – М.: Высшая школа, 1987. – 191 с. **6.** *Виноградова Т.А., Гажев Б.Н.* Полная энциклопедия практической фитотерапии. – М.: Олимпия-Пресс, 1998. – 640 с. **7.** *Павлюк Р.Ю., Черевко А.И., Симахина и др.* Новые прогрессивные технологии биологически активных добавок из цветочной пыльцы и растительного сырья. – Харьков; К.: ХГУПТ, 2000. – 133 с.

Поступила в редколлегию 18.11.08.

УДК: 620.2:615.32:663.5

И.А. ПЕТРОВА, канд. техн. наук, ХНУВД, г. Харьков, Украина

В.Б. ДИСТАНОВ, канд. хим. наук,

С.А. ПЕТРОВ, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

ЭКСПЕРТИЗА НЕТРАДИЦИОННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК

В статті розглянуті особливості експертизи нетрадиційної сировини для виробництва біологічно активних домішок (БАД). Авторами окреслені основні методи визначення якості сировини, наведені діагностичні ознаки ряду рослин з групи нетрадиційної рослинної сировини для виробництва БАД. Особлива увага приділена методам дослідження, які дозволяють виявити джерела можливих порушень.

In this work carry out analysis peculiarity consultant's investigation untraditional vegetable raw material for production of biology active addition (BAA). Main methods definition quality vegetable raw material is examination. Diagnostic sign some vegetable from group untraditional vegetable raw material for production is bring. Especially attention of methods investigation, which permit find source it is possible breach is give.

Ухудшение экологической ситуации во всем мире обусловило существенное увеличение популярности продуктов профилактического действия. Все более широкое применение для обогащения пищевых продуктов находят природные, так называемые, биологически активные добавки (БАД), особенно из растительного сырья (в виде порошков, паст, концентратов, экстрактов,

масел), которые содержат значительное количество биологически активных веществ (БАВ) иммуномодулирующего, антиоксидантного, геропротекторного действия.

В состав многих из лекарственных и пряно-ароматических растений (далее в работе – нетрадиционное растительное сырье), используемых в пищу, входят специфические БАВ, способные оказывать на организм человека благотворное действие. Нетрадиционное растительное сырье отличается большим разнообразием химического состава и содержит многие десятки биологически (фармакологически) активных, а также индифферентных (или балластных) веществ. Однако нетрадиционное растительное сырье следует рассматривать не как источник энергии и пластических веществ, а именно как носитель биологически активных веществ.

Биологически активные вещества – это такие соединения, которые даже в незначительном количестве (в миллиграммах или микрофаммах) оказывают на организм положительное физиологическое или фармакологическое воздействие. К ним относятся: витамины, производные фенолов, фосфолипиды, ненасыщенные жирные кислоты, незаменимые аминокислоты, микро- и макроэлементы, терпеноиды (эфирные масла, смолы, каротиноиды), фитонциды, полисахариды. Другие компоненты можно условно рассматривать как биологически полезные вещества. Одна группа БАВ (витамины, минеральные вещества, аминокислоты, белки, углеводы, жиры и т. п.) принимает участие в обмене веществ, другая (фенольные соединения, гликозиды, терпеноиды, стероиды, гормоны, фитонциды) - оказывает фармакологическое действие.

Спектр биологической активности растений, которые относят к нетрадиционному растительному сырью, определяется наличием в них большого набора веществ, принадлежащих к различным химическим классам, которые в том или ином количестве присутствуют практически в каждом лекарственном растении (например, эфирные масла, флавоноиды, полифенолы, полисахариды). Число БАВ колеблется в широких пределах – от десятков до сотен. В зависимости от преобладающего биологически активного вещества доминирует тот или иной фармакологический или профилактический эффект.

Нетрадиционное растительное сырье в качестве сырья для производства БАД должно удовлетворять следующим требованиям:

- быть доступными для заготовок;
- не обладать токсичностью;
- иметь приятные вкусовые свойства и аромат.

Для достижения этой цели, используют преимущественно высушенные части растений: листья, стебли, цветки, почки, семена, соцветия, плоды, корни, корневища, кору, луковицы, клубни. От качества сырья всегда зависит качество готового продукта, а если речь идет о биологически активных добавках, то и активность их действия на организм человека. Экспертные исследования позволяют определить соответствие качества сырья требованиям нормативных документов на продукцию.

Экспертизу высушенного нетрадиционного растительного сырья проводят по органолептическим, физико-химическим показателям согласно требованиям стандартов. Экспертные исследования проводят для определения подлинности, чистоты и доброкачественности. В зависимости от агрегатного состояния (цельное, изрезанное, порошкообразное) используют различные методы анализа: макроскопические, микроскопические, микробиологические, биохимические, химические и др.

Подлинностью (или идентичностью) называется соответствие исследуемого образца сырья наименованию, под которым он поступил для анализа (определяется макроскопическим и микроскопическим методами).

Чистота нетрадиционного растительного сырья определяется отсутствием недопустимых примесей и наличием допустимых примесей в пределах установленных норм (определяется товароведным анализом).

Доброкачественность сырья зависит от ряда факторов и определяется правильностью и своевременностью сбора растений, сушки, отсутствием плесени и вредителей, нормальной влажностью, зольностью и содержанием биологически активных веществ (определяется товароведным анализом).

Экспертиза это комплексные исследования, с помощью которых всесторонне исследуют различные показатели качества нетрадиционного растительного сырья. Для определения отдельных показателей качества, например, отсутствия вредителей сырья, допустимого процента измельченности и некоторых других, применяют специальные методы исследования. Без данных таких исследований, сырье не может быть признано качественным.

Спектр биологической активности растений, которые относят к нетрадиционному растительному сырью, определяется наличием в них большого набора веществ, принадлежащих к различным химическим классам, которые в том или ином количестве присутствуют практически в каждом лекарственном растении (эфирные масла, флавоноиды, полифенолы, полисахариды и пр.). Число БАВ колеблется в широких пределах – от десятков до сотен. В за-

висимости от преобладающего биологически активного вещества доминирует тот или иной фармакологический или профилактический эффект.

Нетрадиционное растительное сырье в качестве сырья для производства БАД должно удовлетворять следующим требованиям:

- быть доступными для заготовок;
- не обладать токсичностью;
- иметь приятные вкусовые свойства и аромат.

Для этих целей используют, преимущественно, высушенные части растений. В качестве которых используются листья, стебли, цветки, почки, семена, соцветия, плоды, корни, корневища, кора, луковицы, клубни. От качества сырья всегда зависит качество готового продукта, а если речь идет о биологически активных добавках, то и активность их действия на организм человека. Экспертные исследования позволяют определить соответствие качества сырья требованиям нормативных документов на продукцию.

Экспертизу высушенного нетрадиционного растительного сырья проводят по органолептическим, физико-химическим показателям согласно требованиям стандартов. Экспертные исследования проводят для определения подлинности, чистоты и доброкачественности. В зависимости от агрегатного состояния (цельное, изрезанное, порошкообразное) используют различные методы анализа: макроскопические, микроскопические, микробиологические, биохимические, химические и др.

Подлинностью (или идентичностью) называется соответствие исследуемого образца сырья наименованию, под которым он поступил для анализа (определяется макроскопическим и микроскопическим методами).

Чистота нетрадиционного растительного сырья определяется отсутствием недопустимых примесей и наличием допустимых примесей в пределах установленных норм (определяется товароведным анализом).

Доброкачественность сырья зависит от ряда факторов и определяется правильностью и своевременностью сбора растений, сушки, отсутствием плесени и вредителей, нормальной влажностью, зольностью и содержанием биологически активных веществ (определяется товароведным анализом).

Экспертиза это комплексные исследования, с помощью которых всесторонне исследуют различные показатели качества нетрадиционного растительного сырья. Для определения отдельных показателей качества, например, отсутствия вредителей сырья, допустимого процента измельченности и некоторых других, применяют специальные методы исследования. Без дан-

ных таких исследований сырье не может быть признано качественным и использовано для производства биологически активных добавок.

Приемка нетрадиционного растительного сырья начинается с изучения документов и внешнего осмотра всей поступившей партии сырья и проводится согласно требованиям стандартов.

Сырье поступает различными партиями. *Партией* является сырье одного наименования массой не менее 50 кг, однородное по всем показателям и оформленное одним документом о качестве сырья. В сопроводительном документе на партию сырья указывают: наименование сырья и адрес отправителя, номер и массу партии, дату отправки, год, месяц и район заготовки, приводят нормативный документ и качественное удостоверение на сырье.

Для переработки на предприятии сырье поступает мелкими партиями по несколько килограммов в одной упаковке или расфасованным в виде брикетов; на склады привозят крупные партии. Грузовые места, состоящие из кип, мешков, ящиков и других упаковок, называют единицами продукции.

При приемке проводят также внешний осмотр партии сырья, при этом обращают внимание на правильность маркировки и сохранность тары (отсутствие подмочек, подтеков, поломок, пробоев и других повреждений), влияющих на качество и сохранность сырья. Единицы продукции с поврежденной тарой отделяют, качество сырья в такой упаковке проверяют отдельно.

Проверить качество сырья всей поступившей партии по нормативным документам сложно, поэтому из партии с неповрежденными единицами продукции делают выборку. Единицы продукции отбирают из разных мест партии. Объем выборки зависит от величины партии.

Количество единиц в партии	Объем выборки из партии
от 1 до 5	все единицы
от 6 до 50	5 единиц
более 50	10 % единиц продукции

Если при внешнем осмотре обнаружено неоднородное сырье, частично тронутое плесенью и гнилью, то вся партия должна быть рассортирована и только после этого вторично исследована. Для этого вновь проводят выборку. Отобранные единицы продукции исследуются и результаты проверки становятся окончательными.

Партия сырья приемке не подлежит, если при вскрытии отобранных единиц продукции были обнаружены такие недостатки как:

- устойчивый затхлый запах, не исчезающий при длительном проветривании;
- посторонний запах, не свойственный данному виду сырья;
- отсутствие запаха, характерного для данного вида сырья;
- ядовитые растения;
- загрязненность сырья (стекло, камни, помет грызунов и пр.);
- зараженность амбарными вредителями I и II степени.

Попавшие в выборку единицы продукции вскрывают и путем внешнего осмотра определяют: однородность сырья по цвету, запаху и засоренности, наличие плесени, гнили, устойчивого постороннего запаха, не исчезающего при проветривании, присутствие ядовитых растений, посторонних примесей (камни, стекло) и амбарных вредителей (с помощью лупы с увеличением 5 – 10).

От каждой единицы продукции, попавшей в выборку (например, их было 5), отбирают 3 точечные пробы: сверху, снизу и из середины.

Точечная проба – это количество сырья, взятого от единицы продукции рукой или щупом за один раз. Из крупных единиц продукции (кипы, тюки) точечные пробы берут на глубине 10 см. Точечные пробы семян и сухих плодов извлекают зерновым щупом; из ящиков первую точечную пробу отбирают с поверхности, вторую – после удаления сырья примерно до половины ящика, а третью – со дна ящика пробы извлекают осторожно, чтобы не увеличить измельченность. Смесь всех точечных проб (15) от 5 единиц продукции, отобранных из анализируемых мест, образует объединенную пробу, из которой методом квартования находят среднюю.

Средняя проба – часть объединенной пробы, отбираемая для проведения полного экспертного исследования по всем показателям. Масса средней пробы для каждого вида сырья указана в нормативных документах на это сырье и составляет для сочных плодов 200 г, сухих плодов – 300 г, листьев – 400 г, трав и подземных частей – 600 г.

При отборе средней пробы сырье разравнивают в виде квадрата с толщиной слоя не менее 3 см и по диагонали делят на четыре треугольника; два противоположных треугольника сырья удаляют и вновь делят на четыре треугольника. Деление продолжают до тех пор, пока количество сырья не станет соответствовать массе средней пробы, определенной нормативными доку-

ментами. Отклонения в массе средней пробы не должны превышать $\pm 10\%$.

Для установления степени зараженности амбарными вредителями из объединенной пробы методом квартования выделяют пробу массой 500 г для мелких видов сырья и 1 кг – для крупных видов сырья. Эту пробу помещают в плотно закрывающуюся стеклянную банку, которую опечатывают и подписывают.

Среднюю пробу сырья упаковывают в полиэтиленовый мешок (если сырье не содержит эфирное масло) или многослойный бумажный пакет и прикрепляют этикетку с указанием поставщика массы (веса) партии, даты поступления партии. Из средней пробы методом квартования выделяют три аналитические пробы для определения измельченности и содержания примесей, влажности, золы и действующих веществ.

К образцу прикрепляют этикетку с указанием поставщика массы партии, даты поступления партии. Из средней пробы методом квартования выделяют три аналитические пробы для определения измельченности и содержания примесей, влажности, золы и действующих веществ.

Аналитическая проба – часть средней пробы, выделенная для проведения конкретного анализа. Подлинность сырья определяют из отобранных единиц продукции и из средней пробы.

После выделения пробы для определения измельченности и содержания примесей оставшуюся часть средней пробы крупных видов сырья (трава, корни, корневища и т. д.) режут ножницами или секатором на крупные куски и тщательно перемешивают, затем выделяют аналитические пробы для определения влажности, содержания золы и действующих веществ. Масса аналитических проб должна соответствовать требованиям стандартов. Аналитическую пробу, предназначенную для определения влажности сырья, необходимо немедленно поместить в герметически закупоренную банку.

Экспертное исследование нетрадиционного растительного сырья проводят различными методами. В зависимости от агрегатного состояния сырья (цельное или измельченное) исследование начинается с макроскопического или микроскопического анализа, иногда – с определения измельченности сырья.

Макроскопическим анализом определяют подлинность цельного нетрадиционного растительного сырья по морфологическим признакам: внешнему виду, цвету, размерам, а также запаху и вкусу. При исследовании сырье раскладывают на доске или клеенке, осматривают, определяют органолептиче-

ские показатели, сравнивают с заведомо подлинным образцом.

Внешний вид. Определяют тип и форму сырья, строение поверхности (простым глазом или под лупой с увеличением 10).

1. Размеры. Миллиметровой линейкой делают несколько измерений и по ним заключают о средней величине данного объекта. Мелкие плоды и семена измеряют миллиметровой бумагой. Размер шаровидных семян определяют просеиванием через сита с круглыми отверстиями.

2. Цвет. Определяют при дневном освещении только у сухого сырья.

3. Запах. Хрупкое сухое сырье растирают между пальцами, более твердое скоблят ножом или растирают в ступке; некоторые объекты обливают горячей водой (для лучшего распознавания запаха).

4. Вкус. Пробуют с осторожностью, не проглатывая (ядовитое сырье пробовать нельзя). Вкус листьев, трав, цветков лучше определять в 10 % отваре.

Для разных морфологических групп сырья требуются не одинаковые методы исследования. Некоторые признаки определяют на сухом сырье, другие – на размоченном. Подлинность цельного сырья устанавливают путем внешнего осмотра, резаное или порошкообразное сырье рассматривают под микроскопом.

Макроскопический анализ всегда проводят в аптеках, приемных пунктах, на базах и складах (при приемке лекарственного сырья) для определения подлинности. В зависимости от морфологической группы сырья (листья, цветки, трава и т. д.) при исследовании обращают внимание на различные признаки. Ниже приводятся характеристики отдельных морфологических групп нетрадиционного растительного сырья.

Листья – под термином «листья» понимают высушенные целые листья или их части, то есть отдельные листочки сложного листа. Тонкие листья в сырье сморщиваются, их необходимо предварительно размочить, погрузив на несколько минут в горячую воду. Затем листья расправляют при помощи пинцета и иглы, чтобы видны были форма листа, край, жилкование, черешок. Мелкие и кожистые листья не размачивают. Обращают внимание на поверхность листа с обеих сторон (голая или опушенная, жилки вдавлены или выступают). Этот признак лучше рассматривать на сухом сырье. Наличие эфирно-маслянистых железок и других образований на поверхности листа, а также вместилищ в мезофилле определяют с помощью лупы (увеличение 10).

Цветки как сырье включают высушенные соцветия, их части и отдель-

ные цветки. Заготавливают обычно распутившиеся цветки. Корзинки сложноцветных (астровых) собирают в начале цветения трубчатых цветков, некоторые виды сырья – в фазу бутонизации (цветки цитварной полыни). Цветки используют в не измельченном виде, поэтому для определения подлинности сырья достаточно исследовать внешние признаки. При необходимости сырье рассматривают под микроскопом. Цвет, запах и размеры образца устанавливают в сухом сырье. Для определения строения цветка его размачивают в горячей воде, помещают на предметное стекло и под лупой расчленяют двумя иглами, рассматривая чашечку, венчик, тычинки, пестик.

Травой называют высушенные надземные части травянистых растений, состоящие из листоносных и цветоносных стеблей; в ней присутствуют цветки, а иногда и плоды разной степени развития. Заготавливают траву по-разному: собирают только верхушки (череда), всю надземную часть, отбрасывая толстые нижние стебли (зверобой), у некоторых трав после обмолота оставляют только цветки и листья (тимьян, чабрец, донник), траву сушеницы топяной выдергивают с корнями. В сухих травах определяют длину стебля, диаметр цветка или соцветия, опушенность, цвет, запах; в размоченных травах – форму листа, характер листорасположения, форму стебля, тип соцветия, строение цветка и тип плода. Форма стебля видна на поперечном разрезе. Листья, цветки и плоды обрывают и измельчают отдельно.

Плодами называют истинные и ложные плоды, соплодия, сборные (сложные) плоды, а также их части, собранные во время полного созревания. В сухом сырье невооруженным глазом или под лупой (увеличение 10) определяют форму плодов и характер поверхности кожуры. Размер мелких плодов, как и семян, устанавливают, раскладывая их в ряд на миллиметровой бумаге. Сочные плоды вначале рассматривают в сухом виде, а затем кипятят или размачивают в горячей воде, определяя форму и особенности строения околоплодника; затем отделяют семена от мякоти, обмывают и устанавливают их форму (как и при анализе семян), а также подсчитывают число семян в плоде. Иногда плод разрезают поперек и считают количество гнезд и семян в каждом гнезде.

Семена – под термином «семена» понимают цельные семена и отдельные семядоли, собранные в период полного созревания. Цельные семена легко распознают по внешнему виду невооруженным глазом или под лупой (увеличение 10). Трудно определяемые семена исследуют под микроскопом. При установлении подлинности семян рассматривают их форму, поверх-

ность, которая может быть гладкой, бугорчатой или, ячеистой, голой или опушенной. Семена состоят из зародыша, кожуры; запасных питательных веществ, иногда диагностическое значение имеют рубчик и семяшов.

Цвет и запах определяют при соскабливании или растирании; размеры мелких семян – путем раскладывания их в ряд на миллиметровой бумаге, а шарообразных – путем просеивания через сито с округлыми отверстиями определенного диаметра.

Корой называют наружную часть стволов, ветвей и корней деревьев, кустарников, расположенную к периферии от камбия. Подлинность коры не всегда можно определить по внешнему виду, поэтому для идентификации используют микроскопическое исследование. Кора бывает разных размеров, имеет вид трубчатых, желобоватых и плоских кусков или неравномерных обрезков. Снаружи она покрыта бурой или серой пробкой с округлыми или продолговатыми чечевичками, иногда на ней поселяются лишайники. Кустистые лишайники при заготовке коры следует удалять (процент допустимой примеси их указан в соответствующих статьях). Листоватые лишайники при заготовке коры не удаляют и при исследовании не учитывают. Кора корней лишена чечевичек и лишайников.

Наружная поверхность коры может быть гладкой либо с продолговатыми или поперечными трещинами. Внутренняя сторона коры более светлая и ровная, поперечный излом неровный, занозистый, щетинистый или зернистый, что зависит от числа и толщины волокон и наличия каменистых клеток. Указывают максимальную толщину коры. Длину и толщину коры измеряют миллиметровой линейкой (ширина не имеет значения). Цвет определяют с двух сторон, вкус – на сухом сырье. Запах коры усиливается при увлажнении или соскабливании внутренней поверхности.

Корни, корневища – это высушенные подземные органы многолетних травянистых растений, очищенные от отмерших и нестандартных частей и отмытые от земли. Некоторые виды сырья освобождают от пробки, крупные корни и корневища разрезают на части. Подлинность цельных корней и корневищ устанавливают по внешним признакам невооруженным глазом или под лупой (увеличение 10). Определяют форму, цвет (на свежем изломе), характер поверхности и излома. Измельченное сырье исследуют под микроскопом. Микроскопический анализ основан на определении признаков анатомического строения и обычно применяется для исследования резанного и порошкообразного лекарственного растительного сырья.

Цель экспертного исследования – установить подлинность сырья. Для этого рассматриваемый объект помещают на предметное стекло микроскопа в капле жидкости и накрывают покровным стеклом. Каждый препарат рассматривают сначала при малом увеличении для общей ориентировки, а для детального изучения – при большом увеличении. Жидкости, применяемые для изготовления микропрепарата, называются включающими. Они имеют разное назначение и делятся на две группы, индифферентные и просветляющие. Индифферентные жидкости – это вода, глицерин, масло; просветляющие – раствор хлоралгидрата, растворы КОН и NaOH.

Индифферентные жидкости, не реагируют с исследуемым сырьем и служат средой для его рассмотрения. Вода применяется для ориентировочного исследования, она не изменяет форму и окраску клеток. В воде хорошо просматриваются крахмальные зерна и включения оксалата кальция, но в ней растворяется слизь и распадаются алейроновые зерна, а жирное масло собирается в более крупные капли.

Наряду с водой используется при приготовлении препаратов глицерин. По сравнению с водой в глицерине препараты не высыхают и могут сохраняться несколько дней. Он относится к слабо просветляющим жидкостям, так как при продолжительном воздействии глицерина ткани становятся прозрачнее. Масло применяют для наблюдения растворимых в воде веществ.

Просветляющие жидкости. Их назначение – сделать препарат более прозрачным. Лучшей просветляющей жидкостью является раствор хлоралгидрата. При его воздействии воздух из препарата вытесняется, крахмальные зерна разбухают и расплываются; жирные и эфирные масла растворяются; белковые вещества, хлорофилл, смолы и другие включения разрушаются; темноокрашенные оболочки светлеют; без изменения остаются включения оксалата кальция. Так как хлоралгидрат действует медленно, препарат рекомендуется осторожно подогреть, но не кипятить.

Действие растворов КОН и NaOH в различных концентрациях (от 5 до 15 %) подобно действию хлоралгидрата: крахмальные зерна разбухают и быстрее превращаются в клейстер, жиры при нагревании омыляются.

Жидкости, вступающие в химические реакции. Реагируя с содержащимися в препарате веществами, эти жидкости помогают установить их присутствие в рассматриваемом объекте.

Реактив на крахмал – раствор Люголя. Дает сине-фиолетовое окрашивание с крахмалом; при хранении свойства раствора Люголя изменяются

(выцветает и слабо окрашивает).

Реактив на жирные и эфирные масла – судан III. При легком нагревании капли масел окрашиваются в желто-красный цвет; аналогично, но медленнее, окрашиваются смолы, кутикула, млечные сосуды и пробка.

Реактивы на слизь:

1. Смесь черной туши (1 ч.) и воды (9 ч.), приготовляемая прямо перед проведением исследования. Исследуемый порошок размешивают в одной или двух каплях этой туши; на темно-сером поле между неясно различаемыми частичками порошка белыми островками выделяются стекловидные бесструктурные комки слизи, которые постепенно набухают и растекаются вследствие растворимости слизи в воде. Пузырьки воздуха могут исказить результат; однако эти пузырьки окружены резким черным контуром, а комки слизи матовые и края их расплывчатые.

2. Метиленовый синий. Окрашивает слизь в голубой цвет.

3. Раствор КОН. Окрашивает слизь в желтый цвет.

Реактивы на клетчатку:

1. Хлорцинкйод. Окрашивает клетчатку в фиолетовый цвет.

2. Аммиачный раствор окиси меди. Клетчатка в этом растворе медленно разбухает и затем растворяется. Кутикула остается нерастворенной.

Реактивы на одревесневшие клетки:

1. Флороглюцин с хлористоводородной кислотой. Окрашивает одревесневшие клетки в красный цвет. Реакцию проводят на часовом стекле, сначала срез смачивают 1 % спиртовым раствором флороглюцина, а через несколько минут, когда срез пропитается, прибавляют крепкую дымящую хлористоводородную кислоту. Одревесневшие элементы тотчас краснеют; покраснение видно невооруженным глазом.

2. Раствор анилина сульфата. Окрашивает одревесневшие ткани в зеленовато-желтый цвет.

Реактив на инулин. Соскоб сухого корня или порошок из него смачивают 20 %-м спиртовым раствором α -нафтола и концентрированной серной кислоты – он окрашивается в фиолетово-розовый цвет; при замене α -нафтола резорцином проба приобретает красный цвет, а тимолом – розово-малиновый.

Морфологические группы лекарственного растительного сырья (листья, кора, корни и др.) различают под микроскопом по диагностическим признакам. *Основные диагностические признаки листьев* – характер эпидермы, во-

лосков, железок, тип устьиц, форма кристаллических включений, форма вместилищ и др.

Листья. Эпидерма Клетки эпидермы бывают с прямыми или извилистыми боковыми стенками, иногда с четко видимыми утолщениями. Имеет значение и характер кутикулы (пленка, покрывающая эпидерму, состоящая из кутана). Например, эпидерма листьев толокнянки, эвкалипта имеет толстый ровный слой кутикулы, эпидерма листа белладонны, горицвета – складчатую кутикулу. На эпидерме листа есть устьица; их форма, расположение (с одной или с двух сторон листа), характер окружения их клетками эпидермы постоянны и характерны для видов некоторых семейств. Например, у большинства растений семейства яснотковых устьица окружены двумя клетками эпидермы, которые расположены так, что их смежные стенки перпендикулярны к устьичной щели. У некоторых растений есть водяные устьица, находящиеся на верхушке и зубчиках листа. В эпидерме листьев крапивы имеются клетки, содержащие писцистолиты.

Волоски. Их форма очень разнообразна. Встречаются волоски простые и головчатые. Простые волоски бывают одно- или многоклеточными, ветвистыми, извилистыми, звездчатыми, многолучевыми, пучковыми, Т-образными, жгучими (например, крапива). Поверхность волоска может быть гладкой или бородавчатой что зависит от характера кутикулы покрывающей волосок. Головчатые волоски отличаются размером, строением ножки и головки. У некоторых растений в головке волоска, под кутикулой, скапливается эфирное масло. Головка может быть шаровидной, овальной, одно-, двух-, многоклеточной, ножка – одноклеточной и многоклеточной.

Железки и эндогенные вместилища эфирных масел, смолистых веществ, млечники, секреторные ходы. Строение железок, вместилищ с эфирным маслом характерно для каждого вида растений, а иногда и для семейств (железки у растений яснотковых, астровых). Вместилища бывают схизогенные (образующиеся путем расхождения клеток) и схизолизигенные (вначале клетки расходятся, а затем растворяются). Млечники и секреторные каналы отличаются составом содержимого и обычно сопровождают проводящие пучки, жилки.

Кристаллы. В листьях часто встречаются кристаллы оксалата кальция. Форма кристаллов разнообразна: друзы, рафиды, «кристаллический песок», одиночные кристаллы; иногда они образуют сростки и кристаллоносную обкладку. В листьях некоторых растений имеются клетки, содержащие карбо-

нат кальция (например, цистолиты в листьях крапивы двудомной). Все кристаллические образования находятся в мезофилле листа. Особые образования – сферо-кристаллы (гликозиды) – расположены в эпидерме. Кремнезем откладывается в клеточной оболочке.

Цветки. В качестве лекарственного сырья цветки используют в цельном виде. При их анализе могут играть роль эфирномасличные железки, кристаллы, сосочковидные выросты на эпидерме, волоски и пыльца характерной формы и размеров, иногда механические элементы.

Трава. Основное внимание обращают на признаки листьев, так как травы определяют по листьям. Иногда имеют значение элементы стеблей, цветков, плодов. На стеблях наиболее характерны эпидерма с многоугольными вытянутыми клетками, обрывки крупных прямых сосудов (в отличие от разветвляющихся жилок листа), механические волокна

Плоды. У плодов рассматривают строение околоплодника, в котором различают три слоя: наружный – экзокарпий (внеплодник), средний – мезокарпий (внутриплодник) и внутренний – эндокарпий. Диагностические признаки сочных и сухих плодов резко отличаются. В порошках диагностическое значение имеют механические элементы кожуры семени и околоплодника, иногда волоски, каналы. Клетки питательной ткани заполнены жирным маслом и алейроновыми зернами, реже крахмальными зернами; их присутствие легко обнаружить микрохимическими реакциями.

Семена. На поперечных срезах обращают внимание на общее строение семени, кожуры, запасной питательной ткани – эндосперма и зародыша. В кожуре важное значение имеет механический слой, состоящий из радиально вытянутых или изодиаметрических клеток. Эндосперм и зародыш состоят из однородных клеток; значение имеет также содержимое клеток – жирное масло, крахмал, алейроновые зерна. При измельчении семян лучше сохраняются волоски и слои кожуры, особенно механический и пигментный.

Корни, корневища, клубни. На поперечном срезе обращают внимание на тип их строения у двудольных растений: пучковый и не пучковый (пучки открытые или закрытые, коллатеральные или биколлатеральные).

При не пучковом типе отмечают характер древесины, расположение в ней сосудов, ширину сердцевидных лучей, характер вторичного утолщения сосудов и трахеид (спиральные, лестничные, сетчатые, пористые, с простыми или окаймленными порами); механические элементы – волокна, каменистые клетки и др. У одних растений имеются млечники (одуванчик, кендырь), у

других – секреторные вместилища с эфирным маслом или смолой (девясил, женьшень, левзея). Имеет значение вид запасных питательных веществ (крахмал, инулин, жирное масло) и форма кристаллов оксалата кальция. При анализе органов используют микрохимические реакции (на запасные питательные вещества, одревесневшие элементы и др.).

Кора. Диагностические признаки этого сырья – расположение и характер механических элементов: лубяны, волокон и каменистых клеток, колленхимы. Механические элементы располагаются одиночно или группам рассеянно или поясами, иногда лубные волокна окружены кристаллоносной обкладкой. Обращают внимание на строение пробки. В коре некоторых растений имеются млечники или вместилища с эфирным маслом, включения оксалата кальция.

Определение зараженности сырья. Зараженность сырья вредителями определяют трижды:

- при внешнем осмотре в единице продукции, попавшей в выборку;
- при определении измельченности сырья – в результате его просева;
- при определении примесей – после отсева измельченных частей.

Степень зараженности сырья зависит от количества вредителей в 1 кг

Для клещей:

I степень – в 1 кг сырья не более 20 насекомых;

II степень – более 20 клещей, свободно передвигающихся по поверхности сырья и не образующих сплошных масс;

III степень – клещей много, они образуют сплошные массы и их движение затруднено.

Для амбарной моли и хлебного точильщика:

I степень – в 1 кг сырья не более 5 вредителей;

II степень – не более 6 – 10 вредителей;

III степень – более 10 вредителей.

При I степени поражения после удаления вредителей сырье допускается для продажи в аптеке. При II степени сырье идет только для приготовления препаратов, а при III степени используется на предприятиях для извлечения чистых биологически активных веществ. Если сырье на предприятиях не используется, его сжигают.

Определение измельченности сырья. Пробу сырья помещают на сито, указанное в НД на конкретное сырье, и вращательными движениями просеивают. Сырье, не помещающееся на сите, просеивают порциями. Затем из-

мельченное сырье взвешивают и вычисляют процентное отношение измельченных частей к массе аналитической пробы. Метод определения измельченности определен стандартом.

Определение содержания примесей. После отсева измельченного сырья и определения вредителей содержимое на сите высыпает на доску или клеенку и отбирают примеси. Каждый вид примеси взвешивают отдельно с погрешностью не более 0,1 г при массе аналитической пробы более 100 г. После взвешивания определяют процентное содержание примесей и сравнивают с данными нормативных документов.

Примеси – посторонние части, попавшие в сырье в процессе заготовки. В нормативных документах определен допустимый процент примесей для каждого вида сырья. Примеси делят на две группы: органические (части того же растения или примеси других растений – прутья, сено, солома) и минеральные (песок, земля, камешки). Примеси подразделяют на допустимые и недопустимые. К недопустимым относят ядовитые растения, металлические предметы, стекло, помет птиц и грызунов, другие похожие растения. Некоторые растения, являясь неядовитыми, недопустимы, так как обладают противоположным действием. Например, к плодам жостера слабительного не допускается примесь плодов черемухи, оказывающих вяжущее действие. К траве термопсиса недопустима примесь плодов термопсиса, так как их химический состав и применение различны.

Определение влажности. Метод основан на определении потери в массе за счет гигроскопической влаги и летучих веществ высушиванием сырья до абсолютно сухого состояния. Влага – важный фактор, существенно влияющий на качество сырья.

Определение содержания золы. В основе метода лежит определение негоряемого остатка неорганических веществ, остающегося после сжигания и прокаливания образца. Зола подразделяют на общую, то есть сумму минеральных примесей (земля, песок, камешки, пыль), а также на золу, не растворимую в 10 % соляной кислоте, представляющую собой остаток после обработки общей золы соляной кислотой и состоящую, главным образом, из кремнезема.

Таким образом, в статье рассмотрены методы исследований при проведении экспертизы нетрадиционного растительного сырья для производства биологически активных добавок, которые позволяют выявить непригодное сырье, определить его возможную фальсификацию.

Список литературы: 1. *Боряев В.Е.* Товароведение дикорастущих плодов, ягод и лекарственно-технического сырья. – М.: Экономика, 1991. – 190 с. 2. *Георгиевский В.П., Комисаренко Н.Ф., Дмитрук С.Е.* Биологически активные вещества лекарственных растений. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1990. – 330 с. 3. *Павлюк Р.Ю., Черевко А.И., Украинец А.И. и др.* Новые фитодобавки и их использование в продуктах питания. – Харьков; К.: ХГУПТ, 2003. – 287 с. 4. *Павлюк Р.Ю., Погарская В.В., Яницкий В.В. и др.* Товароведение и переработка лекарственно-технического растительного сырья в БАД. – Харьков; К.: ХГУПТ, 2003. – 306 с. 5. *Кузнецова М.А.* Лекарственное растительное сырье и препараты: [Справочное пособие] / *М.А. Кузнецова.* – М.: Высшая школа, 1987. – 191 с. 6. *Виноградова Т.А., Гажев Б.Н.* Полная энциклопедия практической фитотерапии. – М.: Олимпия-Пресс, 1998. – 640 с. 7. *Павлюк Р.Ю., Черевко А.И., Симахина и др.* Новые прогрессивные технологии биологически активных добавок из цветочной пыльцы и растительного сырья. – Харьков; К.: ХГУПТ, 2000. – 133 с.

Поступила в редколлегию 18.11.08.

УДК 546.48:543

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

ТОКСИЧНОСТЬ КАДМИЯ И МЕТОДЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЕГО НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Розглянуто хіміко-фізичні властивості кадмію та його основних з'єднань, які визначають його потреби в різних галузях промисловості. Проаналізовано токсичність його з'єднань для живих організмів. Проведено аналіз по нормативам контролю кадмію та його з'єднань довкілля. Наведено ГДК кадмію та його з'єднань для ґрунту та водних об'єктів господарсько-питного водовикористання. Зроблено виводи по вилученню важких металів з водних розчинів, очищення стічних вод та ґрунту.

The chemical and physical properties of cadmium and its basic compounds, which determine of its needs in the different industrial sectors, were considered. The toxicity this compound for the lived organism was analyzed. The analysis on standards of control of cadmium and its compounds in environment was carried out. Addition maximum permissible concentration of cadmium and its compound for ground and for the object of economic–drinkable waters are given. Summary about extraction of heavy metals from the water solutions, purification waste water and the ground are made.

Технический прогресс является движущей силой развития на Земле. При этом нельзя не отметить, что именно развитие техники порой не всегда по-

ложительно влияет на экологические факторы нашей планеты, на органическую природу, на живые организмы.

Основные составляющие новой и новейшей техники – металлы, большие и малые, редкие и рассеянные во всей совокупности своих физических и химических свойств, обеспечивают развитие традиционных отраслей народного хозяйства.

В группе так называемых малых цветных металлов одно из ведущих мест занимает кадмий. Несмотря на то, что мировое производство кадмия не превышает десяти тысяч тонн в год, значение этого металла и его производных в современной технике огромно и из года в год возрастает [1].

Геохимический кадмий не образует собственных месторождений. Он является спутником в цинковых и полиметаллических рудах. В связи с этим производство кадмия развивается в непосредственном сочетании с технологией получения цинка и свинца. Почти все кадмиевые цеха находятся в общем комплексе цинковых и свинцовых предприятий. Исходным сырьем для производства кадмия являются побочные продукты цинкового и свинцового производств, отходы собственного кадмиевого производства возвращаются в цикл производства основных металлов.

Непрерывно повышающийся спрос со стороны многих отраслей промышленности на металлический кадмий и его соли, с одной стороны, и комплексные методы переработки кадмийсодержащего сырья, с другой, стимулируют прогрессивное развитие технологии и техники кадмиевого производства, способствуют повышению степени извлечения металла и удешевлению его себестоимости.

Развитие атомной и полупроводниковой техники и специфические требования на металлы высокой чистоты требуют более глубокого изучения свойств кадмия и разработки прецизионных методов рафинирования кадмия и его соединений.

Изделия из кадмиевых сплавов и кадмиевые покрытия имеют ряд существенных преимуществ перед аналогами, особенно при использовании их в агрессивных средах. Кадмиевые покрытия эластичны, легко поддаются развальцовке, штамповке, изгибам. Способность их к пайке после хранения значительно лучше, чем у цинковых покрытий.

Химические свойства кадмия аналогичны свойствам цинка, однако он более устойчив в кислых растворах и щелочах, поэтому в гальванической паре с железом вследствие малой разницы в потенциалах кадмий может выпол-

нять функции анода и катода в зависимости от условий эксплуатации. Так, в растворах, содержащих хлориды или сульфаты (морская вода), кадмий является анодным покрытием для стальных деталей и хорошо защищает их от коррозии. В среде, содержащей углекислый газ, кадмий становится катодом. Таким образом, защитные свойства кадмиевого покрытия существенно изменяются с изменением состава среды. На поверхности кадмия в атмосферных условиях образуются продукты коррозии в виде пленки карбонатов и основных солей кадмия, которые дополнительно тормозят коррозионный процесс.

В то же время в последние годы экологи ставят на первое место вопрос о токсичности кадмия и его соединений и требуют ограничения сферы их применения. Однако, учитывая высокие, иногда незаменимые, технологические показатели кадмия, полный отказ от его использования в промышленности был бы нецелесообразным. Более перспективно точно знать об экологической опасности и сосредоточиться на безопасных технологиях производства и эксплуатации изделий с содержанием кадмия. При этом нужно решить два важнейших вопроса – разработать и применить методы очистки больших концентраций металла и его солей и утилизировать твердые отходы [2, 3].

Для разработки таких перспективных экологических технологий необходима объективная информация о токсичности кадмия и его солей, поскольку, принимая к сведению разрозненность, а, порой, и противоречивость данных о токсичности кадмия, можно судить о том, что эта угроза может быть преувеличена.

Кадмий в растениях был известен еще с середины XIX в. В растениях кадмий содержится в десятитысячных долях процента сухого вещества. В животном организме кадмий был открыт в 1931 г. Он был обнаружен у губок, кишечнополостных, иглокожих и оболочников в количестве 0,00004 – 0,003 % сухого вещества. Моллюски обладают способностью аккумулировать кадмий, среднее содержание кадмия в теле моллюсков достигает 0,01 – 0,04 % сухого вещества.

Кадмий обнаружен в большом количестве в печени тех организмов, у которых продуктом белкового обмена является мочевины (рыбы, амфибии, часть рептилий, млекопитающие). В печени животных, у которых конечным продуктом белкового обмена является мочевины (часть рептилий, птицы), кадмия содержится значительно меньше. В печени человека содержится кадмия больше, чем в крови, в последней кадмий концентрируется главным образом в эритроцитах. В растения, животный мир, а с их посредством – к

человеку кадмий может попадать из воды и почвы. Следует обратить внимание на повышенную аккумуляцию тяжелых металлов, особенно кадмия, наркотическими веществами, табачными изделиями и некоторыми сортами вина.

До сих пор значение кадмия в жизни организмов выяснено еще недостаточно. При современной оценке безопасности и острой токсичности меди, кадмия и цинка установлено, что острая токсичность для меди составляла: 0,166, 0,079, 0,051 и 0,039 мг/л через 24 – ч, 48 – ч, 72 – ч и 96 – ч определения соответственно; для кадмия соотв. 9,051, 6,404, 4,906 и 4,447 мг/л; для цинка – 35,43, 26,53, 20,66 и 16,30 мг/л. Безопасные концентрации меди, кадмия и цинка – 0,004, 0,445 и 1,630 мг/л [4, 5], то есть токсичность для такого широко известного металла как медь гораздо выше, чем для кадмия.

Поэтому был проведен анализ по нормативам контроля кадмия и его соединений в окружающей среде. В настоящее время значения ПДК по содержанию кадмия в пищевых продуктах [6] представлено в таблице. По установленным ПДК [6] для кадмия и его солей в водоемах величина подпороговой концентрации должна быть 0,01 мг/л (для водоемов рыбного хозяйства – 0,005 мг/л).

Таблица

Предельно допустимые концентрации кадмия в пищевых продуктах, мг/кг

Рыбные	Мясные	Молочные	Хлеб	Овощи	Фрукты	Соки
0,1	0,05	0,01	0,22	0,03	0,03	0,0022

По нормативам контроля водных объектов хозяйственно – питьевого водопользования предельно допустимая концентрация кадмия должна составлять 0,001 мг/л [7].

По нормативам контроля параметров почвы ориентировочно допустимая концентрация кадмия составляет:

- а) для песчаных и супесчаных грунтов – 0,5 мг/кг;
- б) для кислых суглинистых и глинистых грунтов – 1,0 мг/кг;
- в) для нейтральных и близких к нейтральным грунтов – 2,0 мг/кг [6].

В исследованиях по изучению влияния кадмия в торфяной почве на суммарную мутагенную активность установлена подпороговая концентрация с 3,0 мг/кг и обосновано ПДК для кадмия на уровне 0,5 мг/кг [8].

Что касается воздушного бассейна, то нормативы его контроля устанавливают ПДК на соединения кадмия – 0,0003 мг/м³ [7].

В настоящее время в речные, морские либо океанские акватории посту-

пают большое количество различных загрязнителей, которые достигают бентоса и влияют на его обитателей [9]. При обследовании донных отложений в заливах, находящихся в зонах с развитой промышленностью было определено содержание кадмия 0,3 – 0,8 мкг/г сухой массы и 0,3 – 121 мкг/л – в жидкой фазе [10]. Наибольшее количество тяжелых металлов попадает в водоемы с промышленными сточными водами.

Для их удаления чаще всего применяются сорбенты, коммерческие марки которых имеют весьма высокую стоимость. В качестве альтернативных сорбентов могут применяться зола от сжигания древесины и известь. При сорбции кадмия, меди, свинца и цинка в концентрациях от 25 до 15000 мг/л зола древесины оказалась более эффективной, чем известь. Зола способна сорбировать 101 мг/г свинца, 6,92 мг/г меди, 5,03 мг/г кадмия и 4,12 мг/г цинка [11].

При подготовке питьевой воды кадмий удаляется сорбцией на активированных углях, однако, они дорогостоящие. В качестве альтернативных используются сорбенты, приготовленные на базе соломы, древесных опилок и скорлупы семечек финиковых орехов с размером частиц 75 – 250 мкм обработанные термически при 300 и 750 °С. При дозе сорбентов 6 – 16 г/л содержание катионов Cd^{2+} составляет до 1,2 мкмоль. Эффективность удаления кадмия составляет 82 % для акт. угля, 76 % для соломы, 69 % для древесных опилок и 61 % для скорлупы финиковых орехов [12].

Для извлечения тяжелых металлов из водных растворов применяют как природные, так и синтетические адсорбенты. Использование лигандных полимерных комплексов позволяет адсорбировать 254 мг кадмия на 1 г адсорбента. При этом чистый кадмий легко десорбируется из полученной смеси при использовании хелатообразующих гранул [13].

Применяются для сорбции также различные цеолиты. К примеру, применение недорогого цеолита, полученного из побочного продукта от производства сланцевого дегтя, позволяет удалять 70,58 мг свинца и 95,6 мг на 1 г цеолита при исходной концентрации обоих ионов 100 мг/л [14].

Эффективна очистка сточных вод активированным алюмосиликатным адсорбентом. Адсорбент позволяет в корпусе одного фильтра создать условия для осаждения катионов тяжелых металлов (никель, свинец, марганец, медь, хром, железо, цинк, кадмий и др.) При этом достигается многократное снижение концентраций этих металлов по сравнению с исходной водой. Адсорбент регенерируется и активируется непосредственно в фильтре без ис-

пользования кислот или других агрессивных веществ неограниченное число раз [15].

При использовании композитного сорбента с сорбционно-активной фазой гидроокиси железа степень элюирования меди, никеля, цинка, кадмия из водного раствора составляет 97 – 99 %. Десорбция металлов из композитного сорбента осуществляется достаточно легко и полно: цинк и никель вымываются 1 Н раствором оксалата аммония, а кадмий – 2 М раствором иодида калия [15].

Радикальным способом получения экологически чистой продукции является очистка не только воды, но и почвы. Наиболее экологически безопасный способ очистки почвы – культивирование растений накопителей, которые способны аккумулировать в своей биомассе различные токсичные для человека вещества. Тяжелые металлы, такие, как свинец, кадмий, хром и другие аккумулируются растениями рапса [16], специально разработанными экотипами растений, культивируемых в определенных регионах. Известны и другие растения – металлофиты, к примеру, лен, связывающий кадмий белком семян [17], мхи и лишайники, грибы и лекарственные растения.

Разработаны также различные ЭДТА, одни из которых можно использовать для удаления из почвы кадмия и цинка, а другие – в качестве стабилизаторов почвы, когда даже высокие концентрации этих металлов не оказывают токсического воздействия [18].

Поэтому, одним из перспективных путей получения экологически малоопасных продуктов питания заключаются в увеличении поглотительной способности почвы за счет внесения в нее минеральных и органических адсорбентов и возделывание растений – накопителей.

Как свидетельствует настоящий анализ, существует целый арсенал современных методов очистки водных бассейнов и почв, позволяющий существенно снизить содержание тяжелых металлов, в том числе кадмия, но по-прежнему остро стоит вопрос утилизации кадмиевых отходов.

Таким образом, проведенный анализ литературы показывает, что кадмий и его соединения обладают очень ценными свойствами и потребность в них в ближайшее время не будет уменьшаться, несмотря на вводимые ограничения по его использованию. Кроме того, как показал литературный обзор, кадмий в невысоких дозах присутствует практически во всех природных объектах, а оценка его уровня токсичности неоднозначна и противоречива. При этом в настоящее время существует большое количество методов очистки сточных,

природных вод с малой концентрацией кадмия, что позволяет создавать технологии с практически полным отсутствием в сточных водах соединений кадмия.

Поэтому более перспективной задачей в настоящее время является разработка продуктов и технологий с использованием соединений кадмия не представляющих угрозы для окружающей среды, в которых обеспечивается как безопасность на стадии использования и производства, так и предусматривается возможность последующей безопасной утилизации отработанных продуктов, материалов и технологического оборудования.

В качестве примера такой технологии можно рассматривать технологию по утилизации отработанных никель-кадмиевых аккумуляторов бытового назначения, которая практически полностью решает экологическую проблему их применения.

Список литературы: 1. *Наумов А.В.* Обзор мирового рынка кадмия. // Цв. металлургия. Изв. вузов. – Л.: Химия, 2006. – № 1. – С. 18 – 23. 2. *Волынский В.В.* Способы переработки электродов никель – кадмиевых аккумуляторов. // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. – 2006. – № 3 – С. 104 – 112. 3. *Gates Roy.* The battery that won't quit. // Battery Technol. – 2005. – № 11. – С. 15 – 16. 4. *Wang Rui – long, Ma Guang – zhi, Fang Zhan – qiang.* Оценка безопасности и острой токсичности меди, кадмия и цинка для *Tanichthys albonubes*. // Fish. Sci. – 2006. – № 3 – С.117 – 120. 5. *Manzl Claudia, Krumschnabel Gerhard, Schwarzbaum Pablo J., Dallingier Reinhard.* Acute toxicity of cadmium and copper in hepatopancreas cells from the Roman snail. // Compar. Biochem. and Physiol. – 2004. – № 1. – С. 45 – 52. 6. *Беспалов Г.П.,* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: [Справочник] / Г.П. Беспалов, Ю.А. Кротов. – Л.: Химия, 1985. – 528 с. 7. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды / под ред. Л.К. Исаева. – С.-Пб.: Крисмас, 1998. – 896 с. 8. *Котеленец А.И., Позняк И.С.* Обоснование предельно допустимой концентрации кадмия в торфяной почве. // Сборник докладов 4 Международного конгресса по управлению отходами. – М.: МГУ, 15 – 16 апреля 2005. – С. 74 – 75. 9. *Leung Kenneth V.Y., Bjugersgter Anders, Gray John S., Li W. K., Lui Gilbert C.S., Wang Yuan, Lam Paul R.S.* Deriving sediment quality guidelines from field – based species sensitiviti distributions. Environ. // Sci. and Technol. – 2005. – № 14. – С. 5148 – 5156. 10. *Man Kwok – Wai, Zheng Jinshu, Leung Amy P. K., Lam Paul K.S., Lam Micael Hon – Wah, Yen Yu – Fong.* Distribution and behavior of trace metal in the sediment and porewater of a tropical coastal wetland – Sci. Total Environ. // An International Journal for Scientific Research into the Environment and its Relationship with Man. – 2004. – № 1. – С. 295 – 314. 11. *Chirenje Tait, Va Lena Q., Lu Liping.* Retention of Cd, Cu, Pb and Zn by wool ash, line and fume dust. – Water, Air, and Soil Pollut. // An International Journal of Environmental Pollution. – 2006. – № 1. – С. 301 – 314. 12. *Kannan Nagarethinam, Rengasamy Gurusamy.* Comparison of cadmium ion adsorption of various activated carbons – Water, Air, and Soil Pollut. // An International Journal of Environmental Pollution. – 2005. – № 1. – С. 185 – 201. 13. *Denizli Adil, Garipcan Bora, Karabakan Abduikerin, Sau Ridvan, Emir Sibel, Patir Suleyman.* Metal – complexing ligand methacryloylamidocysteine polymer beads for Cd(II) removar. // Separ and Purif. Technol. – 2003. – № 1. – С. 3 – 10. 14. *Shawabkeh Revard, Al – Harahsheh Adnan Malik, Adbelaziz.* Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater. // Fuel: The Science and Technology of Energy. – 2004. – № 7.

– С. 981 – 985. **15.** Марков В.Ф., Формазюк Н.И., Маскаева Л.Н., Макурин Ю.Н., Васин А.Н. Использование композиционного сорбента для извлечения из водных растворов меди, никеля, цинка, кадмия. // Материалы 7 Всероссийской научно – практической конференции «Экологические проблемы промышленных регионов». – Екатеринбург: Урал. гос. универ., 18 – 20 апреля 2006. – С. 224. **16.** Громова В.С., Дмитровская Т.А., Шенцова О.В., Ткаченко О.Н. Современные аспекты проблемы получения экологически малоопасных продуктов питания. // Сборник материалов 3 Всероссийской научно-практической конференции «Экология и ресурсосберегающие технологии на предприятиях народного хозяйства». – Пенза: Эмузин, 16 – 17 октября 2003. – С. 168 – 170. **17.** Oomah Dave B., Berekoff Brian, Li – Chan Eunice C.Y., Mazza Giuseppe, Kenaschuk Edward O., Duguid Scott D. Cadmium – binding protein components of flaxseed. // Influence of cultivar and location – Food Chem. – 2007. – № 1. – С. 318 – 325. **18.** Lai Hung – Yu, Chen Zueng – Sang. Effects of EDTA on solubility of cadmium, zinc, and lead and their uptake by rainbow pink and vetiver grass. // Chemosphere. – 2004. – № 3. – С. 421 – 430.

Поступила в редколлегию 14.11.08.

УДК 54.44.677.042.62

Д.Н. ДЕЙНЕКА, канд. техн. наук, **Г.И. ГРИНЬ**, докт. техн. наук,
П.А. КОЗУБ, канд. техн. наук, **А.М. СИНИЦКАЯ**, канд. техн. наук,
А.А. ЛАВРЕНКО, канд. техн. наук, **Е.А. СЕМЕНОВ**, канд. техн. наук,
НТУ «ХПИ» (г. Харьков)

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АДСОРБЕНТА В ТЕХНОЛОГИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Проведено аналіз природної сировини різних родовищ для приготування адсорбенту та зроблено висновок о перевагах використання доломіту Ордзонікідзевського родовища. Установлено негативний вплив домішок на фізико-хімічні властивості адсорбенту. Обґрунтовано переваги використання чистих компонентів у порівнянні із природною сировиною. Розглянута залежність складності технологічних операцій приготування адсорбенту від виду використовуваної сировини.

The analysis of natural raw materials of various deposits for preparation adsorbent is carried out and the conclusion is drawn on advantage of use of dolomite of the Ordzhonikidzevsky deposit. Negative influence of impurity on physical and chemical properties adsorbent is established. Advantage of use of pure components in comparison with natural raw materials is proved. Dependence of complexity of technological operations of preparation adsorbent from a kind of used raw materials is considered.

Постановка задачи. В настоящее время в химической промышленности при производстве азотной кислоты используют катализаторы на основе ме-

таллов платиновой группы [1]. Основной проблемой данного производства являются значительные потери платиноидного катализатора, что, учитывая рост цен на драгметаллы на мировом рынке, свидетельствует об актуальности данной проблемы и о необходимости её решения.

На сегодняшний день существуют различные механические и химические методы уменьшения этих потерь. К механическим можно отнести использование фильтров из стекловолокна, которые устанавливаются непосредственно после котлов – утилизаторов, механическое извлечение со стенок аппарата. Однако данные методы обладают рядом недостатков, таких как: низкая степень улавливания, трудоемкость, значительные затраты времени, сложность последующего извлечения платины.

Другие методы, химические, основаны на адсорбции металлов каталитической сетки. Из них сейчас для улавливания платины наиболее широко используют сетки из сплавов палладия, золота и никеля; которые позволяют достичь высокой степени улавливания, удобны в использовании и не влияют на технологический режим. С другой стороны, при протекании обменной реакции в результате сорбции палладиевой сеткой теряемых частиц, происходят её безвозвратные потери, кроме того, данный метод является дорогостоящим и зависит от колебаний мировых цен на драгметаллы, создает определенную сложность в отделении платины от палладия, золота или никеля при последующей переработке [2].

Другим не менее эффективным методом снижения потерь является использование адсорбентов на основе щелочноземельных металлов, которые позволяют улавливать теряемые частицы непосредственно в контактном аппарате не только механической сорбцией, но и за счет химического взаимодействия платины с компонентами массы. Как правило, в качестве такого адсорбента ранее использовался композит на основе оксида или карбоната кальция, который, помимо высокой степени улавливания, обладал рядом существенных недостатков, таких как: высокая гигроскопичность, сложность установки в реактор, низкая термостойкость, значительная степень усадки при прокаливании [3, 4].

Основной задачей, решаемой при разработке технологии производства различных видов сорбентов, является выбор оптимального состава, который бы позволил получить адсорбент с высокой степенью улавливания и требуемыми физико-химическими свойствами.

В данной работе нами предлагается адсорбент на основе системы

CaO – MgO – CaCl₂, который позволяет исключить недостатки, для указанных выше систем. Это повышение прочности, термостойкости, улучшение влагоустойчивости, удобство в использовании и в последующей переработке, повышение степени улавливания.

Основными компонентами, входящими в состав адсорбента, являются соединения кальция и магния. Основным сырьем для производства адсорбента будет сырье, которое содержит эти соединения. В зависимости от вида используемого сырья (природное или использование чистых компонентов) будет изменяться количество технологических операций и способ организации отдельных стадий технологического процесса.

Использование природного сырья или отходов различных производств в технологических процессах является экономически выгодным и оправданным, так как уменьшаются затраты на закупку сырья, а, следовательно, и снижается себестоимость готового продукта.

Обсуждение результатов. Одним из альтернативных видов природного сырья для производства адсорбента является использование доломита как природного минерала включающего основные компоненты, входящие в состав адсорбента, и содержащего минимальное количество нежелательных примесей (таблица).

Таблица

Химический состав доломита (в % масс. на сухое вещество)

Оксид кальция, не менее	Оксид магния, не менее	Оксид железа (III), не более	Оксид алюминия, не более	Нерастворимый осадок, не более	Потери при прокаливании
32,0	19,0	0,05	0,05	1,5	52,8

Однако, химический состав доломита, как и состав любого природного сырья, для различных месторождений различен. Так, в работе были проанализированы составы доломитов Донецкого и Орджоникидзевского месторождений и установлено, что для приготовления адсорбента в качестве исходного сырья, с точки зрения подбора химического состава, наиболее целесообразно использование доломита Орджоникидзевского месторождения (рис. 1 и рис. 2).

При проведении химического количественного и качественного анализа обоих доломитов было установлено, что в доломите Донецкого месторожде-

ния содержание кальцита почти в 2 раза меньше, чем в доломите Орджоникидзевского месторождения, в то время как массовое содержание самого доломита (как основного компонента) на 23 % выше. Однако наличие в Донецком доломите нежелательных примесей, таких как CaSO_4 и SiO_2 исключает возможность его дальнейшего использования в качестве исходного сырья для приготовления адсорбента.

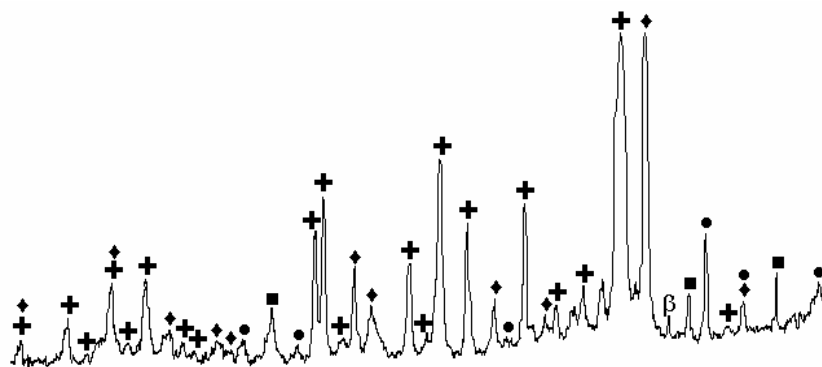


Рис. 1. Рентгенограмма доломита Донецкого месторождения:
 $\ddot{\text{E}}$ – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; \blacklozenge – CaCO_3 ; \blacksquare – SiO_2 ; \bullet – CaSO_4

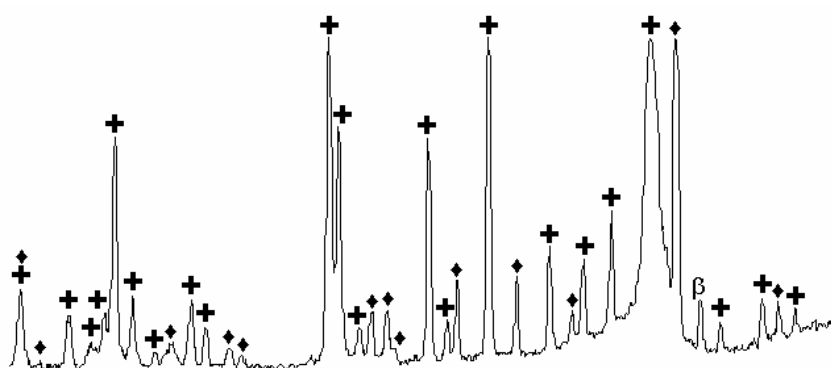


Рис. 2. Рентгенограмма доломита Орджоникидзевского месторождения:
 $\ddot{\text{E}}$ – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; \blacklozenge – CaCO_3

Было установлено, что повышение содержания оксида кремния в адсорбенте приводит к ухудшению его сорбционной способности и к снижению прочности (рис. 3). Как показали исследования, основной причиной снижения степени улавливания адсорбента является уменьшение содержания активного компонента (оксида кальция) за счет повышения содержания в массе оксида кремния. С другой стороны, неспособность оксида кремния вступать в химическое взаимодействие с основными компонентами адсорбента (CaCl_2 , CaO и MgO) с образованием более сложных соединений приводит к повыше-

нию разрозненности массы в объеме гранулы и к снижению прочности адсорбента. Таким образом, использование доломита Орджоникидзевского месторождения предпочтительнее.

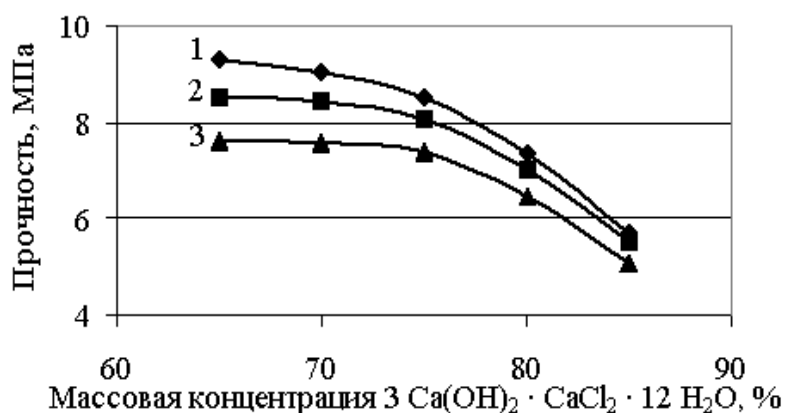


Рис. 3. Зависимость прочности адсорбента от массового содержания SiO_2 в доломите (%): 1 – без добавки; 2 – 3; 3 – 7

Химический состав любого природного сырья зависит от месторождения, глубины залегания и способа его добычи. Как было установлено в работе, доломиты украинских месторождений содержат большое количество нежелательных примесей (SiO_2 , CaSO_4 , Fe_2O_3), а использование для приготовления адсорбента привозного сырья является причиной повышения себестоимости готового продукта.

Кроме того, при использовании природного сырья необходимо организовывать дополнительные стадии его предварительной подготовки (измельчение и прокаливание), а, следовательно, увеличить статью капитальных затрат на разработку данной технологии.

Поэтому, в работе, как альтернатива природному сырью, было рассмотрено использование чистых компонентов, что позволит не только контролировать содержание в исходном сырье нежелательных примесей, но и значительно упростить технологическую схему производства адсорбента.

В качестве чистых веществ было рассмотрено использование как оксидов или гидроксидов кальция и магния, так и их карбонатов. Использование последних не нашло широкого применения, так как при этом необходимо организовывать дополнительную стадию прокаливания, что приведет к дополнительным затратам на обслуживание печей и повышение капитальных затрат на внедрение данной технологии.

Ранее установлено [5], что образование тригидроксидхлорида кальция,

основного компонента адсорбента, идет с участием гидроксида кальция, следовательно, для приготовления адсорбента возможно использование не только оксида кальция, но и его гидроксида без предварительного прокаливания.

В работе установлено, что использование гидроксида кальция приводит к снижению температуры разогрева массы (при смешивании сухих и жидких компонентов адсорбента), т.к. при её приготовлении не будет протекать реакция гашения оксида кальция со значительным выделением тепла ($Q = 1160$ кДж/кг) [6]; позволит уменьшить расход воды и снизить время остывания массы перед её формованием и тем самым уменьшить время всего технологического цикла и повысить производительность данного производства; приведет к снижению энергетических затрат на измельчение и на прокаливание исходных компонентов, а также уменьшить себестоимость готового продукта.

Так, в ходе работы было установлено, что при использовании для приготовления адсорбента гидроксида кальция с размером частиц более 0,1 мм, образование которых возможно в результате слёживаемости при длительном хранении, не представляется какой-либо сложности в технологическом оформлении дополнительной стадии измельчения, так как они легко разрушаются при контакте с водными растворами хлоридов в результате реакции образования тригидроксидхлорида кальция, а также при последующем перемешивании поглотительной массы.

Однако, следует заметить, что при использовании чистых компонентов оксида или гидроксида кальция необходимо обеспечить их правильное хранение при отсутствии контакта с воздухом, так как при их длительном хранении на воздухе может образовываться карбонат кальция. В работе установлено, что незначительное содержание в исходном сырье карбоната кальция (более 3 – 5 %), является причиной неполного протекания реакции образования тригидроксидхлорида кальция. Следовательно, в массе будут присутствовать хлориды в несвязанном виде, что приводит в последующем к оплавлению и спеканию гранул адсорбента при их термообработке и, как следствие, к снижению степени улавливания за счет уменьшения удельной поверхности.

С другой стороны, наличие в свежеприготовленном адсорбенте карбоната кальция при последующем обжиге будет приводить к повышению потерь при прокаливании, а также к образованию пустот и трещин в объеме гранулы, что негативно скажется на прочности самого адсорбента (рис. 4). Поэто-

му, при использовании чистых компонентов необходимо обеспечить хранение сырья в герметичных упаковках изготовленных из полимерных материалов (полиэтилена) или перед их использованием предусмотреть дополнительную стадию прокаливания.

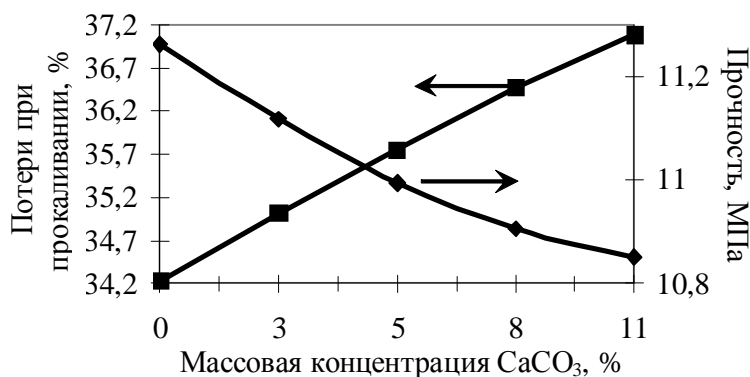


Рис. 4. Зависимость прочности и потерь при прокаливании адсорбента от массового содержания CaCO₃ в исходном сырье

Выводы. Таким образом, в ходе работы был проведен анализ природного сырья, а именно доломитов Донецкого и Орджоникидзевского месторождения, для приготовления адсорбента, используемого для улавливания металлов платиновой группы теряемых в производстве азотной кислоты; установлено негативное влияние примесей, таких как SiO₂, Fe₂O₃, CaSO₄ на физико-химические свойства адсорбента (снижается сорбционная активность, ухудшаются прочностные характеристики адсорбента); установлено преимущество использования чистых компонентов по отношению к природному сырью: уменьшается количество технологических операций, снижается количество нежелательных примесей, уменьшаются энергетические затраты и, как следствие, снижается себестоимость готового продукта.

Список литературы: 1. Лобойко А.Я., Кутовой В.В., Савенков А.С. и др. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ. – Харьков: Основа, 1993. – 216 с. 2. Лавренко А.А. Уменьшение потерь платинового катализатора в производстве азотной кислоты: Дис ... канд. Техн. наук: 05.17.01. – Харьков, 1985. – 183 с. 3. Кутовая О.В. Поглотительные массы для улавливания платиноидов при окислении аммиака: Дис...канд. Техн. наук: 05.17.01. – Харьков, 1993. – 110 с. 4. Sikora H., Blasiak E. Wplyw zanieczyszczen tlenku wapniowego na zbolnosc wychwytywania platyny przy produkcji kwasu azotowego. Przem. Chem. 1967. – S. 32 – 33. 5. Дейнека Д.Н. Технология адсорбента для улавливания соединений платиновых металлов: Дис ... канд. Техн. наук: 05.17.01. – Харьков, 2007. – 211 с. 6. Лавренко А.А., Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Козуб П.А. Термографический анализ адсорбента для улавливания платины // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2004. – № 14. – С. 101 – 106.

Г. Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

Н.П. БУРАК, канд. техн. наук, **В.К. МОКРИЦКАЯ**, асп., ХНАГХ

**ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО
МЕТОДА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ
ОПТИМИЗАЦИИ ВЫСОКООГНЕУПОРНЫХ СОСТАВОВ В
ПОДСИСТЕМЕ $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO}\cdot\text{ZrO}_2$
СИСТЕМЫ $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$**

Дослідження проводились з метою отримання високоогнетривких цементів із заданими властивостями. Вибір системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ обґрунтовано високими температурами плавлення, що входять до неї оксидів.

Were conducted to obtain high-duty refractories cements with predetermined properties. The choice of the $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ justified the high melting point, its member oxides.

Исследования проводились с целью получения высокоогнеупорных цементов с заданными свойствами. Выбор системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ обоснован высокими температурами плавлений, входящих в нее оксидов.

При разработке составов огнеупорных цементов несомненный интерес представляет система $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ и ее псевдосечение $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO}\cdot\text{ZrO}_2$. Соединения, входящие в эту псевдосистему, обладают высокой температурой плавления, а $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ гидравлически активны. Диаграмма огнеупорности этой системы не изучена. Для проведения исследований необходимо установить область составов, имеющих огнеупорность выше 1800 °С.

Сырьевые смеси составлялись из расчета содержания в цементе главных минералов $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO}\cdot\text{ZrO}_2$. Приготовленные смеси синтезировали в криптоловой печи по заданному температурному режиму (температура обжига 1650 – 1750 °С, в зависимости от фазового состава), с выдержкой не менее 3-х часов, что соответствует более полному протеканию реакций фазообразования в сырьевых смесях. После помола клинкера образцы испытывались на механическую прочность. Огнеупорность определялась в соответствии с ГОСТ-4069-89.

Диаграмма огнеупорности системы $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO}\cdot\text{ZrO}_2$ была построена на основе данных, полученных методом симплекс-

решетчатого планирования эксперимента [1]. Для составления матрицы планирования использовались как литературные данные, так и экспериментальные температуры огнеупорности соединений и составов, входящих в эту систему.

Таблица 1

Огнеупорность составов системы $B_2S - BA - BZ$

№№ п/п	Состав смесей	Огнеупорность	Примечание
1	BA	1830	[2]
2	B_2S	1750	[2]
3	BZ	2620	[2]
4	25 % B_2S + 75 % BA	1860	[2]
5	50 % B_2S + 50 % BA	1850	Экспериментальные значения
6	75 % B_2S + 25 % BA	1840	
7	25 % BA + 75 % BZ	2300	
8	50 % BA + 50 % BZ	2070	
9	75 % BA + 25 % BZ	1820	
10	25 % B_2S + 75 % BZ	2130	
11	50 % B_2S + 50 % BZ	1990	
12	75 % B_2S + 25 % BZ	2000	
13	25% B_2S + 50% BA + 25% BZ	1860	
14	25% B_2S + 50% BA + 25% BZ	1860	
15	50% B_2S + 25% BA + 25% BZ	1820	

Примечание: B – BaO, Z – ZrO₂, A – Al₂O₃, S – SiO₂.

В соответствии с данными, приведенными в табл. 2, рассчитано уравнение регрессии зависимости огнеупорности от состава, имеющее следующий вид:

$$Y = 1750 \cdot X_1 + 1830 \cdot X_2 + 2620 \cdot X_3 + 240 \cdot X_1 \cdot X_2 - 780 \cdot X_1 \cdot X_3 - 620 \cdot X_2 \cdot X_3 + 107 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2) + 1626 \cdot (X_1 - X_3) \cdot X_1 \cdot X_3 - 453 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3) + 320 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot (X_1 - X_2)^2 + 560 \cdot X_1 \cdot X_3 \cdot (X_1 - X_3)^2 - 1040 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot (X_2 - X_3)^2 - 5893 \cdot X_1^2 \cdot X_2 \cdot X_3 + 6160 \cdot X_1 \cdot X_2^2 \cdot X_3 - 10027 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3^2$$

С помощью уравнения регрессии были рассчитаны температуры огнеупорности во всех точках диаграммы, отличающиеся по составу каждого компонента на 10 %.

На основании расчетов, построена симплекс-диаграмма "огнеупорность – состав" (рисунок).

Наиболее интересной для получения цементов высшей огнеупорности

Таблица 2

Расчетные данные огнеупорности составов
псевдосистемы В₂S – ВА – ВZ

№ п/п	Координаты			Температура, °С
	X ₁	X ₂	X ₃	
1	0,1	0,1	0,8	2196
2	0,1	0,2	0,7	2089
3	0,1	0,3	0,6	2026
4	0,1	0,4	0,5	1979
5	0,1	0,5	0,4	1936
6	0,1	0,6	0,3	1868
7	0,1	0,7	0,2	1850
8	0,1	0,8	0,1	1840
9	0,2	0,1	0,7	2008
10	0,2	0,2	0,6	1921
11	0,2	0,3	0,5	1885
12	0,2	0,4	0,4	1875
13	0,2	0,5	0,3	1872
14	0,2	0,6	0,2	1867
15	0,2	0,7	0,1	1860
16	0,3	0,1	0,6	1900
17	0,3	0,2	0,5	1836
18	0,3	0,3	0,4	1819
19	0,3	0,4	0,3	1836
20	0,3	0,5	0,2	1856
21	0,3	0,6	0,1	1865
22	0,4	0,5	0,1	1860
23	0,4	0,4	0,2	1840
24	0,4	0,3	0,3	1809
25	0,4	0,2	0,4	1800
26	0,4	0,1	0,5	1852
27	0,5	0,1	0,4	1850
28	0,5	0,2	0,3	1818
29	0,5	0,3	0,2	1831
30	0,5	0,4	0,1	1854
31	0,6	0,1	0,3	1865
32	0,6	0,2	0,2	1847
33	0,6	0,3	0,1	1833
34	0,7	0,1	0,2	1900
35	0,7	0,2	0,1	1865
36	0,8	0,1	0,1	1892

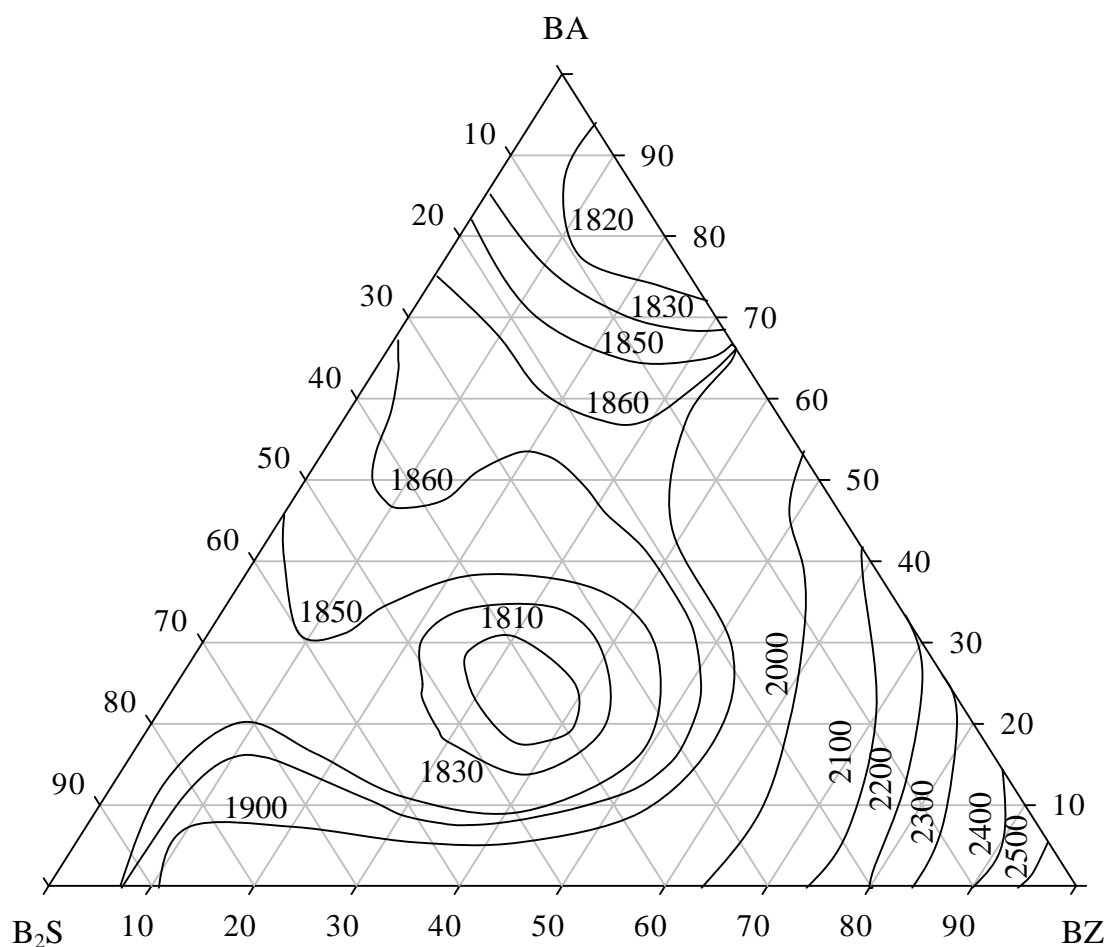


Рисунок – Симплекс-диаграмма состав - огнеупорность псевдосечения B_2S – BA – BZ системы $BaO - Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$

представляется область составов, содержащих 60 – 80 % BA , 5 – 10 % B_2S , 15 – 30 % BZ . Составы, лежащие в этой области обладают достаточно высокими вяжущими свойствами и огнеупорностью выше 2000 °С.

На основе данной симплекс-диаграммы «состав-свойство», можно получать цементы специального назначения на основе бариевых соединений с заданными свойствами, в зависимости от предъявляемых требований [3].

Список литературы: 1. *Налимов В.В.* Новые идеи в планировании эксперимента. – М.: Наука, 1970. – С. 177 – 209. 2. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов. – К. : Наукова думка, 1970. – С. 544. 3. *Шабанова Г.Н., Мельник Ю. М. и др.* Жаростойкие цементы на основе алюминатов и ферритов бария. // Сб. научн. Тр. УкрГНИИО. – Харьков: Каравела, 1995. – С. 141 – 143.

Поступила в редколлегию 15.10.08.

В.В. ТЮРИН, УкрНДІгаз

СПРОЩЕНИЙ МЕТОД РОЗРАХУНКУ ПОЛЯ ОСЕРЕДНЕНОЇ ШВИДКОСТІ ВІСЕСИМЕТРИЧНО ЗАКРУЧЕНОГО ТУРБУЛЕНТНОГО ПОТОКУ В ЦИЛІНДРИЧНОМУ КАНАЛІ

Чисельним методом досліджується спрощений метод розрахунку поля осередненої швидкості вісесиметрично закрученого турбулентного потоку в циліндричному каналі для його застосування в інженерній практиці. Приводиться зіставлення результатів чисельного розрахунку поля осередненої швидкості закрученого вісесиметрично турбулентного потоку на основі диференціальних рівнянь із результатами розрахунку на основі запропонованого методу на ділянці циліндричного каналу довжиною не більше восьми внутрішніх діаметрів.

The simplified method for calculation the axially symmetric swirled averaged turbulent flow field in a cylindrical channel for usage in engineering practice is verified by numerical method. Comparison of numerical computation results of axially symmetric swirled averaged turbulent flow field on the base of differential equations with the above mentioned method results is offered for cylindrical channel till its eights inner diameters length.

Розрахунок поля осередненої швидкості вісесиметрично закрученого турбулентного потоку в циліндричному каналі має велике значення в інженерній практиці. У ряді робіт [1 – 6] на основі рівнянь Нав'є-Стокса й Рейнольдса чисельними методами отримані рішення цієї задачі для каналу довжиною до 150 внутрішніх діаметрів. На жаль, отримані результати не були узагальнені в емпіричні залежності у вигляді безперервних функцій, які можна було б з легкістю використовувати в інженерних розрахунках. Узагальнення та обробка експериментальних даних та даних чисельних експериментів в області динаміки закручених потоків авторами наукових праць [7 – 10] привели лише до виявлення емпіричних рівнянь для осередненої обертальної та осьової швидкості закрученого потоку в безпосередній близькості від завихрювача. Так для розрахунку профілю осередненої обертальної швидкості в циліндричному каналі радіусом r запропоноване рівняння [7]

$$w(r) = w^* \cdot [2 \cdot (r/r_j^*) / (1 + (r/r_j^*)^2)]^j, \quad (1)$$

де w^* – середньовитратна швидкість, м/с; j – показник степені, який залежить від початкового інтегрального параметра закрутки Φ^* .

В області $r/r_{j^*} < 1$, де r_{j^*} – радіус, на якому обертальна швидкість набуває свого максимуму

$$j = 1,15 - 0,25 \cdot \Phi^*, \quad (2)$$

в області $r/r_{j^*} \geq 1$,

$$j = 1,15 + 0,25 \cdot \Phi^* \quad (3)$$

Знаючи профіль обертальної швидкості, легко знайти профіль осьової швидкості в тому ж перетині. Використовуючи степеневий закон зміни обертальної швидкості від радіуса [11]

$$w \cdot r^n = const, \quad (4)$$

де w – обертальна складова швидкості на виході із завихрювача на радіусі r .

Для розрахунку профілю осередненої осьової швидкості авторами [8 – 10] запропоновано таке рівняння:

$$u(r) = w(r) \cdot (r/R)^n / \operatorname{tg} j^n \quad (5)$$

Для врахування згасання інтенсивності закрутки потоку по мірі віддалення від завихрювача Халатовим [9] запропоновані наступні рівняння:

при $x \cdot \overline{\operatorname{Re}_d} - 0,25 < 0,66 \cdot \Phi^* + 0,48$

$$\Phi(x) = \Phi^* \cdot \exp[-(0,44 + 0,03 \cdot \Phi^*) \cdot x \cdot \overline{\operatorname{Re}_d} - 0,25], \quad (6)$$

при $x \cdot \overline{\operatorname{Re}_d} - 0,25 \geq 0,66 \cdot \Phi^* + 0,48$

$$\Phi(x) = \Phi^* \cdot \exp[[0,36 + 0,05 \cdot \Phi^* - (0,44 + 0,03 \cdot \Phi^*)] \cdot (0,66 \cdot \Phi^* + 0,48) - (0,36 \cdot \Phi^* + 0,05 \cdot \Phi^*) \cdot x \cdot \overline{\operatorname{Re}_d} - 0,25], \quad (7)$$

де $x = L / (2 \cdot R)$ – відносна вертикальна координата циліндричного каналу довжиною L та внутрішнім радіусом R ; $\overline{\operatorname{Re}_d}$ – число Рейнольда, розраховане

по діаметру каналу і середньовитратній швидкості потоку.

Рівняння (6) і (7) характеризують закручені плинні в трубах при $\Phi^* = 0,4 \div 1,23$.

На даному етапі розробка спрощеного методу розрахунку поля осередненої швидкості вісесиметрично закрученого турбулентного потоку в циліндричному каналі на рівні емпіричних залежностей є актуальною та має велике практичне значення для використання в інженерній практиці. Для вирішення поставленої задачі пропонується об'єднання рівнянь (1) – (5), що описують осереднені в часі профілі осьової та обертальної складових швидкості закрученого вісесиметричного потоку на виході із завихрювача, з рівняннями (6) і (7), які описують згасання інтенсивності закрутки по мірі віддалення від завихрювача, а також врахування припущення про зневажливо малу величину радіальної складової швидкості закрученого потоку, та врахування умови про стаціонарність поля осередненої швидкості. Крім цього, додатково враховується зміна щільності потоку та статичного тиску в радіальному напрямку внаслідок впливу відцентрових масових сил.

Перевірку вищезазначеного методу розрахунку поля осередненої швидкості виконаємо методом чисельного експерименту.

Диференціальне рівняння динаміки осередненого стаціонарного турбулентного руху в'язкої рідини в напруженнях у випадку відсутності масових сил (їх присутність задаватиметься характерним профілем осьової та обертальної швидкості на початковій границі закрученого потоку при розв'язанні диференціальних рівнянь методом кінцевих різниць) у векторній формі запишеться у вигляді [12]

$$r (V \cdot \nabla) V = \text{Div } P, \quad (8)$$

де r – густина газу, кг/м^3 ; ∇ – диференціальний оператор Набла; V – вектор швидкості, P – тензор напруження.

Для циліндричної системи координат запишемо рівняння (8) в проекції на напрямок (q) по нормалі до площини, що проходить через вісь симетрії, тобто по дотичній до площини обертання, з використанням функції течії Y [13]

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(r V_q \frac{\partial y}{\partial r} \right) - \frac{\partial}{\partial r} \left(r V_q \frac{\partial y}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left[r^3 m_{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{V_q}{r} \right) \right] - \frac{\partial}{\partial r} \left[r^3 m_{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{V_q}{r} \right) \right] + r \frac{\partial p}{\partial q} = 0 \quad (9)$$

Для вісесиметричного руху останній член рівняння (9) дорівнює нулю.

Функція течії пов'язана з осьюовою V_z та радіальною V_r складовою швидкості наступними залежностями:

$$\rho V_z = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial y}{\partial r} \quad (10)$$

$$\rho V_r = -\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial y}{\partial z} \quad (11)$$

Для розв'язання рівняння (9) необхідно записати ще два рівняння. Перше з них пов'язує функцію течії з напруженістю вихра (w), а друге визначає ефективну в'язкість.

Зв'язок функції течії з напруженістю вихра:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{rr} \cdot \frac{\partial y}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{rr} \cdot \frac{\partial y}{\partial r} \right) = -w \quad (12)$$

Після підстановки рівнянь (10) і (11) в рівняння нерозривності

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial (r V_r)}{\partial r} + \frac{\partial V_z}{\partial z} = 0 \quad (13)$$

отримаємо додаткове рівняння для напруженості вихра [14]

$$-w = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial y}{\partial r} \right) \quad (14)$$

Поєднуючи його з рівнянням (12), одержимо нове рівняння для функції течії

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{rr} \cdot \frac{\partial y}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{rr} \cdot \frac{\partial y}{\partial r} \right) = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial y}{\partial r} \right) \quad (15)$$

Ефективна в'язкість μ_{eff} представляє собою суму турбулентної μ_m та молекулярної в'язкості μ газу [15]

$$\mu_{eff} = \mu_m + \mu \quad (16)$$

У випадку розвинутого турбулентного руху за межами в'язкого пограничного шару турбулентна в'язкість на декілька порядків перевищує молекулярну в'язкість і, навпаки, при наближенні до в'язкого пограничного шару турбулентна в'язкість зменшується до нуля і основну роль відіграє молекулярну в'язкість.

Для визначення турбулентної в'язкості скористаємося теорією Прандтля [16] про довжину шляху перемішання l

$$\mu_m = l^2 \left(\frac{dV_z}{dy} \right), \quad (17)$$

де y – відстань по нормалі від стінки до ядра потоку, м.

Для визначення довжини шляху перемішання Прандтлем запропоноване рівняння

$$l = k \cdot y, \text{ м} \quad (18)$$

де $k = 0,4$ – константа Кармана [17].

Після розв'язання рівняння (15) відносно функції течії значення швидкостей V_z , V_r визначаються з рівнянь (10) і (11). При відомих значеннях функції течії і визначеній рівняннями (16) – (18) ефективній в'язкості розв'язується рівняння (9) відносно обертальної швидкості V_θ .

Диференціальні рівняння (15) і (9) в сукупності з граничними умовами дозволяють поставити математичну задачу, яка вирішується кінцево – різницевим методом, викладеним в роботах [13, 18, 19]. Для цього область, для якої справедливі вище зазначені рівняння, розбиваємо на кінцеву кількість точок. Сукупність цих точок називаємо сіткою, а самі точки – вузлами сітки. На основі інтегрування диференціальних рівнянь по площинах, що обмежені вузлами сітки, і відомих граничних умовах складаємо систему алгебраїчних рівнянь, які пов'язують значення невідомих змінних у вузлах сітки між со-

бою. Кількість таких рівнянь повинна дорівнювати кількості вузлів сітки. Для вирішення системи алгебраїчних рівнянь використаємо ітераційний метод Зейделя [20].

Оскільки рівняння (15) і (9) являють собою рівняння еліптичного типу, то для кожної з невідомих змінних Y , V_q їх значення повинні бути визначені на всіх границях дослідної області руху. На вхідному перетині для визначення функції течії використаємо рівняння, яке можна одержати з інтегрування формули (10)

$$y = \int_0^r r \cdot r \cdot V_z dr = \frac{p \cdot r \cdot V_z}{2} \cdot r^2 \Big|_0^r, \text{ кг/с.} \quad (19)$$

Як видно з рівняння (19), на вхідному перетині дослідної області функція течії цілком залежить від профілю осьової швидкості зарученого потоку (цим враховується вплив відцентрових масових сил).

Для розрахунку значень функції течії на вихідному перетині дослідної області використаємо рівняння (19), але з логарифмічним профілем осьової швидкості [21]

$$V_z = 5,75 \cdot V_z^* \cdot \lg \left(\frac{r \cdot y \cdot V_z^*}{m} \right) + 5,5, \text{ м/с,} \quad (20)$$

де V_z^* – динамічна швидкість, м/с, яка розраховується за формулою [12, 21]

$$V_z^* = u_{cp} \frac{\sqrt{0,0032 + 0,221 / \text{Re}^{0,237}}}{2\sqrt{2}}, \text{ м/с,} \quad (21)$$

де u_{cp} – середньовитратна швидкість, м/с.

Приймаємо умови на осі обертання:

$$Y(r=0) = 0, \quad (22)$$

$$V_q(r=0) = 0 \quad (23)$$

На вхідному перетині дослідної області профіль осередненої обертальної швидкості V_q задаємо рівняннями (1) – (3), на вихідному перетині вона дорівнює нулю.

Умови на стінці визначаємо лінійною інтерполяцією між відомими значеннями Y та V_q на стінці на вхідному та вихідному перетині дослідної області.

Довжину дослідної області обираємо рівною 150 внутрішніх діаметрів циліндричного каналу, в якому рухається закручений потік. Дана відстань була обрана не випадково. В роботах [8 – 10] авторами на основі експериментальних досліджень доведено, що саме на відстані 150 калібрів закручений потік повністю вироджується у поступальний.

Для вирішення поставленої математичної задачі була створена комп'ютерна програма на Delphi, яка дозволяла визначити всі три складові швидкості закрученого газового потоку. Вхідними даними для розрахунку є: початковий інтегральний параметр закрутки Φ^* , показник степені рівняння, що описує закон закрутки потоку на вході (постійний кут закрутки, квазітврде обертання, потенційне обертання), діаметр циліндричного каналу (м), середньовитратна швидкість потоку (м/с), густина газу в робочих умовах (кг/м^3), в'язкість газу (Па·с), кількість вузлів сітки по радіусу і у поздовжньому напрямку, похибка розрахунку (частка).

Вихідні дані було обрано такими: $\Phi^* = 1,01$, $n = 0$, $R = 0,034$ м, $r_z = 36,6 \text{ кг/м}^3$, $u_{cp} = 4,67 \text{ м/с}$, $\mu_z = 1,18 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$, похибка розрахунку не більш 0,001. При цьому, розрахунковий радіус зони зворотних плинів становив 8,05 мм.

Відхилення обертальної та осьової швидкостей, розрахованих за рівняннями (1) ÷ (7), від відповідних значень швидкостей, одержаних за розв'язанням диференціальних рівнянь (9) і (15), розраховувались за формулою

$$\frac{U_f - U_d}{U_d} \cdot 100, \% \quad (24)$$

де U_f – швидкість розрахована за рівняннями (1) ÷ (7), м/с; U_d – швидкість розрахована за результатами розв'язання відповідних диференціальних рівнянь (9) і (15), м/с.

Дані відхилення, як осьової так і обертальної швидкостей, наведено у таблицях 1 і 2.

Таблиця 1

Відхилення осьової швидкості, %

<i>R</i> , мм	0	0,9	2,7	4,5	6,26	8,05	9,8	11,6	13,4	15,2	17	18,8	20,6	22,4	24,2	25,9	27,7	29,5	31,3	34
<i>L/d</i> = 0	0	0,3	0	0,1	0	-0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>L/d</i> = 3,95	-	20,8	-0,2	-1	-1,4	-1,8	-2,1	-2,5	-2,8	-3,2	-3,5	-3,7	-4	-4,3	-4,6	-4,9	-5,4	-6	-7	-4,5
<i>L/d</i> = 7,90	-	28,5	-0,7	-2,2	-3	-3,7	-4,4	-5,1	-5,8	-6,4	-7	-7,4	-7,9	-8,4	-9	-9,7	-10,5	-11,6	-13,4	-8,7
<i>L/d</i> = 11,9	-	29,5	-1,8	-3,8	-4,8	-5,7	-6,8	-7,8	-8,7	-9,6	-10,3	-11	-11,7	-12,5	-13,2	-14,2	-15,3	-16,9	-19,5	-12,8

Таблиця 1

Відхилення обертальної швидкості, %

<i>R</i> , мм	0	0,9	2,7	4,5	6,26	8,05	9,8	11,6	13,4	15,2	17	18,8	20,6	22,4	24,2	25,9	27,7	29,5	31,3	34
<i>L/d</i> = 0	0	-0,3	0	0,1	-0,1	-0,1	0	0	-0,1	0	0	0	0	0	0	0	-0,1	0	0	0,1
<i>L/d</i> = 3,95	-	13	-18,3	-15,1	-12,2	-9,8	-7,8	-6,7	-5,9	-5,4	-5,1	-4,8	-4,5	-4,4	-4,2	-4	-3,8	-3,7	-3,5	-3,3
<i>L/d</i> = 7,90	-	22,7	-30,3	-26,3	-21,9	-17,9	-14,5	-12,6	-11,2	-10,4	-9,7	-9,3	-8,9	-8,6	-8,3	-7,9	-7,5	-7,1	-6,8	-6,7
<i>L/d</i> = 11,9	-	30,6	-38,7	-34,7	-29,6	-24,8	-20,6	-17,9	-16,2	-15	-14,2	-13,5	-13	-12,5	-12,1	-11,6	-11,1	-10,5	-10	-9,7

Висновки. Аналізуючи отримані результати відхилень, можна зробити наступні висновки про запропонований метод розрахунку поля осередненої швидкості вісесиметричного закрученого турбулентного потоку:

1. використання даного методу доцільно в інтервалі до **8** внутрішніх діаметрів циліндричного каналу, в якому рухається закручений потік, і за межами зони зворотних плинів.

2. середньоарифметичне відхилення осьової швидкості за межами зони зворотних плинів і на відстані $x \leq 8$ становить **6,4 %**. Відповідне відхилення обертальної швидкості становить **7,3 %**;

3. найбільші відхилення результатів осьової швидкості досягаються на периферії обертального потоку, а обертальної – в приосьовій зоні;

4. Доцільним є використання даного методу при розрахунку ступеня очистки газу у відцентрових сепараційних елементах.

Список літератури: **1.** Успенский В.А. Газодинамический расчёт вихревого аппарата. / В.А. Успенский, В.М. Киселёв // ТОХТ. – 1974. – Т. 8, № 3. – С. 428 – 434. **2.** Кубо И. Численный расчёт закрученного турбулентного течения. / И. Кубо, Ф. Гаулдин // Теоретические основы инженерных расчётов. – 1975. – Т. 97, № 3. – С. 127 – 133. **3.** Третьяков В.В. Расчётное исследование турбулентного закрученного течения в трубе. / В.В. Третьяков, В.И. Ягодкин // Инженерно-физический журнал. – 1979. – Т. 38, № 2. – С. 254 – 259. **4.** Шургальский Э.Ф. Исследование двухфазных закрученных течений в цилиндрических каналах конечной длины. // ТОХТ. – 1985. – Т. 19, № 3. – С. 360 – 366. **5.** Launder В.Е. Mathematical models turbulence. / В.Е. Launder, D.В. Spolding // Academic Press. – 1972. – № 4. **6.** Launder В.Е. The numerical computation of turbulent flows. / В.Е. Launder, D.В. Spolding // Computer methods in applied mechanics and engineering. – 1974. – Vol. 3, № 12. **7.** Халатов А.А. Расчёт профиля вращательной скорости в цилиндрическом канале с закруткой потока на входе. // Промышленная теплотехника. – Киев: «Наукова думка», 1979. – № 2. – С. 75 – 78. **8.** Щукин В.К. Теплообмен, массообмен и гидродинамика закрученных потоков в вісесиметричних каналах. / В.К. Щукин, А.А. Халатов // – М.: Машиностроение, 1982. – 200 с. **9.** Халатов А.А. Теория и практика закрученных потоков. // АН УССР. Институт технической теплофизики. – Киев: Наук. Думка, 1989. – 192 с. **10.** Халатов А.А. Теплообмен и гидродинамика в полях центробежных массовых сил. / А.А. Халатов, А.А. Авращенко, И.В. Шевчук // В 6 т. / АН Украины. Институт технической информации. – Киев, 2000. – Т. 3: Закрученные потоки. – 467 с. **11.** Кнорре Г.Ф. Теория топочных процессов. / Кнорре Г.Ф., Арефьев К.М., Блох А.Г., Нахапетян Е.А., Палеев И.И., Штейнберг В.Б. // – М.: Энергия, 1966. – 492 с. **12.** Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. – М.: «Наука», 1978. – 736 с. **13.** Госмен А.Д. Численные методы исследования течений вязкой жидкости. / А.Д. Госмен, В.М. Пан, А.К. Ранчел, Д.Б. Сполдинг, М. Вольфштейн // – М.: Мир, 1972. – 325 с. **14.** Вириц Г. Численные методы в динамике жидкостей. / Г. Вириц, Ж. Смолдерен // – М.: Мир, 1981. – 408 с. **15.** Белов И.А. Модели турбулентности. – Л.: Ленинградский механический институт, 1982. – 89 с. **16.** Prandtl L. Bericht uber Untersuchungen zur ausgebildeten Turbulenz. // Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech, 1925. – № 5. – P. 136. (статья того же автора «Результаты работ последнего времени по изучению турбулентности» помещена в русском переводе в сб. «Проблемы турбулентности», – М.: ОНТИ, 1936. – С. 14 – 16). **17.** Karman Th. Mechanische Ahnlichkeit und

Turbulenz. // Nachr. d. Gesellsch. d. Wissen. zu Gottingen. – К.: Math. Phys., 1930. **18.** Милн У.Е. Численное решение дифференциальных уравнений. – М.: ИЛ., 1953. – 291 с. **19.** Вазов В. Разностные методы решения дифференциальных уравнений в частных производных. / В. Вазов, Дж. Форсайт // – М.: ИЛ., 1963. – 488 с. **20.** Демидович Б.П. Основы вычислительной математики. / Б.П. Демидович, И.А. Марон // – М.: Гос. изд.-во физ.-мат. литературы, 1963. – 659 с. **21.** Nicuradse J. Gesetzmässigkeiten der turbulenten Stromung in glatten Rohren. – VDI: Forschungsheft, 1932. – 356 p. (русский переводе в сб. «Проблемы турбулентности», – М.: ОНТИ, 1936. – С. 75 – 150).

Надійшла до редколегії 14.10.08.

УДК 666.762.11:666.762.8

Л.А. АНГОЛЕНКО, канд. техн. наук,
Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»,
В.В. ПОВШУК, ОАО «Укрспецогнеупор», г. Запорожье,
С.В. ТИЩЕНКО, Е.Е. СТАРОЛАТ, НТУ «ХПИ»,
В.Н. СИДОРОВ, канд. техн. наук, УИПА, г. Харьков

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ Si – Al₂O₃ – C БЕЗ УЧАСТИЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Проведено термодинамічні розрахунки в системі Si – Al₂O₃ – C для твердофазних реакцій утворення фаз диоксиду кремнію, карбіду кремнію, глиноземистої шпінелі, оксикарбідів і карбіду алюмінію й показано ймовірність їх протікання на основі величини енергії Гіббса.

The thermodynamic calculations in Si – Al₂O₃ – C system for solid-phase reactions of formation of silica, silicon carbide, alumina spinel, oxycarbides and alumina carbide phases have been carried out, and probability of their occurring on the basis of value of Gibbs energy has been shown.

Система Al₂O₃ – C представляет большой интерес при создании различных огнеупорных изделий для металлургии, включая также и неформованные материалы. Недостатком всех углеродсодержащих огнеупоров является окисление углерода, который может быть устранен путем введения различных антиоксидантных добавок. Среди них наиболее эффективными являются такие, как алюминий, кремний, магний и их сплавы, бор и его соединения, карбид кремния и др. [1 – 4].

Авторами в качестве антиоксиданта для корундографитовых материалов рекомендуется использовать кремний кристаллический, механизм действия которого как антиоксиданта заключается в образовании защитной пленки

SiO₂, а также возможности образования карбида кремния SiC на поверхности чешуек графита. В связи с этим представляет интерес изучить процессы фазообразования в системе Si – Al₂O₃ – C (рис. 1) путем расчета изобарно-изотермического потенциала для реакций образования SiO₂, SiC, оксикарбидов Al₂OC, Al₄O₄C и карбида алюминия Al₄C₃.

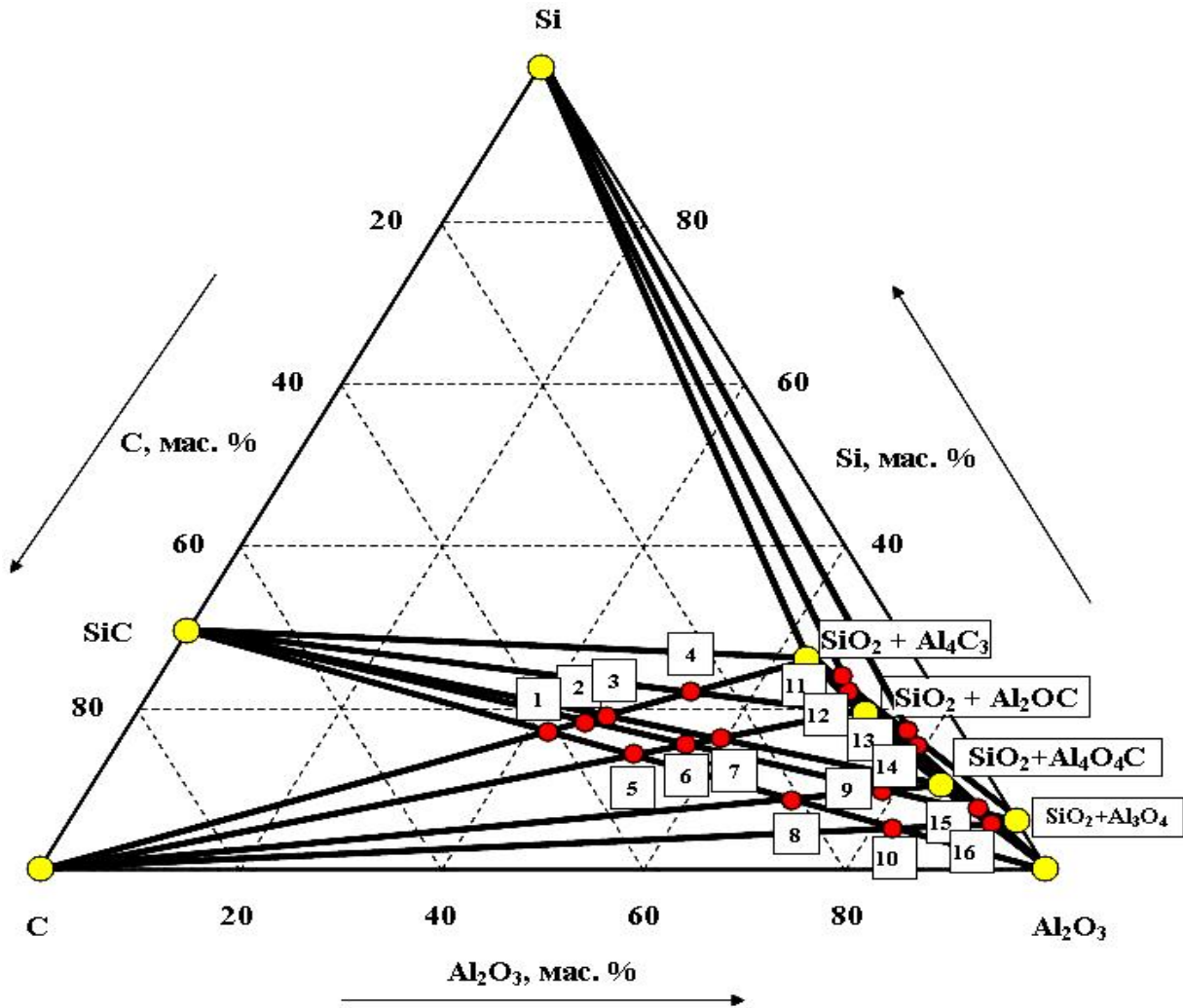


Рис. 1. Равновесный фазовый состав конденсированных продуктов реакции в смесях Si – Al₂O₃ – C. Точки на диаграмме, указывающие фазы, находящиеся в равновесии:

- | | |
|--|---|
| 1 – SiC, Al ₂ O ₃ – C, SiO ₂ , Al ₄ C ₃ ; | 2 – SiC, SiO ₂ , Al ₃ O ₄ – C, SiO ₂ , Al ₄ C ₃ ; |
| 3 – SiC, SiO ₂ , Al ₄ O ₄ C – C, SiO ₂ , Al ₄ C ₃ ; | 4 – SiC, SiO ₂ , Al ₂ OC – C, SiO ₂ , Al ₄ C ₃ ; |
| 5 – SiC, Al ₂ O ₃ – C, SiO ₂ , Al ₂ OC; | 6 – SiC, SiO ₂ , Al ₃ O ₄ – C, SiO ₂ , Al ₂ OC; |
| 7 – SiC, SiO ₂ , Al ₄ O ₄ C – C, SiO ₂ , Al ₂ OC; | 8 – SiC, Al ₂ O ₃ – C, SiO ₂ , Al ₄ O ₄ C; |
| 9 – SiC, SiO ₂ , Al ₃ O ₄ – C, SiO ₂ , Al ₄ O ₄ C; | 10 – SiC, Al ₂ O ₃ – C, SiO ₂ , Al ₃ O ₄ ; |
| 11 – SiO ₂ , Al ₄ C ₃ – SiO ₂ , Al ₃ O ₄ ; | 12 – Si, SiO ₂ , Al ₂ OC – SiO ₂ , Al ₃ O ₄ ; |
| 13 – Si, SiO ₂ , Al ₄ O ₄ C – SiO ₂ , Al ₄ C ₃ , SiO ₂ , Al ₃ O ₄ ; | 14 – Si, SiO ₂ , Al ₄ O ₄ C – SiO ₂ , Al ₂ OC, SiO ₂ , Al ₃ O ₄ ; |
| 15 – SiO ₂ , Al ₄ C ₃ , Al ₂ O ₃ – SiC, SiO ₂ , Al ₃ O ₄ ; | 16 – SiO ₂ , Al ₄ C ₃ , Al ₂ O ₃ – C, SiO ₂ , Al ₃ O ₄ |

Для проведения термодинамических расчетов использовали данные [5 – 10], которые представлены в табл. 1. Поскольку при расчетах не учтены реакции, протекающие с участием газовой фазы, были выбраны 30 реакций в системе Si – Al₂O₃ – C, приведенных в табл. 2, для них рассчитаны энергия Гиббса (ΔG°_T).

Таблица 1

Термические константы веществ

Формула вещества	$\Delta H^\circ_{298,15}$, кДж/моль	$S^\circ_{298,15}$, Дж/моль·град	$C^\circ_{p, 298,15}$, кДж/моль·град	$C_p = a + b \cdot T + c' \cdot T^{-2}$ Дж/моль·град [12]		
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
C (графит) [7]	0	5,74	8,536	17,17	4,27	-8,79
Si [10]	0	18,84	–	23,95	2,47	-4,14
SiO ₂ [10]	-906,585	41,87	–	46,98	34,33	-11,30
SiC [10]	-71,90	16,622	–	41,57	8,04	-15,32
α -Al ₂ O ₃ (тв) [5]	-1675,700	50,92	79,033	114,84	12,81	-35,46
Al ₃ O ₄ [10]	-2145,042	59,5	–	153,8	22,0	–
Al ₄ C ₃ (тв) [6]	-207,94	88,95	116,78	158,6	39,57	-28,64
Al ₄ O ₄ C (тв) [8]	-2249,826	186,2	–	215,2	20,2	-64,0
Al ₂ OC (тв) [8]	-665,515	26,9	–	100,4	9,2	-29,7

Показано, что в интервале температур 0 – 1800 К термодинамически невозможно протекание реакций (2 – 16), (17, 18), (20 – 30), зависимость энергии Гиббса от температуры для которых представлена на рис. 2 и рис. 3.

Однако возможно осуществление реакций (1) и (19). В интервале температур 0–1800 К для большинства представленных реакций теоретически невозможен без участия газовой фазы синтез таких фаз, как SiO₂, SiC, Al₃O₄, оксикарбидов Al₄O₄C и Al₂OC, а также Al₄C₃ (табл. 2).

Таблица 2

Энергия Гиббса для реакций в системе Si – Al₂O₃ – C

№	Реакция	$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$ (1)	$\Delta G^\circ_T = f(T)$ по формуле (2)
1	2	3	4
1	Si + C → SiC	-71,9 + 0,007958·T	-72893,836 + 12,7048·T – 0,00065·T ² + 119500·T – 0,45·T ln T
2	Si + 6 Al ₂ O ₃ → SiO ₂ + 4Al ₃ O ₄	567,447 + 0,04449·T	649672,3826 – 398,7359·T – 0,0215·T ² – 10280000·T + 50,81·T ln T

Продолжение табл. 2			
1	2	3	4
3	$3\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow$ $3\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{C}_3$	$423,705 - 0,03898 \cdot T$	$451182,2976 - 395,0104 \cdot T$ $- 0,0484 \cdot T^2 - 2358500 \cdot /T$ $+ 53,5 \cdot T \ln T$
4	$\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow$ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	$194,989 - 0,10165 \cdot T$	$199442,4952 - 172,0282 \cdot T$ $- 0,0111 \cdot T^2 - 427500 \cdot /T$ $+ 8,62 \cdot T \ln T$
5	$\text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow$ $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{OC}$	$103,6 + 0,00673 \cdot T$	$107571,9458 - 47,7459 \cdot T$ $- 0,0120 \cdot T^2 - 369500 \cdot /T$ $+ 8,58 \cdot T \ln T$
6	$4\text{Si} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{C} \rightarrow$ $4\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	$618,694 - 0,14063 \cdot T$	$650624,7928 - 552,5967 \cdot T$ $- 0,0594 \cdot T^2 - 2786000 \cdot /T$ $+ 62,12 \cdot T \ln T$
7	$5\text{Si} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{C} \rightarrow$ $5\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{C}_3 + 2\text{Al}_2\text{OC}$	$630,905 - 0,02552 \cdot T$	$666326,1892 - 490,5022 \cdot T$ $- 0,0723 \cdot T^2 - 3097500 \cdot /T +$ $70,66 \cdot T \ln T$
8	$5\text{Si} + 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{C} \rightarrow$ $5\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{C}_3 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} +$ Al_2OC	$722,294 - 0,1339 \cdot T$	$758196,7386 - 600,3426 \cdot T$ $- 0,0714 \cdot T^2 - 3155500 \cdot /T$ $+ 70,7 \cdot T \ln T$
9	$3\text{Si} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow$ $3\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 2\text{Al}_2\text{OC}$	$402,189 - 0,08819 \cdot T$	$414586,3868 - 253,078 \cdot T$ $- 0,0351 \cdot T^2 - 1166500 \cdot /T$ $+ 25,78 \cdot T \ln T$
10	$2\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow$ $2\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	$762,436 - 0,05716 \cdot T$	$849114,8778 - 556,3221 \cdot T$ $- 0,0326 \cdot T^2$ $- 10707500 \cdot /T + 59,43 \cdot T \ln T$
11	$3\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C} \rightarrow$ $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{OC}$	$774,647 + 0,05795 \cdot T$	$864816,2742 - 494,2276 \cdot T$ $- 0,0455 \cdot T^2 - 11019000 \cdot /T$ $+ 67,97 \cdot T \ln T$
12	$4\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow$ $4\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 + \text{Al}_4\text{C}_3$	$991,152 + 0,00551 \cdot T$	$1100854,68 - 793,7463 \cdot T$ $- 0,0699 \cdot T^2 - 12638500 \cdot /T +$ $104,31 \cdot T \ln T$
13	$6\text{Si} + 12\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{C} \rightarrow$ $6\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 +$ $4\text{Al}_2\text{OC} + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	$1176,836 - 0,03024 \cdot T$	$1279402,661 - 747,3056 \cdot T -$ $0,0805 \cdot T^2 - 12185500 \cdot /T$ $+ 93,75 \cdot T \ln T$
14	$5\text{Si} + 10\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{C} \rightarrow$ $5\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 +$ $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_4\text{C}_3$	$1186,141 - 0,09614 \cdot T$	$1300297,175 - 951,3326 \cdot T -$ $0,0809 \cdot T^2 - 13066000 \cdot /T$ $+ 112,93 T \ln T$
15	$8\text{Si} + 12\text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{C} \rightarrow$ $8\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 +$ $4\text{Al}_2\text{OC} + \text{Al}_4\text{C}_3$	$1405,552 + 0,03243 \cdot T$	$1531142,463 - 984,7298 \cdot T -$ $0,1178 \cdot T^2 - 14116500 \cdot /T$ $+ 138,63 T \ln T$

Продолжение табл. 2			
1	2	3	4
16	$9\text{Si} + 14\text{Al}_2\text{O}_3 + 8\text{C} \rightarrow$ $9\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4 +$ $4\text{Al}_2\text{OC} + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} +$ Al_4C_3	$1600,541 - 0,06922 \cdot T$	$1637204,082 + 443,4378 \cdot T -$ $0,1417 \cdot T^2 - 10998000/T$ $- 82,43 \cdot T \ln T$
17	$2\text{Si} + 6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow$ $\text{SiC} + \text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4$	$495,547 + 0,052448 \cdot T$	$576778,5466 - 386,0311 \cdot T -$ $0,0222 \cdot T^2 - 10160500/T$ $+ 50,36T \ln T$
18	$4\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{C} \rightarrow \text{SiC}$ $+ 3\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{C}_3$	$351,805 - 0,031022 \cdot T$	$378288,4616 - 382,3057 \cdot T -$ $0,049 \cdot T^2 - 2239000/T$ $+ 53,05 \cdot T \ln T$
19	$2\text{Si} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC}$ $+ \text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	$123,089 - 0,093692 \cdot T$	$126548,6592 - 146,4115 \cdot T -$ $0,0117 \cdot T^2 - 308000/T$ $+ 8,17 \cdot T \ln T$
20	$2\text{Si} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C} \rightarrow$ $\text{SiC} + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{OC}$	$31,7 + 0,050818 \cdot T$	$26422,1888 + 122,2995 \cdot T$ $- 0,0148 \cdot T^2 + 189500/T$ $+ 9,04 \cdot T \ln T$
21	$5\text{Si} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{C} \rightarrow \text{SiC}$ $+ 4\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ $+ \text{Al}_4\text{C}_3$	$546,794 - 0,132672 \cdot T$	$577730,9568 - 539,8919 \cdot T$ $- 0,0601 \cdot T^2 - 2666500/T$ $+ 61,67 \cdot T \ln T$
22	$5\text{Si} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{C} \rightarrow \text{SiC}$ $+ 4\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{OC}$ $+ \text{Al}_4\text{C}_3$	$455,405 - 0,183592 \cdot T$	$485860,4074 - 589,3515 \cdot T -$ $0,061 \cdot T^2 - 2608500/T$ $+ 61,63 \cdot T \ln T$
23	$6\text{Si} + 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C} \rightarrow \text{SiC}$ $+ 5\text{SiO}_2 + \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} +$ $\text{Al}_2\text{OC} + \text{Al}_4\text{C}_3$	$650,394 - 0,125942 \cdot T$	$685302,9026 - 587,6378 \cdot T -$ $0,0721 \cdot T^2 - 3036000/T$ $+ 70,25 \cdot T \ln T$
24	$3\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{C} \rightarrow \text{SiC}$ $+ 2\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4$ $+ \text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$	$690,536 - 0,049202 \cdot T$	$776221,0417 - 543,6174 \cdot T -$ $0,0332 \cdot T^2 - 10588000/T$ $+ 58,98 \cdot T \ln T$
25	$4\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC}$ $+ 3\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4$ $+ 2\text{Al}_2\text{OC}$	$702,747 + 0,065908 \cdot T$	$789143,9147 - 476,8609 \cdot T -$ $0,0461 \cdot T^2 - 10485500/T +$ $67,52 \cdot T \ln T$
26	$5\text{Si} + 8\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{C} \rightarrow \text{SiC}$ $+ 4\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4$ $+ \text{Al}_4\text{C}_3$	$919,252 + 0,013468 \cdot T$	$1027960,844 - 781,0415 \cdot T -$ $0,0705 \cdot T^2 - 12519000/T$ $+ 103,86T \ln T$
27	$7\text{Si} + 12\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{C} \rightarrow$ $\text{SiC} + 6\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4$ $+ \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 4\text{Al}_2\text{OC}$	$1104,936 - 0,022282 \cdot T$	$1206508,825 - 734,6009 \cdot T -$ $0,0812 \cdot T^2 - 12066000/T$ $- 93,3 \cdot T \ln T$
28	$6\text{Si} + 10\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{C} \rightarrow$ $\text{SiC} + 5\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4$ $+ \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + \text{Al}_4\text{C}_3$	$1114,241 - 0,088182 \cdot T$	$1227403,339 - 938,6278 \cdot T -$ $0,0816 \cdot T^2 - 12947500/T$ $+ 112,48T \ln T$

Продолжение табл. 2			
1	2	3	4
29	$9\text{Si} + 12\text{Al}_2\text{O}_3 + 8\text{C} \rightarrow$ $\text{SiC} + 8\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4$ $+ 4\text{Al}_2\text{OC} + \text{Al}_4\text{C}_3$	$1333,652 + 0,040388 \cdot T$	$1458248,627 - 972,025 \cdot T$ $- 0,1185 \cdot T^2 - 13997000/T +$ $138,18 \cdot T \ln T$
30	$10\text{Si} + 14\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{C} \rightarrow$ $\text{SiC} + 9\text{SiO}_2 + 4\text{Al}_3\text{O}_4$ $+ \text{Al}_4\text{O}_4\text{C} + 4\text{Al}_2\text{OC}$ $+ \text{Al}_4\text{C}_3$	$1528,641 - 0,061262 \cdot T$	$1657691,123 - 1129,6113 \cdot T$ $- 0,1296 \cdot T^2 - 14424500/T$ $+ 146,8T \ln T$

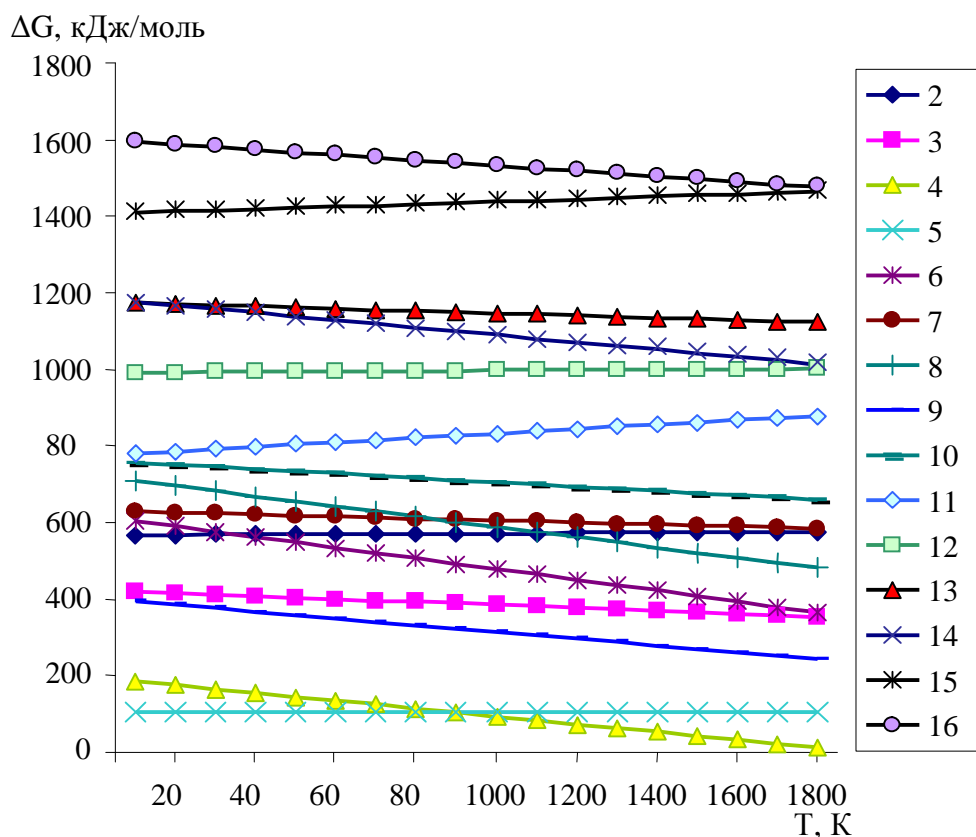


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса ΔG°_T реакций (2 – 16) от температуры

Протекание изученных реакций в интервале температур 0 – 1800 К только в твердой фазе при нормальном давлении также затруднено и требует наличия хотя бы одного компонента в расплавленном состоянии.

Результаты расчета энергии Гиббса ΔG°_T приведены в табл. 2. На основе полученных уравнений построены графики зависимости энергии Гиббса от температуры (рис. 4 и рис. 5).

Анализ полученных зависимостей (рис. 4 и рис. 5) показывает, что в принятом интервале температур термодинамически возможно протекание в твердой фазе реакций (1), (4) и (19).

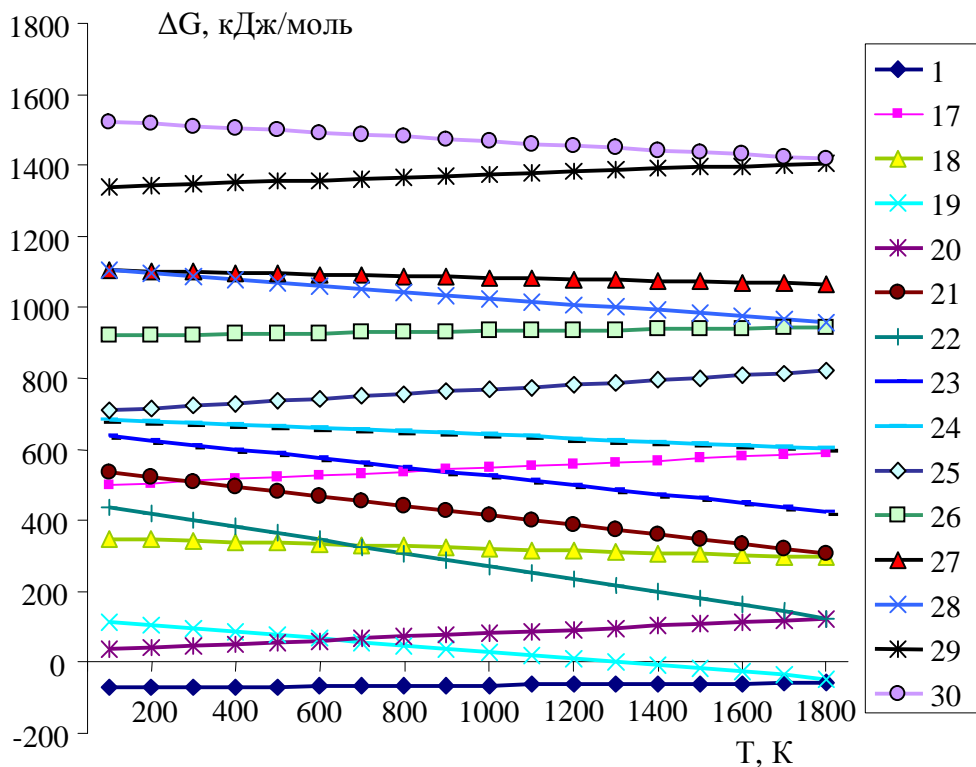


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса ΔG°_T реакций (1, 17 – 30) от температуры

Поскольку наиболее низкой температурой плавления обладает кремний, именно его переход в расплав будет лимитировать процессы образования фаз SiO_2 , SiC , Al_3O_4 , Al_2OC , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ и Al_4C_3 в системе $\text{Si} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$. В вышеуказанных расчетах не учитывали фазовый переход $\text{Si}_T \rightarrow \text{Si}_J$, $\text{Al}_2\text{O}_{3T} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3J}$. Кроме того, протекание реакций определяется величиной энергии активации, кинетическим и стерическим фактором, которые не учитываются при проведении наших термодинамических расчетов. Поэтому проведенные расчеты носят оценочный характер.

Расчет энергии Гиббса осуществляли по значениям абсолютных энтропий, учитывая изменение теплоемкости ΔC_p :

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (2)$$

Таким образом, осуществление в интервале температур 0 – 1800 К твердофазных реакций в системе $\text{Si} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ (без участия газовой фазы) с образованием продуктов SiC , SiO_2 , Al_3O_4 , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, Al_2OC и Al_4C_3 невозможно, что подтверждается проведенными термодинамическими расчетами.

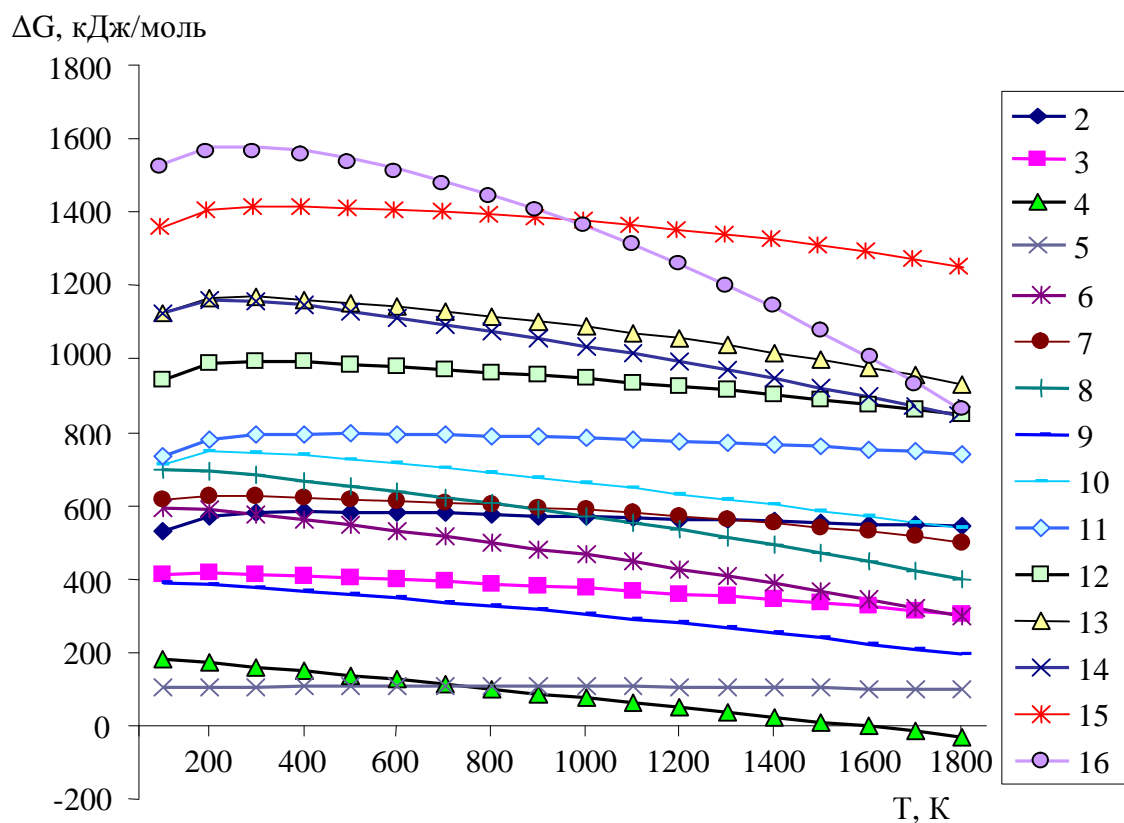


Рис. 4. Зависимость энергии Гиббса ΔG°_T реакций (2 – 16) от температуры

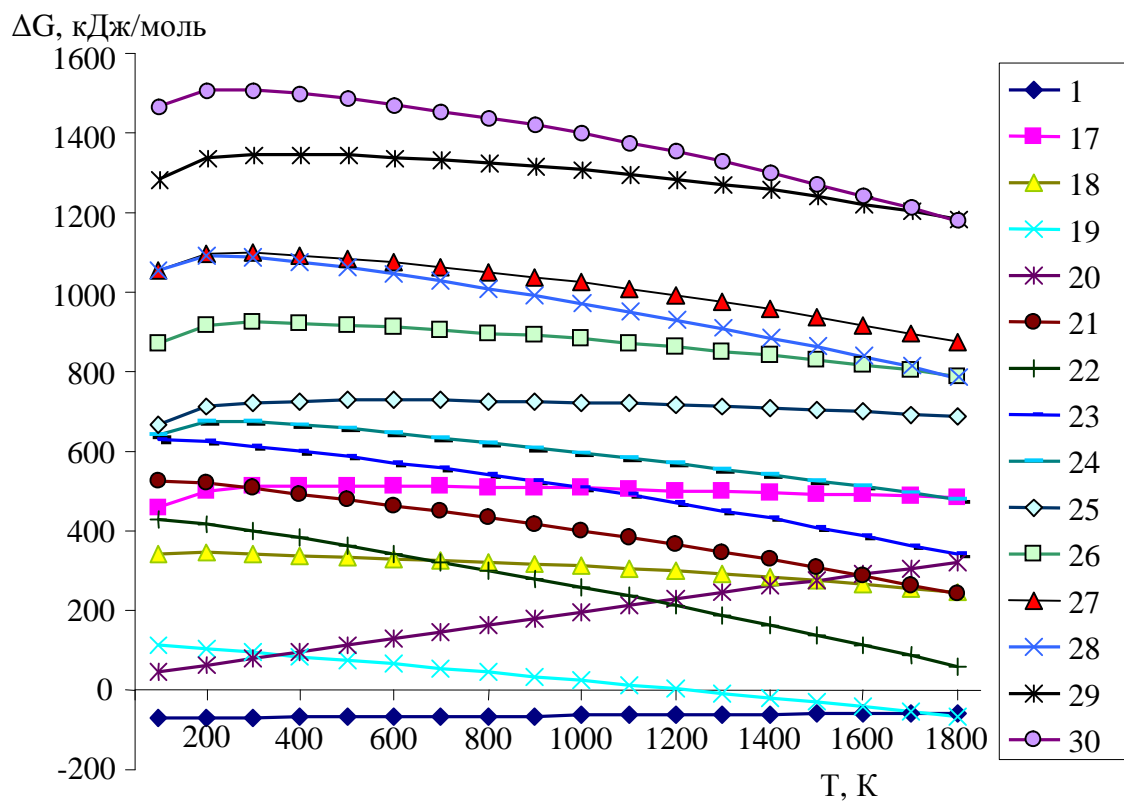


Рис. 5. Зависимость энергии Гиббса ΔG°_T реакций (1, 17 – 30) от температуры

Список литературы: 1. Солнцев С. С, Исаева Н. В., Максимов В. И. Высокотемпературные композиционные антиокислительные покрытия для защиты углеродкерамических материалов // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ): Труды Международной конференции. – Москва, 21 – 30 авг. 2003 г. – М.: Знание, 2004. – С. 169 – 173. 2. Варламова Т.В., Лысова Г.А., Боровик С.И. Использование антиоксидантов в составе магниальных углеродсодержащих огнеупорных материалов // Вестник ЮурГУ, Сер. Мат., физ., химия. – 2005. – № 2. – С. 137 – 145. 3. Wang Linjun, Sun Jialin, Hong Yan-ruo Влияние антиоксидантов на устойчивость к окислению композиционного огнеупорного материала MgO/Si₃N₄. // Xiyou jinshu cailiao yu gongcheng = Rare Metal Mater, and Eng. – 2003. – № 32. – прил. 1. – С. 69 – 72. 4. Chen Min, Wang Nan, Yu Jing-kun, Zou Zong-shu. Влияние добавок SiC на свойства углеродсодержащих CaO–ZrO₂ огнеупоров. // Dongbei daxue xuebao. Ziran kexue ban = J. Northeast. Univ. Natur. Sci. – 2005. – № 26. – № 3. – С. 256 – 259. 5. Термические константы веществ: [Справочник в десяти выпусках] / Выпуск IV (C, Si, Ge, Sn, Pb). Часть первая – Таблицы принятых значений; Под ред. акад. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1970. – 510 с. 6. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: [Справ. изд.] / Под ред. Косолаповой Т.Я. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с. 7. Термические константы веществ: [Справочник в десяти выпусках] / Выпуск V (B, Al, Ga, In, Tl); Под ред. акад. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1971. – 530 с. 8. Апончук А.В., Катков О.М., Карпов И.К. О термодинамических свойствах алюминиевой шпинели и оксикарбидов алюминия // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1986. – № 6. – С.50 – 53. 9. Карлина О.К., Климов В.Л., Павлова Г.Ю., Пенионжкевич Н.П., Юрченко А.Ю., Ожован М.И., Дмитриев С.А. Термодинамический анализ и экспериментальное исследование фазовых равновесий при термохимической переработке облученного графита в системе C – Al – TiO₂ // Атомная энергия. – 2003. – Т. 94, Вып. 6. – С. 457 – 463.

Поступила в редколлегию 23.10.08.

УДК66.021.3

В.П. ШАПОРЕВ, докт. техн. наук, **О.Э. СЕРДЮКОВ**,
АЛАА ФАЙАД МАККИ аспирант,
Д.И. НЕЧИПОРЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

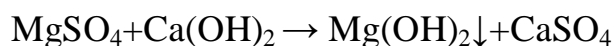
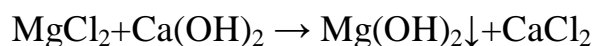
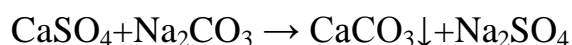
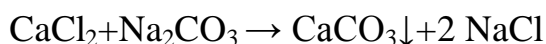
ОДИН ИЗ ВОЗМОЖНЫХ СПОСОБОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ПРОИЗВОДСТВА ОКСИДА МАГНИЯ ИЗ ШЛАМА РАССОЛООЧИСТКИ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

Запропонована технологічна схема одержання гідрокарбонату магнію і осадженого CaCO₃ із шламу розсолоочистки содового виробництва отриманого при одноступенчатої очистки розсолу (NaCl) від домішок. Показано, що розбавлення шламу розсолоочистки концентрованим розчином CaCl₂ при послідууючої карбонізації газом вапняних печей, дозволяє досягнути ступеню вилучення MgO до 88 – 89 %.

The flow diagram of deriving of hydrocarbonate of magnesium and besieged CaCO_3 from a swaft of pickleclearing of soda production of the pickle, obtained at single-stage clearing, (NaCl) from admixtures is offered. Is shown, that the dilution of a swaft of pickleclearing by a concentrated solution CaCl_2 at consequent carbonization by gas of lime furnaces, allows to reach a degree of extraction MgO 88 – 89%.

Введение. В производстве кальцинированной соды на 1 т выпускаемой продукции образуется 30 – 35 кг шлама рассолоочистки. Этот шлам является твердым отходом производства соды и появляется на переделе, связанным с очисткой концентрированных рассолов NaCl (310 г/л) от вредных примесей солей кальция и магния.

В основе процесса очистки рассола от солей Ca и Mg , независимо от стадийности процесса очистки, положены реакции ионного обмена, приводящие к образованию трудно растворимых карбонатов кальция и гидроксида магния по реакциям [1, 2]:



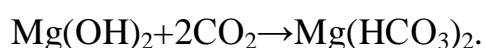
При малом содержании ионов магния в рассоле реагенты-осадители сначала смешивают, получают каустифицирующий содовый раствор, после чего этим раствором обрабатывают рассол. При достаточно большом содержании ионов магния реагенты в рассол подают поочередно. Получаемые шламы имеют относительную плотность 1,6 – 1,8 г/дм³, содержат CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaCl , CaSO_4 и воду. В среднем при одностадийной очистке рассола в шламе массовое отношение $\text{CaCO}_3/\text{Mg}(\text{OH})_2$ составляет ≈ 7 и доля этих компонентов в пересчете на сухой шлам близка к 99,5 %.

При двухстадийной очистке рассола от солей кальция и магния [3 – 5] после первой стадии образуется шлам, который представляет смесь двухводного гипса и гидроксида магния, массовое соотношение Mg/SO_3 в шламе составляет $\approx 0,9$ [6].

Учитывая многотоннажность производства кальцинированной соды, количество образующихся шламов исчисляется десятками тысяч тонн в год, например, при мощности завода по кальцинированной соде 1 млн. т год количество шламов составляет ≈ 15 – 20 тыс. т год.

После второй стадии очистки рассола образуется шлам химически осажденного CaCO_3 , который по своим физико-химическим свойствам и составу отвечает требованиям к сырью для получения высокоактивных оксида кальция и гидроксида кальция [7]. Переработка и использование образующихся шламов после очистки рассола содовых предприятий имеет важное значение для химической промышленности Украины и СНГ, поскольку может обеспечить получение необходимых для народного хозяйства продуктов – активных оксидов магния, кальция и химически осажденного мела. С другой стороны, организация технологического процесса переработки шламов позволяет частично решить проблему отрицательного влияния производства соды на окружающую среду за счет уменьшения количества жидких и твердых отходов, сбрасываемых в «белые моря».

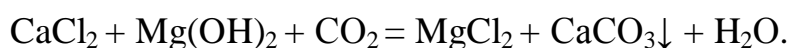
В Украине и за рубежом проводились исследования по получению оксида магния и CaCO_3 из шлама рассолоочистки, полученного при одностадийной очистке рассола [8 – 13]. В основу технологии переработки и получения указанных продуктов согласно [8 – 13] положен гидрокарбонатный способ. Сущность технологии заключается в следующем – это перевод нерастворимых соединений магния в растворимые в воде соли, отделение жидкости фильтрацией. Для перевода нерастворимых соединений магния (в основном $\text{Mg}(\text{OH})_2$) в растворимое соединение $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ суспензию, содержащую $\text{Mg}(\text{OH})_2$, подвергают обработке углекислотой по реакции



Очищенный фильтрат после процесса фильтрации, содержащий в растворе $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ при дальнейшем нагревании разлагается с образованием карбонатов магния [14]. Основная трудность при выделении магния из суспензий подобных шламу рассолоочистки состоит в подборе технологических параметров процессов, то есть, давления, температуры, различных добавок для создания пересыщения, устойчивости и отделения метастабильных растворов бикарбоната магния [15 – 18]. Кроме того, шлам рассолоочистки имеет высокую концентрацию NaCl и большое содержание твердой фазы, поэтому растворимость $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ мала и содержание $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ в фильтрате не превышает 3,5 н.д. При разбавлении шлама водой можно значительно увеличить степень извлечения магния, однако, полученный рассол после отделения карбоната магния непригоден для производства соды в связи с низкой концентрацией NaCl .

Таким образом, не отрицая важность гидрокарбонатного способа переработки шламов в производстве кальцинированной соды, необходимо разработать новый, комбинированный метод переработки шлама рассолоочистки, который позволил бы создать безотходную схему получения целевых продуктов из шлама – химически осажденный мел, гидрокарбонат магния, рассол NaCl, пригодный для производства кальцинированной соды.

Экспериментальные исследования и обсуждение результатов экспериментов. Основная идея, которая была положена в основу настоящего исследования – это разбавление шлама рассолоочистки жидкостью, содержащей два основных компонента CaCl₂ и NaCl и проведение процесса карбонизации полученной суспензии газом известковых печей содового производства, содержащего 36 – 40 % CO₂. Согласно этого предложения основная реакция, протекающая при процессе карбонизации, будет описываться уравнением:



После фильтрования из очищенного раствора MgCl₂ осаждался гидрокарбонат магния сырым бикарбонатом натрия. Предварительными расчетами было установлено, что в качестве жидкости, содержащей CaCl₂ и NaCl, может быть использована осветленная дистиллерная жидкость содового производства сконцентрированная по хлор-иону до концентрации начала выпадения кристаллов NaCl – концентрация по хлор-иону 120 н.д.

Предварительными расчетами с использованием закона действия масс было также установлено, что сконцентрированную часть дистиллерной жидкости необходимо прибавлять к шламу рассолоочистки с таким расчетом, чтобы на каждый г-эквивалент Mg(OH)₂ приходилось 0,80 – 0,85 г-экв. CaCl₂. Это соотношение, по-видимому, близко к оптимальному, поскольку расчетами показано, что при уменьшении соотношения < 0,8, резко снижается степень извлечения магния, при увеличении > 0,85 степень извлечения будет приближаться к 1, но полученный фильтрат после карбонизации будет содержать CaCl₂, что недопустимо для производства соды.

Установка для проведения исследования, а также для изучения скоростей карбонизации изображена на рис. 1.

В реакционную колбу 1 помещается исходный шлам рассолоочистки. Вся система продувается углекислым газом, полученным в колбе 7, путем

смешения бикарбоната и кислоты из делительной воронки 8, при открытом кране и пробке делительной воронки 4 и выключенной магнитной мешалке. Затем закрывается кран воронки 4, в воронку добавляется расчетное количество дистиллерной жидкости и воронка закрывается пробкой. В откалиброванный сосуд 5 набирается углекислота до определенной метки и вынимается газоотводная трубка 9.

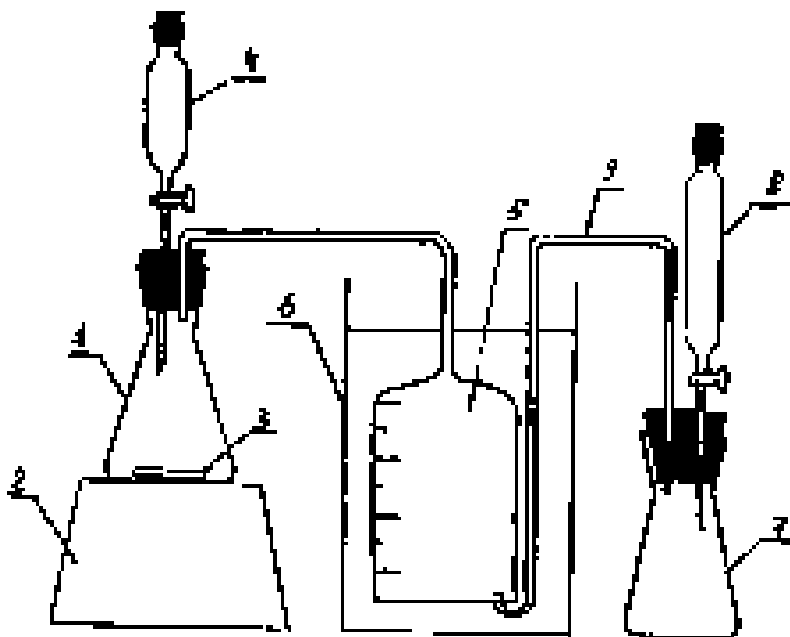


Рис. 1. Установка для определения скорости карбонизации шлама рассолоочистки:

- 1 – реакционная колба; 2 – магнитная мешалка; 3 – стержень;
 4 – делительная воронка; 5 – калиброванный сосуд; 6 – сосуд с насыщенным рассолом; 7 – колба для бикарбоната;
 8 – делительная воронка для кислоты;
 9 – газоотводная трубка

В реакционную колбу 1 сливается дистиллерная жидкость при закрытой пробке. Замечается объем газа. Затем включается мешалка и начинается реакция карбонизации. При выключенной мешалке реакция практически не идет. Реакция идет медленно даже при быстром вращении стержня, но при отсутствии вспенивания. При сильном перемешивании, когда смесь бурлит, скорость

реакции высокая. Реакцию прекращают, когда поглощение CO_2 прекращалось. В реакторе поддерживалась постоянная температура 22 – 23 °С, что соответствует рациональному значению в соответствии с [8, 9].

В таблице сведены экспериментальные данные по карбонизации, а рисунках 2, 3, 4, 5 приведены кинетические кривые поглощения CO_2 и кривые, описывающие изменение скорости карбонизации.

На рис. 2 видно некоторое различие наклона прямолинейных частей кривых, характеризующих различие в скоростях карбонизации. Однако заме-

чено, что скорость процесса обратно пропорциональна объему карбонизируемой суспензии для опытов 1 – 3, что связано с различной степенью перемешивания при изменении объема.

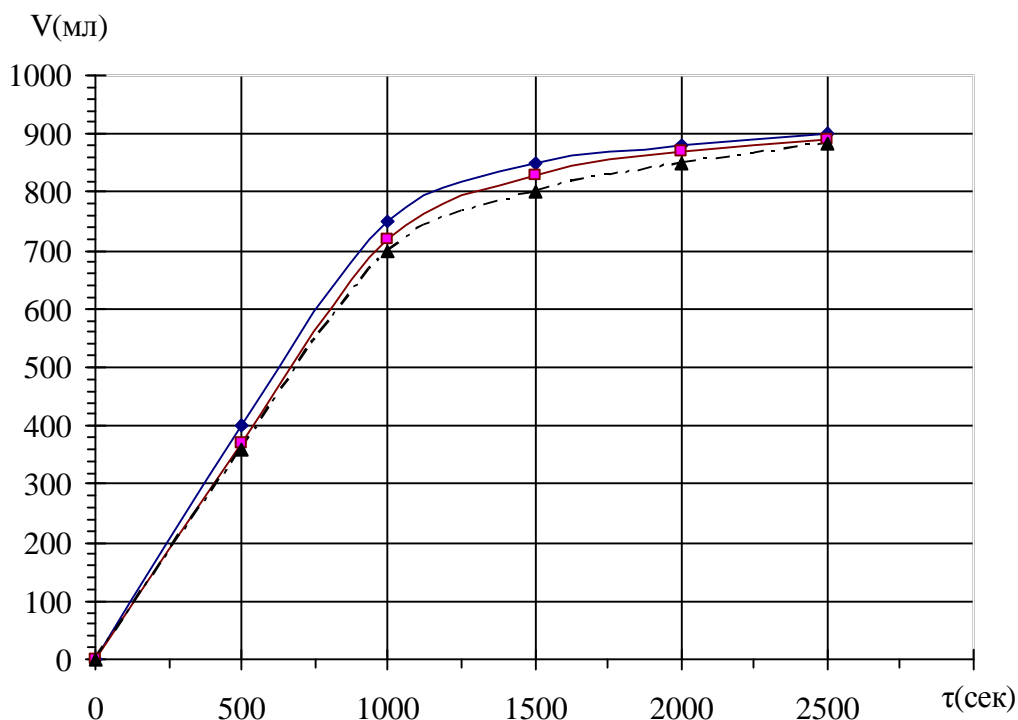


Рис. 2. Зависимость объема поглощенного CO₂ (100% го) во времени для опытов 1, 2, 3

—◆— 1 опыт —■— 2 опыт -·-▲-·- 3 опыт

На рис. 3 видно, что скорость карбонизации линейно зависит от объема суспензии, несмотря на различное содержание твердой фазы, т.е., если пересчитать скорость на одинаковый объем, то в результате получим одинаковую скорость карбонизации в опытах 1 – 3 (таблица). Значит, несмотря на одну и ту же скорость вращения магнитной мешалки, различный объем суспензии перемешивается неодинаково. Следовательно, существенной разницы в скоростях карбонизации нет. Поэтому не имеет значения для процесса карбонизации применение дистиллерной жидкости или CaCl₂. Проведены опыты 4 – 6 по карбонизации непромытого от хлоридов осадка, полученного на опытной установке по фильтрации шлама, репульпированного в воде с добавкой полиакриламида (рис. 4 и 5). Во всех случаях объем суспензии был равен 100 мл. Однако замечено, что скорость карбонизации различна и обратно пропорциональна количеству твердой части суспензии в отличие от одинаковой скорости, приведенной к одинаковому объему для опытов 1 – 3. В дан-

ном случае, вероятно, сильно сказывается влияние гидролизованного полиакриламида (ПАА), содержащегося в осадке. Увеличение количества осадка в суспензии и соответственно ПАА пропорционально увеличивает вязкость суспензии и уменьшение степени перемешивания суспензии.

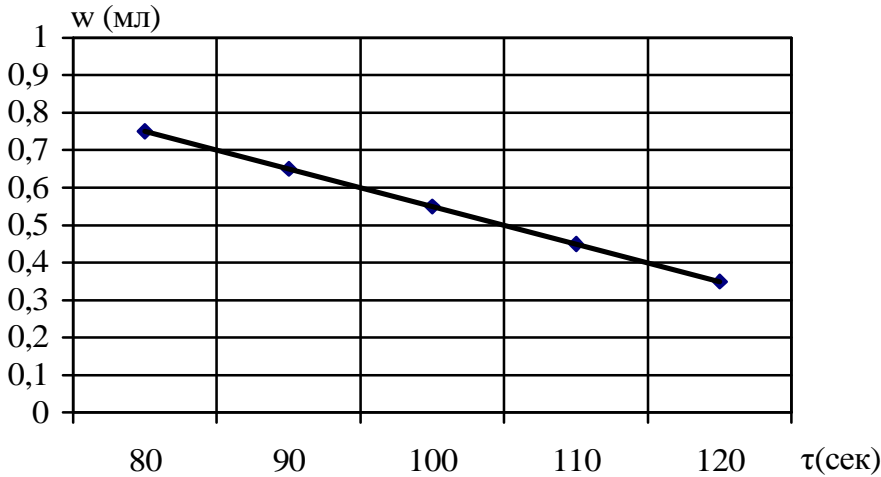


Рис. 3. Зависимость скорости карбонизации от объема суспензии для опытов 1, 2, 3

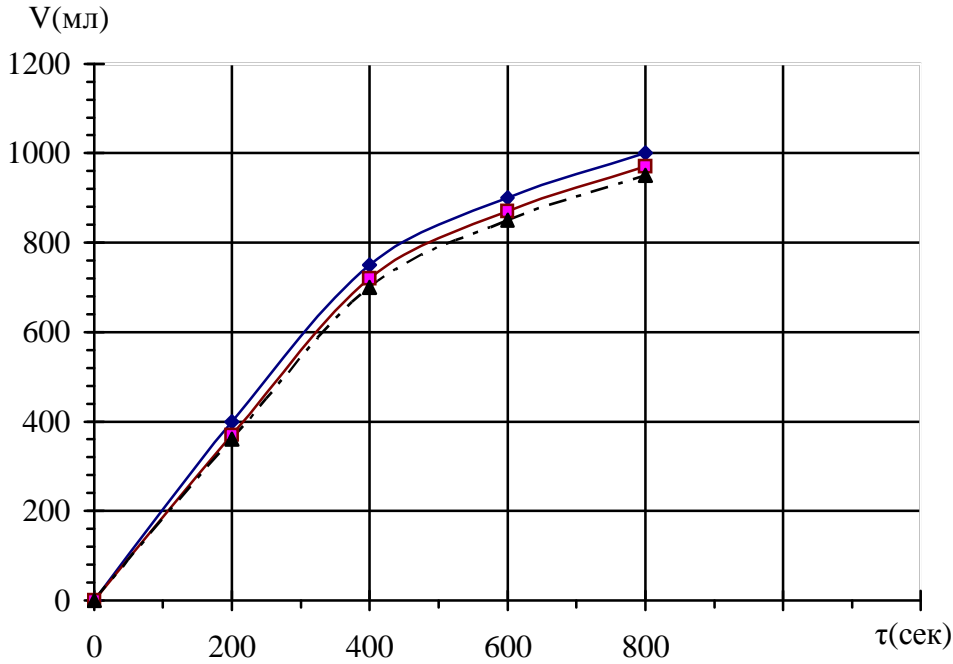


Рис. 4. Зависимость объема поглощенного CO₂ (100% го) во времени для опытов 4, 5, 6

—◆— 4 опыт —■— 5 опыт -▲- 6 опыт

На рис. 4 показана зависимость скорости карбонизации репульпирован-

ного осадка в зависимости от количества твердой части (вернее от количества гидролизованного полиакриламида).

Из таблицы видно, что скорости карбонизации репульпированного осадка значительно выше (примерно в 2,5 – 3 раза) скоростей карбонизации шлама. Здесь сказывается влияние растворимости CO_2 . В насыщенной NaCl суспензии исходного шлама с добавками растворимость CO_2 значительно ниже, чем в суспензии репульпированного осадка с концентрацией NaCl , равной 10 – 20 н.д.. Очевидно, что и скорость растворения $\text{Mg}(\text{OH})_2$ также различна.

Итак, скорость карбонизации зависит от скорости растворения CO_2 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Скорость карбонизации для определенной суспензии или раствора зависит в основном от интенсивности перемешивания (или контакта фаз) и концентрации CO_2 (или парциального давления).

Таким образом, приведенные выше результаты исследований свидетельствуют о целесообразности использования концентрированной дистиллерной жидкости для разбавления шлама рассолоочистки. Ниже приводятся балансовые результаты типичного опыта по обработке шлама рассолоочистки.

К 430 мл исходного шлама добавили 35 мл сконцентрированной осветленной части дистиллерной жидкости ($\text{Ca} = 158,5$ н.д.; $\text{Cl} = 166,8$ н.д.).

Анализ полученной суспензии:

$\text{Mg} = 14,68$ н.д.

$\text{Ca} + \text{Mg} = 140$ н.д.

Суспензию карбонизовали около 3 часов.

Затем суспензию разделили фильтрованием.

Анализ фильтрата:

Общ. щелочн. = 1,48 н.д.

$\text{Ca}^{++} =$ следы;

$\text{Mg}^{++} = 14,4$ н.д.;

$\text{Cl}' = 106,2$ н.д.;

Извлечение $\text{Mg} = 87,4$ %.

125 мл полученного фильтрата нагрели до 45°C и добавили 9 г технического бикарбоната, затем смесь нагрели до кипения и кипятили в течении 5 минут при перемешивании.

Полученная суспензия основного карбоната магния легко отстаивалась и фильтровалась. Осадок после фильтрации промыли на фильтре.

Анализ осадка: содержание основного карбоната магния = 39,7 %.

Таблица

Результаты анализов опытов 1 – 6

№ опыта	1	2	3	4	5	6	
Взято для опыта	80 мл.	80 мл.	84 мл.				
Добавлено реагента	3,136 г CaCl ₂ 97,5 %	6 мл. дистиллиро- ванной жидкости (Ca = 180 н.д., Cl = 188 н.д.)	16 мл. дистилли- рованной жидкости (Ca = 76,8 н.д., Cl = 115,2 н.д.)	репульповый осадок	репульповый осадок	репульповый осадок	
Общий объем суспензии	82	86	100	100	100	100	
Анализ полученной суспензии (н.д.)	Mg	17,6	15,72	15,44	11	14,48	17
	Ca	128,4	119,3	108,5	60,4	81,7	89,4
	Ca + Mg	146	135	124	71,4	96,2	106,4
Вес твердой части сус- пензии (грамм)	Mg(OH) ₂	2,1	1,97	2,26	1,6	2,1	2,48
	CaCO ₃	26,3	25,3	27,1	15,1	20,4	22,3
	Mg(OH) ₂ + CaCO ₃	28,4	27,3	29,4	16,7	22,5	24,8
Анализ фильтрата после кар- бонизации	общелоч.	1,86	1,7	0,64	9,64	8,36	9,5
	Mg	16,4	15,48	14,2	9,52	8,0	10,0
	Ca	следы	0,02	0,22	сле- ды	сле- ды	сле- ды
	Cl	107,6	106,8	106-108	14,36	20,13	11
Скорость карбонизации (мл./сек.)	0,375	0,705	0,585	1,94	1,66	1,52	
Скорость карбонизации приведенная к объему суспензии =100 мл. (мл./сек.)	0,603	0,606	0,585	1,94	1,66	1,52	
Концентрация Mg в фильтрате при полном извлечении н.д.	20,2	179	17,4	11,75	15,75	18,8	
% извлечения Mg	81	86,5	82	81	50,8	53	

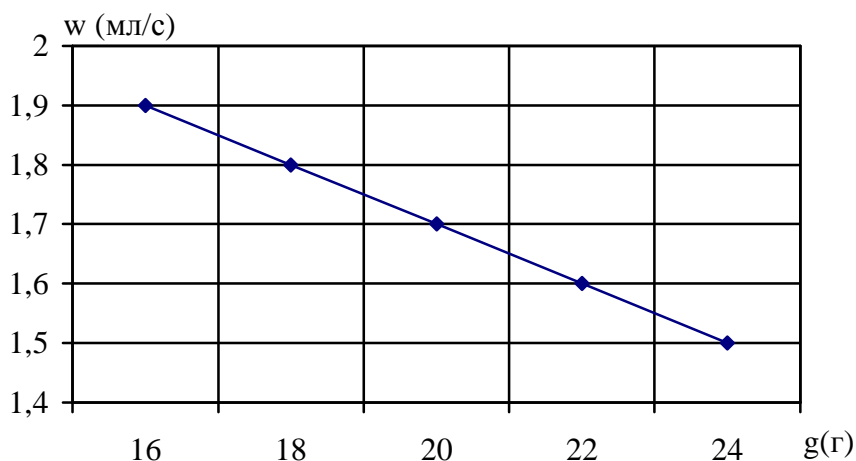


Рис. 5. Зависимость скорости карбонизации от массы твердой части суспензии для опытов 4, 5, 6

Анализ фильтрата (очищенного рассола):

$Cl' = 108,8$ н.д. (из пересыщенного фильтрата выпал осадок NaCl);

$Ca^{++} + Mg^{++} = 0,05$ н.д.

Следовательно, наиболее рационально использовать способ с применением сконцентрированной осветленной части дистиллерной жидкости.

Выводы. В заключении отметим, что применение дистиллерной жидкости для переработки шлама рассолоочистки имеет такие преимущества:

1. Используется для разбавления отходов содового производства.

2. В сутки можно таким способом переработать 240 м^3 осветленной части дистиллерной жидкости и получить из нее 25 т осажденного мела и $\sim 100 \text{ м}^3$ очищенного рассола, а также 8,3 т MgO.

Для внедрения технологического процесса необходимо исследовать процессы на каждой стадии переработки, включая получение и промывку гидрокарбонатов магния, промывку и сушку осажденного $CaCO_3$, а также выполнить технико-экономическую оценку технологии, базируясь на данных, полученных на опытно-промышленной установке.

Список литературы: 1. И.Д. Зайцев, Г.А. Ткач, Н.Д. Стоев Производство соды. – М.: Химия, 1986. – 311 с. 2. Г.А. Ткач, В.П. Шапоров, В.М. Титов Производство соды по малоотходной технологии. – Харьков: ХГПУ, 1998. – 430 с. 3. Э.К. Беляев, В.И. Самойленко, В.М. Томенко Получение MgO из шлама рассолоочистки содового производства // Вопросы химии и химической технологии. – 1983. – Т. 71. – С. 35 – 40. 4. А.А. Барановский, В.Н. Гридасов, С.М. Зуев Автоматическое управление очисткой раствора хлорида натрия известковым способом // Химия и технология производств основной химической промышленности. – 2007. – Т. LXXV. – С. 78 – 81. 5. В.П. Шапоров, В.М. Титов Удаление сульфатов из рассола, предварительно очищенного от ионов магния и кальция, путем их осаждения раствором хлористого кальция // Вестник НТУ «ХПИ».

– Харьков: НТУ«ХПИ», 1999. – Вып. 68. – С. 28 – 34. **6.** *В.Ф. Аннопольский, Г.В. Бурин, В.М. Томенко* Разработка технологии получения оксида магния из гипсомагнезиального шлама содового производства // Химия и технология производств основной химической промышленности. – Харьков: 1998. – Т. LXXI. – С. 42 – 45. **7.** Разработка технологии получения кальцийсодержащих продуктов из шлама второй стадии рассолоочистки: Отчет НИР. / НИОХИМ. – Харьков, 1979. – 100 с. **8.** *Э.К. Беляев, В.И. Самойленко, В.М. Томенко* Опытная проверка технологии получения MgO из шлама рассолоочистки содового предприятия на полузаводской установке. / Харьков: 1981. – Рус. – Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкасск 26.03.81, № 239ХП-Д81. **9.** *Э.К. Беляев, В.М. Томенко, В.И. Самойленко, В.Ю. Мельникова* Исследование процесса карбонизации гидроксида магния шлама рассолоочистки содового производства // Вопросы химии и химической технологии. – Харьков: 1981, Т. 64. – С. 29 – 31. **10.** *Walavalkar B.R., Wahal S.V.* Utilisation of waste from soda ash Industry // Chem. age of India – 1977, v. 28, №1, p.44–45. **11.** *Русев Р., Точев В.* Выщелачивание MgO из шлама содового производства // Годичник Высш. хим. технологии ин-та София. – 1984. – Т. 29, № 1. – С. 128 – 131. **12.** *З.А. Малакей* Анализ современного состояния проблемы очистки рассолов от сульфатов // Химия и технология производств основной химической промышленности. – Харьков: 2007, Т. LXXV. – С. 191 – 196. **13.** Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот): В 2 ч. изд. 4 испр. / *М.Е. Позин.* – Л.: Химия, 1974. – Ч. 1. – 238 с. **14.** *В.А. Телитченко, Э.К. Беляев* Исследование термического разложения растворов бикарбоната магния // Процессы и аппараты производств содовой промышленности. – Харьков: 1975, Т. 39. – С. 18 – 27. **15.** *Э.К. Беляев, Г.А. Ткач, В.А. Телитченко* и др. Технология комбинированного производства кальцинированной соды и окиси магния // Химия и технология производств основной химической промышленности. – Харьков: 1975, Т. 40. – С. 59 – 66. **16.** *Э.К. Беляев, В.А. Телитченко* Исследование процесса взаимодействия бикарбоната и окиси магния // Журнал прикл. Химии. – 1976. – Т. 49, № 1. – С. 193 – 195. **17.** *В.А. Телитченко* Исследование процесса низкотемпературной декарбонизации растворов бикарбоната магния: Автореф. дис. ... кандидата техн. наук. – М., 1977. – 16 с. **18.** *Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт* Основные законы химии. – М.: Изд. Мир, 1982. – Т. 1. – 652 с.

Поступила в редколлегию 19.11.08.

В. К. ТИМЧЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХП»;

О. М. РУДЬКО, ВАТ «Вім-Біль-Дам», м. Київ;

Г.І. ЗЛАТКІНА, асп., НТУ «ХП»;

Н. В. ЛИТВИНЕНКО, ДП «Харківстандартметрологія»

МОЖЛИВІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ДТА У ТЕХНОХІМКОНТРОЛІ ВИРОБНИЦТВА МАРГАРИНУ

У статті розглянута можливість використання методу диференційного термічного аналізу при технохімконтролі виробництва маргарину. Запропоновано методику вимірювання масової частки вологи та летких речовин за допомогою ДТА та виконано її метрологічну оцінку.

The article presents the possibility of using of method of the differential thermoanalysis at the technical chemical control of productions of margarine. The method of measuring of mass part of moisture and volatiles by DTA is suggested and the metrology estimation of this method is executed.

Більшість фізичних і хімічних процесів супроводжуються виділенням або поглинанням тепла, причому одні з них можуть відбуватися як в прямому, так і в зворотному напрямках(оборотні), інші протікають тільки в одному напрямі (необоротні). До перших можна віднести процеси: плавлення – кристалізація, кипіння – конденсація, поліморфні перетворення, утворення і розпад складних сполук, дисоціація і т.д.

До других відносяться розпад складних з'єднань, реакції взаємодії, перетворення монотропів і т.д. До необоротних процесів необхідно віднести реакції переходу з малостійкого, метастабільного стану в стійкий (стабільний) розпад твердих розчинів, перехід з аморфного стану в кристалічний, перехід цис-ізомерів в транс-ізомери для платинових комплексних з'єднань.

Всі ці процеси, що супроводжуються поглинанням або виділенням тепла, можна вивчати шляхом вимірювання температур.

Щоб виявити досліджувані реакції, необхідно речовину нагріти (охолодити) до відповідної температури, що здійснюється шляхом рівномірної зміни температури навколишнього середовища (печі). Якщо при цьому проводити безперервну реєстрацію змін температури в часі, то реакції відобразяться на плавних кривих нагрівання або охолодження відповідними відхиленнями і утвореннями похилих або горизонтальних ділянок ("майданчиків"), паралельних осі часу [1].

Суть термографії полягає у вивченні фазових перетворень, що здійснюються в системах або індивідуальних речовинах, по тепловому ефекту, що супроводжує ці перетворення. Досліджуваний зразок піддається поступовому нагріванню або охолодженню з безперервною реєстрацією температури. У разі виникнення в речовині будь-якого перетворення, відразу змінюється швидкість його нагрівання або охолодження за рахунок поглинання (виділення) тепла. Зміни швидкості нагріву (охолодження), що реєструються тим або іншим способом, дозволяють:

- визначати в розчинах або сплавах залежність температур фазових змін від складу;
- знаходити в механічних сумішах наявність тих або інших речовин по характерних для них температурах дисоціації або розкладу, або іншого роду фазових перетворень [2].

У першому випадку користуються класичним методом термічного аналізу; у другому – методом фазової характеристики сумішей.

Суть ДТА-експерименту полягає у наступному. У малогабаритний тигель поміщається досліджуваний зразок, у інший тигель – речовина, що не піддається перетворенню в досліджуваному діапазоні температур (еталон). Обидва тиглі поміщаються в піч і нагріваються по лінійному закону із заданою швидкістю. При цьому вимірюється різниця температур між зразком та еталоном (диференціальна температура dT), і температура зразка T_0 .

Перетворення зразка, що відбувається під впливом зовнішньої температури, викликають зміну температури зразка. Реєстрація і відповідна обробка цих змін дозволяє отримати інформацію про якісні і кількісні характеристики досліджуваної речовини.

Типовий графік ДТА-експерименту зображений на рисунку.

У діапазоні температур $T_1 - T_2$, $T_3 - T_4$, $T_5 - T_6$ перетворень зразка не відбувається, його температура і температура еталону змінюються відповідно до зміни температури печі і, отже, dT є постійною величиною. У діапазоні температур $T_2 - T_3$ відбувається перетворення зразка з поглинанням тепла (ендотермічна реакція), в діапазоні $T_4 - T_5$ з виділенням тепла (екзотермічна реакція).

Крива AB називається кривою ДТА. Заломи на кривій ДТА, що характеризують перетворення зразка, називаються піками (ділянки CDE і FGH) [3].

Диференційний термічний аналіз широко використовується у аналізі харчових жирів та жирових продуктів.

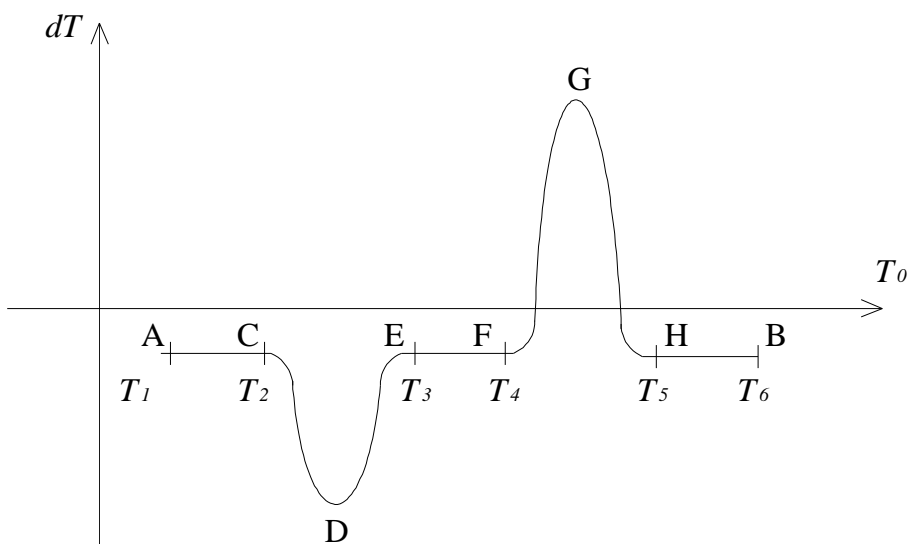


Рисунок – Типовий графік ДТА

У останнє десятиліття значно зросло виробництво спредів – відносно нових жирових продуктів для України – з підвищеним вмістом немолочних жирів (20 – 80 %). Добавки до 5 % рослинних жирів використовуються з метою цілях поліпшення функціонально-технологічних властивостей молочного жиру. Така частка немолочного жиру допускається у складі продукції, що класифікується як «молочна». Якщо в продукті частка немолочних жирів складає менше 50 %, такий продукт відносять до молочно-рослинних, якщо частка рослинного жиру перевищує 50 %, такий комбінований жир відносять до рослинно-молочних.

Допустимий рівень – 5 % рослинного жиру в молочному жирі – знаходиться на межі чутливості якісної ідентифікації натуральності молочного жиру стандартизованим методом газової хроматографії. Встановлення такої кількості не має гострої практичної потреби. Найбільш актуальним аналітичним завданням є диференціація молочної продукції від молочно-рослинної до рослинний-молочної. Це обумовлено, в першу чергу, великою різницею у вартості натурального молочного жиру і його замінників [4].

Метод ДТА з давніх давен широко застосовується як метод контролю чистоти речовини, як метод якісного і кількісного фазового аналізу механічних сумішей щодо визначення кінетичних, термодинамічних параметрів перетворень, а також щодо визначення теплофізичних властивостей речовини, у тому числі і жирів. До переваг цього методу можна віднести порівняно низьку вартість устаткування, простоту пробопідготовки та проведення аналізу, високу чутливість до зміни теплофізичних властивостей аналізованої проби.

Зокрема, вивчено залежності характерних термічних ефектів від кількості пальмового масла у молочному жирі в діапазоні масових часток 0 – 50 %, а також від жирнокислотного складу даних сумішей. Пальмове масло вибране для досліджень тому, що воно саме або його фракції часто використовуються як недорогі компоненти модифікованих жирів. Це рослинне масло за функціонально-технологічними характеристиками ближче до молочного жиру, ніж соєва або соняшникова олія (зокрема, за вмістом в них головних жирних кислот – пальмітинової, стеаринової та олеїнової) [5, 6].

Плавлення молочного жиру відбувається в двох температурних зонах. Максимуми термічних ефектів залежать не тільки від складу ацилгліцеринів, але і від швидкості охолодження зразка молочного жиру. Перший термічний ефект має максимум в області 8,2 – 12,0 °С, другий – 21,7 – 25,3 °С. Із зменшенням швидкості охолодження зразків масла максимуми зміщуються у високотемпературну область. Звідси витікає, що для здійснення контролю за впливом складу ацилгліцеринів на термічні ефекти необхідно строго дотримувати однакові умови підготовки зразків спредів для ДТА.

Той факт, що частка немолочних жирів в переважному асортименті спредів, а також у фальсифікованому вершковому маслі складає 65 – 80 %, дозволяє зробити висновок, що метод ДТА придатний для розробки рутинних методик контролю якості даної категорії харчових продуктів [7].

У олієжировій, як і в інших галузях харчової промисловості, правильне здійснення технологічних процесів можливе тільки за наявності оперативного контролю вологості матеріалів на всіх етапах переробки – від надходження сировини до випуску готової продукції.

Для визначення масової частки води та летких речовин в даний час використовують прямий термогравіметричний метод висушування зразка. Він прийнятий в переважній більшості стандартів, що нормують цей показник у сировині та готовій продукції. Проте тривалість даного методу роблять неможливим використання термогравіметричного методу для оперативного контролю динаміки вологості швидкопротікаючих технологічних процесів, які протікають з великою швидкістю.

Останнім часом в інших галузях промисловості набули поширення непрямі методи визначення масової частки води: електрофізичні, оптичні, ядерного магнітного резонансу, СВЧ і ін. Ці вимірювання характеризуються нетривалістю, оперативністю контролю.

Мета нашого дослідження – оцінити можливість використання методу ДТА для вимірювання масової частки вологи та летких речовин у маргарині.

Згідно з поставленою метою вирішувались наступні задачі: визначення масової частки вологи та летких речовин у маргарині стандартним методом; здійснення ДТА-експерименту; визначення масової частки вологи та летких речовин методом ДТА; метрологічна оцінка методики виконання вимірювань масової частки вологи та летких речовин у маргарині за допомогою ДТА.

Об'єктами дослідження були зразки твердих та м'яких маргаринів виробництва харківського жиркомбінату: «Вершковий» і «Молочний» (82 %-ної жирності); «Радуга» (78 %-ної жирності); «Сонячний», «Полуничний» і «Шоколадний десертний» (75 %-ної жирності); «Столичний» (62 %-ної жирності).

Результати визначення масової частки вологи та летких речовин у зазначених зразках маргаринів за стандартним методом [8] представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Масова частки вологи та летких речовин в маргаринах за стандартним методом

Найменування маргарину	Масова частка вологи та летких речовин, %				
	1	2	3	4	Середнє арифметичне значення
Вершковий	16,21	16,53	16,12	16,34	16,30
Молочний	15,55	15,60	15,23	14,78	15,29
Радуга	19,36	20,55	19,88	20,23	20,00
Сонячний	26,70	23,18	23,80	25,41	24,27
Полуничний	27,78	27,12	28,03	27,51	27,59
Шоколадний десертний	24,21	24,61	24,83	24,03	24,41
Столичний	37,63	38,14	38,61	38,24	38,15

Умови виконання ДТА-експерименту були наступними: наважка зразку маргарину 300 – 500 мг, робочий діапазон температур 40 – 200 °С, швидкість нагріву 0,47 °С/с. Експериментальні термограми одержано за допомогою інформаційно-вимірювального комплексу «Карат» (м. Самара, Росія). Термін часу, необхідний для одного визначення складає 15 – 20 хв.

Аналіз термограм виявив наявність ендотермічних піків в інтервалі 105 – 110 °С, який свідчить про фазове перетворення маргарину, пов'язане із втратою вологи та летких речовин. Оскільки термографічні піки мають чіткі обриси, то за допомогою програмного забезпечення можливо розрахувати їхню площину та встановити масу перетвореної речовини, в даному випадку вологи та летких речовин.

Розрахунок масової частки вологи та летких речовин у зразках маргаринів за даними ДТА проводили за допомогою заздалегідь складених калібровочної таблиці. В калібровочній таблиці кожному значенню масової частки вологи та летких речовин відповідає питома площа піку, яку визначають за формулою:

$$K_i = \frac{S_i}{m_i},$$

де K_i – питома площа піку; S_i – площа термографічного піку; m_i – наважка зразка маргарину, %.

Для складання калібровочної таблиці проводять додаткові серію ДТА-експериментів зразків маргаринів з відомим та різним вмістом вологи та летких речовин.

Результати вимірювань за методом ДТА значень масової частки вологи та летких речовин у досліджуваних зразках маргаринів наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Масова частка вологи та летких речовин в маргаринах за методом ДТА

Найменування маргарину	Масова частка вологи та летких речовин, %				
	1	2	3	4	Середнє арифметичне значення
Вершковий	16,32	16,60	16,23	16,41	16,39
Молочний	15,70	15,69	15,39	14,90	15,41
Радуга	19,41	20,70	20,01	20,35	20,12
Сонячний	26,82	23,20	23,91	25,53	24,86
Полуничний	27,88	27,44	27,90	27,36	27,64
Шоколадний десертний	24,36	24,76	24,51	24,22	24,66
Столичний	37,78	38,29	38,72	38,48	38,31

Порівнюючи дані таблиць 1 і 2 очевидно, що розраховані за кривими ДТА результати щодо масової частки вологи та летких речовин у маргаринах добре узгоджуються з даними, одержаними стандартним методом. За експериментальними даними розроблено проект «Методики виконання методом ДТА масової частки вологи та летких речовин у маргарині та виконано метрологічну оцінку вимірювання. Сумарна похибка вимірювання складає 7,52 %.

Список літератури: 1. К. К. Полянский, С. А. Снегирев, О. Б. Рудаков. Дифференциальный термический анализ пищевых жиров. – М.: Дели принт, 2004. – 85 с. 2. Берг Л. Г. Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. – 395 с. 3. Сазанов Ю. Н. Термический анализ органических соединений. – Л.: Наука, 1991. – 135 с. 4. О. Б. Рудаков, С. А. Снегирев, К. К. Полянский. Дифференциальный термический анализ спредов // СИБ «Жиры и масла». – М.: Пищевая промышленность, 2003. – № 8. – С. 8 – 10. 5. В. В. Красников, А. С. Панин. Метод комплексного определения теплофизических характеристик вязких, жидких, пастообразных и мелкодисперсных материалов // Известия вузов. Пищевая технология. – Краснодар: КубГТУ, 1976. – № 2. – С. 137 – 138. 6. У. Уэндланд. Термические методы анализа / Перевод с англ. под ред. В.А. Степанова. – М.: 1978. – 521 с. 7. Изучение термических свойств растительных масел и мисцелл методом ДСК. // Fats, Oils and Relat, 1994. – № 4. – С. 11 – 14. 8. ДСТУ 4463:2005. Маргарин, жири кондитерські та для молочної промисловості. Правила приймання та методи випробування. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – 35 с.

Надійшла до редколегії 21.10.08

УДК 666.946

В.В. ДЕЙНЕКА, стажер-преподаватель,
Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, НТУ “ХПИ”

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУР И СОСТАВОВ ЭВТЕКТИК В ОБЛАСТИ $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ СИСТЕМЫ $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Проведено оцінку максимальних температур використання складів обраного перерізу температур та складів евтектик в перерізі $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Виявлено область найбільш придатну для отримання жароміцних в'язучих спеціального призначення.

Проведена оценка максимальных температур службы составов выбранного сечения температур и составов эвтектик в сечении $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Выявлена область наиболее пригодная для получения жаропрочных вязущих специального назначения.

Четырехкомпонентная система $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ представляет несомненный интерес для исследователей в технологии специальных вязущих материалов, поскольку ферриты кальция являются одной из составляющих портландцементных клинкеров, а также сульфатостойких ферритных цементов, кроме того, ферриты бария, входящие в указанную систему обла-

дают высоким коэффициентом массового поглощения γ -излучения. Эта система содержит бинарные и тройные фазы, необходимые для производства ферритмагнитной керамики, барийсодержащих полифункциональных высокопрочных вяжущих материалов с широким спектром эксплуатационных свойств: тампонажных, коррозионностойких, ферритмагнитных, радиационностойких и т.д. [1].

Сведения о субсолидусном строении четырехкомпонентной системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в литературе отсутствуют, что вызывает определенные трудности при синтезе барийсодержащих полифункциональных материалов заданного фазового состава, а также прогнозировании их физико-механических и технических свойств. Поскольку коррозионностойкие цементы, полученные на основе соединений области $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [2], будут применяться в условиях повышенных температур, нами была проведена оценка максимальных температур службы составов выбранного сечения.

Для построения поверхностей ликвидуса бинарных и тройных эвтектических систем использовался метод Эпштейна-Хауленда, путем решения системы нелинейных уравнений. Исходные данные для расчета температур и состава эвтектик представлены в табл. 1.

Таблица 1

Исходные данные для расчета температур и составов эвтектик сечения $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Соединение	Количество атомов в соединении	Температура плавления, °С	Литературный источник
$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$	11	1315	3
$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	9	1380	4
Ba_2SiO_4	7	2050	5
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	9	1435	6

Характеристики эвтектических точек сечений области приведены в табл. 2. Графическое отображение полученных результатов представлены на рис. 1 – 4.

Анализ полученных результатов показывает, что все композиции составов оптимальной области могут использоваться при производстве защитных вяжущих материалов, которые могут быть рекомендованы для цементирования газовых и нефтяных скважин, с температурой службы до 1200 °С.

Характеристики эвтектических точек сечения
 $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

№ п/п	Сечение	$T_{\text{эвт}}$, К	Состав эвтектики, мол. %		
			X_1	X_2	X_3
1	$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	1559	58,0	42,0	-
2	$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$	1643	94,5	5,5	-
3	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$	1694	92,6	7,4	-
4	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	1511	57,0	43,0	-
5	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$	1582	96,2	3,8	-
6	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	1529	65,3	34,7	-
7	$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	1553	68,1	3,0	28,9
8	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$	1508	55,7	42,0	2,3
9	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	1525	63,5	2,6	34,0
10	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	1474	42,6	33,5	23,9

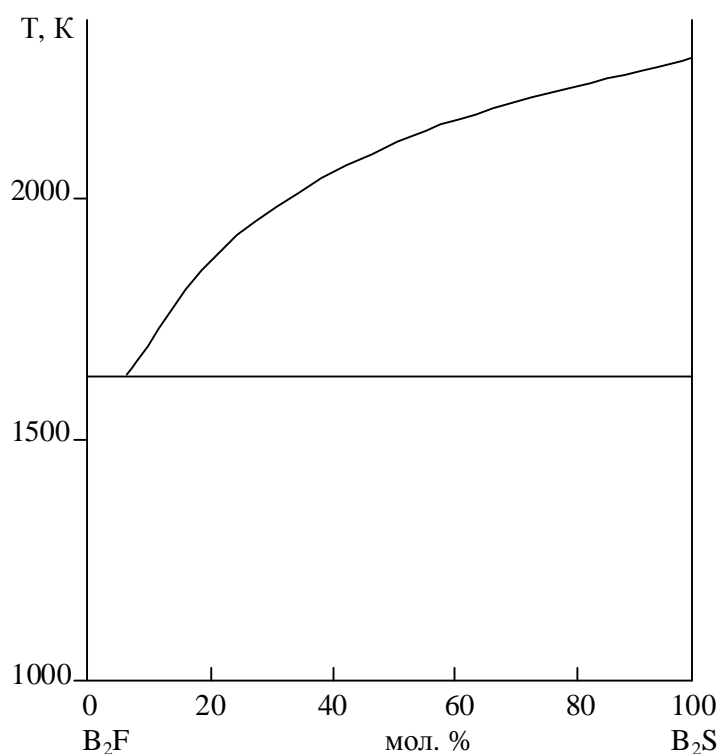


Рис. 1. Кривые ликвидуса бинарного сечения $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$

Проведенные расчеты показывают, что жаростойкими являются бинарные и тройные сечения области $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ четырехкомпонентной системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, которые содержат соединения $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, Ca_2SiO_4 и Ba_2SiO_4 . Все эти соединения обладают ярко выраженными вязущими свойствами.

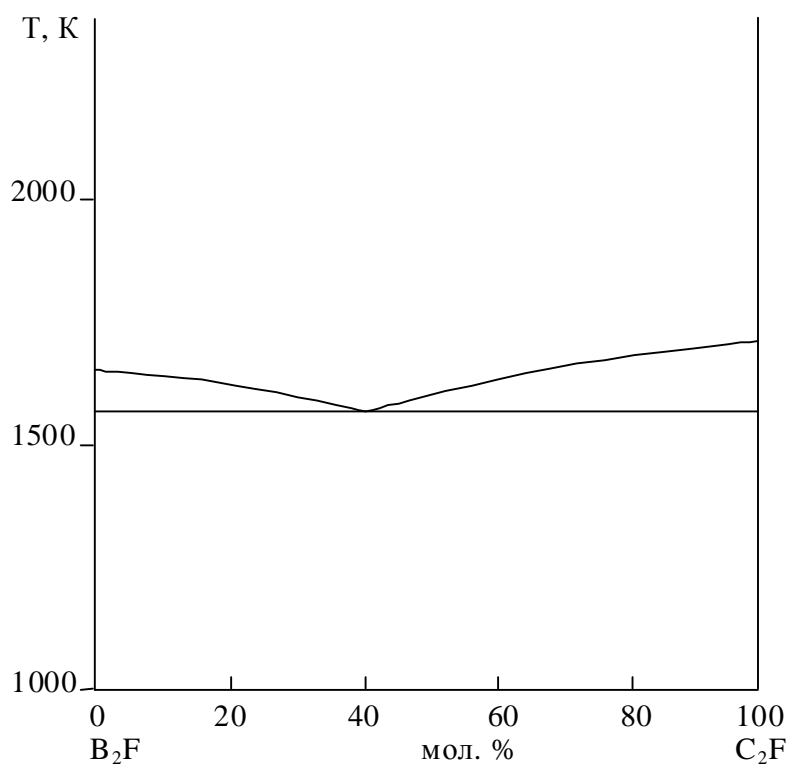


Рис. 2. Кривые ликвидуса бинарного сечения $Ba_2Fe_2O_5 - Ca_2Fe_2O_5$

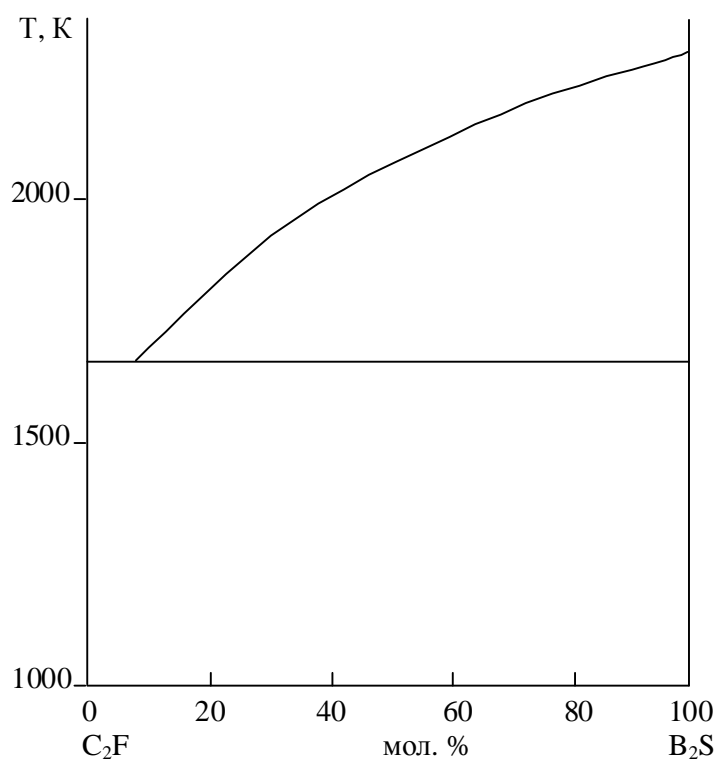


Рис. 3. Кривые ликвидуса бинарного сечения $Ca_2Fe_2O_5 - Ba_2SiO_4$

Оптимальным является сечение $Ba_2Fe_2O_5 - Ba_2SiO_4 - Ca_2Fe_2O_5$ (температура плавления эвтектики – 1553 K), что подтверждает правильность выбора

данной области системы, оптимальной для получения жаростойких вязущих материалов специального назначения.

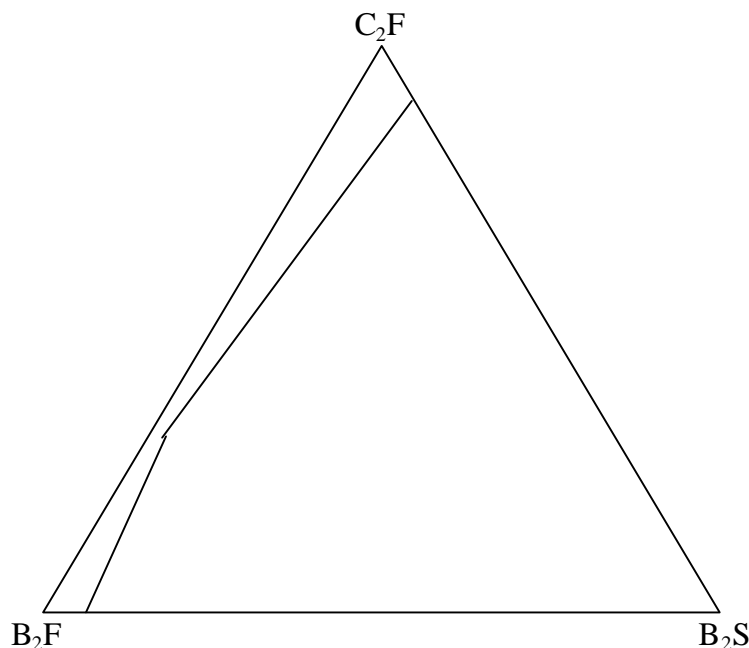


Рис. 4. Кривые ликвидуса для тройного сечения $Ba_2Fe_2O_5 - Ba_2SiO_4 - Ca_2Fe_2O_5$

Список литературы: 1. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вязущие материалы на их основе. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – 279 с. 2. Шабанова Г.Н. Термодинамика фазовых равновесий в субсолидусе системы $CaO - BaO - Fe_2O_3 - SiO_2$ / Г.Н. Шабанова, В.В. Дейнека, С.М. Логвинков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 2. – С. 15 – 18. 3. Batti P. Diagrammi di stato structure e compramento magnetico del esagonali. // Ceramurgia. – 1976. – V. 6, № 1. – S. 11 – 16. 4. Goto G., Tokada T. Phase diagram of the system $BaO - Fe_2O_3$. // J. Amer.Ceram. Soc. – 1960. – V. 43, № 3. – P.150 – 153. 5. Гребенщиков Р.Г., Шитова В.И. Твердые растворы ортосиликатов и ортогерманатов стронция и бария // Изв. АН СССР: Неорганические материалы. – 1970. – Т. 6, № 4. – С.773 – 775. 6. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вязущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. – 335с.

Поступила в редколлегию 08.11.08.

А.В. НОСЕНКО, канд. техн. наук, **В.И.ГОЛЕУС**, докт. техн. наук,
А.О.КАРАСИК, **Н.Ю. ИЛЬЧЕНКО**, канд. техн. наук,
Украинский государственный химико-технологический университет,
г. Днепропетровск

СТЕКЛОКЕРАМИКА С ПОВЫШЕННОЙ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ, СОДЕРЖАЩАЯ ПЕНТААЛЮМИНАТ ЛИТИЯ

Розрахунковим термодинамічним і експериментальними методами показано можливість отримання склокераміки, яка містить в якості основної кристалічної фази пентаалюмінат літію, при спіканні бінарних сумішей «скло $x\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » ($x = 1, 2, 3$) з співвідношенням $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O} = 5$ (10). Встановлено область базових хімічних складів стекол для отримання щільної склокераміки з реакційно формуємим кристалофазовим складом з високою провідністю по іонам літію.

By calculated thermodynamic and experimental methods is shown the making possibility of glass-ceramic with lithium pentaaluminum crystal phase at sintering binary mixes « $x\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » ($x = 1, 2, 3$) with ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O} = 5$ (10). The glasses chemical composition for making of dense glass-ceramic with reaction forming crystal phase with high lithium ionic conduction is established.

Все материалы с катионной проводимостью, которые могут выполнять функцию электролита в твердотельных литиевых химических источниках тока (ХИТ), можно условно подразделить на аморфные и кристаллические [1].

Среди кристаллических материалов, которые могут быть использованы для указанной цели, наибольший интерес представляет пентаалюминат лития или литиевый β -глинозем ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$), электрическая проводимость которого при 25 °С составляет $3\cdot 10^{-3}$ S/см. Однако получение плотной керамики такого состава затруднено вследствие плохой спекаемости [2].

Применение принципа реакционного формирования структуры (РФС) позволяет получить стеклокристаллические материалы, химические составы которых не лежат в области стеклообразования (в том числе с инконгруэнтным характером плавления) [3, 4].

Сложность реализации указанного принципа при получении стеклокерамических твердых электролитов на основе литиевого β -глинозема состоит в блокировании аномально высокой проводимости прогнозируемой кристал-

лической фазы ($\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) остаточной стеклофазой, обедненной в результате реакции оксидом лития.

Известно [5], что электропроводность стеклокристаллических материалов не относят к свойствам, подчиняющимся правилу аддитивности, т.е. их электропроводность (в том числе материалов, содержащих в качестве основной фазы кристаллы $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ с высокой ионной проводимостью) будет определяться не столько кристаллофазовым составом материала, сколько составом остаточной стеклофазы. Можно предположить, что в стеклокерамике на основе литиевого β -глинозема, полученной в результате реакционного формирования структуры, повышение основности остаточной стеклофазы должно приводить к заметному повышению ионной проводимости материала в целом.

Цель настоящей работы – исследование технологических особенностей получения стеклокерамики, содержащей в качестве основной кристаллической фазы пентаалюминат лития, с повышенной проводимостью по ионам лития.

Организация экспериментов. Для составления шихт опытных стекол составов $x\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 1, 2, 3$) использовали карбонат лития (х.ч.) и борную кислоту (ч.д.а.). Шихты составляли из расчета на 50 г стекла.

Варку стекол осуществляли в корундовых тиглях в силитовой печи при максимальной температуре 950 – 1000 °С; время выдержки при этой температуре составляло 0,5 часа. Для предотвращения кристаллизации готовые расплавы вырабатывали методом проката через массивные металлические валки в виде тонких пластин толщиной 100 – 200 мкм.

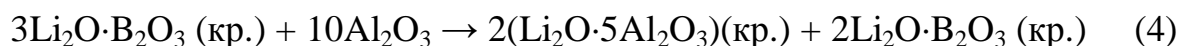
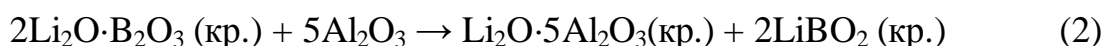
На основе порошков синтезированных стекол готовили композиционные смеси «стекло – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » с соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O} = 5$ (10), из которых методом полусухого прессования (связка – поливиниловый спирт) изготавливали образцы в виде дисков диаметром 25 мм и толщиной 2 – 2,5 мм. Образцы спекали в силитовой печи при температуре 1200 °С в течение 1 часа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных материалов осуществляли при помощи рентгеновской установки ДРОН-3,0 в Co-K_α излучении (35кВ, 10мА).

Линейную усадку, водопоглощение, открытую пористость и кажущуюся плотность определяли известными методами, принятыми в технологии керамики и стекла [6].

Измерения ионной проводимости проводили импедансным методом на плоскопараллельных образцах толщиной 0,5-1 мм с электродами из специально разработанной для этих целей графитовой пасты.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Предварительно оценивали термодинамическую вероятность протекания реакций между боратами лития разной основности и Al_2O_3 :



Полагали, что термодинамические константы литиевых боратов различной основности в кристаллическом и стеклообразном состояниях близки по величине (незначительная разница в значениях термодинамических констант одних и тех же веществ в кристаллическом и стеклообразном состояниях [7] свидетельствует о правомерности такого допущения).

При выполнении расчетов были использованы термодинамические константы веществ, приведенные в [7]. Для кристаллических соединений $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ у которых значения ΔH_{298} и ΔG_{298} отсутствуют в доступной литературе, их вычисляли согласно [8]. Значения стандартной энтропии, а также коэффициенты a , b , и c в уравнении $c_p = f(t)$ для этих веществ, а также для $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ рассчитывали по методике, предложенной в [9].

Значения термодинамических констант веществ, использованные при проведении расчетов представлены в таблице 1.

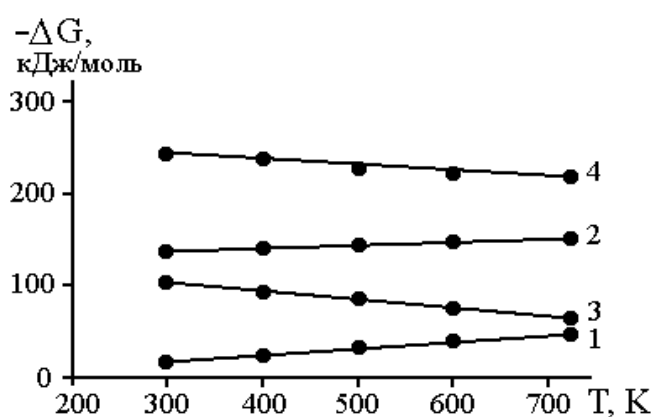
Изобарно-изотермический потенциал (ΔG) реакций рассчитывали с учетом постоянной интегрирования [10]. Зависимость ΔG предполагаемых реакций 1 – 4 от температуры (298 – 723 К) представлена на рисунке 1.

Проведенные расчеты показали, что в указанном температурном интервале в композиционных смесях 2 и 4 вероятность образования кристаллического соединения $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ наиболее высокая.

Таблица 1

Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество (кр.)	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	Коэффициенты в уравнении $C_p = f(T)$, Дж/(моль·К)		
				a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-1670,63	-1577,23	51,00	114,82	12,81	-35,45
LiBO_2	-1022,9	-952,62	51,27	58,984	49,813	-12,477
$2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	-2688,58	-2506,79	129,26	207,67	83,72	-41,06
$3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	-3325,0	-3141,0	166,9	248,94	113,0	-33,01
B_2O_3	-1255,14	-1182,96	78,70	9,54	176,24	-
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$	-9125,48	-8626,97	299,72	628,32	62,79	-155,72

Рис. 1. Зависимость изобарно-изотермических потенциалов (ΔG) реакций 1 – 4 от температуры (298 – 723К)

Для проверки результатов расчетов из композиционных смесей, составленных в соответствии с реакциями 1 – 4, по вышеуказанной методике изготавливали образцы стеклокерамических материалов. Рентгенограммы порошков полученных материалов представлены на рис. 2.

Установлено, что изменение основности стекла, входящего в состав композиционных смесей «стекло $x\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » ($x = 1, 2, 3$), сопровождается изменением кристаллофазового состава стеклокерамических материалов, получаемых при их спекании.

В частности, при использовании в составе композиций стеклообразного метабората лития ($x = 1$) фазовый состав синтезированных стеклокерамических материалов представлен кристаллическими фазами $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ($d, \text{Å} = 2,39; 2,81; 1,4$) и $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ($d, \text{Å} = 5,33; 4,35; 3,35$) [11] и незначительным количеством остаточной стеклофазы (рис. 2, а).

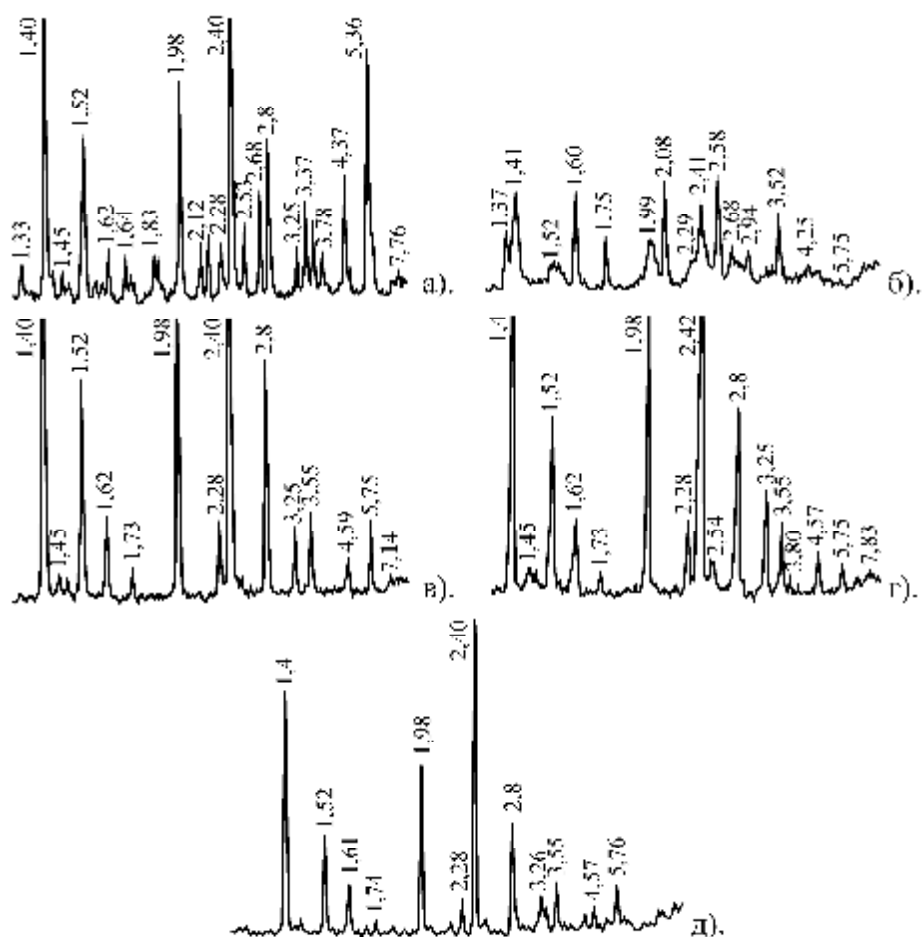


Рис. 2. Рентгенограммы стеклокерамических материалов, полученных при спекании композиционных смесей, составленных в соответствии с предполагаемыми реакциями

1 – 4, при температуре 1200 °С в течение 1 часа:

а – 1; б – то же (700 °С); в – 2; г – 3; д). – 4

В продуктах спекания композиционной смеси того же состава при температуре 700 °С (1 час) идентифицированы кристаллические соединения $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ и LiAlO_2 (d, Å = 1,51; 2,54; 2,68; 3,96), не прореагировавшие со стеклянной матрицей кристаллы оксида алюминия и не менее 15 % остаточной стеклофазы (рис. 2, б). Таким образом, можно сделать вывод о том, что при спекании композиционных смесей «стекло $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » в качестве первичной кристаллической фазы выделяется $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. В результате протекания реакции (1) остаточная стеклофаза обогащается оксидом бора, что создает предпосылки для образования кристаллического соединения $9\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

При спекании композиционных смесей на основе стеклообразных двухлитиевого и трехлитиевого боратов (x = 2, 3) фазовый состав полученных стеклокерамических материалов представлен преимущественно кристалли-

ческой фазой $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ и небольшим количеством остаточной стеклофазы (рис. 2, в, г).

Исходя из предположения о полном протекании реакций 1 – 4 рассчитано содержание $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ в составе стеклокерамических материалов, полученных при спекании соответствующих композиционных смесей (таблица 2).

Таблица 2

Свойства материалов, полученных при спекании композиционных смесей 1 – 4

№	Свойства материала			
	Содержание $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ по расчету, мас. %	Линейная усадка, %	Открытая пористость, P_o , %	Ионная проводимость, $\sigma_{25}^{\circ\text{C}}$, См/см
1	88,6	10,0	25,9	$1,54\cdot 10^{-5}$
2	84,3	10,4	42,9	$1,72\cdot 10^{-5}$
3	80,7	18,8	1,7	$1,70\cdot 10^{-5}$
4	91,5	12,0	6,3	$1,56\cdot 10^{-5}$

Проведенные расчеты показали, что с повышением основности боратов лития количество пентаалюмината лития в составе материалов уменьшается, а количество остаточной стеклофазы растет. Очевидно, что линейная усадка образцов, полученных при спекании соответствующих композиционных смесей, повышается. Величина ионной проводимости материалов (без учета влияния пористости), полученных на основе стеклообразных боратов лития разной основности практически не изменяется.

Увеличение соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$ до 10 в составе композиционной смеси в соответствии с реакцией (4) не привело к росту ионной проводимости стеклокерамики, полученной при ее спекании. При повышении расчетного содержания $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ с 80,7 % до 91,5 % ионная проводимость материала практически не изменилась.

Тем не менее, судя по характеру дифракционных максимумов пентаалюмината лития (рис. 2, д), структура полученного стеклокерамического материала более тонкокристаллическая.

Таким образом, для получения плотных стеклокерамических материалов с реакционно формируемой структурой, включающих в качестве основной кристаллической фазы пентаалюминат лития, необходимо для составления композиционных смесей использовать литиевоборатные стекла с соотношением $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 > 2$.

Выводы. Термодинамическими расчетами, подтвержденными рентгеновскими исследованиями, показано, что при спекании бинарных смесей «стекло $x\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » ($x = 1, 2, 3$) с соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O} = 5$ (10) возможно получение стеклокерамики с РФС, содержащей в качестве основной кристаллической фазы пентаалюминат лития.

Установлено, что для получения плотной стеклокерамики с высокой проводимостью по ионам лития соотношение $\text{Li}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ в химических составах базовых стекол должно быть близко в пределах 2 – 3.

Список литературы: **1.** Solid state batteries: materials design and optimisation / Edited by C. Julien, G. A. Nazri, 1994 Kluwer Academic publishers. – 625 с. **2.** Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Ланин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник // Под редакцией Н.А. Торопова. – М. – Л., Изд-во «Наука». – 1965. – Вып. I. – 546 с. **3.** Ильченко Н.Ю. Термостійка склокераміка з реакційно зформованою структурою. Автореф. дис. на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. – Дніпропетровськ. – 1999. – 16 с. **4.** Пономарчук О.В. Безлужні склокристалічні матеріали з реакційно зформованою структурою: Автореф. дис. на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. – Дніпропетровськ. – 2003. – 16 с. **5.** Аппен А.А. Химия стекла. – Л.: Изд. "Химия", 1974. – 351 с. **6.** Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. – Издание 2-е. – М.: Изд. литературы по строительству. – 1970. – 512 с. **7.** Термические константы веществ. Справочник в 10-ти томах. / АН СССР. Всесоюз. инт-т научной и техн. информ. Институт высокотемпературных технологий. – М., 1981. – Вып. X: Соединения (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr). – Часть 1: Табл. принятых значений Li и Na. – 300 с. **8.** Лаздзидня С.Е., Седмалис У.Я., Вайвад Я.А. Метод расчета термодинамических констант (ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0). // Изв. АН Латв. ССР. Сер. химическая. – 1978. – № 3. – С. 304 – 306. **9.** Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. – Тбилиси: Изд. АН Груз. ССР. – 1962. – 221 с. **10.** Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений / Бобкова Н.М., Силич Л.М., Терещенко И.М. – Минск: Университетское, 1990. – 174 с. **11.** Index of the X-ray Powder data file. – Published by the American Society for testing materials (ASTM). Philadelphia.

Поступила в редколлегию 05.11.08.

В.Н. ШУМЕЙКО, Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук,
С.М. ЛОГВИНКОВ, канд. техн. наук,
В.Б. ДИСТАНОВ, канд. хим. наук, НТУ «ХПИ»

ВЛИЯНИЕ АКРИЛОСТИРОЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Розглянуто перспективи використання суперпластифікуючої добавки для покращення властивостей цементних систем і бетону. Удосконалена методика отримання сульфованого полімеру. Наведено та проаналізовано експериментальні дані щодо фізико-механічних властивостей зразків цементного каменю з добавками суперпластифікаторів.

Perspectives of fluidifier use to improve the properties of cement and concrete were considered. In this work production method of the sulfonated polymer was improved. Physical and mechanical properties of the cement stone samples with fluidifiers were studied.

Производство цементов и бетонов на сегодняшний день требует поиска новых прогрессивных технологий. Использование различных вяжущих веществ, заполнителей, добавок, а также арсенал передовых технологических приемов и передовое оборудование позволяют получать бетоны с разнообразными свойствами.

Основные технические решения в области применения бетонных смесей принципиально одинаковые в разных странах – половина их объема используется для изготовления монолитных бетонных и железобетонных конструкций, поскольку, при определенных условиях монолитный бетон по некоторым технико-экономическим показателям имеет существенные преимущества по сравнению со сборным бетоном [1, 2]. Исходя из этого, важное значение приобретает проблема сохранения консистенции бетонных смесей во времени, а также повышение эффективности способов их удобоукладываемости.

Для получения высококачественных цементосодержащих строительных материалов в настоящее время широко используются так называемые суперпластификаторы (СП), которые способствуют улучшению реологических свойств материалов (подвижности и текучести). Это в свою очередь, приводит к существенному изменению строительно-технических характеристик,

обеспечивает значительную экономию цемента и комплексное повышение эксплуатационных свойств материалов.

Производство суперпластификаторов широко развито в Австралии, Германии, США, Японии и некоторых других странах. В Украине, на данный момент, производство СП находится только на стадии развития.

В работе [1] показано, что в строительной практике разных стран среди суперпластификаторов отдается предпочтение традиционным сульфополимерам.

В одну из групп суперпластификаторов, классифицированных по составу и по химической природе [3, 4] входят добавки нового поколения – акрилаты и поликарбоксилаты.

В настоящее время чаще используются суперпластификаторы на основе водорастворимого полистирола [5 – 7] и его сополимеров с разными ненасыщенными акриловыми кислотами, например акриловой, метакриловой и этилакриловой [8, 9].

Основной методикой получения водорастворимого полистирола является сульфирование полистирола серной кислотой в присутствии катализатора, в качестве которого выступает сульфат серебра. Поэтому такой подход к получению чистых сульфополимеров является дорогостоящим. Учитывая необходимость промышленного выпуска современных суперпластификаторов в Украине, актуальной является задача усовершенствования методики получения сульфированных полимеров.

Альтернативное решение может быть получено на основе разработки и получения сульфированного акрилостирольного сополимера для модифицирования бездобавочного портландцемента с проведением экспериментальной проверки их совместимости.

Цель работы заключалась в проверке эффективности действия суперпластифицирующей добавки на основе сульфированного акрилостирольного сополимера на физико-механические свойства бездобавочного портландцемента.

В лабораторных условиях по разработанной методике получения сульфированного полистирола, которая предусматривает очистку от сульфорирующего агента, проведен синтез сульфированного акрилостирольного сополимера с различным содержанием остаточного сульфата аммония с условным названием САСП-1 и САСП-2 (двойная очистка).

В работе применялся бездобавочный портландцемент ПЦ I-400-Н (ДСТУ Б В.2.7.-46-96), выпущенный государственным предприятием “ Харьковский опытный цементный завод”.

При сопоставительном анализе эффективности регулирования физико-механических свойств цементного камня сравнивались образцы из бездобавочного портландцемента и образцы с разработанными суперпластифицирующими добавками САСП-1 САСП-2 в различных концентрациях.

Нормальная плотность цементного теста и сроки схватывания определялись в соответствии с традиционными методами исследований цементов (ГОСТ 310-3-92), а предел прочности при сжатии образцов – в соответствии с ГОСТ 10180-90.

Экспериментальные данные по физико-механическим свойствам образцов из цементного теста с введением различных количеств суперпластифицирующих добавок с водой затворения представлены в таблице.

Таблица

Физико-механические свойства портландцемента с добавками САСП-1 и САСП-2

Количество добавки, %	Нормальная плотность, %	Сроки схватывания, час – мин.		Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сутки			
		начало	конец	3	7	28	
без добавки	27,00	4-00	5-55	80	82	85	
САСП – 1	0,01	27,00	2-15	4-30	70	82	95
	0,03	26,75	2-45	4-25	65	80	90
	0,05	26,50	2-20	4-05	62	78	85
	0,07	26,50	2-20	4-20	60	73	75
	0,10	26,50	2-10	4-30	55	68	72
САСП – 2	0,01	27,00	4-00	6-00	67	89	100
	0,03	26,75	4-00	6-25	75	85	105
	0,05	26,75	3-35	5-10	75	80	90
	0,07	26,75	3-25	6-10	62	78	90
	0,10	26,50	2-10	4-00	60	75	90

Изменение предела прочности при сжатии ($\delta_{сж}$) для исследованных образцов функционально зависит от количества введенной добавки и срока набора прочности образцов, что отображено в графической форме соответствующими поверхностями отклика на рис. 1 и рис. 2.

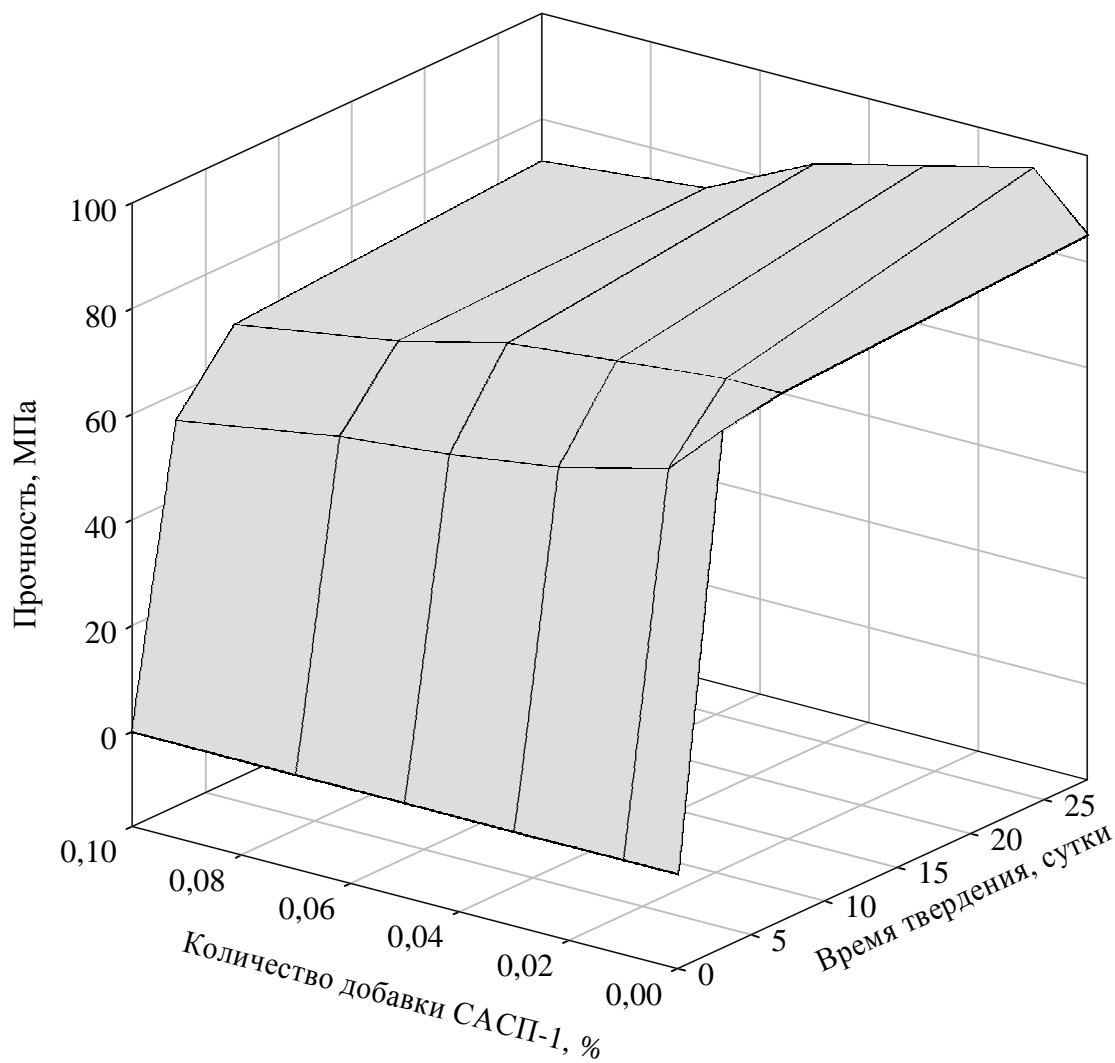


Рис. 1. Поверхность отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания добавки САСП-1 и сроков твердения

Для бездобавочного портландцемента наблюдается более существенное повышение предела прочности образцов в первые сроки твердения (3 и 7 дней), что характерно для цемента с более высоким содержанием трехкальциевого силиката, чем двухкальциевого.

Для экспериментальной добавки САСП-1 наблюдается повышение прочности к 28 суткам твердения у образцов с количеством добавки 0,01 и 0,03 масс. % (таблица).

При добавлении 0,05 – 0,10 масс. % добавки наблюдается незначительное снижение прочностных характеристик образцов в сравнении с бездобавочным портландцементом, что свидетельствует о несбалансированном фазовом составе продуктов его гидратации и перекристаллизационных процессах в направлении деградации структурно-морфологических взаимосвязей.

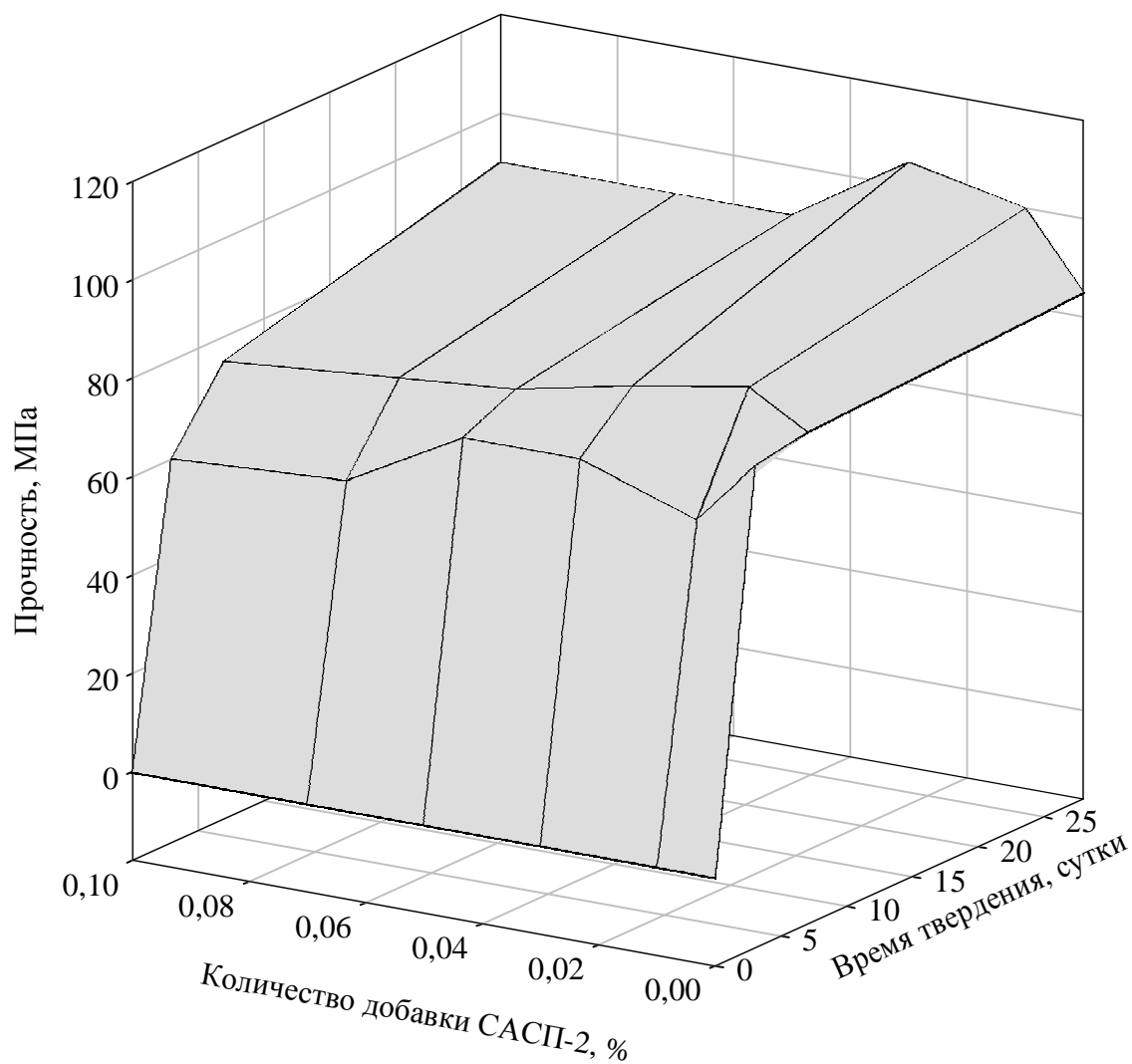


Рис. 2. Поверхность отклика функциональной зависимости $\delta_{сж}$ от содержания добавки САСП-2 и сроков твердения

Кроме того, добавка САСП-2 во всем исследованном концентрационном интервале достаточно значительно сокращает сроки схватывания цементного камня, что приводит к сокращению интервала технологической пригодности цементного теста. Однако, такое влияние добавки САСП-1 на сокращение сроков схватывания может быть востребовано для зимнего бетонирования.

При этом важно учитывать, что наряду с резким ограничением технологической консистенции цементного теста, резко ограничивается возможный набор оборудования и методов, обеспечивающих удобоукладываемость цемента с добавкой САСП-1.

Для экспериментальной добавки САСП-2 – наблюдается сравнительно равномерное и более значительное повышение прочности образцов к 28 суткам твердения для всего исследованного концентрационного интервала до-

бавки. Образцы из цемента с добавкой САСП-2 в количестве 0,01 и 0,03 масс. % к 7 суткам твердения набирают прочность до значений, характерных для образцов из бездобавочного цемента в возрасте 28 суток и имеют наиболее высокую прочность к 28 суткам твердения, чем все другие исследованные образцы.

Отмечается удлинение конца сроков схватывания цементного теста с добавкой САСП-2 при ее содержании 0,01 и 0,03 масс. % на 5 и 30 минут соответственно. При концентрации добавки 0,05 – 0,10 масс. % начало сроков схватывания цементного теста сокращается во всем указанном интервале, а с количеством добавки САСП-2 равной 0,10 масс. % время конца сроков схватывания совпадает с началом сроков схватывания бездобавочного цемента.

Результаты экспериментов для образцов с добавкой САСП-2 показали, что применение добавки в количестве до 0,03 масс. % также дает максимальный эффект, т.к. достигается снижение нормальной густоты цементного теста и значительное расширение интервала технологической пригодности, что следует из удлиненных сроков схватывания и гарантированного уровня прочностных характеристик во все сроки твердения образцов (таблица). Применение добавки САСП-2 в количестве 0,05 – 0,10 масс. %, учитывая результаты испытаний физико-механических свойств и с точки зрения технико-экономических соображений не целесообразно.

Следовательно, рациональной добавкой является САСП-2 в количестве 0,03 масс. %, что способствует увеличению прочности цементного камня на 18 % по сравнению с бездобавочным портландцементом к 28 суткам твердения и удлиняет конец сроков схватывания на 30 минут, что дает возможность ее эффективного применения в строительной индустрии. Передозировка САС-2 сверх 0,05 % допустима, исходя из набора прочности к 28 суткам, но ограничивает сроки начала схватывания.

Эффективность разработанных суперпластифицирующих добавок на основе сульфированного акрилостирольного сополимера зависит от содержания в них остаточного сульфата аммония, что следует из выше представленных результатов испытания. Наличие большего содержания сульфата аммония в акрилостирольной добавке понижает физико-механические свойства бездобавочного портландцемента.

Список литературы: 1. Айранетов Г.А. Строительство в Германии / Г.А. Айранетов, Б.Х. Бретшнайдер. – М.: Стройиздат, 1996. – 283 с. 2. Кривошеев П.І. Стан бетонознавства в Україні / П.І. Кривошеев, Л.О. Шейніч // Будівельні конструкції. – К.: НДІБК. – 2002. – Вип.56. – С. 3 – 8.

3. Гоц В.І. Бетони і будівельні розчини: [підручник] / Гоц В.І. – К.: КНУБА, 2003. – 472 с.
4. Мазурак О.Т. Портландцементи з комплексними модифікаторами на основі полікарбоксилатів: Дис. ... кандидата техн. наук: 05.17.11 / Мазурак Оксана Тимофіївна. – Львов, 2006. – 183 с.
5. Шумейко В.Н., Лисова Е.С. Синтез и исследование сульфированного полистирола для использования в качестве суперпластификатора строительных материалов: тези доповідей Х конференції молодих учених та студентів-хіміків південного регіону України, 16 – 17 жовт. 2007 р., Одеса / ПНЦ НАНУ ФХІ ім. О.В. Богатського НАНУ. – Одеса, 2007. – С. 62.
6. Лисова О.С., Дістанов В.Б., Шабанова Г.М. та ін. Синтез та дослідження водорозчинних суперпластифікаторів: тези доповідей II Університетської наук.-практ. студ. конф. магістрантів НТУ “ХПІ”, 25 – 26 березня 2008 р., Харків. Т. 2 / НТУ “ХПІ”. – Харків, 2008. – С. 178.
7. Логвинков С.М. Влияние суперпластифицирующих поликарбоксилатных добавок на физико-механические свойства высокоглиноземистого цемента / С.М. Логвинков, Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2006. – № 43. – С. 143 – 152.
8. Батраков В.Г. Теория и перспективные направления развития работ в области модифицирования цементных систем / Батраков В.Г. // Цемент и его применение. – 1999. – № 5, 6. – С. 14 – 19.
9. Коваль С.В. Модифицирование – магистральное направление совершенствования свойств и технологии бетона / Коваль С.В. // Строительные материалы и изделия. – 2004. – С. 20 – 23.

Поступила в редколлегию 12.11.08.

УДК 678.84:678.64

В.В. СУКАЧЕВ,

Н.М. ШЕВЧЕНКО, канд. техн. наук, ДГАУ, г. Днепропетровск

СИНТЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ α -СПИРТОВ

В статті на прикладі синтезу 1,5-ді(оксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-діфенілтрисилоксану пропонується новий спосіб синтезу кремнійорганічних карбофункціональних α -спиртів, котрі можуть бути застосовані як вихідні речовини для одержання поліуретанів з підвищеною термічною та хімічною стійкістю, а також добавок для модифікації різних полімерних матеріалів, наприклад, гум з метою покращання експлуатаційних характеристик в умовах підвищених температур.

In the article on base synthesis of 1,5-di(hydroxymethyl)-1,1,5,5-tetramethyl-3,3-diphenyltrisiloxane a new method of the synthesis organosilicon carbofunctional α -spirits was suggested. There are going to use as a starting material for the production of polyurethane resin with higher thermal and chemical stability than before, a synthesis modifying agent for different polymeric materials, e.g. rubbers, for a higher performance in operating conditions with high temperatures.

Кремнійорганіческие карбофункціональні α -спирты (далее в тексте – α -спирты) по своим химическим свойствам подобны типичным алифатиче-

ским спиртам. Использование α -спиртов в реакции с ди(поли)изоцианатами позволяет получать полимеры, сочетающие специфические свойства, присущие как полиуретанам, так и кремнийорганическим полимерам: высокая прочность, эластичность, термо-, морозо-, атмосферостойкость и т.д. [1]. Особый интерес представляют α -спирты с фенильными обрамляющими радикалами у атомов кремния, однако существующие методы их получения зачастую базируются на реакциях технологически сложных для промышленного освоения, например, металлоорганический синтез [2].

Авторы работ [3 – 4] предложили более простой способ получения многоатомных α -спиртов общей формулы:



где: $k = 0,7 \div 1,5$; $m = 0 \div 1,0$; $n = 2,7 \div 4,6$; $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}' = -\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$; включающий две основные стадии:

- синтез промежуточных продуктов – ацетоксиметилсилоксанов (олиго–органосилоксанов, содержащих ацетоксиметильные группы) реакцией согидролиза смеси органотриацетоксисилана, диорганодиацетоксисилана и ацетоксиметилдиметилацетоксисилана (АМДМАС) с последующей конденсацией олигомерных продуктов реакции;
- синтез многоатомных α -спиртов реакцией метанолиза ацетоксиметилсилоксанов в присутствии кислотного катализатора.

Недостатками вышеуказанного способа являются:

1. Ограниченный ассортимент получаемых соединений, обусловленный тем, что при синтезе ацетоксиметилсилоксанов в реакции согидролиза могут быть использованы только орстаноацетоксисиланы с близкими скоростями гидролиза. Например, при использовании дифенилдиацетоксисилана, скорость гидролиза которого существенно ниже, чем у остальных мономеров, идет отдельный гидролиз вместо согидролиза.

2. При реакции согидролиза орстаноацетоксисиланов получают только статистические сополимеры. Блок-сополимеры, имеющие преимущества по ряду характеристик в сравнении со статистическими сополимерами, не могут быть получены данным способом.

3. Наличие ОН-групп у кремния в α -спиртах (до 2 масс. %) вследствие неполной конденсации продуктов гидролиза (на стадии получения ацетокси–

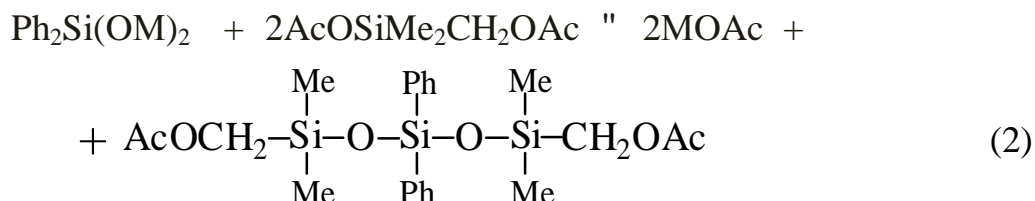
метилсилоксанов) из-за пространственных затруднений, что снижает термическую и химическую стойкость полимеров, получаемых в дальнейшем.

В настоящей статье предлагается новый способ синтеза α -спиртов, который также включает две основные стадии: синтез ацетоксиметилсилоксанов и последующий метанолиз их в присутствии кислотного катализатора, однако в отличие от прототипа [3 – 4], синтез ацетоксиметилсилоксанов осуществляется с использованием реакции гетерофункциональной конденсации по схеме:



где: М – щелочной металл (Na или K); AcO – ацетоксигруппа; Me – метил.

Конкретным примером применения реакции (1) является синтез 1,5-ди(ацетоксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана путем взаимодействия дифенилсиландиолята натрия или калия с АМДМАС по схеме:



Данная реакция протекает с выходом более 90 масс. % в гетерогенных условиях в среде осушенного инертного растворителя (толуол, диоксан и др.) при температуре $0 \div +110$ °С в течение 3 – 5 часов.

Следует отметить, что при указанных условиях проведения реакции (2) АМДМАС выступает как монофункциональное соединение, поскольку во взаимодействии участвует только ацетоксигруппа у атома кремния, ацетоксиметильная группа при этом не затрагивается, что подтверждается результатами анализа, приведенными в экспериментальной части, а также ИК-спектрами 1,5-ди(ацетоксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана, в которых отсутствуют полосы поглощения в области $3200 - 3600$ cm^{-1} , соответствующей ОН-группам у кремния или углерода.

В результате реакции метанолиза 1,5-ди(ацетоксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана в присутствии кислотного катализатора – HCl согласно схеме:



получен 1,5-ди(оксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксан.

Экспериментальная часть

1. Синтез дифенилсиландиолята натрия или калия осуществляют по следующей реакции:



при этом используют дифенилсиландиол – технический продукт, щелочи – квалификации ЧДА.

1.1. Синтез $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{ONa})_2$.

В 1,0 л четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, термометром и насадкой Дина-Старка с обратным холодильником, помещают 16,00 г (0,4 г/моль) предварительно измельченного и высушенного NaOH и 250 мл абсолютированного этанола и перемешивают при нагревании до полного растворения щелочи, после чего колбу охлаждают на ледяной бане и при интенсивном перемешивании добавляют раствор 43,26 г (0,2 г/моль) дифенилсиландиоля в 200 мл абсолютированного этанола с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась в интервале $0 \div +5$ °С. Далее реакционную смесь нагревают до кипения и отгоняют этанол (~ 90 % от введенного количества), а затем в колбу заливают 600 мл толуола и при перемешивании реакционную смесь вновь нагревают до кипения и отгоняют с помощью насадки Дина–Старка сначала остаток этанола вместе с толуолом, а затем воду азеотропной отгонкой с толуолом. Расчетный выход дифенилсиландиолята натрия – 52,06 г (0,2 г/моль).

1.2. Синтез $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OK})_2$.

По аналогичной методике при взаимодействии 22,44 г (0,4 г/моль) КОН и 43,26 г (0,2 г/моль) дифенилсиландиоля получают 58,50 г (0,2 г/моль) дифенилсиландиолята калия.

2. Синтез 1,5-ди(ацетоксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана.

АМДМАС синтезируют по известной методике, описанной в статье [5].

Характеристики АМДМАС: d_4^{20} 1,0419; d_D^{20} 1,4216; $t_{\text{кип.}}$ = 76 – 78 °С/9 мм; содержание, (масс. %) АсО: найд. 61,9; выч. 62,06.

После прекращения отгонки воды в опыте 1.1 суспензию 52,06 г (0,2 г/моль) $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{ONa})_2$ в 500 мл толуола охлаждают на ледяной бане до 0°C и к суспензии при интенсивном перемешивании медленно добавляют 83,72 г (0,44 г/моль) АМДМАС, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале $0 \div +5^\circ\text{C}$. По завершению введения АМДМАС реакционную смесь нагревают до кипения (110°C) и перемешивают в течение 5 часов, после чего охлаждают до комнатной температуры и фильтруют на стеклянном фильтре Шотта, (выход ацетата натрия – количественный), а толуольный раствор промывают водой и сушат над безводным CaCl_2 . Толуол отгоняют сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме до $t_{\text{куба}} = 160^\circ\text{C}/5 \text{ мм}$. Получают 88,68 г (выход 94 масс. %) 1,5-ди(ацетоксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана, представляющего собой подвижную прозрачную жидкость светло-желтого цвета, $d_4^{20} 1,0820$; $d_D^{20} 1,4980$;

содержание (масс. %) AcO : найд. 24,40; выч. 24,75;

молекулярная масса: найд. 500; выч. 476,75.

Примечание: молекулярную массу синтезированных соединений определяют методом эбуллиометрии в бензоле с точностью $\pm 10\%$.

Аналогичным образом протекает реакция $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OK})_2$ и АМДМАС с выходом целевого продукта 93 масс. %.

3. Синтез 1,5-ди(оксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана.

В 1,0 л колбу Вюрца, снабженную термометром и капилляром, помещают 180,0 г 1,5-ди(ацетоксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана, полученного в опыте 2, и растворяют его в 500 мл осушенного метанола, содержащего 0,5 масс. % хлористого водорода, после чего реакционную смесь выдерживают при температуре $+10 \div +25^\circ\text{C}$ в течение 3 – 4 часов. Затем отгоняют ~ 200 мл смеси метилацетата с метанолом в вакууме при остаточном давлении 0,1 – 0,2 Ваг и температуре куба $+10 \div +25^\circ\text{C}$ и доводят до прежнего объема чистым метанолом. Операцию повторяют до исчезновения полосы поглощения 1720 см^{-1} в ИК-спектре целевого продукта (обычно 4 – 5 раз), после чего метанол отгоняют при вышеуказанных условиях, продукт растворяют в бензоле и нейтрализуют HCl водным раствором $\text{NH}_3 + \text{NaCl}$. Затем бензол отгоняют в вакууме водоструйного насоса, а продукт вакуумируют при $t_{\text{куба}} = 70 - 80^\circ\text{C}/3 \text{ мм}$ до постоянной массы. Получают 135,0 г (выход 91 масс. %) 1,5-ди(оксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана, представляющего собой вязкую прозрачную жидкость

желтого цвета, d_D^{20} 1,5280, молекулярная масса: найд. 430; выч. 392,68.

Найдено, масс. %: Si = 21,16; C = 55,48; H = 6,84; OH = 7,92.

Вычислено, масс. %: Si = 21,46; C = 55,06; H = 7,19; OH = 8,66.

Выводы.

На примере синтеза 1,5-ди(оксиметил)-1,1,5,5-тетраметил-3,3-дифенилтрисилоксана предложен новый метод синтеза α -спиртов с использованием реакции гетерофункциональной конденсации, обеспечивающей возможность введения дифенилсилоксизвеньев в их структуру, чего не удавалось достичь ранее использованным методом, основанном на согидролизе [3 – 4]. Аналогичным образом возможно введение других силоксановых фрагментов, в том числе блок-сополимеров различного строения, достигая таким образом существенного расширения ассортимента α -спиртов.

Полученные α -спирты могут быть использованы как исходные соединения для синтеза полиуретанов с повышенной термической и химической стойкостью, а также модифицирующих добавок в различные полимерные материалы, например, резины с целью улучшения эксплуатационных характеристик в условиях повышенных температур.

Список литературы: 1. Кузнецова В.П., Ласковенко Н.Н., Запунная К.В. Кремнийорганические полиуретаны. – Киев: Наукова думка, 1984. – 224 с. 2. Сметанкина Н.П., Карбовская Л.Е. Карбофункциональные кремнийорганические соединения. 1. Дифункциональные бис(алкилметилфенил)дисилоксаны // Журн.общ. химии. – 1967. – Т.37, Вып. 1. – С. 271 – 274. 3. А.с. № 904308 СССР, МКИ³ С 08 С 77/14. Олигоорганосилоксаны, содержащие оксиметильные группы, – исходные вещества для синтеза быстроотверждающихся полиуретанов с повышенной термической и химической стойкостью и улучшенными физико-механическими свойствами и способ их получения / В.В.Сукачев, Н.Я. Кузьменко, Ю.В.Светкин (СССР). – № 2869774/23-05; заяв. 15.01.1980. 4. Кузьменко Н.Я. Синтез и применение реакционноспособных олигомеров с термостойким кремнийорганическим блоком: Дисс. ... докт. хим. наук / Укр. гос. хим.-технол. ун-т. – Днепропетровск, 1995. – С. 128 – 136; 203 – 204. 5. Согидролиз фенилтриацетоксисилана с ацетоксиметилдиметилацетоксисиланом / Кузьменко Н.Я., Сукачев В.В., Снигирь А.В. и др.; Днепропетр. хим.-технол. ин-т. – Черкассы, 1982. – 12 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ № 800хп-Д81.

Поступила в редколлегию 12.11.08

В.І. ТОШИНСЬКИЙ, докт. тех. наук; **В.М. ПЕТРОВ**;
М.О. ПОДУСТОВ, докт. тех. наук, НТУ "ХПИ"

РОЗРОБКА СИСТЕМИ АВТОМАТИЗАЦІЇ ПРОЦЕСУ СУЛЬФАТУВАННЯ ОРГАНІЧНОЇ СИРОВИНИ

Показано, що світовою тенденцією в технології сульфатування є використання плівкових апаратів. Приведений перелік основних контурів контролю і регулювання при сульфатуванні органічної сировини в плівковому апараті. Дано опис функціональної схеми автоматизації.

It is rotined that a world tendency in technology of сульфотування is the use of pellicle vehicles. The list of basic contours of control and adjusting is resulted at sulfating of organic raw material in a pellicle vehicle. Description of functional diagram of automation is given.

Постановка проблеми. Процес сульфатування органічної сировини є основною стадією виробництва поверхнево-активних речовин. В даний час в Україні даний процес проводиться в об'ємних апаратах, що приводить до отримання готового продукту низької якості. Аналіз літературних даних [1, 2] показує, що світовими тенденціями в технології сульфатування є використання плівкових апаратів і газоподібного триоксиду сірки як сульфатуючого агенту.

Проведені широкі дослідження [3, 4] такого поєднання технологічного оформлення і визначені основні значення технологічних параметрів.

Проте без розробки системи автоматизації даним процесом неможливо одержати готовий продукт високої якості (ступінь сульфатування дорівнює 96,0 – 96,5 %).

Метою даної роботи є. розробка системи управління процесу сульфатування органічної сировини з використанням плівкового апарату.

Основний матеріал. Результати попередніх досліджень [5, 6] дали можливість визначити, що основними параметрами, що впливають на процес є: молярне співвідношення реагентів сульфатуючий агент : органічна сировина і температура процесу. Крім того, необхідно вводити корекцію на якісні показники сульфатування [7].

Комп'ютерне моделювання процесу показало, що характер зміни температури по висоті апарату (рис. 1) говорить про необхідність використання се-

кційного охолодження, оскільки підвищення температури понад 323 К призводить до зниження якісних показників готового продукту.

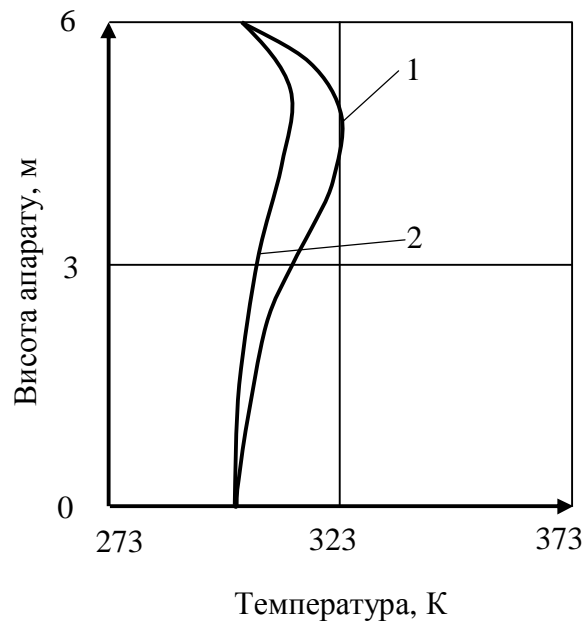


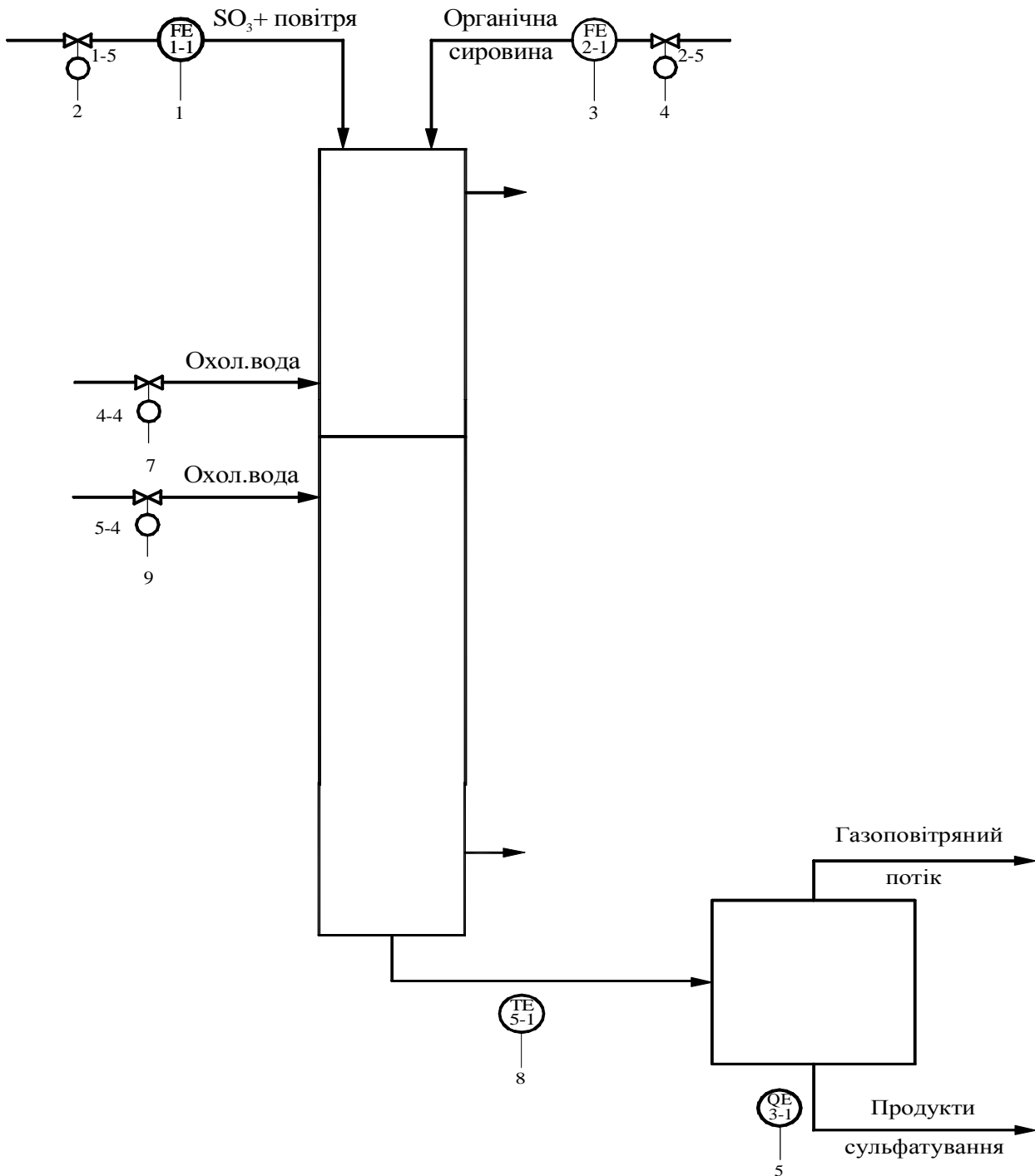
Рис. 1. Залежність температури процесу по висоті плівкового апарату:
1 – односекційне охолодження; 2 – двосекційне охолодження.

Аналіз приведених залежностей (рис. 1) показує і напрямок руху потоку холодоагенту: у верхній частині – протитечія, в нижній частині – прямоток. Це дає можливість проводити процес близьким до політропічному режиму (крива 2, рис.1). На основі проведеного аналізу та розрахунків була побудована функціональна схема автоматизації процесу сульфатування органічної сировини в плівковому апараті.

Приведена функціональна схема автоматизації була реалізована на базі мікроконтролера КР-500.

Контур регулювання витрати. В якості первинного перетворювача використана діафрагма камерна (поз. 1-1, та 2-1 на рис. 2), сигнал перепаду тиску поступає на дифманометр Сафір 21207, де перетворюється в уніфікований токовий сигнал 4 – 20 мА і подається на мікроконтролер

Первинним перетворювачем витрати є діафрагма, що встановлена на лінії подачі газоповітряної суміші (поз. 1-1) та лінії подачі органічної сировини (поз. 2-1) Залежно від витрати змінюється величина перепаду тиску на діафрагмі. Сигнал з діафрагми надходить на перетворювач «САПФІР-22ДД» (поз. 1-2, 2-2), де величина витрати перетворюється в уніфікований струмовий сигнал, що надходить на вимірювальний канал мікропроцесорного конт-



		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Прилади за місцем		FT 1-2	NS 1-4	FT 2-2	NS 2-4	QT 3-2		NS 4-3		NS 5-3	
Пульт керування	Прилади на пульті			PIR 2-3		PIR 3-3		PIR 4-2		PIR 5-2	
	Мікропроцесор	К	○	○		○		○		○	
		Р	○	○	▲	○	○	○	○	○	
С											

Рис. 2. Функціональна схема автоматизації процесу сульфатування

ролера КР-500. У контролері сигнал, що надійшов, зрівнюється із сигналом завдання.

При неузгодженості регулятор по III закону регулювання вироблює керуючий вплив, що надходить на безконтактний реверсивний пускач ПБР-2М (поз. 1-4, 2-4), що управляє виконавчим механізмом МЭП (поз. 1-5,2-5).

Для підтримання заданого співвідношення органічної сировини та газоповітряної суміші обидва контури зв'язані у контур співвідношення. На якість цільового продукту впливають також неконтролюємі параметри і їх інтегральний вплив вимірюється у контурі контролю якості продукта, для чого використовується побічний параметр – щільність сульфомаси і при відхиленні його від заданого подається корекція у контур витрати органічної сировини.

Контур регулювання температури. Регулювання температури у секціях сульфуратора здійснюється слідуєчим чином: для виміру температури використовуються датчик термоперетворювач опору з мідним чутливим елементом ТСМ-6097-01 (поз. 4-1, 5-1), що встановлені на виході з кожної секції. Сигнал з датчиків надходять на вимірювальний канал мікропроцесорного контролера КР-500. При наявності відхилення подається сигнал на запірну арматуру (поз. 4-4,5-4), яка встановлена на лініях подачі води до контуру охолодження абсорбера.

Дана схема була перевірена в умовах дослідної установки. Результати перевірки приведені в таблиці.

Таблиця

Результати перевірки на дослідній установці процесу сульфатування органічної сировини

Витрата органічної сировини, $\text{м}^3/\text{с} \cdot 10^{-3}$	Молярне співвідношення реагентів	Щільність зрошування, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot 10^{-3}$	Температура, К				Ступінь сульфатування, %	Кольоровість кінцевих продуктів γ , од. за йодною шкалою
			Сировина на вході в реактор	Газоповітряного потоку на вході в реактор	Охолоджуючої води на вході в реактор	В реакторі		
Вищий спирт фр. $\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$								
2,62	1,06 : 1,0	0,75	308	323	293	313	98,5	1
Суміш вищого спирту фр. $\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$ і МЕА в співвідношенні 9 : 1								
2,64	1,07 : 1,0	0,76	313	323	293	313	98,0	1

Як видно з таблиці, розроблена система автоматизації дозволяє збільшити ступінь сульфатування органічної сировини на 1,5 – 2,0 %.

Дана функціональна схема рекомендується для подальшого впровадження.

Наступні дослідження будуть продовжені у напрямі вдосконалення системи і впровадження її на промисловій установці.

Список літератури: 1. *Правдін В.Г., Подустов М.А., Земенков Д.И.* Сульфирование и сульфатирование нефтехимических продуктов газообразным триоксидом серы в производстве ПАВ. – М.: ЦНИТЭНефтехим, 1981. – 44 с. 2. *Бухи́таб З.І., Мельнік А. П., Ковальов В.М.* Технологія синтетичних миючих засобів. – М.: Легпромбінтздат, 1988. – 320 с. 3. *Подустов М.О., Правдін В.Г., Моргунова Т.С, Петров В.М.* Сульфатування сумішей нафтохімічних продуктів газоподібним триоксидом сірки // Хімічна технологія. – 1991. – № 1. – С. 37 – 39. 4. *Подустов М.О., Петров В.Н.* Математичне моделювання процесу сульфатування органічних продуктів у виробництві поверхнево-активних речовин // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2004. – № 4. – С. 38 – 48. 5. *Подустов М.О.* Сульфатування сумішей нафтохімічних продуктів, як один з напрямів процесу отримання високоякісних ПАР // Вісник ХДПУ. – Харків: ХДПУ, 1999. – Вип. 28. – С. 16 – 18. 6. *Подустов М.О.* Підвищення ступені переробки органічної сировини – один з напрямів зниження відходів у виробництві поверхнево-активних речовин // Вісник Науки і техніки. – Харків: НТУ «ХПІ», 2004. – Вип. 2 – 3. – С. 49 – 55. 7. *Подустов М.О., Правдін В.Г., Літвіненко І.І. і ін.* Принципи управління процесом отримання алкіл сульфатів // Вісник ХПІ: Хімічна техніка. – Харків: ХПІ, 1988. – № 258. – Вип. 1. – С. 8 – 10.

Надійшла до редколегії 05.09.08

УДК: 535.372: 657.547

В.Б. ДІСТАНОВ, канд. хім. наук, **І.В. ЛИСОВА**, канд. хім. наук,
В. В. ДІСТАНОВ, магістрант, **Т. В. ФАЛАЛЄЄВА**, НТУ «ХПІ»,
А. О. АНІЩЕНКО, канд. хім. наук, ДНУ, м. Дніпропетровськ

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТОНІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ВІЛЬНИХ СТАБІЛЬНИХ РАДИКАЛІВ

Дана робота присвячена синтезу формазафонафталевих ангідридів, які є проміжними продуктами при отриманні стабільних вердазильних радикалів. Відповідні формазафонафталеві ангідриди одержані взаємодією бром формазанів з бромнафталевим ангідридом за реакцією Ульмана. Досліджені спектральні характеристики синтезованих сполук.

Synthesis formazanonaphthalic anhydride, which appear intermediate by obtain stability radical of verdazile is aim of this work. Corresponding formazano-naphthalic anhydrides was obtained condensation bromoformazanes with bromo-naphthalic anhydride for Ulman's reaction. Spectral characteristics substances was obtained, is investigation.

Можливість використання органічних люмінофорів визначається як їх спектрально-люмінесцентними характеристиками, стійкістю до дії УФ-світла, так і технологією отримання із доступної вихідної сировини. В теперішній час найбільше розповсюдження в різноманітних галузях науки і техніки мають органічні люмінофори на базі 1,8-нафталіндикарбонової кислоти.

В даний час особлива увага обернена до вільних радикалів. Одним з класів таких радикалів є вердазили [1]. Вони відносяться до групи найбільш стабільних вільних радикалів. Вердазили набули широкого поширення в хімічній технології, фізиці, гетерогенному каталізі, фармакології, біології. За участю вільних радикалів відбуваються такі важливі процеси, як крекінг нафти, ланцюгові реакції вибуху, горіння і повільного окислення, фотохімічні і радіаційнохімічні реакції, полімеризація і стабілізація полімерів. За допомогою радикальних реакцій отримують більше третини світової продукції хімічної промисловості. Все це в значній мірі стимулює дослідження в області хімії вільних радикалів. Стабільні радикали широко використовуються при рішенні таких практичних задач, як стабілізація бензинів, змащувальних масел, полімерів і гум, запобігання псуванню харчових продуктів і ліків. У біофізиці і молекулярній біології стабільні радикали застосовуються як парамагнітні зонди і мітки спинів. Перспективне їх використання в квантових генераторах, магнітометрах і дозиметрах. На основі стабільних радикалів створені лікарські препарати і світлозахисні добавки, що оберігають полімери від руйнування.

Одним з шляхів отримання вердазилів, найбільш стабільних з вільних радикалів, є циклізація формазанів під впливом формальдегіду або галоїдалкілів [2]. Формазани, у свою чергу, можна отримати взаємодією гідразонів з діазонієвими солями арильних або гетерильних похідних [3].

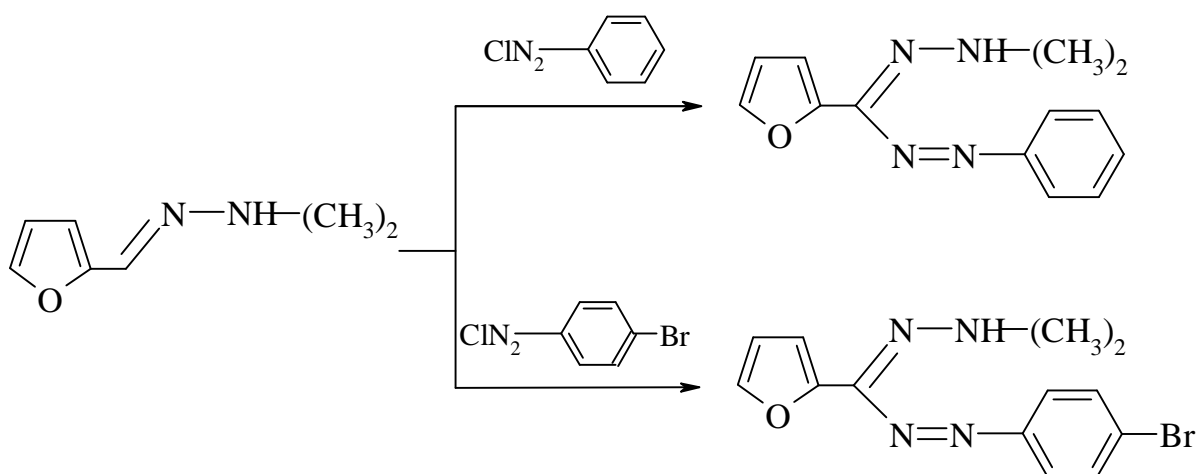
Природа арильних або гетерильних замісників істотно позначається як на спектральних характеристиках відповідних вердазилів, так і на їх стабільності.

З великої кількості відомих формазанів, в літературних джерелах не були виявлені їх похідні, що містять в своїй структурі фурановий цикл, а тим більше, замість арильного або гетерильного замісника диметиламіногрупу.

Метою даної роботи є отримання формаганів, що містять в своїй структурі фурановий цикл і дослідження можливості отримання формаганів, що містять в своїй структурі фрагмент з розвиненою хромофорною системою, який може додати таким сполукам люмінесцентні властивості. Як один з таких фрагментів може виступати нафталевий ангідрид і його похідні.

Синтез формаганів, які випромінюють світло, по-перше, дозволить розширити їх області використання, наприклад, як фотохромних і термохромних матеріалів, органічних люмінофорів, аналітичних реагентів, біологічно активних речовин, флуоресцентних зондів для медико-біологічних досліджень, люмінесцентних складових денних флуоресцентних пігментів [4], а також може привести до отримання стабільних вердазильних радикалів, які мають інтенсивну люмінесценцію, з новими можливостями.

Відповідно до поставленої мети, ми з диметилгідрозона фурфуролу отримали взаємодією з фенілдіазонійхлоридом і п-бромфенілдіазонійхлоридом наступні формагани у відповідності до наведеної схеми:

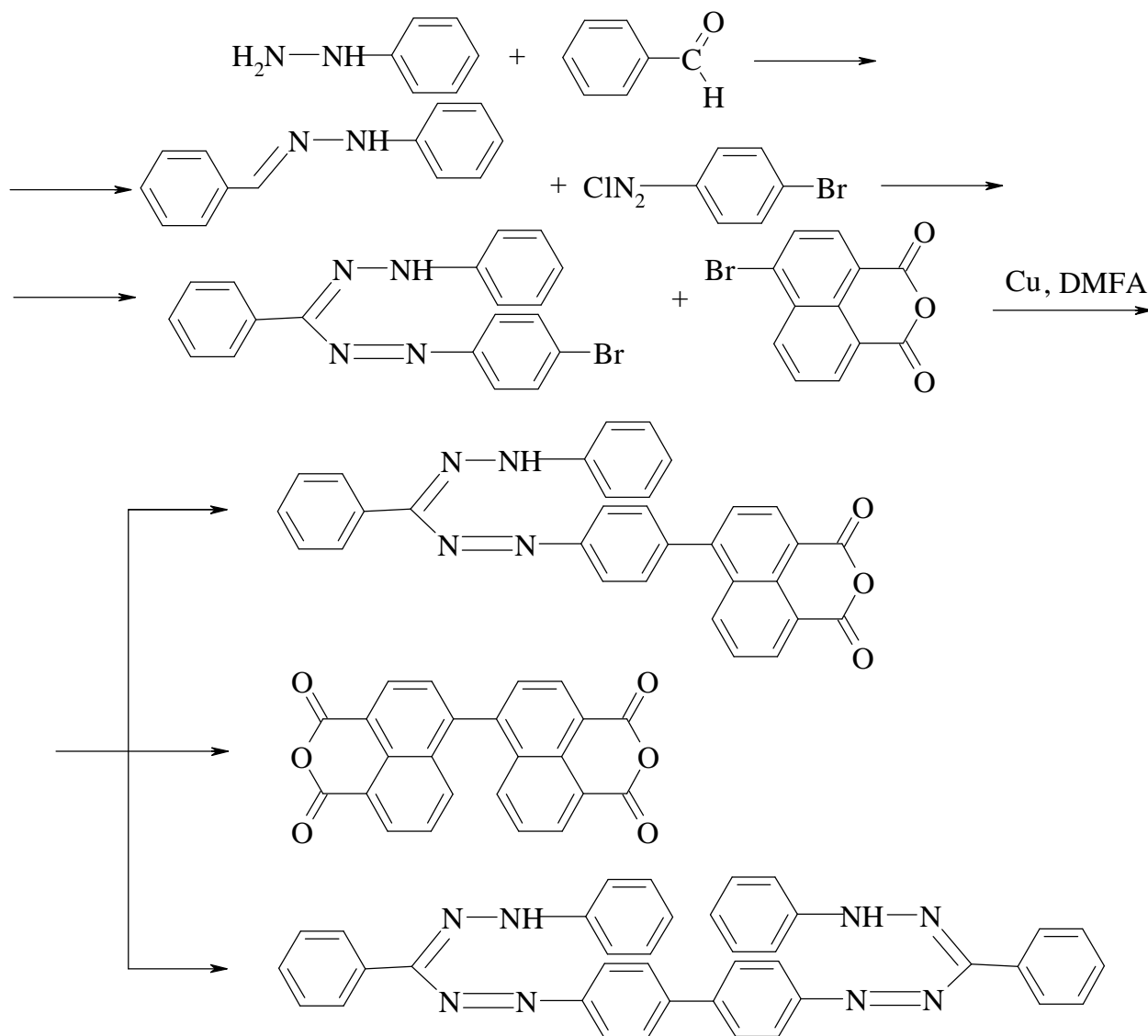


Подальше планувалось введення їх в реакцію з 4-бромнафталевим ангідридом для отримання відповідного формаганонафталевого ангідриду.

Однак враховуючи, що кількість переданого нам диметилгідрозона фурфуролу була незначною, визначення можливості отримання люмінуючих формаганілнафталевих ангідридів нами було перенесено на дифенілзаміщенні.

З цією метою, взаємодією бензальдегіду з фенілгідразіном в толуолі був отриманий фенілгідрозон бензальдегіду, який наступною конденсацією з п-бромфенілдіазонійхлоридом перетворений у відповідний формаган. Після цього за реакцією Ульмана, отриманий 1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформаган

вводився в реакцію з 4-бромнафталевим ангідридом кип'ятінням в диметилформаміді в присутності одноклористої міді відповідно до наступної схеми:



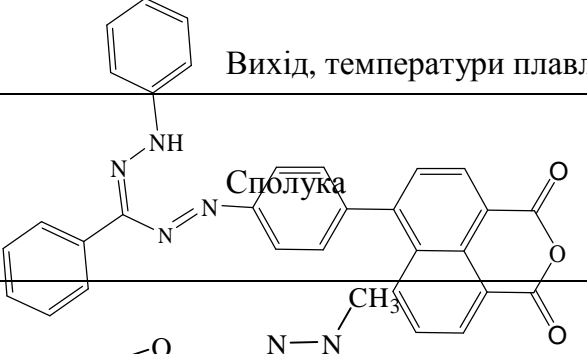
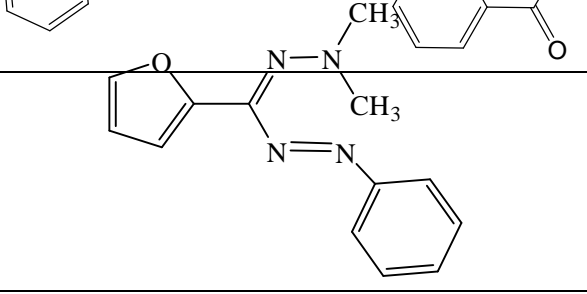
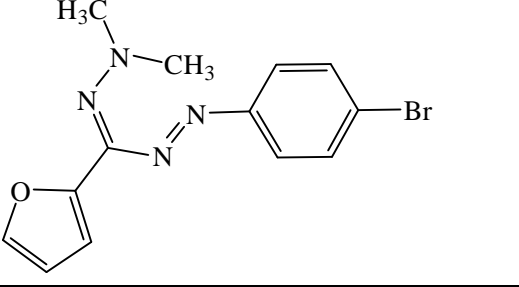
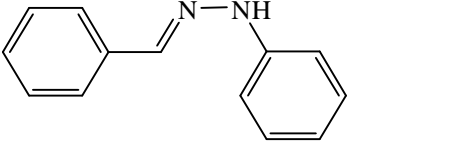
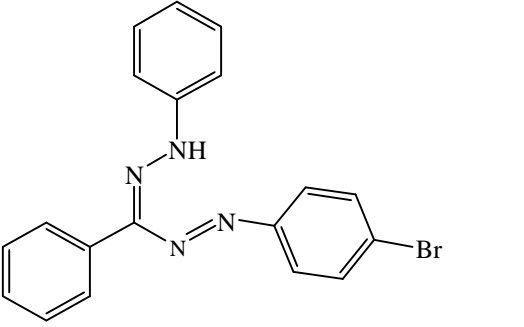
Як видно з наведеної схеми, в результаті проведення реакції Ульмана можливо утворення трьох продуктів:

- біс-нафталевого ангідриду
- біс-трифенілформазау
- 1-[п-(4-фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазау.

Послідовною обробкою отриманої суміші продуктів содовим розчином та наступною фільтрацією нерозчинного біс-трифенілформазау та виділенням водорозчинних натрієвих солей біс-нафталевого ангідриду та 1-[п-(4-фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазау за допомогою хлороводневої кислоти з подальшим розділенням продуктів за їх розчинністю, ці продукти були отримані, як індивідуальні.

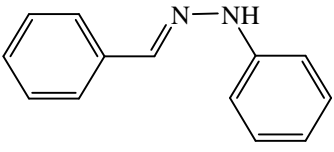
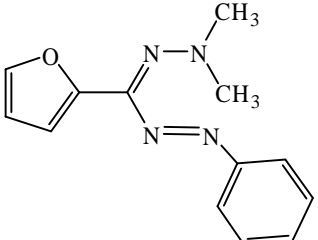
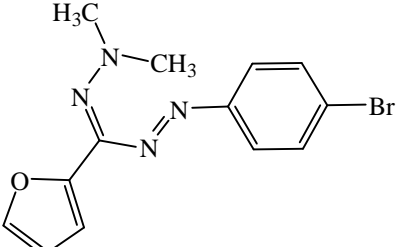
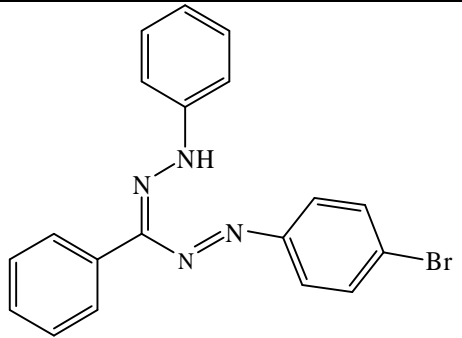
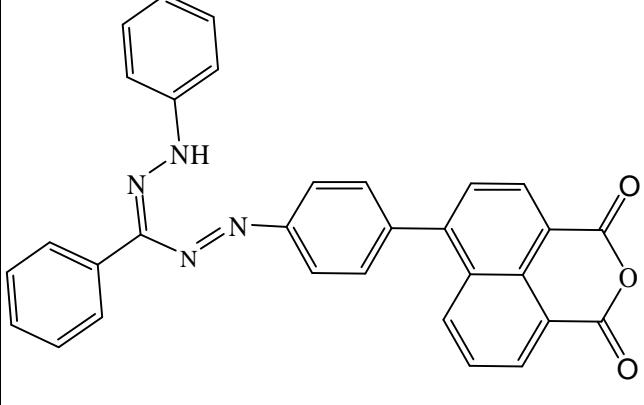
Структура одержаних сполук підтверджена даними елементного аналізу та результатами УФ-спектроскопії.

Повнота проходження реакції та чистота продуктів контролювались методом тонкошарової хроматографії на пластинках «Silufol». Будова отриманих сполук підтверджена даними елементного аналізу на азот за методом Дюма-Прегдтля (Табл. 1) та електронними спектрами поглинання (Табл. 2). Спектри поглинання виміряні на спектрофотометрі “Specord M-40” (Рис. 1). Спектри люмінесценції – на спектрофлуориметрі “Hitachi 4000”.

Таблиця 1				
Вихід, температури плавлення та дані елементного аналізу	Елементний аналіз			
Сполука	Вихід, %	$T_{пл}, ^\circ C$	Знайдено C, % H, % N, %	Вираховано формула N, %
	45	166 – 167	11.26 11.38 11.38	$C_{13}H_{10}O_2N_4$ 11.29
	65	146 – 148	23.01 23.11	$C_{13}H_{14}ON_4$ 23.14
	72	190 – 191	17.36 17.48	$C_{13}H_{13}ON_4Br$ 17.45
	80	160 – 162	14.24 14.37	$C_{13}H_{12}N_2$ 14.29
	76	155 – 156	14.70 14.87	$C_{19}H_{15}N_4Br$ 14.76

Таблиця 2

Спектральні характеристики синтезованих сполук в толуолі

Сполука	Поглинання		Люмінесценція	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	Lg ϵ	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	η
	343	2.34	-	-
	477	1.84	-	-
	485	1.93	-	-
	497	1.67	-	-
	340 407	1.71	510	0.84

Як видно з таблиці 2, тільки одна з синтезованих сполук має інтенсивну люмінесценцію. Це є 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформазан. Його квантовий вихід дорівнює 84 % при $\lambda_{\text{макс}} = 510$ нм.

В той же час спроба перевести цю сполуку в вердазіл на даний час виявилась марною.

За цими результатами виникла низка питань про причини такої поведінки даного продукту:

- чи отримали ми саме 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформаза
- що сталось з азометиною та азогрупами після проведення реакції Ульмана.

- який із стереоізомерів 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформаза одержаний (тому що відомо, що при отриманні формазаів можливо утворення восьми конформерів, при чому не всі з них можуть приводити до утворення циклічних сполук, в тому числі до вердазилів).

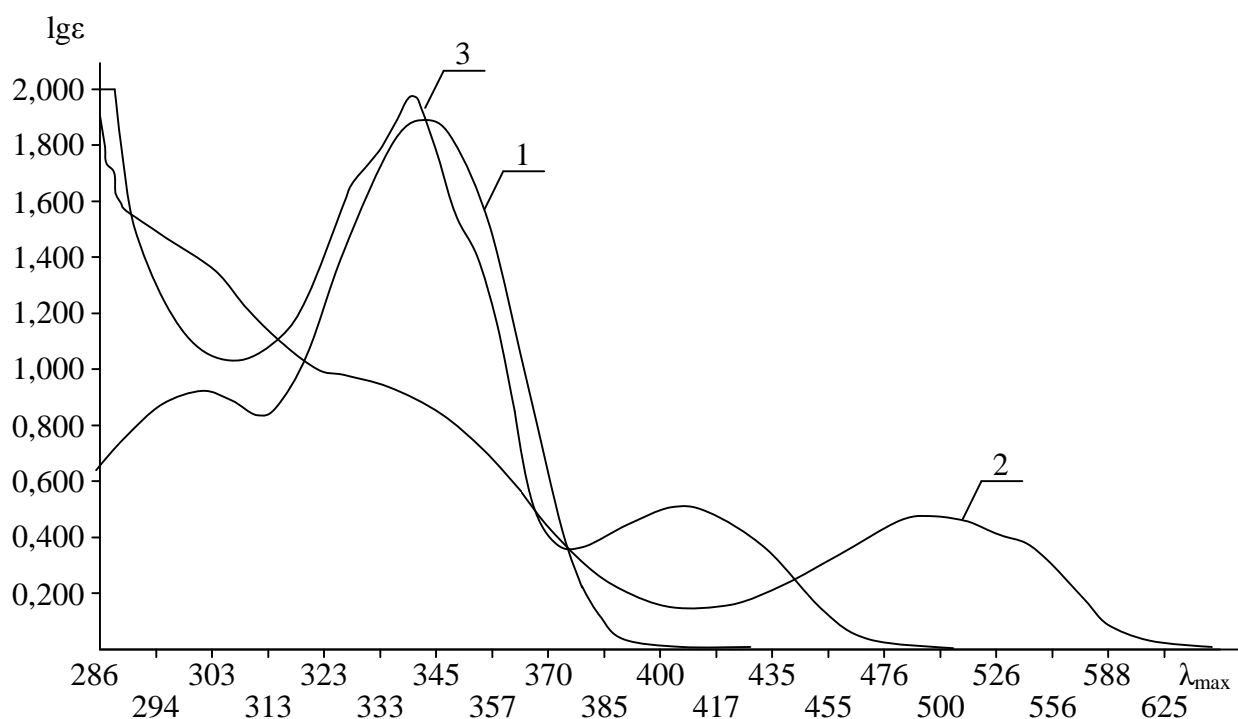


Рис. 1. Спектри поглинання фенілгідразона бензальдегіду (1), 1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформаза (2), 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформаза (3)

В зв'язку з цим нами був виміряний спектр ПМР цієї сполуки, який показав, що отримана речовина відповідає своїй формулі.

Для підтвердження даного висновку, була розрахована геометрична будова отриманих сполук.

Геометрична та просторова будова сполук моделювалась всевалентним полуімперичним методом АМ1, а також методом молекулярної механіки з поправкою на ефекти спряження в рамках π-електронного наближення

VESCF в силовому полі MMX-M, який реалізований в пакеті PCModel. Результати розрахунків наведені на рисунках 2 – 7.

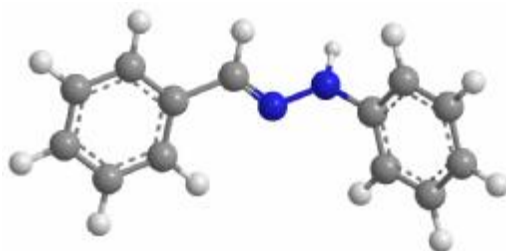


Рис. 2. Геометрична будова фенілгідрозона бензальдегіду

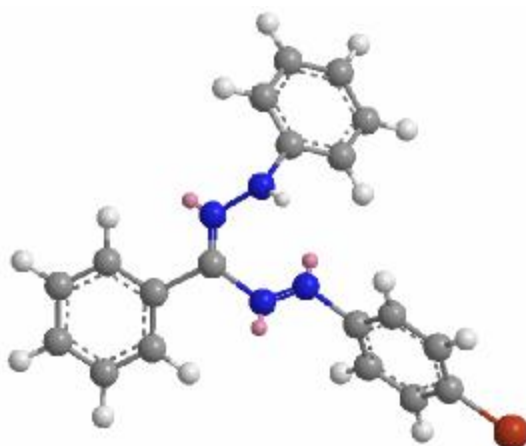


Рис. 3. Геометрична будова 1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформазану

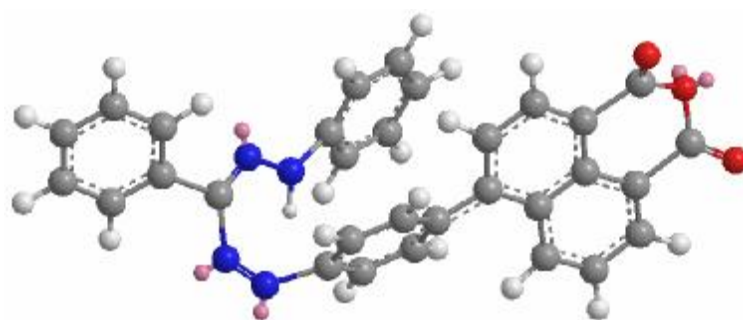


Рис. 4. Геометрична будова 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформазану

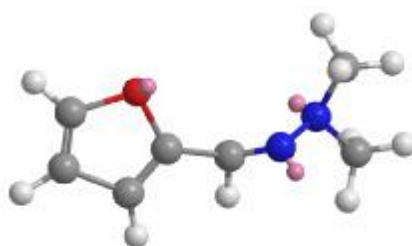


Рис. 5. Геометрична будова диметилгідрозона фурфуролу

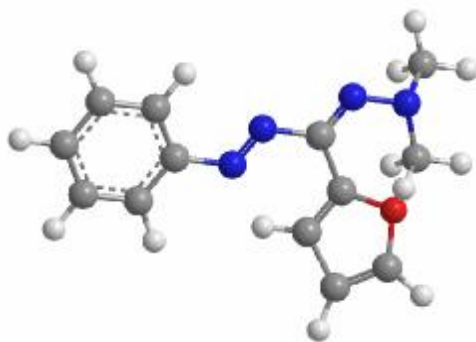


Рис. 6. Геометрична будова 1-феніл-3-фураніл-5-диметилформазана

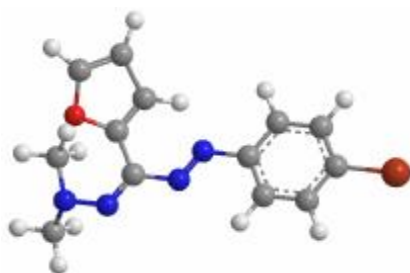


Рис. 7. Геометрична будова 1-(4-бромфеніл)-3-фураніл-5-диметилформазану

Як показують результати мінімізації повної енергії, конформаційна будова молекул формазанів у значній мірі залежить від геометричної конфігурації. Проведені квантово-хімічні розрахунки по визначенню просторової структури синтезованих сполук, показали, що не зважаючи на розгалуженість и відсутність планарності у 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформазану, не має ніякої заборони для того, щоби пройшла реакція циклізації.

Тому це питання на даний час залишається відкритим. І в майбутньому треба отримати цю сполуку зустрічним синтезом, а також провести її доказ рентгеноструктурними дослідженнями.

Експериментальна частина. (методики синтезу).

Фенілгідрозон бензальдегіду. В круглодонну колбу загрузають 33.3 мл (0.33 моль) бензальдегіду, 133.3 мл толуолу, 50 мл (0.151 моль) фенілгідразину. Суміш нагрівають до 50 °С і витримують при цій температурі 1 годину, в результаті чого випадають світло жовті кристали у вигляді голок. Осад фільтрують, промивають водою та слабим розчином кислоти. Вихід: 80.2 г.

1-(4-Бромфеніл)-3,5-дифенілформазан.

1) Приготування п-бромфенілдіазонійхлориду.

В колбу загрузають 13.5 г п-броманіліну, 23 мл води, 14.6 мл 27.5 % HCl, розмішують до отримання розчину. Реакційну масу при перемішуванні

охолоджують до 2 °С. Витримують 10 хв. При цьому реакційна маса повинна бути кислою. Розчин п-бромфенілдіазонійхлориду використовують одразу після отримання.

2) Отримання 1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформазау

Теплий розчин 15 г фенілгідрозона бензальдегіду в 75 мл ізопропанолу змішують з теплим розчином 23 г кристалічного оцтовокислого натрію в 115 мл спирту. Суміш охолоджують до 5 °С при інтенсивному перемішуванні, після чого по краплям приливають розчин солі діазонію. При цьому спостерігається зміна окраски до темно-червоного кольору. Вихід: 22 г.

1-[п-(4-Фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазан. В тригорлу круглодонну колбу з мішалкою та термометром загрузають 9.45 г 1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформазау, 6.9 г бромнафталевого ангідриду, 0.5 г Cu_2Cl_2 , 0.5 г мідного порошку, 70 мл диметилформаמידу. Доводять суміш до кипіння і кип'ятять на протязі 5 годин. Після цього розчин охолоджують. Додавляють 250 мл води. Відфільтровують отриманий сіро-зелений осад.

Осад переносять в колбу з 300 мл 5 % розчину карбонату натрію і суміш кип'ятять 1 годину. Осад біс-формазау відфільтровують.

До фільтрату додавляють HCl до рН = 3-4. При цьому випадає осад 1-[п-(4-фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазау оранжевого кольору. Осад відфільтровують, промивають водою та сушать. Вихід: 9.5 г.

1-феніл-3-фураніл-5-диметилформазан.

1) Приготування фенілдіазонійхлориду.

В колбу загрузають 11 мл аніліну, 20 мл води, 15 мл 27.5 % HCl і розмішують. Реакційну масу при перемішуванні охолоджують до 2 °С. Витримують 10 хв. При цьому реакційна маса повинна бути кислою. Розчин фенілдіазонійхлориду одразу після отримання використовують.

2) Отримання 1-феніл-3-фураніл-5-диметилформазау

Теплий розчин 15 г диметилгідрозона фурфуролу в 75 г ізопропанолу змішують з розчином 20 г кристалічного оцтовокислого натрію в 100 мл спирту. Суміш охолоджують до 5 °С при інтенсивному перемішуванні, після чого по краплям приливають розчин солі діазонію. Суміш витримують на протязі 30 хвилин. Отриманий 1-феніл-3-фураніл-5-диметилформазан відфільтровують, промивають водою та сушать. Вихід : 19.5 г.

10-(4-Бромфеніл)-3-фураніл-5-диметилформазан.

1) Приготування п-бромфенілдіазонійхлориду.

В колбу загрузають 10 г п-броманіліну, 20 мл води, 12 мл 27.5 % HCl ,

розмішують до отримання розчину. Реакційну масу при перемішуванні охолоджують до 2 °С. Витримують 10 хв. При цьому реакційна маса повинна бути кислою.

2) Отримання 1-(4-бромфеніл)-3-фураніл-5-диметилформазау

Теплий розчин 10 г диметилгідрозон фурфуролу в 50 г ізопропанолу змішують с теплим розчином 15 г кристалічного оцтовокислого натрію в 80 мл спирту. Суміш охолоджують до 5 °С при інтенсивному перемішуванні, після чого по краплям приливають розчин солі діазонію. Вихід: 18 г.

Висновки. За результатами проведеної роботи показана можливість отримання формазау за допомогою реакції Ульмана, які мають інтенсивну люмінесценцію. Доведена можливість використання формазау в якості лімінесцентних складових денних флуоресцентних пігментів, як люмінесцентних домішок при розробці матеріалів для кодування інформації, флуоресцентних зондів для медико-біологічних досліджень тощо.

Список літератури: 1. *Полумбрик О.М.* Химия вердазильных радикалов. – К.: Наукова думка, 1984. – 226 с. 2. *Бузыкин Б.И.* Формазау как один из типов гидразонов. – В кн.: Химия гидразонов / Под ред. Китаева Ю.П. – М.: Наука, 1977. – С. 189 – 204. 3. *Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И.* Гидразоны. – М.: Наука, 1974. – 415 с. 4. *Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.* Органические люминофоры. – М.: Химия, 1984. – 334 с.

Надійшла до редколегії 19.11.08.

УДК 665.1.09

М.С. ЮР'ЄВА, аспірант, НТУ “ХП”

ФЕРМЕНТАТИВНЕ МОДИФІКУВАННЯ АЦИЛГЛІЦЕРИНІВ

В статті виконано аналіз тенденцій розвитку ферментативних технологій модифікування жирів щодо їх використання як повноцінних продуктів харчування людини. Розглянуто позитивний вплив поліненасичених жирних кислот, що входять до складу структурованих триацилгліцеринів, на здоров'я людини. Визначена роль різноманітних ліпаз у процесі модифікування ацилгліцеринів.

In the article the analysis of basic tendencies towards development of enzymatic fat modification technologies to obtain healthy food products was made. Health-friendly influence of polyunsaturated fatty acids, that structured triglycerides contain, was researched. The role of different lipases in fat modification process was determined.

Як відомо, в останні десятиріччя ХХ століття наука про харчування зробила великий крок у справі розшифрування ролі окремих складових частин жирів у фізіології та патології людського організму. Тепер доведено, що надмірне споживання жирів, особливо тваринних, сприяє розвитку атеросклерозу, а отже, основних його проявів – інфарктів міокарду та інсультів. Тому нормативи споживання жирів в усіх країнах Європи та США були суттєво зменшені.

Структура триацилгліцеринів впливає на засвоєння та поглинання жиру. Доведено, що триацилгліцерини із жирними кислотами з середнім ланцюгом (С) у позиціях 1 та 3 тригліцеридного скелету та довголанцюговими поліненасиченими жирними кислотами (Д) у другій позиції (триацилгліцерини типу СДС) поглинаються швидше, ніж інші триацилгліцерини зі схожим жирнокислотним складом, але з випадковим розподілом жирних кислот. Вони поглинаються швидше, тому що панкреатична ліпаза гідролізує ефірні зв'язки у позиціях 1 та 3 триацилгліцеринів та виявляє вищу активність щодо середньоланцюгових жирних кислот, ніж до жирних кислот із довгим ланцюгом, особливо поліненасичених жирних кислот.

В останній час модифікування ацилгліцеринів із застосуванням специфічних ліпаз все частіше проводиться для одержання триацилгліцеринів типу СДС. Специфічні ліпази пропонують високу каталітичну активність, специфічність і ефективність через включення потрібної ацильної групи до потрібної позиції ацилгліцерину.

Зважаючи на викладене вище, необхідно проводити дослідження щодо винайдення нових ефективних енерго- та ресурсозберігаючих технологій модифікування жирів з метою одержання продуктів харчування, вживання яких позитивно відображається на здоров'ї людини.

Огляд публікацій за останнє десятиріччя. В. Camacho Paez, A. Robles Medina, F. Camacho Rubio and others у своїй статті “Production of structured triglycerides rich in n-3 polyunsaturated fatty acids by the acidolysis of cod liver oil and caprylic acid in a packed-bed reactor: equilibrium and kinetics” (“Виробництво структурованих триацилгліцеринів, збагачених омега-3-поліненасиченими жирними кислотами, шляхом ацидолізу жиру тріскової печінки і каприлової кислоти у ферментері із шаром носія: рівновага і кінетика”) розглядають проблему одержання структурованих триацилгліцеринів, збагачених ω -3-поліненасиченими жирними кислотами – ейкозапентаеновою та докоза-

гексаеновою кислотами в 2-положенні тригліцеридного скелету, шляхом ацидолізу жиру тріскової печінки і каприлової кислоти. Ацидоліз каталізується 1,3-специфічною ліпазою (Lipozyme IM). Реакція може проводитися трьома способами: (1) в загрузочному реакторі, де вивчався вплив температури на включення каприлової кислоти в триацилгліцерини жиру тріскової печінки; (2) в реакторі, що має насадку з імобілізованою ліпазою, з рециркуляцією реакційної суміші з виходу реактора в субстрактний резервуар (рециркуляція продукта для визначення рівноважного складу); (3) в реакторі, що містить насадку з імобілізованою ліпазою без рециркуляції продукту. Запропонована схема реакції, відповідно якій тільки жирні кислоти в положеннях 1 і 3 гліцеринового скелету обмінюються на каприлову кислоту [1].

Maria E. Carrin, Guillermo H. Crapiste у своїй статті під назвою “Enzymatic acidolysis of sunflower oil with a palmitic-stearic acid mixture” (“Ферментативний ацидоліз соняшникової олії сумішшю пальмітинової і стеаринової кислот”) проаналізували каталізуемий ліпазою ацидоліз соняшникової олії і суміші пальмітинової і стеаринової кислот. Реакція була проведена в реакторі періодичної дії з метою виробництва структурованих триацилгліцеринів. Методологія дрібного факторного експерименту була застосована при виборі між трьома імобілізованими ліпазами. Lipozyme RM IM показав найвищу дієспроможність при включенні кислот до тригліцеридного скелету, тому і був вибраний для подальших досліджень [2].

Nese Sahin, Casimir C. Akoh, Artemis Karaali у статті “Human milk fat substitutes containing omega-3 fatty acids” (“Замінники жіночого молока, що містять омега-3 жирні кислоти”) розглядають виробництво структурованих триацилгліцеринів, що за властивостями відповідають жіночому молоку, збагачених омега-3 жирними кислотами. Ці структуровані триацилгліцерини були одержані шляхом реакцій ферментативного ацидолізу між трипальмітином, жирними кислотами олії фундука та концентратом омега-3 жирних кислот. Була обрана методологія поверхні відгуку для моделювання і оптимізації включення омега-3 жирних кислот і олеїнової кислоти у трипальмітин в присутності гексану, та використовуючи імобілізовану sn-1,3-специфічну ліпазу Lipozyme RM IM [3].

Є.І. Черевач у статті “Состав жирных кислот и фосфолипидов пресервов из молок лососевых рыб” доповідає про важливу роль у здоров’ї людини ліпідів молок лососевих риб, а також есенційних жирних кислот і фосфоліпідів, що входять до їхнього складу. Ліпіди молок лососевих риб відрізня-

ються від ліпідів м'язової тканини риб вищим складом есенційних поліненасичених жирних кислот з п'ятьма і шістьма подвійними зв'язками, головними представниками яких є ейкозапентаєнова і докозагексаєнова жирні кислоти [4].

О.В. Табакаєва, Т.К. Каленік у статті “Обогащенные растительные масла с оптимизированным жирнокислотным составом” розглядають забезпечення організму людини поліненасиченими жирними кислотами і селеном шляхом створення купажованих олій, що містять лляну олію з селеном [5].

В.Н. Грігор'єва, А.Н. Лісіцин у статті “Факторы, определяющие биологическую полноценность жировых продуктов” обговорюють фактори, що визначають можливість створення повноцінних, високоякісних жирових продуктів відповідно до їхніх біологічних властивостей і метаболізму в організмі [6].

Robert Borgdorf у своїй дисертації під назвою “Substratselektivität von Lipasen bei der Veresterung und Umesterung *cis/trans*-isomerer Fettsäuren und Fettsäureester” (“Субстратна селективність ліпаз при етерифікації і переетерифікації *cis/trans*-ізомерів жирних кислот та їхніх ефірів”) розглянув сучасні методи модифікування жирів та олій і важливу роль ліпаз, яку вони відіграють при модифікуванні жирів та олій. Була також розглянута селективність різних ліпаз щодо довголанцюгових моно- і поліненасичених жирних кислот, їхніх *cis/trans*-ізомерів і ефірів жирних кислот. На основі розглянутої вище інформації були проведені дослідження щодо визначення субстратної селективності ліпаз на прикладі проведення реакцій ферментативної етерифікації жирних кислот та переетерифікації ефірів жирних кислот у *n*-бутанолі [7].

Ulrike Schmid у своїй дисертації “Lipase-Katalysierte Synthese strukturierter Triglyceride: Verfahrensoptimierung und Erzeugung selektiver Lipasemutanten durch gerichtete Evolution” (“Каталізуємий ліпазою синтез структурованих триацилгліцеридів: оптимізація досліджень і одержання селективних мутантів ліпаз шляхом направленої еволюції”) розглянув у її першій частині каталізуємий ліпазою синтез структурованих триацилгліцеринів, а саме одержання структурованих триацилгліцеринів з олій, що містять поліненасичені жирні кислоти (лляна олія, риб'ячий жир та виробництво еквівалентів какао-масла). Також було розглянуто кінетику каталізуємих ліпазою реакцій на прикладі алкоголіза триолеїну. У другій частині дисертації була досліджена направлена еволюція синтетичного гена ліпази 1, отриманого з *Candida*-

rugosa [8].

Alexandra J. Richardson у статті “The importance of omega-3 fatty acids for behaviour, cognition and mood” (“Важливість омега-3 жирних кислот для поведінки, когнітивної здатності та настрою”) доповідає про зростаючу кількість доказів того, що в сучасних дієтах спостерігається нестача омега-3 поліненасичених кислот (таких як ейкозапентаєнова та докозагексаєнова кислоти), які є незамінними для повноцінного розвитку та функціонування мозку. Результати проведених досліджень свідчать про те, що вживання ейкозапентаєнової кислоти може зменшити симптоми у дорослих, хворих на розлади настрою, шизофренію, а також хворобу Хантінгтона [9].

Philip C. Calder у статті “Long-chain polyunsaturated fatty acids and inflammation” (“Довголанцюгові поліненасичені жирні кислоти і запалення”) дослідив протизапальну дію та зменшуючу запалення дію родини медіаторів, що мають назву E- і D-протизапальні засоби, які були отримані з ейкозапентаєнової та докозагексаєнової кислоти, відповідно [10].

Ricardo Uauy, Alan Dangour у своїй статті “Dietary lipids and the brain during development and ageing” (“Дієтичні ліпіди і мозок протягом розвитку та старіння”) розглядають вплив довголанцюгових ненасичених жирних кислот на мозок у період розвитку та старіння людини, а також механізми, що можуть пояснити досліджувані ефекти [11].

Nuzul A. Ibrahim, Zheng Guo, Xuebing Xu у статті “Enzymatic Interesterification of Palm Stearin and Coconut Oil by a Dual Lipase System” (“Ензимна переетерифікація пальмового стеарину і кокосової олії системою двох ліпаз”) доповідають про проведення ензимної переетерифікації пальмового стеарину і кокосової олії із застосуванням системи двох ліпаз, паралельно проводячи дослідження окремо з кожною ліпазою. Метою цієї роботи була демонстрація можливості підвищення швидкості реакції або збільшення ступеню перетворення, застосовуючи систему двох ліпаз як біокаталізатори [12].

Jeung Hee Lee, Casimir C. Akoh, Ki-Teak Lee у своїй статті “Physical Properties of trans-Free Bakery Shortening Produced by Lipase-Catalyzed Interesterification” (“Фізичні властивості кондитерських шортенінгов, що не містять транс-ізомерів жирних кислот, отриманих шляхом каталізуємою ліпазою переетерифікацією”) розглядають отримання переетерифікованого із застосуванням ліпази твердого жиру із повністю гідрогенованої соєвої олії (ПГСО), рапсової олії (РО) та пальмового стеарину (ПС) у співвідношеннях (ПГСО : РО : ПС) 15 : 20 : 65, 15 : 40 : 45 і 15 : 50 : 35. На фізичні

властивості переетерифікованих жирів вплинула кількість пальмового стеарину у суміші. Так, суміші 15 : 20 : 65 і 15 : 40 : 45 виявилися твердішими за суміш 15 : 50 : 35 [13].

Mark Bertram Ж Petra Hildebrandt, David P. Weiner Ж Jesal S. Patel, Flash Bartnek, Timothy S. Hitchman Ж Uwe T. Bornscheuer у статті “Characterization of Lipases and Esterases from Metagenomes for Lipid Modification” (“Характеристика ліпаз і естераз із метагеномів для модифікації ліпідів”) досліджують 350 нових ліпаз і естераз, отриманих із зразків навколишніх ДНК, на їхній жирнокислотний склад, використовуючи газову хроматографію. Ці ензими були обрані для подальших досліджень, оснований на їхній активності і специфічності щодо довголанцюгових жирних кислот [14].

M. Guncheva, D. Zhiryakova, N. Radchenkova, M. Kambourova у своїй статті “Acidolysis of Tripalmitin with Oleic Acid Catalyzed by a Newly Isolated Thermostable Lipase” (“Ацидоліз трипальмітіна олеїною кислотою, каталізуемий новою ізольованою термостабільною ліпазою”) оцінили каталітичну ефективність ліпази з *Bacillus stearothermophilus* MC7 (ліпаза MC) в реакції ацидоліза трипальмітину олеїною кислотою. Метою цієї реакції було отримання діолеоїлпальмітоїлгліцеролу, структурованого триацилгліцерину, що використовується у лікувальному харчуванні [15].

G. Mingrone у статті “Dietary fatty acids and insulin secretion” (“Дієтичні жирні кислоти та секреція інсуліну”) доповідає про зв’язок вільних жирних кислот із контролем секреції панкреатичного інсуліну. Він наполягає на тому, що джерело жирних кислот у організмі людини (зовнішнє або внутрішнє) необхідно для підтримки нормальної секреції інсуліну [16].

Об’єктом досліджень Rachel M. Fisher and Per Sjogren у статті “Fatty acid composition in relation to the metabolic syndrome and associated cardiovascular risk factors” (“Жирнокислотний склад і метаболічний синдром та пов’язані з цим ризики серцево-судинних захворювань”) було дослідження взаємозв’язку між жирнокислотним складом і обраними ризиками серцево-судинних захворювань, пов’язаних з метаболічним синдромом, а також оцінити активність Δ^9 -десатурази на жирову тканину [17].

Richard J. Deckelbaum, Chuchun Chang¹, Tilla S. Worgall and Toru Seo у статті “Molecular mechanisms for biological endpoints of n-3 fatty acids” (“Молекулярні механізми біологічних закінчень ω -3 жирних кислот”) аналізують біоактивні властивості ω -3 жирних кислот, що відрізняються від

інших жирних кислот, а також механізми впливу ω -3 жирних кислот на експресію генів [18].

William Stillwell у своїй статті “The role of polyunsaturated lipids in membrane raft function” (“Роль поліненасичених ліпідів у функції ліпідного рафту мембран”) розглядає вплив докозагексаєнової кислоти, найдовшої жирної кислоти в організмі людини, на структуру ліпідного рафту мембран [19].

Chakra Wijesundera, Claudio Ceccato, Peter Watkins and others у статті “Docosahexaenoic Acid is More Stable to Oxidation when Located at the sn-2 Position of Triacylglycerol compared to sn-1(3)” (“Докозагексаєнова кислота більш стабільна до окислення, коли вона знаходиться у положенні 2 триацилгліцерину, ніж у положенні 1,3”) проаналізували регіо-ізомерні ефекти окислювальної стабільності двох пар триацилгліцеринів, що містять докозагексаєнову кислоту. В кожному випадку було доведено, що триацилгліцерини окислювалися повільніше, якщо докозагексаєнова кислота знаходилася у 2 позиції тригліцеридного скелету [20].

Висновки. Проведено ретроспективний аналіз літератури щодо ферментативного модифікування жирів та олій, а також щодо важливості довголанцюгових поліненасичених жирних кислот, зокрема групи омега-3, у здоров'ї людей. В подальшій роботі з цієї теми планується продовжити дослідження щодо використання ферментних технологій у модифікуванні ацилгліцеринів, пошуку нових технологій модифікування жирів, а також щодо впливу поліненасичених жирних кислот на здоров'я людини.

Список літератури: 1. В. Camacho Paez, A. Robles Medina, F. Camacho Rubio and others. Production of structured triglycerides rich in n-3 polyunsaturated fatty acids by the acidolysis of cod liver oil and caprylic acid in a packed-bed reactor: equilibrium and kinetics. // Chemical Engineer Science. – 2002. – № 57. – P. 1237 – 1249. 2. Maria E. Carrin, Guillermo H. Crapiste. Enzymatic acidolysis of sunflower oil with a palmitic-stearic acid mixture. // PLAPIQUI. – 2006. 3. Nese Sahin, Casimir C. Akoh, and Artemis Karaali. Human Milk fat substitutes containing omega-3 fatty acids. // J. Agric. Food Chem. – 2006. – 54. – P. 3717 – 3722. 4. Е.И. Черевач. Состав жирных кислот и фосфолипидов пресервов из молок лососевых рыб. // Масложировая промышленность. – 2006. – № 5. – С. 38 – 39. 5. О.В. Табакаева, Т.К. Каленик. Обогащенные растительные масла с оптимизированным жирнокислотным составом. // Масложировая промышленность. – 2007. – № 2. – С. 34 – 35. 6. В.Н. Григорьева, А.Н. Лисицын. Факторы, определяющие биологическую полноценность жировых продуктов. // Масложировая промышленность. – 2004. – № 4. – С. 14 – 17. 7. Diplom-Chemiker Robert Borgdorf. Substratspezifität von Lipasen bei der Veresterung und Umesterung cis/trans-isomerer Fettsäuren und Fettsäureester: Dissertation. – 2005. – 249 s. 8. Ulrike Schmid. Lipase-Katalysierte Synthese strukturierter Triglyceride: Verfahrensoptimierung und Erzeugung selektiver Lipasemutanten durch gerichtete Evolution: Dissertation. – 2000. – 148 s. 9. Alexandra J. Richardson. The importance of omega-3 fatty acids for

behaviour, cognition and mood. // *Scandinavian Journal of Nutrition*. – 2003. – № 47 (2). – P. 92 – 98.

10. *Philip C. Calder*. Long-chain polyunsaturated fatty acids and inflammation. // *Scandinavian Journal of Nutrition*. – 2006. – № 50 (S2). – P. 54 – 61.

11. *Ricardo Uauy, Alan Dangour*. Dietary lipids and the brain during development and ageing. // *Scandinavian Journal of Nutrition*. – 2006. – № 50 (S2). – P. 27 – 32.

12. *Nuzul A. Ibrahim, Zheng Guo, Xuebing Xu*. Enzymatic Interesterification of Palm Stearin and Coconut Oil by a Dual Lipase System. // *J Am Oil Chem. Soc.* – 2008. – № 85. – P. 37 – 45.

13. *Jeung Hee Lee, Casimir C. Akoh, Ki-Teak Lee*. Physical Properties of trans-Free Bakery Shortening Produced by Lipase-Catalyzed Interesterification. // *J Am Oil Chem. Soc.* – 2008. – № 85. – P. 1 – 11.

14. *Mark Bertram, Petra Hildebrandt, David P. Weiner and others*. Characterization of Lipases and Esterases from Metagenomes for Lipid Modification. // *J Am Oil Chem. Soc.* – 2008. – № 85. – P. 47 – 53.

15. *M. Guncheva, D. Zhiryakova, N. Radchenkova, M. Kambourova*. Acidolysis of Tripalmitin with Oleic Acid Catalyzed by a Newly Isolated Thermostable Lipase. // *J Am Oil Chem. Soc.* – 2008. – № 85. – P. 129 – 132.

16. *G. Mingrone*. Dietary fatty acids and insulin secretion. // *Scandinavian Journal of Nutrition*. – 2006. – № 50 (S2). – P. 79 – 84.

17. *Rachel M. Fisher and Per Sjogren*. Fatty acid composition in relation to the metabolic syndrome and associated cardiovascular risk factors. // *Scandinavian Journal of Nutrition*. – 2006. – № 50 (S2). – P. 114 – 120.

18. *Richard J. Deckelbaum, Chuchun Chang, Tilla S. Worgall and Toru Seo*. Molecular mechanisms for biological endpoints of n-3 fatty acids. // *Scandinavian Journal of Nutrition*. – 2006. – № 50 (S2). – P. 13 – 16.

19. *William Stillwell*. The role of polyunsaturated lipids in membrane raft function. // *Scandinavian Journal of Nutrition*. – 2006. – № 50 (S2). – P. 107 – 113.

20. *Chakra Wijesundera, Claudio Ceccato, Peter Watkins and others*. Docosahexaenoic Acid is More Stable to Oxidation when Located at the sn-2 Position of Triacylglycerol compared to sn-1(3). // *J Am Oil Chem. Soc.* – 2008. – № 85. – P. 543 – 548.

Поступила в редколлегию 18.11.08

УДК 544.31

Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, **Е.В. ХРИСТИЧ**,
Н.С. ЦАПКО, аспирант, **А.Н. КОРОГОДСКАЯ**, канд. техн. наук,
В.В. ДЕЙНЕКА, стажер-преподаватель, НТУ «ХПИ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ $BaCa_2Si_3O_9$

У статті наведені результати термодинамічних досліджень потрійної сполуки $BaCa_2Si_3O_9$. Створено розрахункову базу термодинамічних даних: ентальпію, ентропію та коефіцієнти рівняння теплоємності, необхідних для дослідження багатоконпонентних систем, до складу яких входить досліджувана сполука.

The results of thermodynamical researches of ternary compound $BaCa_2Si_3O_9$ are given. The base of the thermodynamic data (enthalpie, entropie and equation factors of the thermal capacity) which are necessary for research of the multicomponent systems with researches compound in their composition is created.

Трехкомпонентная система $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ давно уже вызывает интерес специалистов различных областей технологии тугоплавких неметаллических материалов. Особое значение она имеет для технологии вяжущих материалов, поскольку цементы, полученные на основе ее соединений, будут обладать специальными свойствами: повышенным удельным весом, стойкостью к воздействию жесткого радиационного излучения, стойкостью к агрессивному воздействию сульфатной коррозии и морской воды.

В настоящее время различными исследователями установлено, что в состав трехкомпонентной системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ входят два стабильных тройных соединения: $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ и $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$. Особый интерес вызывает исследование этих соединений, поскольку их существование носит дискуссионный характер.

Трехкомпонентное соединение $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ описано в литературе достаточно полно [1 – 8]. Имеются данные о его термодинамических характеристиках, условиях существования, особенностях синтеза и возможности получения на его основе жаростойких вяжущих материалов. Аналогичные данные о трехкомпонентном соединении $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ в литературе отсутствуют.

Первое исследование системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ принадлежит Эскола [9], который изучил метасиликатный разрез $\text{CaSiO}_3 - \text{BaSiO}_3$ (рис. 1) и не обнаружил в нем твердых растворов. В сечении $\text{CaSiO}_3 - \text{BaSiO}_3$ Эскола получил тройное соединение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, гексагональной сингонии, кристаллизующееся в виде волокон с показателями светопреломления $N_g = 1,681$ и $N_p = 1,668$ [10], плотность 4690 кг/м^3 [11]. Соединение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ плавится при температуре $1320 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ с разложением на $\alpha\text{-CaSiO}_3$ и жидкость [12].

Авторами работы [13] установлено, что соединение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ относится к триклинной сингонии с параметрами кристаллической решетки: $a = 6,72 \cdot 10^{-9} \text{ м}$; $b = 67,3 \cdot 10^{-9} \text{ м}$; $c = 96,2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$; $\alpha = 88^\circ 22'$; $\beta = 111^\circ 03'$; $\gamma = 102^\circ 20'$. В работе [14] указывается, что кристаллическое строение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ соответствует природному минералу уолстромиту и представлено островной структурой с кольцевыми группами $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$.

Для целенаправленного синтеза жаростойких вяжущих материалов специального назначения и прогнозирования их важнейших свойств необходимо учитывать предпочтительность протекания твердофазовых реакций и устойчивость образующихся соединений, а также технологические параметры протекания реакций.

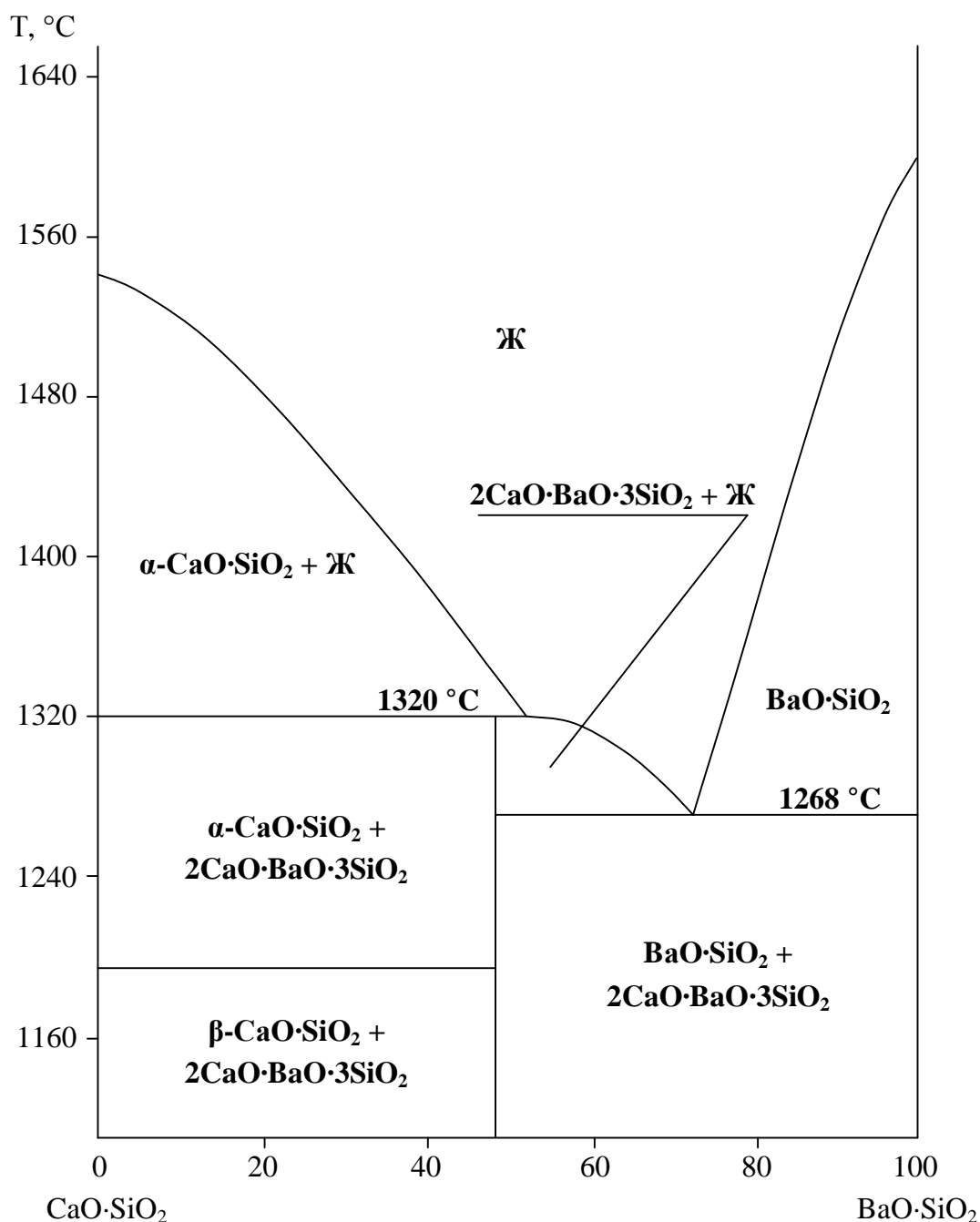


Рис. 1. Диаграмма состояния псевдосистемы $\text{CaSiO}_3 - \text{BaSiO}_3$ (по Эскола)

С этой точки зрения наиболее предпочтительным является термодинамический метод анализа, поскольку он позволяет теоретически осуществить решение вышеперечисленных задач путем использования сравнительно небольшого числа термических констант участвующих в реакциях соединений и несложного математического аппарата, не прибегая к трудоемким экспериментам.

В справочной литературе отсутствуют данные исходных термодинамических констант (энтальпий и энтропий образования, коэффициентов урав-

нения теплоемкости) соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$.

Стандартная энтальпия образования соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ была рассчитана по методике, предложенной в работе [15]. Значение энтальпии образования для соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, рассчитанное с использованием предложенной методики, составило $-4887,12$ кДж/моль.

Расчет стандартной энтальпии для соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ производился по следующим методикам: Истмена, Яцимирского [15], а также Вуда и Фрейзера [16], по которым энтропию можно оценить по совокупности значений энтропий оксидов, входящих в данное соединение, с учетом эмпирической поправки на разницу в объемах. Результаты расчетов представлены в таблице.

Таблица

Расчетная стандартная энтропия S^0_{298} соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_9$

Соединение	S^0_{298} , Дж/моль, рассчитанная по методикам				
	Истмена	Яцимирского	Вуда	Фрейзера	Среднее
$\text{BaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_9$	299,95	284,14	262,04	268,49	278,65

Коэффициенты уравнения зависимости теплоемкости от температуры $C_p = f(T)$ были определены с использованием метода Ландия [17]. В основе этого метода лежит связь между теплоемкостями твердых веществ и энтропиями. Расчет коэффициентов уравнения зависимости теплоемкости от температуры для $\text{BaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ был выполнен как для сложного кислородного соединения, состоящего из твердых оксидов, не имеющих полиморфных превращений. Уравнение зависимости теплоемкости от температуры имеет вид:

$$C_p = 79,63 + 12,442 \cdot 10^{-3} \cdot T - 17,46 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \quad (298 - 1593 \text{ K})$$

Графическая интерпретация зависимости теплоемкости от температуры показана на рис. 2.

Как видно из полученных результатов, кривая тройного соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ имеет сильный изгиб в интервале $298 - 700$ К, что, по-видимому, связано с более сложным строением тройного соединения.

Были выполнены термодинамические расчеты вероятности образования соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ путем вычисления величины изменения свободной энергии Гиббса в зависимости от температуры. Расчет проводился по формулам, приведенным в [18]:

$$\Delta G(T) = \Delta H^0 + \Delta a \cdot T \cdot \ln T - 1/2 \cdot \Delta b \cdot T^2 - 1/2 \cdot \Delta c \cdot T^{-2} + y \cdot T,$$

где $\Delta H^0 = \Delta H^0_{298} - \Delta a \cdot 298 - 1/2 \cdot \Delta b \cdot 298^2 + \Delta c \cdot 298^{-2}$,

а вторая константа интегрирования (y) определяется из формулы:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0 + \Delta a \cdot 298 \cdot \ln 298 - 1/2 \cdot \Delta b \cdot 298^2 - 1/2 \cdot \Delta c \cdot 298^{-2} + y \cdot 298.$$

Исходные данные для расчета представлены в работе [18].

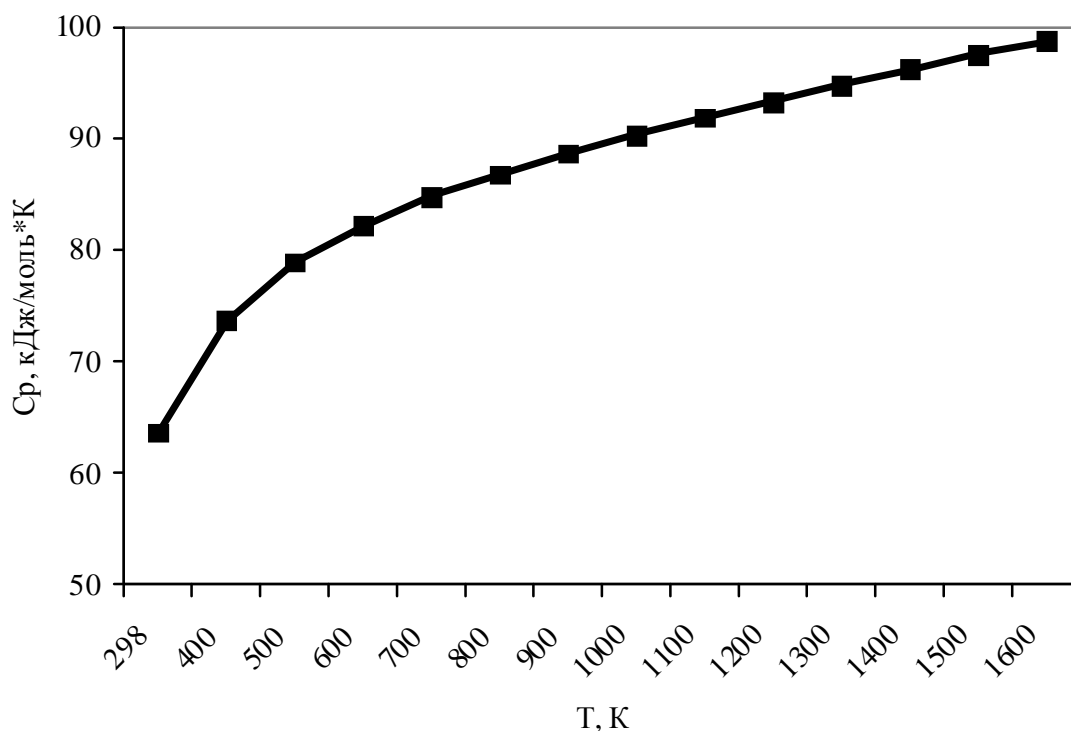


Рис. 2. Зависимость теплоемкости соединения $BaCa_2Si_3O_9$ от температуры

Была дана термодинамическая оценка вероятности образования соединения $BaCa_2Si_3O_9$ из исходных сырьевых компонентов: углекислого бария, углекислого кальция и оксида кремния в соответствии с реакцией:



При расчете учитывались полиморфные превращения $BaCO_3$ (1076К и 1241 К) и SiO_2 (846 К, 1143 К и 1743 К). Расчет проводился в интервале температур 300 – 1800 К. В результате расчетов получены уравнения зависимости изменения свободной энергии Гиббса от температуры $\Delta G = f(T)$:

в интервале температур 300 – 846 К

$$\Delta G = 302237,649 - 356,444 \cdot T - 69000 \cdot T^{-1} + 0,057215 \cdot T^2 - 26,36 \cdot T \cdot \ln T;$$

в интервале температур 846 – 1076 К

$$\Delta G = 293944,0439 - 725,88943 \cdot T + 1626000 \cdot T^{-1} + 0,017945 \cdot T^2 + 13,69 \cdot T \cdot \ln T;$$

в интервале температур 1076 – 1143 К

$$\Delta G = -912979,5304 - 1278,9729 \cdot T + 2224500 \cdot T^{-1} - 0,00653 \cdot T^2 + 81,61 \cdot T \cdot \ln T;$$

в интервале температур 1143 – 1241 К

$$\Delta G = -928854,8301 - 1217,502 \cdot T + 2225100 \cdot T^{-1} - 0,002135 \cdot T^2 + 72,01 \cdot T \cdot \ln T;$$

в интервале температур 1241 – 1743 К

$$\Delta G = -926353,5633 - 1273,623 \cdot T + 2224500 \cdot T^{-1} - 0,002135 \cdot T^2 + 80,42 \cdot T \cdot \ln T;$$

в интервале температур свыше 1743 К

$$\Delta G = -919106,7087 - 1338,439 \cdot T + 2224500 \cdot T^{-1} - 0,00059 \cdot T^2 + 89,96 \cdot T \cdot \ln T.$$

Графическая зависимость величины свободной энергии Гиббса от температуры $\Delta G = f(T)$ приведена на рис. 3.

Анализ полученных данных показывает, что соединение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ наиболее интенсивно начинает образовываться при температуре 1076 К, которая характеризует фазовый переход $\alpha\text{-BaCO}_3$ в $\beta\text{-BaCO}_3$ с одновременной его диссоциацией. При этой температуре начинается быстрое усвоение оксида бария, поэтому величина свободной энергии Гиббса увеличивается более чем в 500 раз. Для соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ реакция образования становится термодинамически возможной уже при температуре 700 К. Однако, при дальнейшем возрастании температуры образование этого соединения затрудняется, вероятно, из-за сложности его строения.

Таким образом, в результате проведенных исследований рассчитаны исходные термодинамические константы и сформирована термодинамическая база данных тройного соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ трехкомпонентной системы

CaO – BaO – SiO₂, что позволит использовать полученные данные с современным материаловедением при изучении многокомпонентных систем, содержащих исследованное соединение.

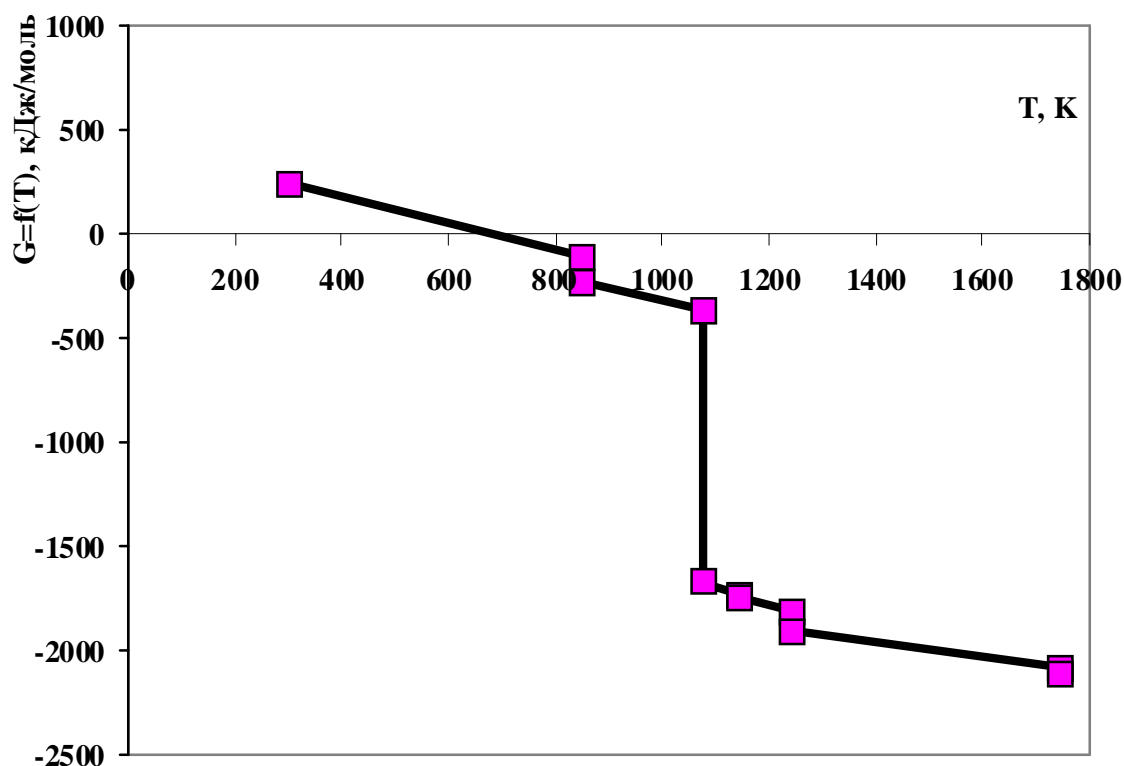


Рис. 3. Зависимость величины свободной энергии Гиббса от температуры для соединения BaCa₂Si₃O₉

Список литературы: 1. Nadachowski F., Grylicki M. Phasen – Gleichgewichte im System 2BaO·SiO₂ – 2CaO·SiO₂ – 2MgO·SiO₂ / F. Nadachowski, M. Grylicki // Silikattechnik. – 1959. – V. 10, № 2. – S. 77 – 80. 2. Päselt G., Henning O. Über die Mischkristallbildung in Orthosilikat Systemen / G. Päselt, O. Henning // Wiss. Zeitschr. Hochschule Archit. Und Bauwesen Weimar – 1968. – V.15, № 3. – P. 319 – 323. 3. Гребенщиков Р.Г., Шитова В.И. Новый германат 5BaO·3CaO·4GeO₂ и его отношение к силикатному и фторбериллатному аналогам / Р.Г. Гребенщиков, В.И. Шитова // Изв. АН СССР: Неорганические материалы. – 1970. – Т. VI, № 1. – С. 175 – 177. 4. Tomas J., Withers R, Hyde B. Further Consideration of Phases in the System Ba₂SiO₄ – Ca₂SiO₄ / J. Tomas, R. Withers, B. Hyde // J. Amer. Ceram. Soc. – 1987. – V. 70, № 12. – P. 383 – 386. 5. Radovan P., Matkovic B. Hydration and development of T and X phase pastes (T = Ca_{0,69}Ba_{1,31}SiO₄; X = Ca_{1,52}Ba_{0,48}SiO₄) / P. Radovan, B. Matkovic // J. Amer. Ceram. Soc. – 1990. – V. 73, № 4. – P. 1034 – 1039. 6. А.с. 4021Р НРБ, МКИ³ С 04 В 7/48. Бариево-кальциев клинкер / В.В. Въялков, Л.И. Христякиева, Л.С. Гигова и др. (НРБ) – № 70849; заявл. 26.06.85; опубли. 28.11.86. 7. Taranenkova V. Prospective binders on the base of the CaO-BaO-SiO₂ system / V. Taranenkova // Cement and concrete Technology in the 2000s: Proceedings of the II International Symposium, Sept. 6-12 2000, Turkey, Istanbul. – Istanbul: 2000. 8. Тараненкова В.В., Кожанова А.Н., Булычева О.В. Жаростойкий цемент на основе тройного соединения Ba₅Ca₃Si₄O₁₆ / В.В. Тараненкова, А.Н. Кожанова, О.В. Булычева // Сб. научн. трудов ОАО “УкрНИИогнеупоров им. А.С. Бережного”. – Вып. 101. – Харьков: Каравелла, 2001. – С. 113 – 117.

9. Eskola P. The silicates of strontium and barium / P. Eskola // Amer. Journ. Sci. – 1922. – V. 4, № 23. – P. 331 – 375. 10. Белянкин Д.С. Физико-химические системы силикатной технологии / Белянкин Д.С., Лапин В.В., Торопов Н.А. – М.: Промстройиздат, 1954. – 371 с. 11. Торопов Н.А. Синтез фторбериллатной модели двойного метасиликата кальция и бария / Н.А. Торопов, И.А. Бондарь. – М.: Госстройиздат, 1956. – 376 с. (Сб. научн. работ по химии и технологии силикатов). 12. Горшков В.С. Методы физико - химического анализа вязущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с. 13. Glasser F.P., Dent-Glasser L.S. Crystallographic study of $\text{Ca}_2\text{BaSi}_3\text{O}_9$ / F.P. Glasser, L.S. Dent-Glasser // Z. Kristallogr. – 1961. – Bd. 116, H 3-6. – S. 263 – 265. 14. Гребенщиков Р.Г. Сравнительная кристаллооптическая систематика и морфотропные превращения силикатов и их аналогов (германатов и фторбериллатов) / Р.Г. Гребенщиков // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1968. – Т. 13, № 2. – С. 160 – 164. 15. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с. 16. Вуд Д. Термодинамика для геологов / Д. Вуд, Л. Фрейзер. – М.: Мир, 1981. – 180 с. 17. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии / Н.А. Ландия. – Тбилиси: Изд. АН ГрузССР, 1962. – 223 с. 18. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.

Поступила в редколлегию 11.11.2008 г.

УДК 666.65

Е.В. ХРИСТИЧ, Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук,
С.М. ЛОГВИНКОВ, канд. техн. наук,
О.Л. РЕЗИНКИН, канд. техн. наук, **С.В. ТИЩЕНКО**, НТУ «ХПИ»

СИНТЕЗ СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$

У статті наведено результати синтезу сегнетокерамічних матеріалів на основі сполук та твердих розчинів системи $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$. Отримані твердофазним спіканням сегнетокераміки відрізняються стабільністю нелінійних властивостей та підвищеними експлуатаційними характеристиками.

The results of the segnetoceramic synthesis on the base of compounds and solid solutions of the $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ system are presented. Received with help of solid-phase sintering segnetoceramics differ by nonlinear properties' stability and high field-performance data.

Во многих областях современной техники: радиотехнике, электроакустике, измерительной технике широко используются сегнетокерамические

материалы, которые обладают большой диэлектрической проницаемостью, наличием петли диэлектрического гистерезиса, высокими электрооптическими свойствами и др. [1]. Данные материалы применяются для изготовления малогабаритных конденсаторов, нелинейных емкостных элементов и т.п. [2].

Для получения сегнетокерамики с высокими нелинейными характеристиками представляет интерес трехкомпонентная система BaO – SrO – TiO₂. Ранее были проведены исследования по изучению субсолидусного строения этой системы и установлена принципиальная возможность получения материалов с заданными сегнетокерамическими свойствами [3]. Основой сегнетокерамики почти всех типов является сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа, главным образом BaTiO₃ и в отдельных случаях SrTiO₃, а также твердые растворы их бинарных соединений. К сожалению, до настоящего времени не проведены теоретические оценки необходимой совокупности термодинамических параметров для успешного синтеза подобных материалов заранее заданного состава. Определены лишь некоторые общие требования к атмосфере, в которой проводится синтез (окислительные, восстановительные, нейтральные среды), области параметров устойчивого синтеза, а также требования к гомогенизации смесей и их дисперсности.

При производстве сегнетокерамики к исходным сырьевым материалам предъявляются жесткие требования по чистоте и однородности химического состава, обусловленные необходимостью получения конечного продукта заданного фазового состава.

Для синтеза материалов системы BaO – SrO – TiO₂ с сегнетоэлектрическими характеристиками в качестве исходных материалов применялись: технический углекислый барий, углекислый стронций марки «ОСЧ», диоксид титана марки «ЧДА» и моноклинный диоксид циркония марки «ХЧ», химический состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов

Название сырья	Содержание оксидов, масс. %						
	CaO	BaO	ZrO ₂	SrO	TiO ₂	R ₂ O	ППП
Углекислый стронций марки	0,40	–	–	69,50	–	–	30,10
Диоксид циркония	–	–	99,50	–	–	–	0,50
Углекислый барий	–	59,92	–	–	–	0,40	39,68
Диоксид титана	–	–	–	–	99,50	–	0,50

Для синтеза образцов заданного фазового состава проводилось последовательное измельчение, смешивание и обжиг сырьевых смесей. Тщательное измельчение и смешивание сырьевых компонентов производилось в лабораторной шаровой мельнице в виде шлама (влажность шлама – 35 масс. %) тонкость помола контролировалась ситовым анализом (полный проход через сито № 004) [4].

Сушка смеси осуществлялась при температуре 100 – 110 °С до влажности 1 – 2 %. Прессование брикетов – диаметром 50 мм и высотой 30 – 50 мм осуществляли на гидравлическом прессе типа П-125 при давлении прессования 50 МПа.

Обжиг брикетов производился в лабораторной силитовой печи при температуре 1350 °С, со скоростью подъема температуры 6 °С/мин. и изотермической выдержкой при максимальной температуре – 2 часа.

Обожженные брикеты измельчали до остатка 0,1 – 0,5 % на сите № 004.

Обжиг изделий (диски – диаметром 30 мм, высотой 3 – 5 мм, отпрессованные на гидравлическом прессе типа П-125, при давлении прессования 50 МПа) проводили в нейтральной среде при скорости подъема температуры 6 °С/мин в силитовой печи. Температура обжига составила 1370 °С, изотермическая выдержка при максимальной температуре – 2 часа [6].

Полнота синтеза материала контролировалась рентгенографическим методом анализа (рис. 1) на дифрактометре ДРОН-3м (Co_{k_a} – излучение, Fe – фильтр).

На дифрактограмме (рис. 1) четко фиксируются дифракционные максимумы, характерные для $Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$ ($d \cdot 10^{10} = 3,990; 2,822; 2,303; 1,992; 1,783; 1,628; 1,409$). Отмеченный состав твердого раствора установлен на основе анализа межплоскостных расстояний (рис.2).

На рис. 2 представлены данные рентгенографического анализа, соответствующие составам твердых растворов: α – $BaTiO_3$; \sim – $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$; i – $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$; \square – $Ba_{0,67}Sr_{0,33}TiO_3$; ζ – $Ba_{0,77}Sr_{0,23}TiO_3$; ϵ – $SrTiO_3$.

По представленным межплоскостным расстояниям синтезированный материал соответствует составу (\sim – $Ba_{0,88}Sr_{0,12}TiO_3$), что иллюстрируется на рис. 2.

Введение малых добавок ZrO_2 (до 2 %) к исходным материалам приводит к получению более стабильных во времени свойств. Так составы, на основе $BaTiO_3$ и твердых растворов системы $BaO - SrO - TiO_2$ обнаруживают более высокие нелинейные свойства [7]. Для дальнейших исследований вы-

браны два варианта синтезированных материалов, фазовый и химический состав которых представлен в таблице 2.

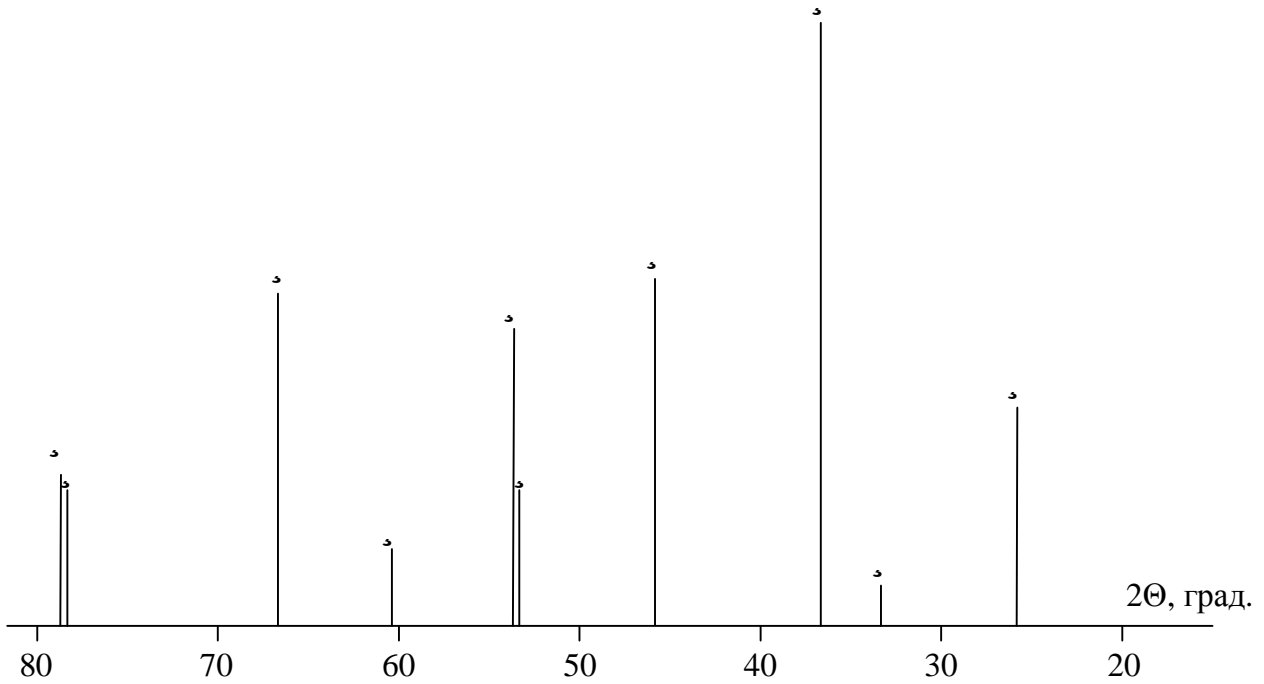


Рис. 1. Штрих-рентгенограмма синтезированного сегнетокерамического материала

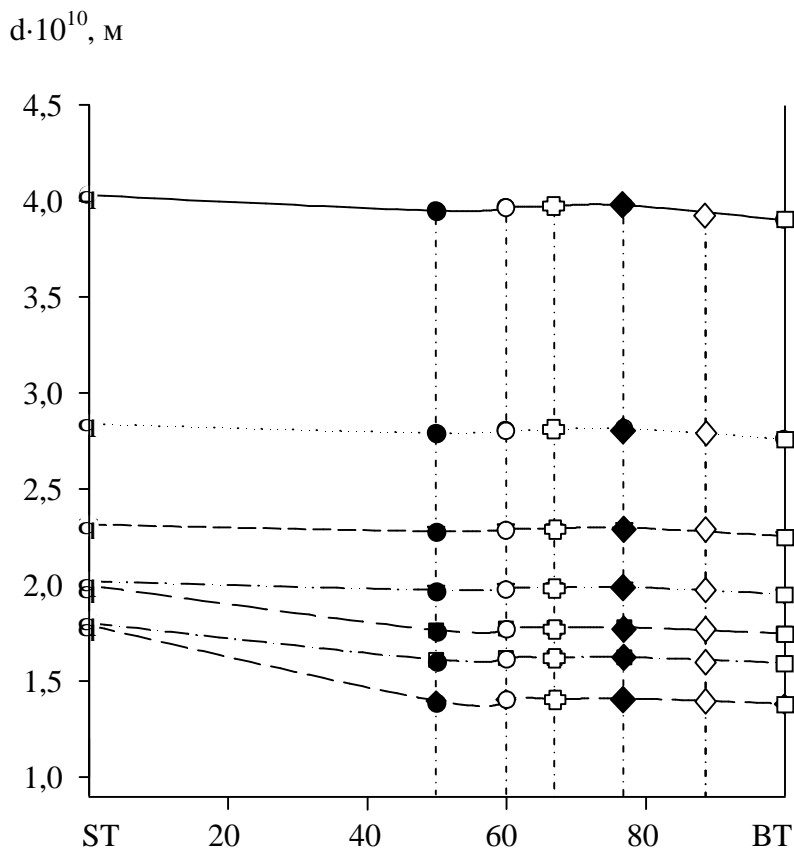


Рис. 2. Зависимость межплоскостных расстояний (d) кристаллической решетки твердых растворов от их состава в псевдобинарном сечении BaTiO₃ – SrTiO₃

Таблица 2

Фазовый и химический состав материала синтезированных образцов

Материал образцов	Фазовый состав	Химический состав, мас. %			
		BaO	SrO	TiO ₂	ZrO ₂
7-4	Ba _{0,88} Sr _{0,12} TiO ₃	59,38	5,47	35,15	–
24-1	Ba _{0,75} Sr _{0,25} Ti _{0,95} Zr _{0,05}	51,58	11,62	34,04	2,76

Проведенные рентгенографические исследования материала подтвердили наличие в нем заданных фаз (рис. 3).

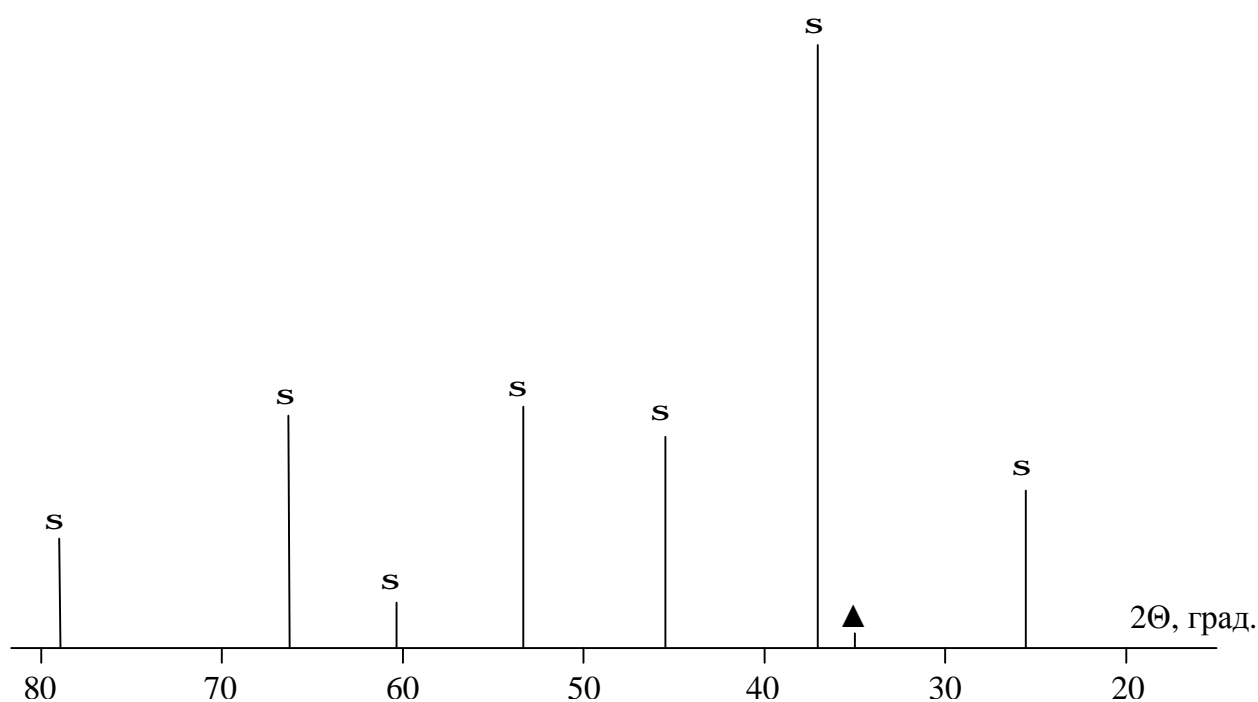


Рис. 3. Штрих-рентгенограмма сегнетокерамического материала образца 24-1:

s – Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05}O₂, ▲ – ZrO₂.

На рентгенограммах обоих образцов четко фиксируются дифракционные максимумы основных фаз, а для образцов 24-1 (табл. 2), кроме твердого раствора (Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₂ – ($d \cdot 10^{10} = 3,982; 2,822; 2,303; 2,002; 1,992; 1,783; 1,628; 1,409$) наблюдается и незначительный дифракционный максимум характерный для ZrO₂ – ($d \cdot 10^{10} = 2,985$), ориентировочное количество свободного ZrO₂ около 1,5 – 2 %, что свидетельствует о малой растворимости ZrO₂ в твердом растворе (Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05})O₂ при выбранных технологических параметрах синтеза.

Таким образом, в результате проведенных исследований, были разработаны составы для получения сегнетокерамических материалов системы BaO – SrO – TiO₂, обладающие большой диэлектрической проницаемостью,

высоким значением пробивного напряжения и существенной нелинейностью вольт-амперных характеристик.

Список литературы: 1. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Кратник Н.Н., Посыков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – Л.: «Наука», 1971. – 476 с. 2. Резинкин О.Л., Вытришко В.В. Методика экспериментального исследования свойств сегнетоэлектриков в импульсных электрических полях. // Вісник НТУ «ХПІ». – Харьков: НТУ «ХПІ». – 2008. – № 13. – С. 37 – 42. 3. Шабанова Г.Н., Христич Е.В., Логвинков С.М., Васютин Ф.А., Лисачук Г.В., Прокурня Е.М., Леденев В.В. Расчет термодинамических характеристик некоторых соединений системы SrO – BaO – TiO₂. // Вісник НТУ «ХПІ». – Харьков: НТУ «ХПІ». – 2006. – № 43. – С. 116 – 120. 4. Шабанова Г.Н., Христич Е.В., Логвинков С.М., Резинкин О.Л., Нагорный А.О. Термодинамический анализ обратимости взаимных твердофазных реакций системы SrO – BaO – TiO₂. // Вісник НТУ «ХПІ». – Харьков: НТУ «ХПІ». – 2008. – № 33. – С. 76 - 82. 5. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вязжущие материалы на их основе. – Харьков: НТУ «ХПІ», 2006. – 280 с. 6. Kuo-Liang Ying, Tsung-Eong Hsieh .Sintering behavior, microstructure, and dielectric properties of nano-Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO₃ ceramics // Japanese Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 47, № 10. – P. 7947 – 7952. 7. Tsurumi T., J. Li, Hoshina T., Kakemoto H., Nakada M., Akedo J. Ultrawide range dielectric spectroscopy of BaTiO₃ – based perovskite dielectrics // Applied Physics. – Letters 91. – 2007. – 182905 с.

Поступила в редколлегию 20.11.08.

Содержание

1.	С.А. ГРИНЬ, П.В. КУЗНЕЦОВ ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ СОЕДИНЕНИЯ ВАНАДИЯ-КИСЛОРОД	3
2.	О. В. ГОЛУБЕЦЬ, В.А. КИЩЕНКО, І.В. ЛЕВЧУК, В.К. СЕМЕНОВИЧ ВИЗНАЧЕННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ОЛІЙ В ХАРЧОВИХ ОЛІЯХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ	11
3.	П.А. БИЛЫМ ГОРЮЧЕСТЬ И СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИФЕНОЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО, СОДЕРЖАЩЕГО ЭПОКСИДИРОВАННЫЙ ДИНАФТОЛ	17
4.	В.Д. ТИЦКАЯ, В.Н. ЛЕБЕДЕВ, В.В. КОВАЛЕНКО, В.Л. АВРАМЕНКО СОЗДАНИЕ СВЕТООТРАЖАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИСТИРОЛЬНОГО СЦИНТИЛЛЯТОРА	23
5.	С.А. КРОХМАЛЬ, Т.Н. ЗУЕВА ПОЛУЧЕНИЕ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРБИДА ХРОМА НА ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЯХ ПРОТЯЖЁННЫХ КАНАЛОВ	29
6.	И.А. ПЕТРОВА, В.Б. ДИСТАНОВ, С.А. ПЕТРОВ ВЫЯВЛЕНИЕ НАРУШЕНИЙ ПРИ ЗАГОТОВКЕ И ХРАНЕНИИ НЕТРАДИЦИОННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК	38
7.	И.А. ПЕТРОВА, В.Б. ДИСТАНОВ, С.А. ПЕТРОВ ЭКСПЕРТИЗА НЕТРАДИЦИОННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК	49
8.	С.Н. КОЗУБ, А.А. ЛАВРЕНКО, П.А. КОЗУБ, Г.И. ГРИНЬ, А.М. ПАНЧЕВА, Д.Н. ДЕЙНЕКА ТОКСИЧНОСТЬ КАДМИЯ И МЕТОДЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЕГО НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ	65
9.	Д.Н. ДЕЙНЕКА, Г.И. ГРИНЬ, П.А. КОЗУБ, А.М. СИНИЦКАЯ, А.А. ЛАВРЕНКО, Е.А. СЕМЕНОВ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АДСОРБЕНТА В ТЕХНОЛОГИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ	72
10.	Г. Н. ШАБАНОВА, Н.П. БУРАК, В.К. МОКРИЦКАЯ ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МЕТОДА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ВЫСОКООГНЕУПОРНЫХ СОСТАВОВ В ПОДСИСТЕМЕ $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO}\cdot\text{ZrO}_2$ СИСТЕМЫ $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$	79
11.	В.В. ТЮРИН СПРОЩЕНИЙ МЕТОД РОЗРАХУНКУ ПОЛЯ ОСЕРЕДНЕНОЇ ШВИДКОСТІ ВІСЕСИМЕТРИЧНО ЗАКРУЧЕНОГО ТУРБУЛЕНТНОГО ПОТОКУ В ЦИЛІНДРИЧНОМУ КАНАЛІ	83
12.	Л.А. АНГОЛЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО, В.В. ПОВШУК, С.В. ТИЩЕНКО, Е.Е. СТАРОЛАТ, В.Н. СИДОРОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Si} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{C}$ БЕЗ УЧАСТИЯ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ	92

13.	В.П. ШАПОРЕВ, О.Э. СЕРДЮКОВ, АЛАА ФАЙАД МАККИ, Д.И. НЕЧИПОРЕНКО ОДИН ИЗ ВОЗМОЖНЫХ СПОСОБОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И ПРОИЗВОДСТВА ОКСИДА МАГНИЯ ИЗ ШЛАМА РАССОЛООЧИСТКИ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА	100
14.	В. К. ТИМЧЕНКО, О. М. РУДЬКО, Г.І. ЗЛАТКІНА, Н. В. ЛИТВИНЕНКО МОЖЛИВІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ДТА У ТЕХНОХІМКОНТРОЛІ ВИРОБНИЦТВА МАРГАРИНУ	111
15.	В.В. ДЕЙНЕКА, Г.Н. ШАБАНОВА ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУР И СОСТАВОВ ЭВТЕКТИК В ОБЛАСТИ $Ba_3Fe_2O_6 - Ba_2Fe_2O_5 - Ba_2SiO_4 - Ca_2Fe_2O_5$ СИСТЕМЫ $CaO - BaO - Fe_2O_3 - SiO_2$	117
16.	А.В. НОСЕНКО, В.І.ГОЛЕУС, А.О.КАРАСИК, Н.Ю. ИЛЬЧЕНКО, СТЕКЛОКЕРАМИКА С ПОВЫШЕННОЙ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ, СОДЕРЖАЩАЯ ПЕНТААЛЮМИНАТ ЛИТИЯ	122
17.	В.Н. ШУМЕЙКО, Г.Н. ШАБАНОВА, С.М. ЛОГВИНКОВ, В.Б. ДИСТАНОВ ВЛИЯНИЕ АКРИЛОСТИРОЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА	129
18.	В.В. СУКАЧЕВ, Н.М. ШЕВЧЕНКО СИНТЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ α -СПИРТОВ	135
19.	В.І. ТОШИНСЬКИЙ, В.М. ПЕТРОВ, М.О. ПОДУСТОВ РОЗРОБКА СИСТЕМИ АВТОМАТИЗАЦІЇ ПРОЦЕСУ СУЛЬФАТУВАННЯ ОРГАНІЧНОЇ СИРОВИНИ	141
20.	В.Б. ДІСТАНОВ, І.В. ЛИСОВА, В. В. ДІСТАНОВ, Т. В. ФАЛАЛЄЄВА, А. О. АНІЩЕНКО СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТОНІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ВІЛЬНИХ СТАБІЛЬНИХ РАДИКАЛІВ	145
21.	М.С. ЮР'ЄВА ФЕРМЕНТАТИВНЕ МОДИФІКУВАННЯ АЦИЛГЛІЦЕРИНІВ	155
22.	Г.Н. ШАБАНОВА, Е.В. ХРИСТИЧ, Н.С. ЦАПКО, А.Н. КОРОГОДСКАЯ, В.В. ДЕЙНЕКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТРОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ $BaCa_2Si_3O_9$	162
23.	Е.В. ХРИСТИЧ, Г.Н. ШАБАНОВА, С.М. ЛОГВИНКОВ, О.Л. РЕЗИНКИН, С.В. ТИЩЕНКО СИНТЕЗ СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИЙ СИСТЕМЫ $BaO - SrO - TiO_2$	169

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск
“Хімія, хімічна технологія та екологія”

Збірник наукових праць

Випуск № 41

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. № 202-08

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. № 738. 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 Израйлев Є.М.

Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.
61024, м. Харків, вул. Гуданова, 4/10