

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

Сборник научных трудов

Тематический выпуск

«Химия, химическая технология и экология»

22'2009

Издание основано Национальным техническим университетом «ХПИ»
в 2001 году

Госиздание

Свидетельство Госкомитета

По информационной политике Украины

КВ № 5256 от 2 июля 2001 года

КООРДИНАЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель

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

Секретарь координационного совета

К.А. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук

А.П. Марченко, д-р техн. наук, проф.

Е.И. Сокол, д-р техн. наук, проф.

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

А.В. Бойко, д-р техн. наук, проф.

Т.С. Воропай, д-р фил. наук, проф.

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

А.И. Грабченко, д-р техн. наук, проф.

В.Г. Данько, д-р техн. наук, проф.

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

В.В. Епифанов, д-р техн. наук, проф.

П.А. Качанов, д-р техн. наук, проф.

А.Ф. Кириченко, д-р техн. наук, проф.

В.Б. Клепиков, д-р техн. наук, проф.

В.И. Кравченко, д-р техн. наук, проф.

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

В.И. Николаенко, д-р ист. наук, проф.

П.Г. Перерва, д-р техн. наук, проф.

Н.И. Погорелов, д-р техн. наук, проф.

М.И. Рыщенко, д-р техн. наук, проф.

В.Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.

В.П. Себко, д-р техн. наук, проф.

В.И. Таран, д-р техн. наук, проф.

Ю.В. Тимофеев, д-р техн. наук, проф.

Н.А. Ткачук, д-р техн. наук, проф.

М.П. Требин, д-р фил. наук, проф.

А.Ф. Шеховцов, д-р техн. наук, проф.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ответственный редактор

М.И. Рыщенко, д-р техн. наук, проф.

Ответственный секретарь

Г.Н. Шабанова, д-р техн. наук, проф.

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

Б.И. Байрачный, д-р техн. наук, проф.

Л.Л. Брагина, д-р техн. наук, проф.

Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.

Г.И. Гринь, д-р техн. наук, проф.

И.Н. Демидов, д-р техн. наук, проф.

А.М. Каратеев, д-р хим. наук, проф.

Н.Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф.

А.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.

А.П. Мельник, д-р техн. наук, проф.

А.С. Савенков, д-р техн. наук, проф.

Г.Д. Семченко, д-р техн. наук, проф.

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

Р.Д. Сытник, д-р техн. наук, проф.

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

В.И. Тошинский, д-р техн. наук, проф.

В.П. Шапорев, д-р техн. наук, проф.

АДРЕС РЕДКОЛЛЕГИИ

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

Кафедра керамики

Тел. (057) 707-60-51

Харьков 2009

УДК 621.833

Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2009. – № 22. – 183 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 № 8 від 26.06. 2009 р.**

А.Н. КОРОГОДСКАЯ, канд. техн. наук,
Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук,
В.В. ТАРАНЕНКОВА, канд. техн. наук, **В.В. ДЕЙНЕКА**,
Е.М. ПРОСКУРНЯ, канд. техн. наук,
И.В. ГУРЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

К ВОПРОСУ О ПРОЯВЛЕНИИ ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$

У статті наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень імовірності прояву потрійними сполуками системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ в'язучих властивостей. Встановлено, що отримані експериментальні результати з достатньою достовірністю корелюються з даними теоретичних розрахунків.

The results of theoretical and experimental researches of display probability of binder properties of ternary compounds of the $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ system are given. It is set that obtaining experimental results with sufficient authenticity of correlations with information of theoretical calculations.

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 сечении $\text{CaSiO}_3 - \text{BaSiO}_3$ существует тройное соединение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, гексагональной сингонии, кристаллизующееся в виде волокон. Плавится при температуре 1320 ± 4 °C с разложением на $\alpha\text{-CaSiO}_3$ и жидкость [1]. Авторами работы [2] установлено, что соединение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ относится к триклинной сингонии. В работе [3] указывается, что кристаллическое строение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ соответствует природному минералу уолстромиту и представлено островной структурой с кольцевыми группами $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$. Такое же пространственное строение имеют и метасиликаты кальция и бария. Таким образом, можно предположить, что тройное соединение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ должно обладать слабыми вяжущими свойствами и медленно твердеть в условиях автоклавной обработки.

Многими исследователями было изучено бинарное сечение $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$, в котором установлено наличие трехкомпонентного соединения состава $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ с огнеупорностью выше 1770°C . Авторы [4] также подтвердили существование поликомпонентного ортосиликата $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$, который кристаллизуется в глазеритовом структурном типе и установили, что температура его плавления составляет $1940 \pm 30^\circ\text{C}$. В работе [5] указывается, что эта фаза обладает хорошими вяжущими свойствами. Клинкер, полученный на основе трехкомпонентного соединения отличается высокой гидравлической активностью и повышенной прочностью [6]. Наличие таких свойств можно объяснить кристаллическим строением соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ (островная структура с ортогруппами SiO_4^{4-} [3]), которая аналогична кристаллическому строению ортосиликатов кальция и бария.

Таким образом, в трехкомпонентной системе $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ существуют два стабильных трехкомпонентных соединения состава $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ и $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$. Поэтому представляет интерес исследование этих соединений, а также изучение вероятности проявления вяжущих свойств и условий твердения.

Известно, что формирование цементного камня определяется как химической природой исходного минерала, так и условиями реализации взаимодействия этого минерала с водой. Внешние условия сказываются, прежде всего, на интенсивности взаимодействия этого минерала с водой. Если в определенных условиях композиция минерал – вода ведет себя инертно, то исходный минерал не обладает гидравлической активностью, если происходит активное взаимодействие минерала с водой с образованием какой-либо гидратной фазы, способной затвердевать в прочное камневидное тело, то минерал обладает вяжущими свойствами.

Из указанного следует, что для выявления вяжущих свойств необходимо произвести оценку реакционной способности соединения по отношению к воде. Поскольку реакции взаимодействия силикатов бария и их аналогов с водой относятся к реакциям кислотно-основного взаимодействия, то скорость их будет определяться степенью различия кислотно-основных свойств исходных реагентов и воды.

Учитывая, что силикаты и их аналоги отличаются малой растворимостью и неспособны изменить рН-растворимость, С.С. Бацановым [7] было предложено использовать для оценки кислотно-основных свойств силикатов значения электроотрицательности кислородсодержащих соединений, расчи-

тываемой как среднее геометрическое электроотрицательностей элементов, слагающих соединение. Сопоставление значений относительных электроотрицательностей ($\text{ЭО}_{\text{от}}$) соединений, полученных делением $\text{ЭО}_{\text{соединений}}$ на $\text{Э}_{\text{воды}}$, с наличием вяжущих свойств и условиями их проявления позволили констатировать следующее: вяжущие свойства проявляются лишь у тех соединений, значения $\text{ЭО}_{\text{от}}$ которых находятся в некотором определенном интервале.

Н.Ф. Федоровым [8] установлено, что соединения, отличающиеся малыми значениями $\text{ЭО}_{\text{от}}$ ($\leq 0,68$) не образуют цементного камня из-за слишком интенсивного взаимодействия с водой, а соединения, имеющие $\text{ЭО}_{\text{от}} \geq 0,83$ – из-за малой реакционной способности к воде. Сопоставление значений ЭО соединений и условий проявления вяжущих свойств выявило наличие четко выраженной тенденции: соединения, характеризующиеся высокими значениями $\text{ЭО}_{\text{от}}$, проявляют вяжущие свойства только при автоклавной обработке, ускоряющей процессы твердения, а для соединений, имеющих $\text{ЭО}_{\text{от}}$ меньше 0,75 автоклавная обработка является неэффективной, то есть твердение минералов происходит при нормальных условиях.

Таким образом, предложенная методика [8] позволяет не только качественно оценить наличие вяжущих свойств, но и подобрать более благоприятные условия их твердения.

В качестве исходных данных для оценки гидравлической активности исследуемых тройных соединений изучаемой системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ были использованы значения, приведенные в работе [8].

Расчет электроотрицательности тройных соединений осуществлялся как среднее геометрическое из электроотрицательности элементов, слагающих соединение:

для соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$:

$$\text{ЭО} = \sqrt[28]{1,02^5 \cdot 1,22^3 \cdot 2,62^4 \cdot 5,21^{16}} = 3,0211$$

для соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$:

$$\text{ЭО} = \sqrt[15]{1,02 \cdot 1,22^2 \cdot 2,62^3 \cdot 5,21^9} = 3,3562$$

для воды H_2O :

$$\text{ЭО} = \sqrt[3]{3,55^2 \cdot 5,21} = 4,0343$$

Относительная электроотрицательность, характеризующая вяжущие свойства соединений равна:

для соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$:

$$\text{ЭО}_{\text{отн}} = 3,0211/4,0343 = 0,7488;$$

для соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$:

$$\text{ЭО}_{\text{отн}} = 3,3562/4,0343 = 0,8319.$$

Анализ полученных результатов показывает, что тройные соединения системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ характеризуются высокими значениями относительной электроотрицательности. При этом, учитывая классификацию С.С. Бацанова соединение $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ должно твердеть в нормальных условиях и автоклавная обработка для него неэффективна. Для соединения $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ значение электроотрицательности является граничным (0,83), поэтому данная фаза может проявлять слабые вяжущие свойства только в гидротермальных условиях, ускоряющих процессы твердения.

Полученные данные согласуются с кристаллохимическим строением трехкомпонентных соединений. Как известно, вяжущими свойствами обладают лишь те соединения, в структуре которых присутствуют нерегулированные изолированные кремнекислородные тетраэдры [8]. Соединение $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ состоит из разобщенные кремнекислородных тетраэдров, связь между которыми осуществляется посредством ионов кальция. Поскольку ассоциация тетраэдров в этом соединении невысока, то оно должно обладать ярко выраженными вяжущими свойствами. Фаза $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, напротив, состоит из бесконечной цепочки кремнекислородных тетраэдров с очень прочной силоксановой связью и высокой степенью полимеризации [8]. Поэтому вероятность проявления этим соединением вяжущих свойств мала, как и было доказано с помощью расчетов.

Для практической проверки проведенных теоретических расчетов нами были синтезированы тройные соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ и $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$. В качестве исходных сырьевых материалов исследуемых тройных соединений были использованы углекислые кальций и барий марки «ХЧ» и кислота кремниевая безводная марки «ЧДА». Исходные сырьевые материалы были взяты в строго заданном стехиометрическом соотношении. Температура синтеза для соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ составила 1450 °С, выдержка при максимальной

температуре составила 3 часа; соединение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ было получено кристаллизацией из расплава при температуре 1300 °С. Полнота протекания реакций синтеза контролировалась химическим и рентгенофазовым методами анализа.

Штрих-рентгенограммы полученных тройных соединений системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ представлены на рисунке.

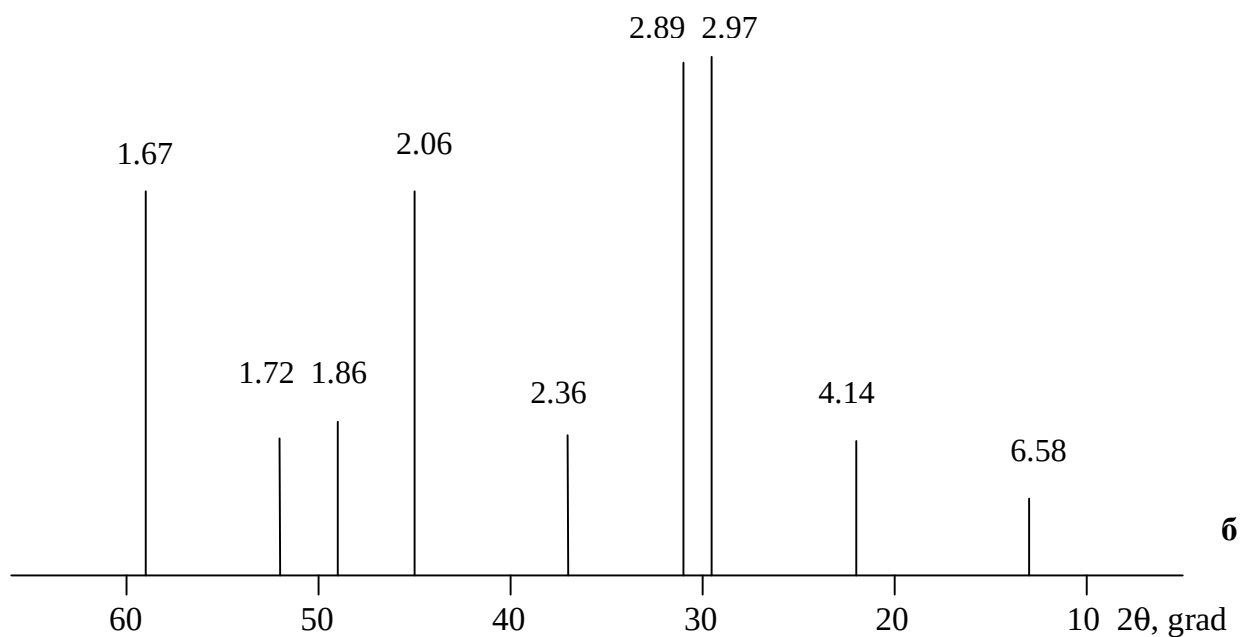
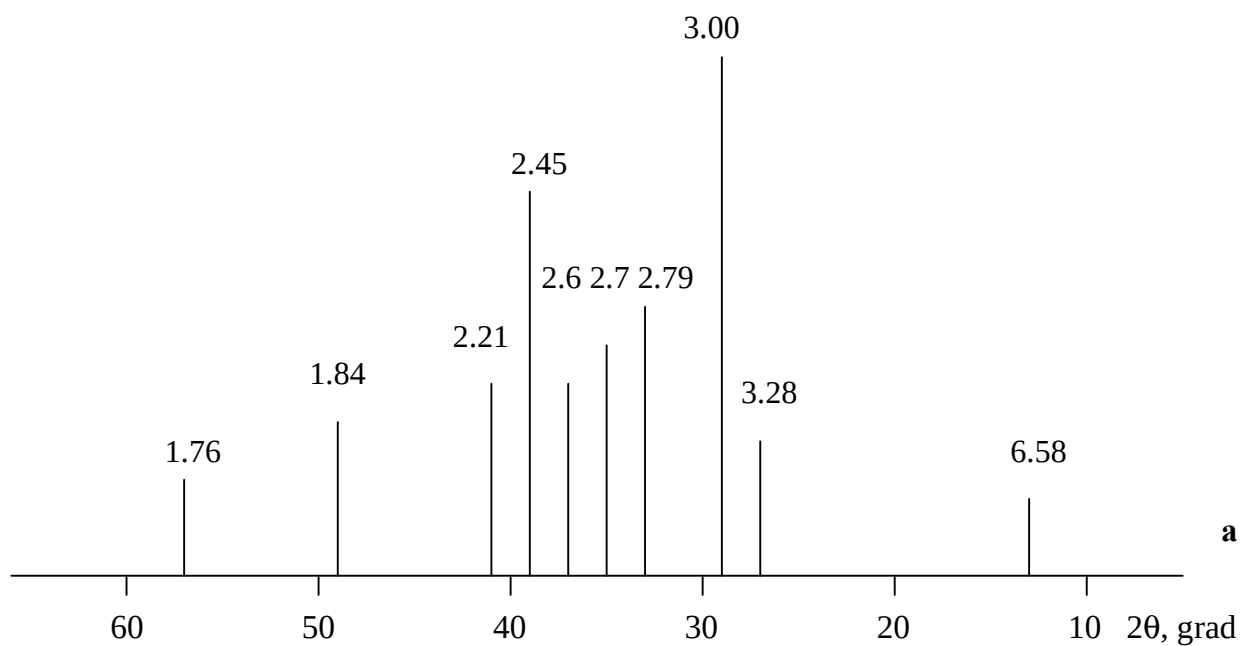


Рисунок – Штрих-рентгенограммы тройных соединений системы

$\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$:

а – $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$; **б** – $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$

Для определения физико-механических свойств синтезированных соединений были изготовлены образцы в соответствии с малой методикой М.И.Стрелкова [9], которые подвергались различным режимам твердения: в воздушно-влажных условиях, пропариванию ($t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 12\text{ час.}$) и автоклавной обработке ($P = 8\text{ атм.}$, $t = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 8\text{ час.}$). Результаты физико-механических испытаний синтезированных тройных соединений представлены в таблице.

Таблица

Физико-механические свойства трехкомпонентных соединений системы
 $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$

Соединение	В/Ц	Предел прочности при сжатии, МПа					μ, см ² /Г
		Воздушно-влажные условия, в возрасте			Пропавивание	Автоклавирование	
		3 сут	7 сут	28 сут			
Ba ₅ Ca ₃ Si ₄ O ₁₆	0,22	12	18	23	23	23	235,9
BaCa ₂ Si ₃ O ₉	0,33	–	2	2	5	5	157,1

Анализ полученных результатов показывает, что для соединения $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ дополнительная гидротермальная обработка является неэффективной и не приводит к увеличению прочности. Это объясняется тем, что в гидротермальных условиях, так же как и к 28 суткам твердения в нормальных условиях образуются хорошо закристаллизованные продукты твердения. Дальнейшее автоклавирование может привести к укрупнению кристаллогидратных новообразований и возникновению внутренних напряжений, что приводит к значительному снижению прочности и даже разрушению цементного камня. Соединение $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ проявляет слабые вяжущие свойства, прочность при автоклавной обработке увеличивается. Видимо, при этом происходит перекристаллизация продуктов гидратации этого соединения и упрочнение его кристаллического каркаса. Таким образом, полученные экспериментальные данные полностью согласуются с результатами теоретических расчетов.

Список литературы: 1. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с. 2. Glasser F.P. 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. 3. Гребеничиков Р.Г. Сравнительная кристаллооптическая систематика и морфотропные превращения силикатов и их аналогов (германатов и фторбериллатов) / Р.Г. Гребеничиков // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1968. – Т. 13, № 2. – С. 160 – 164. 4. Гребеничиков Р.Г. Новый германат $5\text{BaO} \cdot 3\text{CaO} \cdot 4\text{GeO}_2$ и его отношение к си-

ликатному и фторбериллатному аналогам / *Р.Г. Гребеничиков, В.И. Шитова* // Изв. АН СССР: Неорганические материалы. – 1970. – Т. VI, № 1. – С. 175 – 177. **5.** *Radovan P.* Hydration and development of T and X phase pastes ($T = Ca_{0,69}Ba_{1,31}SiO_4$; $X = Ca_{1,52}Ba_{0,48}SiO_4$) / *P. Radovan, B. Matkovic* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1990. – V. 73, № 4. – Р. 1034 – 1039. **6.** А.с. 40211 НРБ, МКИ⁴ С 04 В 7/48. Бариево-кальцев клинкер / *В.В. Вьялков, Л.И. Христкаева, Л.С. Гизова* (НРБ). – № 70849; заявл. 26.06.85; опубл. 28.11.86, Бюл. 11. **7.** *Бацанов С.С.* Электроотрицательность элементов и химическая связь / *Бацанов С.С.* – Новосибирск: Изд. СО АН СССР, 1962. – 196 с. **8.** *Федоров Н.Ф.* Введение в химию и технологию специальных вяжущих веществ / *Федоров Н.Ф.* – Л.-М.: 1977. – 80 с. **9.** *Бутт Ю.М.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов / *Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев* – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с.

Поступила в редколлегию 23.04.09

УДК 681.2:66 – 911.69

А.Н. ДУБОВЕЦ, канд. техн. наук, **Б.Г. ЛЯХ**, УИПА, Харьков,
В.И. ТОШИНСКИЙ, докт. техн. наук,
М.А. ПОДУСТОВ, докт. техн. наук,
И.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук,
И.Г. ЛЫСАЧЕНКО, канд. техн. наук,
Е.Н. ГУРЫЛЕВ, студент, НТУ «ХПИ», Харьков

СИГНАЛИЗАТОР УРОВНЯ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Авторами розроблена конструкція сигналізатора рівня, що має широку область практичного використання серед сипучих матеріалів, простоту конструкції і експлуатації. Особливістю конструкції пропонованого пристрою є те, що нижній кінець прапорця має кут, рівний куту природного нахилу сипучого матеріалу у ємності.

By authors the construction of signaling level, having wide region of the practical use among bulk materials, simplicity of construction and exploitations. By the feature of construction of the offered device, there is lower end of the check box bent at an angle equal to the natural angle of slope loose material in the tank.

Постановка проблемы. Разработанный сигнализатор уровня относится к измерительной технике и может быть использован в различных отраслях промышленности для сигнализации с минимальной погрешностью предель-

ного верхнего уровня различных сыпучих материалов (песок, сахар, зерно, горох, гранулированные удобрения, гранулированный полистирол и др.).

Известен сигнализатор уровня сыпучих материалов (СУ-1Ф), содержащий корпус, флажок, микропереключатель, подключенный к цепи управления [1, с. 10 – 12]. Недостатком известного сигнализатора уровня сыпучих материала является наличие ложных срабатываний, недостаточная надежность в эксплуатации и низкая точность срабатывания. Прототипом предлагаемому сигнализатору уровня может случить механический сигнализатор уровня, состоящий из аэродинамического кармана с эжекционными свойствами, флажок, установленный на оси, постоянный магнит, защитный кожух и геркон. Недостатками механического сигнализатора уровня являются возможность эффективного использования только при подаче сыпучего материала в объект при помощи пневмотранспорта, значительные ударные нагрузки на флажок в момент запираания сыпучим материалом выходного отверстия кармана, сложность использования на объектах, в которые загрузка материала осуществляется при помощи транспортеров, питателей, дозаторов и др.

Задачей предполагаемой полезной модели является расширение области использования сигнализатора уровня, исключение максимальных давлений на чувствительный элемент – флажок, повышение чувствительности сигнализатора к изменению уровня сыпучего материала в объекте.

Указанная задача достигается новым техническим решением, имеющим изобретательский уровень, за счет того, что в известном механическом сигнализаторе уровня флажок, установленный на оси, выполнен в виде плоской пластины и отклоняется от вертикального положения за счет резкого увеличения на него в аэродинамическом кармане одновременно давления воздуха и сыпучего материала, когда сыпучий материал запирает выход из аэродинамического кармана (вследствие чего сигнализатор не может работать эффективно в случае подачи сыпучего материала в объект при помощи, например, транспортера, когда материал в объекте образует конус, по которому непрерывно скатывается последующий материал, заполняя объект), а согласно разработанному сигнализатору нижний конец флажка, установленного на оси, изогнут под углом, равным углу естественного откоса сыпучего материала, на флажке установлен трубчатый противовес, внутри которого размещен с возможностью свободного перемещения шарик из материала, не обладающего магнитными свойствами.

Основной материал. Сигнализатор уровня содержит корпус 1 с опорной, выполненной в виде угла, направленного навстречу потоку сыпучего материала в объекте, стенкой 2 (рис. 1), Т-образный кронштейн 3, на котором при помощи оси 4 установлен чувствительный элемент – флажок 5, нижний конец которого загнут так, что расположен перпендикулярно поверхности потока сыпучего материала, трубчатый противовес 6, закрепленный на флажке, с помещенным внутри его металлическим шариком 7, контргруз 8, установленный на штанге с резьбой 9, закрепленной на корпусе трубчатого противовеса, постоянный магнит 10, жестко установленный на рычаге 11, закрепленном на оси 4, вес которого полностью уравновешен грузом 12, геркон 13 и рычажную опору 14. При этом нижний край корпуса 1 расположен параллельно поверхности потока сыпучего материала, Т-образный кронштейн 3 с осью 4 установлены на съемной крышке кожуха 15, а кожух сигнализатора крепится к стенке объекта-бункера при помощи опорного кронштейна 16.

Работа сигнализатора уровня осуществляется следующим образом. Сигнализатор уровня (рис. 1) устанавливается в объекте вертикально так, чтобы сигнализировать верхний предельный уровень сыпучего материала, загружаемого в объект

при помощи транспортера или питателя и образующего в объекте конус, по которому от его вершины к основанию, благодаря наличию угла естественного откоса, перемещается сыпучий материал при заполнении объекта.

При отсутствии со-

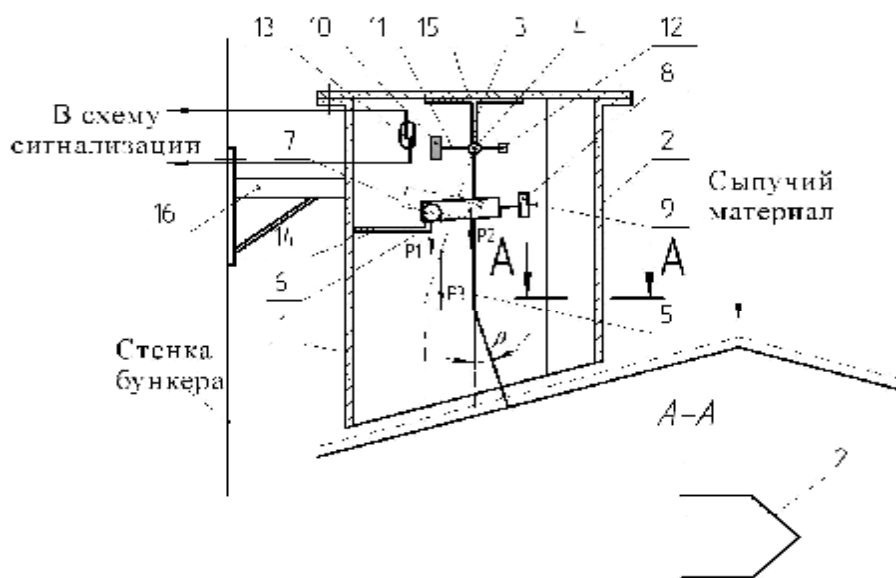


Рис. 1. Сигнализатор уровня

прикосновения флажка 5 с перемещающимся по конусу сыпучим материалом нижний его конец расположен перпендикулярно образующей конуса. При этом параметры флажка 5, трубчатого противовеса 6, шарика 7, контргруза 8 и расположение опоры 14 выбраны так, что трубчатый противовес наклонен к горизонту под углом 1,5 – 2 градуса (рис. 2), вследствие чего шарик в труб-

чатом противовесе смещен к левому его краю, противовес опирается на рычажную опору 14, а постоянный магнит 10 находится вне зоны срабатывания геркона 13.

Чувствительный элемент сигнализатора – флажок находится в равновесии, когда моменты создаваемые массами флажка 5, трубчатого противовеса

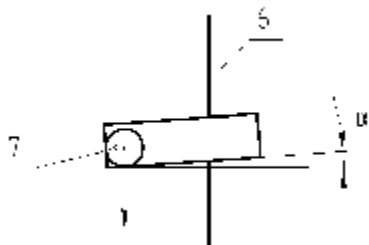


Рис. 2. Трубчатый противовес с шариком

6, шарика 7 и контр-груза 8 уравнивают друг друга. При этом очевидно, что указанное равновесие может быть обеспечено за счет перемещения контргруза 8 по штанге 9. Для обеспечения устойчивого положения флажка (при состоянии близком к равновесному) при отсутствии давления на него сыпучего материала контргруз 8 устанавливается на штанге 9 так, чтобы при нахождении шарика 7 в трубчатом противовесе в крайнем левом положении

противес располагался на рычажной опоре, но сдвигался с нее при воздействии на флажок движущегося слоя сыпучего материала толщиной не более 1,5 мм. В момент достижения сыпучим материалом предельного уровня на нижний конец флажка начинает воздействовать движущий по конусу слой, смещая его по часовой стрелке. При повороте флажка на угол не более 3 градусов шарик из крайнего левого положения внутри трубчатого противовеса перемещается в крайнее правое, предельно уменьшая до нуля силу P_1 , противодействующую повороту флажка по часовой стрелке. Вследствие этого обеспечивается резкий поворот флажка, попадание постоянного магнита 10 в зону срабатывания геркона 13, его срабатывание и включение световой и звуковой сигнализации (при необходимости отключение подачи сыпучего материала в объект).

Предлагаемое техническое решение обеспечивает:

- возможность перемещение флажка при воздействии на него слоя движущегося материала толщиной не более 2 мм (песок, сахар);
- практическую независимость точности срабатывания сигнализатора от физических свойств сыпучего материала;
- защиту чувствительного элемента от обрушения конуса при резких изменениях расхода сыпучего материала, подаваемого в объект;
- минимальную погрешность при организации досыпания, когда материал при приближении к предельной отметке начинает подаваться в объ-

ект с минимальной скоростью (с целью максимального заполнения объекта, но исключения пересыпания сыпучего материала из объекта);

- возможность использования на объектах любого объема.

Указанное достигается за счет того, что:

§ при обрушении материала с конуса (обрушения конуса при неравномерной загрузке) слой сыпучего материала, воздействующий на флажок, ограничивается опорной стенкой 2 корпуса сигнализатора;

§ при повороте флажка под действием резко увеличивающихся толщины и скорости движения слоя сыпучего материала он полностью размещается в корпусе сигнализатора, что защищает его от перегрузок;

§ начинающий перемещаться под действием движущегося по конусу слоя сыпучего материала с минимальной толщиной флажок при повороте на угол до 3 градусов, вызывает перемещение шарика в трубчатом противовесе, что существенно увеличивает (примерно до 10 градусов) поворот флажка и обеспечивает мгновенное срабатывание геркона 13 и, следовательно, сигнализатора;

§ при значительном угле поворота флажка (более 10 градусов) шарик, находясь в крайнем правом положении (в трубчатом противовесе) создает силу P_2 , однонаправленную с силой P_3 , при этом моменты сил P_2 и P_3 обеспечивают возвращение флажка в исходное положение, вследствие чего при разгрузке сыпучего материала из емкости флажок под действием указанных сил возвращается самостоятельно в исходное положение, а шарик в крайнее левое положение внутри трубчатого противовеса.

§ постоянный магнит и геркон расположены так, что магнит при перемещении не касается корпуса геркона, но проходит от него на расстоянии, гарантированно обеспечивающем замыкание контактов геркона.

Следует отметить, что наличие противовеса 8, перемещающегося по резьбе штанги 9, существенно упрощает настройку чувствительности сигнализатора к воздействию на флажок сыпучего материала и расположения его нижнего конца перпендикулярно слою движущегося по конусу сыпучего материала.

Вывод. Сигнализатор уровня предназначен для измерения и сигнализации верхнего предельного уровня сыпучих (мелкодисперсных и гранулированных) материалов в емкостях, бункерах-хранилищах. Конец его чувст-

вительного элемента флажка, установленного на оси, изогнут под углом так, что перпендикулярен перемещающемуся слою материала в объекте, а на флажке закреплен трубчатый противовес, внутри которого помещен с возможностью свободного перемещения шарика из материала, не обладающего магнитными свойствами. Благодаря этому поворот флажка происходит при минимальных воздействиях на него сыпучего материала и усиливается перемещением шарика из одного крайнего положения трубчатого противовеса в другой.

Сигнализатор может применяться во всех отраслях промышленности, где необходимо сигнализировать предельные уровни сыпучих мелкодисперсных и гранулированных материалов с минимальной погрешностью.

Список литературы: 1. *Дмитренко Л.П.* Приборы контроля и регулирования уровня сыпучих материалов / *Л.П. Дмитренко.* – М.: Энергия, 1978.

Поступила в редколлегию 12.05.09

УДК 666.293

В.И. ГОЛЕУС, докт. техн. наук, ГВУЗ «УГХТУ»,

Т.Ф. ШУЛЬГА, аспирант, ГВУЗ «УГХТУ», г. Днепропетровск

ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ЭМАЛИ ДЛЯ АЛЮМИНИЯ

В роботі експериментальними дослідженнями встановлено закономірності зміни електричного опору, хімічної стійкості, дилатометричних та інших властивостей електроізоляційних склоемалей для алюмінію від вмісту в їх складі оксидів лужних металів. На основі одержаних даних виконано вибір хімічного складу емалей для алюмінію з підвищеними електроізоляційними властивостями та водостійкістю.

In the work are developed regularities of change of electrical resistance, chemical stability, thermal expansion and others properties of the electric insulating enameles for the aluminium from the contents in their compositions of oxides of alkali metals. On the basis of developed data are selection of chemical composition of enamel for aluminium with improved electric insulating properties and water resistance.

Изделия из эмалированного алюминия применяют в строительстве, а также в производстве бытовых и технических электроприборов.

Составы эмалей для алюминия существенно отличается от составов эмалей предназначенных, например, для черных металлов. Эти отличия обусловлены свойствами алюминия – низкая температура плавления ($660\text{ }^{\circ}\text{C}$) и высокие значения его ТКЛР ($230 \cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$). В зависимости от состава базовой стеклообразующей системы для получения покрытий на алюминии применяют легкоплавкие фосфатные либо силикатные эмали.[1] Необходимая вязкость силикатных расплавов при температуре обжига эмалей ($560 - 580\text{ }^{\circ}\text{C}$) достигается введением в их составы повышенных количеств оксидов свинца и щелочных металлов. При этом необходимо заметить, что для специальных эмалей, например электротехнического назначения, оксид свинца часто является не желательным компонентом.

Указанная особенность составов эмалей для алюминия обуславливает соответственно относительно не высокие значения химической стойкости и электроизоляционных свойств покрытий на их основе. Это обстоятельство является одним из основных препятствий к широкому применению эмалированного алюминия в технике.

Как известно [2, 3] улучшить значения химических и электрических свойств щелочно-силикатных стекол можно за счет так называемого, «полищелочного эффекта», то есть введения в их составы одновременно нескольких оксидов щелочных металлов.

В связи с этим в работе была поставлена цель, разработать безсвинцовый состав силикатной эмали для алюминия с улучшенными значениями химических и электрических свойств, которые обеспечиваются наиболее рациональным содержанием в ней оксидов Li_2O , Na_2O и K_2O .

Для достижения поставленной цели первоначально методом линейного программирования был сделан выбор состава стекла, которое по значениям вязкости, поверхностного натяжения и ТКЛР может быть основой для получения покрытий на алюминии с температурой обжига $560 - 580\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Это стекло содержит в своем составе следующие компоненты (мол. %): $(\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2) - 54$, $(\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5) - 5$, $\text{MeO} - 5$, $\text{Na}_2\text{O} - 36$.

Экспериментально были определены свойства базового стекла, а также стекол, в которых проведена частичная замена Na_2O на Li_2O и K_2O в количестве до 20 мол. %. Конкретное содержание Li_2O и K_2O в опытных стеклах со-

ответствовало координатам узловых точек симплексных решеток, которые использовались при планировании эксперимента.

Шихты опытных стекол готовили с использованием следующих сырьевых материалов: кварцевый песок, оксид титана, борная кислота, ортофосфат натрия, а также карбонаты бария, стронция, лития, натрия и калия.

Варку стекол проводили в шамотных тиглях в электрической печи с выдержкой при максимальной температуре 1130 – 1200 °С в течение 20 минут. Из полученной таким образом гомогенной стекломассы были отлиты в металлические формы образцы стекол для определения их плотности, электрического сопротивления, dilatометрических и других свойств. После формирования образцы стекол отжигали в муфеле при температуре 350 – 400 °С, остаток стекломассы гранулировали выливанием на воду.

ТКЛР стекол определяли в интервале температур 20 – 300 °С на dilatометре ДКВ-5А при скорости нагрева 3°С/мин, удельное объемное электрическое сопротивление в интервале температур 100 – 300 °С – по методике описанной в [4], плотность – гидростатическим методом на аналитических весах ВЛР-200, химическую стойкость – зерновым методом по ГОСТ 10134.1-82.

В результате выполненных экспериментов установлено, что свойства базового стекла в зависимости от вида и количественного содержания щелочного оксида в нем изменяются в широких пределах:

- температурный коэффициент линейного расширения ($\alpha \cdot 10^{-7}$)
при температуре 20 – 300 °С, $(130-170) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$;
- dilatометрическая температура начала размягчения (t_p) 390 – 490 °С;
- удельное объемное электрическое сопротивление
при 150 °С ($\lg \rho_{150}$) $10^6 - 10^{10} \text{ ом} \cdot \text{см}$;
- водостойкость (В), количество 0,01н HCl, пошедшее
на титрование водной вытяжки $0,5 - 9,7 \text{ см}^3/\text{г}$
- молярный объем (V) $22 - 28 \text{ г/см}^3$.

После обработки опытных данных экспериментально-статистическими методами были получены уравнения регрессии, которые описывают закономерности изменения свойств базового стекла в зависимости от содержания в его составе Li_2O , Na_2O и K_2O . Графическая иллюстрация установленных закономерностей показана на рис. 1 – 5.

Из данных рисунков следует, что в наиболее простой зависимости от состава стекла находятся значения его молярного объема и ТКЛР, которые, как известно [2, 3], хорошо описываются аддитивными формулами.

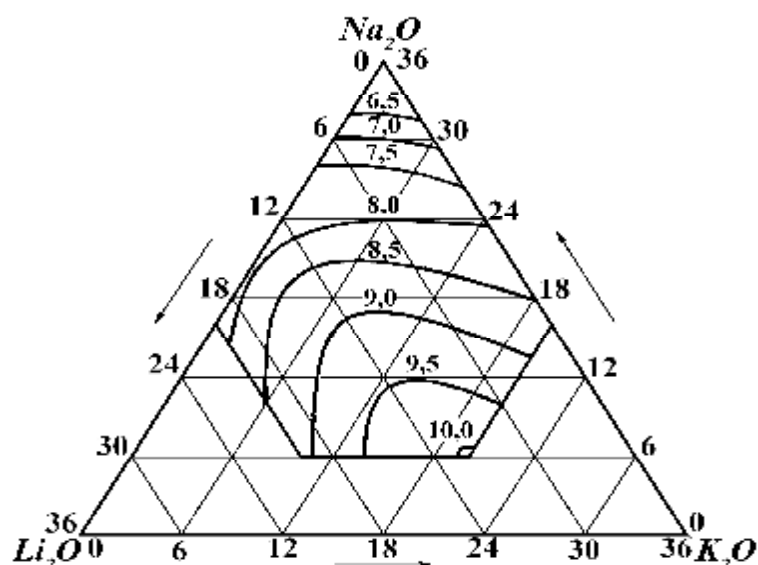


Рис. 1. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления при 150 °C эмалей для алюминия от содержания в их составе щелочных оксидов, мол. %.

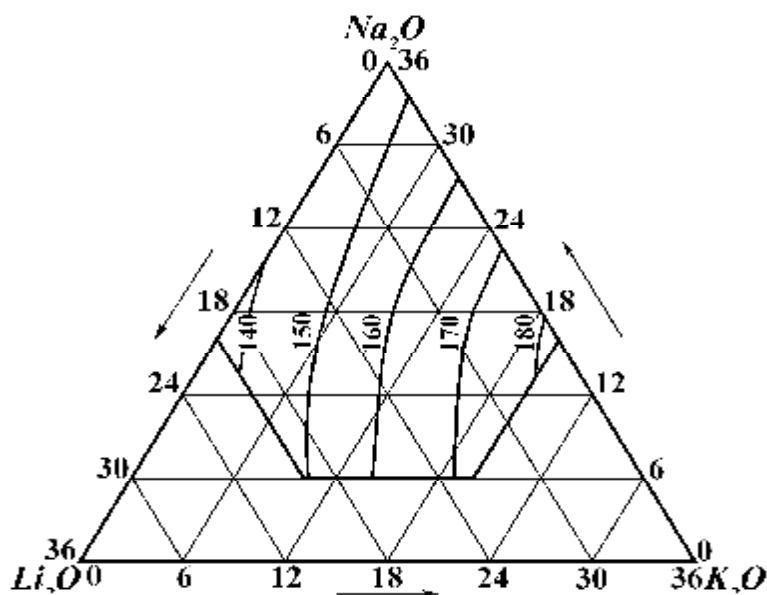


Рис. 2. Зависимость ТКЛР эмалей для алюминия от содержания в их составе щелочных оксидов, мол. %.

Однако необходимо при этом отметить, что введение в состав базового стекла Li_2O вместо Na_2O существенно не влияет на значение его ТКЛР. В то время как частичная замена Na_2O на K_2O способствует значительному повышению ТКЛР базового стекла.

Зависимости удельного сопротивления, водостойчивости и дилатометрической температуры начала размягчения от состава исследуемых стекол отличаются значительным отклонением от правила аддитивности. Отмеченное свидетельствует о том, что явление «полищелочного эффекта», которое

установлено при изучении простых по составу стекол, например $\text{Me}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, является характерным также и для полищелочных многокомпонентных стекол.

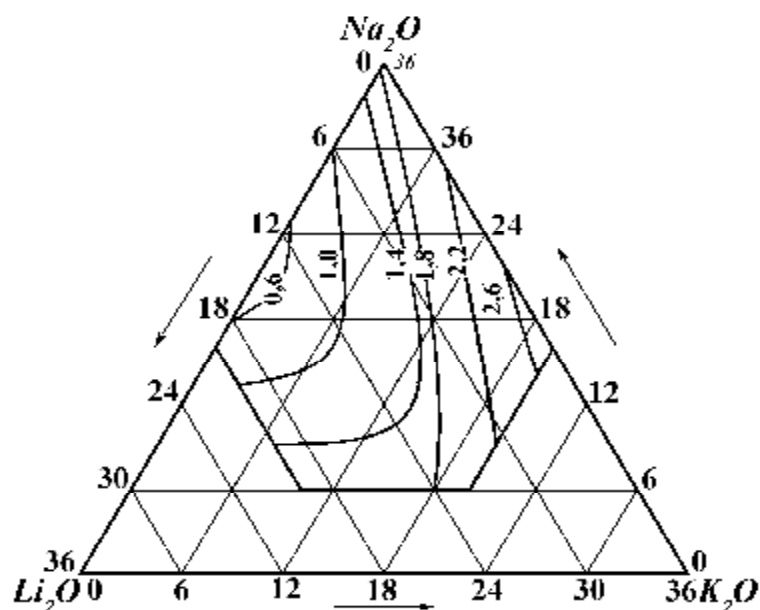


Рис. 4. Зависимость водоустойчивости эмалей для алюминия от содержания в их составе щелочных оксидов, мол. %.

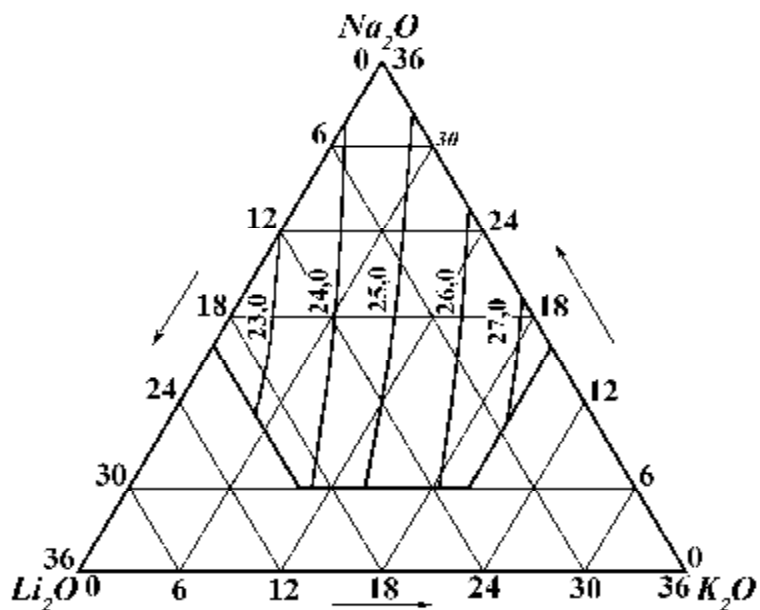


Рис. 5. Зависимость молярного объема эмалей для алюминия от содержания в их составе щелочных оксидов, мол. %.

Максимальными значениями электрического сопротивления отличаются стекла, которые содержат в своем составе Li_2O 5 – 11 мол. %, Na_2O 16 – 19 и K_2O 8 – 14 мол. %.

Содержание щелочных оксидов в стеклах с наибольшей водоустойчивостью, которая соответствует 4 гидролитическому классу, является следующим (мол. %): Li_2O 9 – 14, Na_2O 14 – 18 и K_2O 2 – 6.

Учитывая, что эти стекла характеризуются достаточно высокими значениями теплового расширения ($\text{ТКЛР} > 145 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) и электроизоляционных свойств то можно заключить, что указанное соотношение между содержанием щелочных оксидов является наиболее предпочтительным для электроизоляционных эмалевых покрытий по алюминию.

Список литературы: 1. Эмалирование металлических изделий : [под общ. ред. Варгина В.]. – [2-е изд.]. – Л. : Машиностроение, 1972. – 496 с. 2. Технология эмали и защитных покрытий / [Брагина Л. Л., Зубехин А. П., Белый Я. И. и др.] ; под ред. Л. Л. Брагиной, А. П. Зубехина. – Харьков : НТУ “ХПИ”; Новочеркасск : ЮРГТУ (НТИ), 2003. – 484 с. 3. Химическая технология стекла и ситаллов / [Артамонова М. В., Асланова М. С., Бужинский И. М. и др.] ; под ред. Н. М. Павлушкина. – М. : Стройиздат, 1983. – 432 с. 4. Мазурин О. В. Электрические свойства стекла / Мазурин О. В. – Л. : Ленгосхимиздат, 1962. – 162 с.

Поступила в редколлегию 05.06.09

УДК 621.926

А.В. АНЦИФЕРОВ, канд. техн. наук,
Национальный горный университет, Днепропетровск

УДАРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕЛ ПРИ НАЛИЧИИ ПОРОШКОВОГО СЛОЯ

Досліджується віброударна система, що моделює процес руйнування шару матеріалу у вертикальному вібраційному млині. У теоретичній частині роботи пропонується використовувати методи теорії пружності для вирішення контактних задач. Проведено експеримент за визначенням радіусу плями контакту, що формується кулею при ударі по площині через шар порошку.

The research of the vibroimpact system, modeling the process of material layer destruction in a vertical vibration mill, is conducted. In theoretical part of work it is suggested to utilize the methods of theory of resiliency for the decision of contact tasks. An experiment is conducted on determination contact radius of spot, formed a ball at a blow to the plane through the layer of powder.

При измельчении материалов используются различные типы оборудования, в том числе и вертикальные вибрационные мельницы (МВВ). В основу их работы положена оригинальная идея придания помольной камере прямолинейной траектории колебаний в вертикальной плоскости. Таким образом реализуется виброударный способ нагружения, который обеспечивает высокую степень измельчения хрупких материалов и одновременную активацию их за счет проведения механохимических реакций. К технологическим параметрам процесса измельчения в МВВ относятся амплитуда и частота колебаний помольной камеры, форма, размеры и количество мелющих тел (обычно это шары), а также масса измельчаемого материала.

Технологическая загрузка в виде шаров заполняет камеру до определенного уровня. Ее можно рассматривать как единичную массу с кусочно-линейными упругими и диссипативными связями [1]. Такой подход позволяет составить уравнения динамики системы и по результатам решения определить нагрузки в элементах конструкции.

Важным параметром помольной камеры МВВ есть зазор между верхним слоем шаров и крышкой когда камера неподвижна. Правильно выбранная величина обеспечивает взаимодействие технологической загрузки с камерой в виброударном режиме, при котором процессы измельчения и механоактивации частиц проходят наиболее эффективно. В работе [2] рассматривается подход к расчету технологических параметров МВВ с позиций виброударных систем. При этом вводятся допущения о пренебрежении временем ударного взаимодействия и отсутствии промежуточного порошкового слоя между шаром и камерой. Но данный подход при построении динамической модели МВВ будет, по-видимому, достаточно грубым. Количество загружаемого в помольную камеру МВВ материала образует слой, соизмеримый с размером мелющего тела. Вибрационное перемещение камеры в вертикальном направлении создает условия для перехода находящегося в ней материала в состояние виброкипящего слоя. При этом плотность материала в слое неравномерна – максимальная в нижней части и убывающая по высоте.

Таким образом, ударное взаимодействие технологической загрузки с днищем происходит через слой порошкового материала. Учет времени взаимодействия тел при расчете виброударной системы приводится в [3]. Здесь надо отметить работу [4], в которой также предлагается учет времени взаимодействия элементов виброударной системы. Но выбранный автором подход можно охарактеризовать как математический, не позволяющий учесть

характеристики взаимодействующих тел.

Целью данной работы является создание физической и математической моделей ударного взаимодействия двух тел через слой порошка и разработка метода решения данной задачи.

Физическая модель. Рассмотрим единичный удар шара по плоскости с промежуточным порошковым слоем.

Пусть в статическом состоянии слой материала в камере имеет толщину h_0 . При наложении на слой порошка вертикального вибрационного воздействия величиной $\Gamma = a w^2/g$ он переходит в состояние виброоживления, а затем при $\Gamma > 1$ в виброкипящее состояние с толщиной слоя

$$h_v = K(\Gamma) h_0, \quad (1)$$

где $K(\Gamma)$ – коэффициент пропорциональности.

В формуле (1) величина h_v обозначает высоту свободного слоя без учета наличия шара, совершающего виброударное движение внутри камеры.

Состояние материала позволяет допустить, что шар не испытывает сопротивления, либо оно достаточно мало и им можно пренебречь, на определенной части пути его движения сквозь виброкипящий слой. Но с определенного момента времени шар при движении к днищу камеры «захватывает»

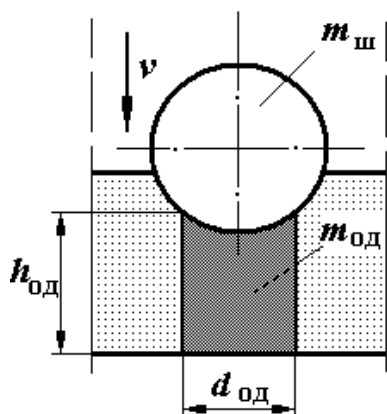


Рис. 1. Физическая модель формирования ОД

определенную часть материала (рис. 1), из которого формируется объем деформирования (ОД), а входящие в него частицы будут разрушены. Считаем, что ОД имеет форму цилиндра с диаметром основания $d_{од}$ и высотой $h_{од}$.

По нашей модели величина $h_{од}$ связана с высотой слоя в (1) функциональной зависимостью $h_{од} = f(h_v)$, причем зависимость является обратнопропорциональной. Чем более сильное состояние виброкипания, тем меньше материала «захватится» шаром в объем деформирования.

Математическая модель. Скорость взаимодействия шара с порошком и далее с дном камеры относительно низкая. Физическая природа элементов системы позволяет считать, что волновые явления в процессе удара отсутствуют. Поэтому подойдем к решению задачи с энергетических позиций. Рас-

смотрим два этапа взаимодействия шара с основанием через слой порошка и на которые будет расходована кинетическая энергия шара:

1. Преодоление сопротивления порошка до момента начала упругих деформаций в частицах на линии удара – этап уплотнения и формирования $h_{\text{од}}$ (рис. 1).

2. Вдавливание шара в слой порошка – этап формирования $a_{\text{од}}$ и разрушения частиц, вошедших в ОД.

Рассмотрим первый этап преодоления сопротивления порошка с позиций статики, применив теорию вдавливания тела в грунт. Сопротивление слоя порошка движению шара определяется из выражения

$$q = q_0 h, \quad (2)$$

где q – фактическое давление; q_0 – характеристическая величина для каждого материала и соответственно для формы уплотняющего тела, соответствующая давлению, при котором происходит заглубление тела на единицу длины; h – глубина погружения уплотняющей поверхности.

Работа, затраченная на уплотнение порошка поверхностью шара площадью F , считая закон нарастания сопротивления линейным, определится из выражения

$$A_{\text{упл}} = 0,5 q h F. \quad (3)$$

Еще раз подчеркнем, что (3) определяет работу на формирование высоты ОД, но не на разрушение частиц, входящих в этот объем. Другими словами это потеря энергии шара на уплотнение им слоя порошка до начала деформаций и последующего разрушения частиц. Теперь перейдем к анализу второго этапа – вдавливание шара и разрушения частиц материала в ОД. Воспользуемся разделом теории упругости для контактных задач. Считаем слой порошка после уплотнения упругим слоем. Из [5] при действии нормальной сосредоточенной силы Q на упругое полупространство деформации по линии действия силы

$$u(z, r) = \frac{1+m}{2p E} Q \left[z^2 (z^2 + r^2)^{-3/2} + 2(1-m) (z^2 + r^2)^{-1/2} - \right. \\ \left. - h^2 (h^2 + r^2)^{-3/2} - 2(1-m) (h^2 + r^2)^{-1/2} \right], \quad (4)$$

где μ – коэффициент Пуассона; z – координата, нормальная к поверхности полупространства и направленная в его глубь; r – радиальная координата, расположенная в плоскости, параллельной плоскости полупространства; h – толщина упругого слоя (в нашем случае $h = h_{\text{од}}$).

Если в упругий слой вдавливаются сфера радиуса R (рис. 2), то нагрузка на тело распределена по некоторому закону $Q = Q(r)$, а максимальное перемещение в центре определится из выражения

$$u(z) = \int_0^{2p} dj \int_0^a Q(r) u(z, r) r dr. \quad (5)$$

Распределенную нагрузку $Q(r)$ можно привести к эквивалентной сосредоточенной силе N , используя функцию Герца

$$Q(r) = \frac{3}{2} \sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}} \frac{N}{p r^2}. \quad (6)$$

Деформация поверхности упругого слоя $u(z, r)$ в центре приложения нагрузки определяется как $u(z, r) \big|_{z=0} = z(a)$. Из (4) при $z = 0$ и после подстановки в (5) с учетом (6) получим

$$z(a) = \frac{9N}{8p E a} \left[\frac{p}{2} - \frac{h^2}{a \sqrt{a^2 + h^2}} + \frac{h^2 - a^2}{a^2} \arcsin \frac{a}{\sqrt{a^2 + h^2}} \right]. \quad (7)$$

Связь между глубиной вдавливания $z(a)$ и радиусом пятна контакта a (рис. 2) с учетом того, что форма отпечатка в виде сферического сегмента имеет радиус шара, описывается выражением

$$z(a) = R - \sqrt{R^2 - a^2}. \quad (8)$$

После подстановки (7) в (8) и преобразований получим

$$N = \frac{8p E}{9} f(a), \quad (9)$$

где
$$f(a) = a \left(R - \sqrt{R^2 - a^2} \right) \left[\frac{p}{2} - \frac{h^2}{a \sqrt{a^2 + h^2}} + \frac{h^2 - a^2}{a^2} \arcsin \frac{a}{\sqrt{a^2 + h^2}} \right]^{-1}.$$

Энергия деформации упругого слоя от вдавливания в него шара равна работе сосредоточенной силы N на пути $z(a)$. Аналогично (3) получим

$$A_{\text{вд}} = 0,5 N z(a). \quad (10)$$

Кинетическая энергия шара для конкретного радиуса шара и параметров колебаний камеры является известной. Она затрачивается на два вида работ (3) и (10). Следующими задачами является определение радиуса пятна контакта a (рис. 2) и оценка распределения энергий между этими работами.

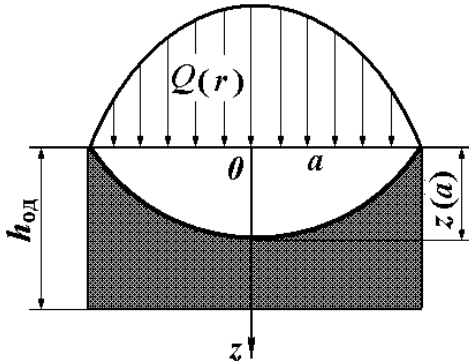


Рис. 2. Расчетная схема вдавливания шара в ОД

Остановимся на первой задаче. В первом приближении величину a можно определить из [6] по методике нахождения угла захвата щековых дробилок. Для коэффициента трения частиц металла по поверхности стального шара $f = 0,1$ принимаем из условия для угла захвата $\alpha \leq 2 \arctg f$ значение $\alpha = 0,15$. Отсюда в зависимости от радиуса шара R получим

$$a = R \sin \alpha. \quad (11)$$

С другой стороны из [7] радиус площадки контакта при взаимодействии шара и пластины определяется более сложной формулой, но с учетом многих параметров, влияющих на ударное взаимодействие

$$a = \sqrt{R} \left(\frac{5v^2}{4Mn} \right)^{1/5}, \quad (12)$$

где R – радиус ударника; v – скорость удара; $M = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ – приведенная

масса; $n = \frac{4 \sqrt{R}}{3p (k_1 + k_2)}$; $k_1 = \frac{(1-m_1)}{p E_1}$; $k_2 = \frac{(1-m_2)}{p E_2}$.

Для проверки точности формул (11) и (12) был проведен эксперимент.

Целью его было измерение пятна контакта из сыпучей среды между плоской поверхностью и ударяющим по ней шаром. Именно это пятно при дальнейшем вдавливании в него шара является той областью, в которой происходит основной в вибромельнице процесс – измельчение. Знание парамет-

ров объема деформирования, прежде всего его радиуса, высоты и соответственно массы, необходимо для выбора рациональных параметров работы вибромельницы. До настоящего времени эксперименты по определению объема деформирования не проводились.

Для решения поставленной задачи был предложен способ, учитывающий эффект «локализации» порошка при ударе шара. Это хорошо видно на фотографиях (рис. 3, а).

Этот эффект проявляется в определенной фиксации порошка в виде пятна при ударе и отскоке шара. Порошок вокруг зоны деформирования разбрасывается в стороны, образуя пустую кольцеобразную площадку (рис. 3, б).

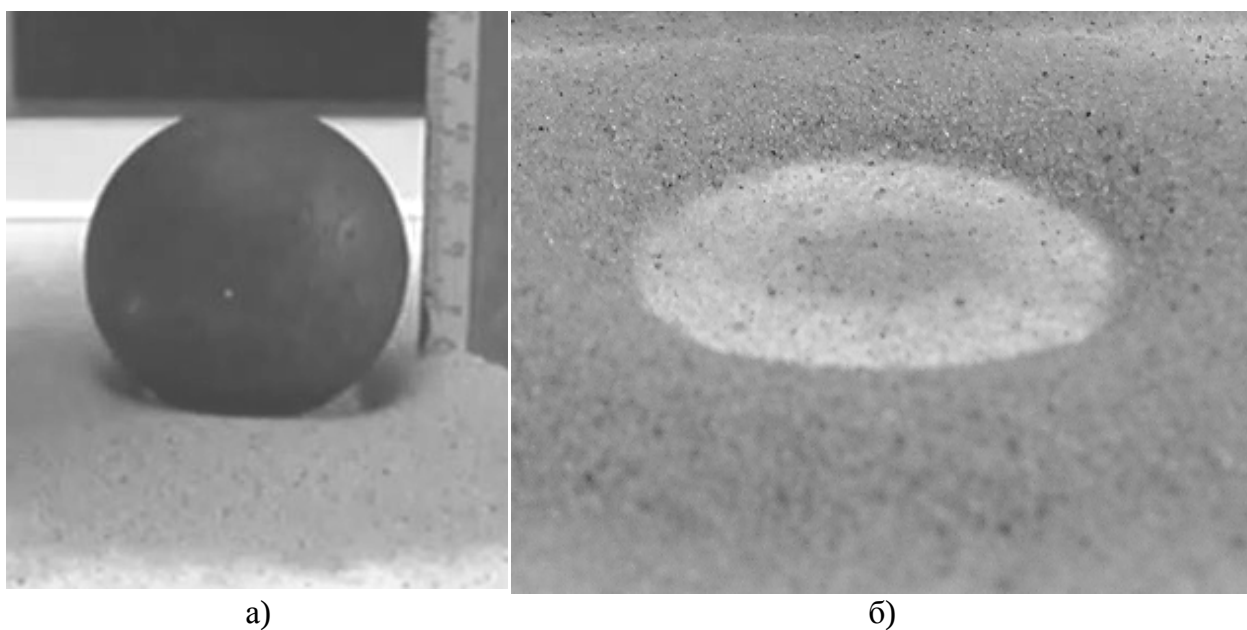


Рис. 3. Падение шара на слой сыпучего материала

Экспериментальные исследования по определению пятна контакта при падении шара на слой порошка проводились на установке, конструктивная схема которой позволяла снимать на цифровую камеру через зеркало снизу плоскость контакта шара со слоем порошка. Слой порошка заданной толщины располагался на пластине из оргстекла. Скорость соударения задавалась высотой падения шара. Порошковым материалом был металлический сплав. Площадь пятна оценивались по нескольким характерным размерам в плане с помощью наклеенных на оргстекло полос из миллиметровой бумаги. Мелкие пятна фиксировались аэрозолем и изучались под микроскопом (рис. 4).

Результаты расчетов радиуса площадки контакта по формулам (11), (12) и экспериментальные данные показаны на рис. 5.

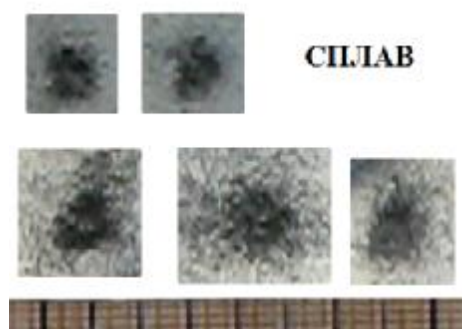


Рис. 4. Пятна контакта

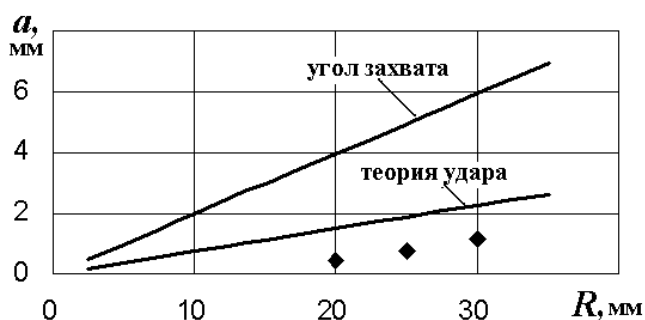


Рис. 5. Сравнение опытных и расчетных данных

Выводы. Использование методов решения контактных задач теории упругости позволяет свести рассмотрение процесса соударения тел через порошковый слой к энергетической постановке: сумма работ на уплотнение слоя и вдавливание ударника в объем деформирования.

Радиус пятна контакта с погрешностью до 30 % определяется из зависимостей теории удара. Метод расчета пятна контакта по углу захвата в теории дробления дает погрешность в несколько раз больше.

Список литературы: 1. Франчук В.П. Конструкция и динамический расчет вибрационных мельниц / В.П. Франчук. // Техника и технология обогащения руд. – М.: Недра, 1995. – С. 143 – 160. 2. Анциферов А.В. Симметричная двухмассная модель помольной камеры МВВ / А.В. Анциферов. // Вибрации в технике и технологиях. – 1998. – № 4 (8). – С. 55 – 57. 3. Анциферов А.В. Учет времени взаимодействия элементов при исследовании виброударных систем / А.В. Анциферов, И.А. Царенок. // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2005. – Вип. 51. – С. 126 – 131. 4. Субач А.П. Исследование вынужденных колебаний системы платформа-загрузка при взаимном неупругом соударении масс / А.П. Субач. // Вопросы динамики и прочности. – 1970. – № 20. – С. 63 – 74. 5. Жемочкин Б.Н. Теория упругости / Б.Н. Жемочкин. – М.: Госстройиздат, 1957. – 294 с. 6. Андреев С.Е. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых / С.Е. Андреев, В.В. Зверевич, В.А. Перов. – М.: Недра, 1965. – 395 с. 7. Динамика удара; [пер. с англ.] / [Дж.А. Зукас, Т. Николас, Х.Ф.Свифт и др.]. – М.: Мир, 1985. – 296 с.

Поступила в редколлегию 17.04.09

А.А. ЧУРСИН,

Н.А. ЛЮБИМОВА, Украинская инженерно-педагогическая академия

ОСОБЕННОСТИ И АЛГОРИТМ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО КОНТРОЛЯ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Відомо, що водні джерела є біологічними системами надзвичайно складної структури. У даній статті проведений аналіз функціонального контролю природного об'єкта, запропонована математична модель, обрані й розраховані критерії якості питної води, розглянуті деякі особливості функціонального контролю природного об'єкта.

It is known, that water sources are biological systems of extremely difficult structure. In given article the analysis of the functional control of natural object is carried out, the mathematical model is offered, criteria of quality of potable water are chosen and calculated, some features of the functional control of natural object are considered.

Вода – источник всего живого на Земле. Качество воды влияет на процессы, протекающие в организме человека. Можно привести много примеров, из которых вытекает главное – качество питьевой воды влияет на всю живую природу, и на венец ее творения – человека.

Сегодня в Украине качество питьевой воды резко ухудшилось. Еще несколько десятков лет назад ситуация не была столь катастрофической. Однако уже сейчас в крупных городах Украины питьевая вода, которая доставляется потребителю, обладает низким качеством (практически не пригодна для питья). Поэтому контроль качества воды – очень важная задача, которая выходит на лидирующие позиции.

Водный источник является биологической системой чрезвычайно сложной структуры. Его состояние определяется различными связями и функциями, входящими в его состав. Непрерывные процессы, протекающие в данной системе, разнообразны по своим формам и характеризуются специфической устойчивостью и чувствительностью формирования.

Контроль за непрерывными во времени процессами является прерогативой функционального контроля.

Функциональный контроль природных объектов. Контроль называется функциональным, если контролируемый параметр объекта выражается

скалярной или векторной зависимостью [1].

Функциональный контроль возник в промышленном производстве и в период своего становления наиболее часто назывался централизованным контролем.

Объектом функционального контроля являются различные физические явления и процессы. Они описываются пространственно-временными функциями. Контроль непрерывных технологических процессов и экологических объектов является одним из основных представителей функционального контроля. У таких объектов контролируемый параметр описывается непрерывными случайными функциями времени $\xi(t)$. Данная функция считается определенной в некотором интервале контроля $[t_0, t]$. За нижнюю границу этого интервала может быть принято начало отсчета, за верхнюю границу текущий момент времени t . Множество реализаций $\xi(t)$, попадающих в интервал контроля, заданный нижним x_n и верхним x_v технологическим уровнями, образуют норму.

Рассмотрим функциональный контроль на примере природного объекта (ПО). Такой объект является очень сложным образованием, в котором взаимодействуют множество разнесенных во времени и пространстве различных процессов. Каждый из них обладает специфическими, присущими лишь ему признаками и описывается некоторой реализацией $\xi(t)$ процесса. Среди всех реализаций существуют разрешенные реализации, которые образуют некоторую область, называемую нормой N_x ПО. Она может проявляться в одной из двух форм:

- либо в форме совокупности самих реализаций $\xi(t)$

$$x_n(t) \leq \xi(t) \leq x_v(t), \quad (1)$$

- либо в форме множества интегральных функционалов от этих реализаций.

$$x_n \leq Q\xi(t) \leq x_v. \quad (2)$$

В выражении (1) $x_n(t)$ и $x_v(t)$ граничные элементы нормы. В общем случае это скалярные или векторные функции времени. Часто они не зависят от времени и представляют собой фиксированные уровни ПО. Реализация $\xi(t)$ определяет количественную определенность x ПО как объекта контроля.

В выражении (2) x_n и x_b известные числовые векторы или числа. Они определяют поле допуска функционала $Q\xi(t)$, который, в свою очередь, представляет собой количественную определенность x контролируемого ПО.

Функциональный контроль сводится к проверке суждения:

$$x \in N_x \quad (3)$$

Чтобы практически реализовать такую проверку необходимо соответствующее методическое и техническое обеспечение. Методическое обеспечение выливается в алгоритм, который позволяет опытным путем проверить суждение (3).

Особенности контроля природных объектов. При исследовании ПО необходимо учитывать, что на данную структуру активно влияет множество непрерывно изменяющихся факторов (химические, физические, биологические). Учет и анализ данных факторов и результатов их влияния на данный водный объект очень затруднителен. Для оценки состояния данной системы (вследствие неоднородности показателей даже в одном и том же источнике, но в разных его точках) необходимо знать его состояние до влияния факторов. Нельзя не учитывать, что данной структуре присущ сложный процесс авторегуляции. Сущность данного процесса состоит в возможности адаптации и восстановлении после снятия возмущающегося воздействия.

Получение точных математических зависимостей между разнообразными параметрами, физиологическими процессами и функциональными показателями, которые характеризуют биологические системы, является весьма трудной задачей, так как до настоящего времени эти системы еще недостаточно изучены и не разработан адекватный математический аппарат, пригодный для их описания.

В этом плане необходимо обратить внимание на фундаментальное свойство биологических систем, которое заключается в том, что, с точки зрения термодинамики, они являются самообразующимися и самоорганизующимися, взаимодействие которых с внешней средой носит принципиально открытый характер. Для них характерны процессы синтеза и распада органических структур, роста, размножения, самосохранения, адаптации, защиты и аккомодации на фоне непрерывных процессов деструкции, которые обусловлены борьбой за существование и поиска экологических ниш с целью осуществления экспансии за захват новых пищевых ресурсов.

В этой связи живые системы имеют специфическую чувствительность, устойчивость и надежность функционирования, которые необходимо учитывать при разработке методического обеспечения автоматизированных систем контроля состояния природных гидроэкосистем.

Любой контроль качества функционирующей сложной системы предполагает наличие ответа на вопрос: **что понимать под нормой?** На этот вопрос неоднократно обращали внимание многие исследователи, в частности, в работе [2] проф. В.Д. Федоров подробно обсудил принципиальную сложность данной категории, что ставит указанную проблему на центральное место при описании и диагностировании состояния природных экосистем. В этом плане необходимо понимать, что части биологической системы не описывают свойства всей системы, которыми эти части не обладают и не могут обладать, так как нельзя определить жизнь исходя из свойств отдельных организмов или их частей, какими бы важными эти части ни были. Вот почему понятие "живая система" относится не к отдельным организмам, а ко всей совокупности живых существ, связанных определенными связями.

При построении моделей, которые необходимо реализовать для получения формализованных правил оценки качества природных экосистем, требуется понимание того, что жизнедеятельность биологических систем обеспечивается за счет постоянного притока (обмена) из окружающей среды энергии, вещества и информации. Именно эта особенность позволяет такие системы представить, как показано в работе [2], в виде трех взаимодействующих и взаимозависимых подсистем: "энергетической", "операторной" и "информационной", каждая из которых, в свою очередь, имеет специфическую структуру. В этом плане для этапа формализованного описания и построения модели необходимо установить основные закономерности исследуемого объекта. Для биологических систем таковыми являются: нестационарность функционирования, динамическое равновесие энергетических и вещественных потоков и циклов, обеспечивающих устойчивость в целом и гомеостаз в состоянии "норма"; защитные реакции в "стрессовом состоянии"; поиск альтернативного развития в "терминальном состоянии".

Большие трудности в исследованиях связаны с тем, что при измерении параметров внутренней среды биологических систем возникают нарушения их целостности, внесения возмущающих факторов в измеряемый параметр и нарушение физиологичности эксперимента в биологических исследованиях. Поэтому при разработке измерительной системы экологического мониторин-

га этот признак является ограничителем выбора измеряемого показателя вне зависимости от его приоритета и важности при использовании для описания состояния биологической системы [3].

Сложность измерений, связанная также с исключительно малыми по абсолютной величине измеряемыми величинами при больших уровнях шумов, вследствие работы других подсистем (внутренних шумов) и наводимых из внешней среды. В этой связи необходимо измерять флуктуации параметров жизнедеятельности биологических систем с последующим их анализом, в частности используя быстрое Фурье-преобразование для спектрального или корреляционного анализа с получением таких важных характеристик жизнедеятельности как биологических ритмов, отображающих состояние той или иной подсистемы.

Учитывая, что для биологических систем характерна качественная неоднородность организации, которая проявляется в том, что в рамках одной и той же функциональной системы совместно и слаженно работают разнотипные подсистемы с различными константами времени срабатывания (биологическими ритмами), с качественно разнообразными управляющими сигналами (химическими, физическими, информационными), необходимо из всего спектра частот биологических ритмов выбирать гармоники наиболее информативные с точки зрения получения экологически значимых обобщенных показателей функционирования гидрозкосистем.

Контролируемые параметры природных объектов описываются функциональными зависимостями от времени и пространственных координат, что дополнительно усложняет организацию и исследование их контроля.

Приоритетными признаками классификации технического контроля являются типы контролируемых параметров и количественных определенностей. Говоря о функциональном контроле, мы остановились лишь на математическом описании контролируемых параметров его объектов, ничего не сказав о математических моделях их количественных определенностей. Последние могут описываться как случайными функциями (процессами или полями), так и случайными величинами. В первом случае мы имеем дело с текущим, во втором - со свернутым функциональным контролем. Каждый из них имеет свои отличительные признаки в алгоритмической организации и в теоретических подходах к исследованию.

Функциональный контроль разделяется на два подкласса – текущий и свернутый. В основу классификации положен характер влияния выхода кон-

тролируемого параметра из его технологической нормы [4].

Контроль природных объектов может быть как текущим, так и свернутым. Однако в связи со специфической функцией самовосстановления, для исследования данного объекта больше подходит свернутый функциональный контроль.

Свернутый контроль – разновидность функционального контроля, которая охватывает широкий класс объектов, количественная определенность которых выражается числовыми показателями. В роли этих показателей обычно выступают функционалы от совокупности параметров.

Задачи свернутого контроля можно разделить на несколько самостоятельных задач.

В первую очередь необходимо разработать алгоритм измерения контролируемых параметров объектов контроля.

В данную задачу входит:

а) определение вероятностных свойств контролируемых параметров объекта контроля;

б) нахождения рациональных шагов дискретизации;

в) измерение значений контролируемых параметров.

Следующая задача связана с обработкой полученных результатов и вычислением обобщенного показателя.

Таким образом, рассмотрены особенности функционального контроля ПО. Предложен алгоритм измерения контролируемых параметров ПО.

Заключительная задача – задача анализа свернутого контроля, или количественной оценки его качества. Она включает в себя построение математической модели свернутого контроля, обоснование, выбор и расчет его критерия качества.

Список литературы: 1. *Болычевцев А.Д.* Функциональный контроль / *А.Д. Болычевцев* // Измерительная техника. – 1992. – № 10. – С 15 – 17. 2. *Федоров В.Д.* Экология / *В.Д. Федоров, Т.Г. Гильманов*. – М.: МГУ, 1980. – 464 с. 3. *Примак А.В.* Системный анализ контроля и управления качеством воздуха и воды / *А.В. Примак, В.В. Кафаров, К.И. Качиашивили*. – К.: Наукова думка, 1991. – 358 с. 4. *Болычевцев А.Д.* Текущий контроль / *А.Д. Болычевцев* // Измерительная техника. – 1993. – № 6. – С. 13 – 15.

Поступила в редколлегию 14.05.09

Д.Н. ДЕЙНЕКА, канд. техн. наук,

Г.И. ГРИНЬ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

А.В. ПРИСЯЖНЫЙ,

А.В. ШАПКА, докт. техн. наук, УкрГАЗД

П.А. КОЗУБ, канд. техн. наук,

А.А. ЛАВРЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН НДК

Проведено аналіз існуючих даних та методик визначення стандартних термодинамічних величин для органічних сполук. Запропоновано методику визначення теплоємності, ентропії та ентальпії для янтарної, глутарової та адипинової кислот, які знаходяться в рідкому та твердому стані. Розраховано похибку запропонованої методики на прикладі існуючих органічних сполук та зроблено висновок про можливість її використання для визначення стандартних термодинамічних величин нижчих дікарбонових кислот.

The analysis of existent data and techniques for determination of standard thermodynamic constants of organic compounds is carried out. The technique for determination of heat capacity, entropy and enthalpy for succinic, glutaric and adipic acids, which are in solid and liquid state, is proposed. The error of proposed technique is calculated on example of existent organic compounds and possibility of its using for determination of standard thermodynamic constants of dicarboxylic acids is concluded.

Постановка задачи.

Промышленное получение адипиновой кислоты является каталитическим процессом, в котором в качестве катализатора используют нитрат меди и метаванадат аммония. В ходе протекания химической реакции наряду с адипиновой кислотой образуются её гомологи, а именно глутаровая и янтарная кислоты. Одной из основных проблем данного производства является образование твердых отходов, содержащих смесь дикарбоновых кислот и примеси катализатора, вводимого в процесс производства.

Поскольку эти отходы являются токсичными из-за наличия в них тяжелых металлов, то решение вопроса об их утилизации позволит решить не только возникшую экологическую проблему, но и вернуть в производственный цикл важные химические элементы.

Для разработки технологии переработки отходов производства адипиновой кислоты необходимо было сначала провести химический анализ этих от-

ходов, определить в виде каких соединений присутствуют медь и ванадий, а также установить механизм их образования и провести термодинамический анализ возможных реакций с их участием.

Очень часто при проведении термодинамического анализа химических реакций возникают сложности в его осуществлении из-за отсутствия в литературе термодинамических характеристик соединений, принимающих участие в химическом взаимодействии.

Так, для расчета термодинамики реакций образования янтаратов, адипинатов и глутаратов меди из соответствующих низших дикарбоновых кислот (НДК) необходимо наличие значений изменения энтальпии ΔH_{298}^0 , стандартного значения энтропии S_{298}^0 и теплоемкости при постоянном давлении C_p^0 .

Для гомологического ряда дикарбоновых кислот в литературе известны термодинамические характеристики только для щавелевой кислоты, для остальных соединений такие данные отсутствуют, поэтому целью данной работы был расчет этих значений для янтарной, адипиновой и глутаровой кислот.

Предлагаемая методика определения.

Для расчета теплоемкости твердых органических соединений в литературе [1] предлагается следующее уравнение:

$$C_p^0 = \sum C_i \cdot n_i, \quad (1)$$

где n_i – число атомов в молекуле; C_i – атомная теплоемкость (табл. 1).

Таблица 1

Значение атомных теплоемкостей по элементам для твердых веществ

C_p^0	Элементы										Остальные элементы
	C	H	N	B	Be	O	Si	F	S	P	
$\frac{\ddot{A} \ddot{e}}{\grave{\imath} \grave{\imath} \ddot{e} \ddot{u} \cdot \grave{a} \grave{d} \grave{a} \grave{a}}$	7,53	9,62	11,3	11,72	15,9	16,74	20,08	20,92	22,59	23,01	25,94 – 26,78
$\frac{\grave{e} \grave{a} \grave{e}}{\grave{\imath} \grave{\imath} \ddot{e} \ddot{u} \cdot \grave{a} \grave{d} \grave{a} \grave{a}}$	1,80	2,30	2,70	2,80	3,80	4,00	4,80	5,00	5,40	5,50	6,20 – 6,40

Рассчитанное значение теплоемкости для щавелевой кислоты по этой методике составит:

$$C_p^0 = 2 \cdot \tilde{N} + 4 \cdot \hat{I} + 2 \cdot \acute{I} = 2 \cdot 7,53 + 4 \cdot 16,74 + 2 \cdot 9,62 = 101,26 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}.$$

Сопоставив рассчитанное значение теплоемкости для щавелевой кислоты с табличными данными $C_p^0 = 109 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$ [1, 2] определили, что точность такого расчета колеблется в пределах 7 %. Полученные значения теплоемкости занижаются, что, по всей видимости, связано с игнорированием видов связи в самом соединении.

Поэтому для повышения точности расчета наиболее целесообразно рассчитать атомную теплоемкость приходящую на связь $-\text{CH}_2-$, а затем, путем его суммирования с табличным значением теплоемкости для щавелевой кислоты, определить теплоемкости для остальных соединений находящихся в этом гомологическом ряду (табл. 2).

Таблица 2

Рассчитанные значения теплоемкости для ряда дикарбоновых кислот находящихся в твердом состоянии, Дж/(моль·град)

Кислота	Щавелевая	Малоновая	Янтарная	Глутаровая	Адипиновая
Табличные данные	109,00	-	-	-	-
рассчитанные по методике [1]	101,26	128,03	154,8	181,57	208,34
по предлагаемой методике	-	135,77	162,54	189,31	216,08

Для расчета энтропии твердых органических соединений в литературе [3] предлагается следующее уравнение:

$$S_{298}^0 = 1,1 \cdot \tilde{N}_D^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}. \quad (2)$$

где $\tilde{N}_D^0$ – молярная теплоемкость твердого органического вещества, Дж/(моль·град).

Таким образом, рассчитанное значение стандартной энтропии для щавелевой кислоты составит:

$$S_{298}^0 = 1,1 \cdot 109 = 119,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}.$$

Табличное значение для щавелевой кислоты равно 120,1 Дж/(моль·град), погрешность при этом составляет менее 0,2 %, что является приемлемым для термодинамических расчетов. Определение энтропии для остальных кислот осуществляем перемножением рассчитанных значений теплоемкостей на коэффициент 1,1 (табл. 3).

Таблица 3

Рассчитанные значения энтропии для ряда дикарбоновых кислот находящихся в твердом состоянии, Дж/(моль·град)

Кислота	Щавелевая	Малоновая	Янтарная	Глутаровая	Адипиновая
табличные данные	120,10	-	-	-	-
рассчитанные	119,90	149,35	178,79	208,24	237,69

В настоящее время в литературе отсутствуют какие-либо данные или методики по определению значений изменения энтальпии ΔH_{298}^0 для дикарбоновых кислот. Поэтому для определения энтальпии была предложена следующая методика.

Из литературы [4] известно, что энтальпия щавелевой и янтарной кислоты равна – 817380 и – 940350 Дж/моль, соответственно. В результате вычитания одного значения из другого находим долю энтальпии приходящуюся на связь $-CH_2-$:

$$\Delta H_{298}^0(-CH_2-) = \frac{C_p^0((CH_2)_2(COOH)_2) - C_p^0((COOH)_2)}{2} = \frac{-940350 - (-817380)}{2} = -61485 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Далее к уже известному из литературы значению энтальпии для щавелевой кислоты суммируется доля энтальпии приходящая на соответствующую связь и определяется значение энтальпий для всех остальных дикарбоновых кислот (табл. 4).

Для дикарбоновых кислот находящихся в жидком состоянии значение энтальпии определяется путем вычитания из энтальпии для твердого состояния, значения теплоты плавления соответствующих соединений:

$$\Delta H_{298}^0(\text{ж}) = \Delta H_{298}^0(\text{тв}) - H_{\text{пл}}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}. \quad (3)$$

Таблица 4

Рассчитанные значения стандартных термодинамических показателей для твердых дикарбоновых кислот

№	Кислота	ΔH_{298}^0 (ТВ), $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S_{298}^0 (ТВ), $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\tilde{N}_D^0$ (ТВ), $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
1	Щавелевая	- 817380 [4]	120,1 [1]	109 [1]
2	Малоновая	- 878865	149,35	135,77
3	Янтарная	- 940350 [4]	178,79	162,54
4	Глутаровая	- 1001835	208,24	189,31
5	Адипиновая	- 1063320	237,69	216,08

В литературе теплота плавления известна только для адипиновой кислоты [4, 5]. Однако, существует методика [1], согласно которой теплота плавления органического вещества находится в некотором соотношении с его температурой плавления, причем для различных классов соединений это значение может существенно изменяться. Используя значение температуры и теплоты плавления для адипиновой кислоты, найдем это соотношение:

$$\frac{\dot{I}_{\text{пл}}}{\dot{O}_{\text{пл}}} = \frac{16700}{153} = 109,2.$$

где $\dot{O}_{\text{пл}} = |t_{\text{пл}} - 273|$; $t_{\text{пл}}$ - температура плавления, К.

Далее находим значения для остальных дикарбоновых кислот по формуле (табл. 5):

$$\dot{I}_{\text{пл}} = 109,2 \cdot \dot{O}_{\text{пл}}, \quad (4)$$

Таблица 5

Рассчитанные значения энтальпии для жидких дикарбоновых кислот

№	Кислота	ΔH_{298}^0 (ТВ), $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$H_{\text{пл}}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	ΔH_{298}^0 (ж), $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
1	Щавелевая	- 817380 [4]	179,5	19601	- 797779
2	Малоновая	- 878865	135,6	14808	- 864057
3	Янтарная	- 940350 [4]	188,0	20530	- 919820
4	Глутаровая	- 1001835	97,5	10647	- 991188
5	Адипиновая	- 1063320	153,0	16700 [4]	- 1046620

Аналогично находим теплоемкость и энтропию при стандартных условиях для жидких дикарбоновых кислот, используя приведенные выше методики (табл. 6).

Таблица 6

Рассчитанные значения теплоемкости и энтропии для жидких дикарбоновых кислот

№	Кислота	$C_p^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	Кислота	$C_p^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
1	Муравьиная	99 [1]	Щавелевая	162,02	226,83
2	Уксусная	123,4 [1]	Малоновая	189,05	207,96
3	Пропионовая	150,7	Янтарная	216,35	264,67
4	Масляная	178 [1]	Глутаровая	243,65	341,11
5	Валериановая	205,3	Адипиновая	270,95	379,33

Для этого сначала находим составляющую теплоемкости приходящую на карбоксильную группу, а потом на связь $-\text{CH}_2-$ для жидких органических веществ. В качестве исходных данных возьмем значения теплоемкости для карбоновых кислот находящихся в жидком состоянии, которые уже есть в литературе.

Для нахождения теплоемкости связи $-\text{CH}_2-$ используем уравнение:

$$C_p^0(-\text{CH}_2-) = C_p^0(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}) - C_p^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \\ = \frac{178 - 123,4}{2} = 27,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Для нахождения теплоемкости связи $-\text{COOH}$ вычитаем из теплоемкости для муравьиной кислоты атомную теплоемкость атома водорода (табл. 7):

$$C_p^0(-\text{C}\hat{\text{H}}\hat{\text{H}}) = C_p^0(\text{HCOOH}) - C_p^0(\text{H}); \\ C_p^0(-\text{C}\hat{\text{H}}\hat{\text{H}}) = 99 - 17,99 = 81,01; \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Таким образом, теплоемкость жидкой щавелевой кислоты будет равна:

$$C_p^0(\text{C}\hat{\text{H}}\hat{\text{H}}\hat{\text{C}}\hat{\text{H}}\hat{\text{H}}\text{COOH}) = 2 \cdot C_p^0(-\text{COOH}) = 2 \cdot 81,01 = 162,02 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Таблица 7

Значение атомных теплоемкостей по элементам для жидких веществ

Теплоемкость	Элементы										
	C	H	N	B	Be	O	Si	F	S	P	остальные элементы
$\frac{\ddot{A} \ddot{e}}{\dot{\imath} \dot{\imath} \ddot{e} \ddot{u} \cdot \ddot{a} \ddot{o} \ddot{a} \ddot{a}}$	11,72	17,99	-	19,66	-	25,10	24,27	29,29	30,96	29,29	33,47
$\frac{\hat{e} \hat{a} \hat{e}}{\dot{\imath} \dot{\imath} \ddot{e} \ddot{u} \cdot \ddot{a} \ddot{o} \ddot{a} \ddot{a}}$	2,8	4,3	-	4,7	-	6,0	5,8	7,0	7,4	7,0	8,0

Далее аналогичным образом суммируя теплоемкость для жидкой щавелевой кислоты и составляющую теплоемкости для связи $-\text{CH}_2-$, находим значение теплоемкости для остальных дикарбоновых кислот. Энтропию определяем по уравнению [1]:

$$S_{298}^0 = 1,4 \cdot \tilde{N}_{\text{D}}^0 \cdot \frac{\ddot{A} \ddot{e}}{\dot{\imath} \dot{\imath} \ddot{e} \ddot{u} \cdot \ddot{a} \ddot{o} \ddot{a} \ddot{a}}. \quad (6)$$

Выводы.

Таким образом, в ходе работы был проведен анализ существующих методик определения энтальпии, энтропии и теплоемкости для низших дикарбоновых кислот. Установлено отсутствие в литературе методик по определению стандартных термодинамических величин и, соответственно, значений самих этих величин для адипиновой, глутаровой и янтарной кислот. Предложена методика и определены термодинамические величины с достаточно высокой степенью точности.

Список литературы: 1. Мищенко К.П. Краткий справочник физико-химических величин / К. Мищенко, А. Равдель. – Л.: Химия, 1974. – 232 с. 2. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика / Карапетьянц М.Х. – М.: Химия, 1975. – 342 с. 3. Справочник химика / [ред. Никольский Б.П.]. – М.: Химия. Т. 1. – 1966. – 540 с. 4. Химическая энциклопедия. / [ред. Кнунянц И.Л.]. – М.: «Советская энциклопедия». Т. 1. – 1988. – 625 с. 5. Рябин В.А. Термодинамические свойства веществ / В.А. Рябин. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.

Поступила в редколлегию 25.05.09.

С.Р. АРТЕМ'ЄВ, канд. техн. наук, НТУ «ХП»,
В.Є. ГАЙДАБУКА, НТУ «ХП»

ЗБЕРІГАННЯ ТА УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ. ШЛЯХИ ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ

В статті розглянуто проблему зберігання та утилізації різного виду відходів, наголошено на актуальності даної проблеми для нашої країни та особливо для великих промислових міст. Запропоновано шляхи вирішення вказаної проблеми.

The problem of storage and utilization of different varieties of waste, marked actual of this problem for our country and especially for large industrial cities, is considered in the article. The ways of decision of the indicated problem are offered.

Постановка проблеми. Було б неправдою говорити, що проблема сміття нова. З кожних десяти мільярдів тон твердих відходів щорічної діяльності людини більша частина припадає на викиди гірничодобувної та будівельної промисловості. І хоча в сучасних умовах відсоток складу побутових відходів відносно невеликий (до 5 – 6 %), але шкода від нього стає дедалі більша.

Причиною цього є його урізноманітнення, збільшення частки знаходження в них хімічно шкідливих речовин. Вони забруднюють ґрунт і навіть підземні води, якщо сміттєзбірники створені з порушенням заходів безпеки.

В сучасних умовах досить актуальною стала проблема пошуку вільних земель поблизу великих міст. Кожен мешканець такого міста щороку додає до 1,5 м³ відходів, отже, наприклад, для Харкова це додаткові мільйони кубометрів відходів щорічно. Саме тому і в нашому місті гори сміття звальюють в яри та засипають тонким шаром ґрунту.

Найточнішим показником рівня організованості і цивілізованості країни є її ставлення до проблеми сміття. Найвищим досягненням у даній проблемі є створення спеціалізованих підприємств для переробки та повторного використання побутових та інших відходів.

В сучасній Європі рекордним показником організованості можуть похвалитися німці та швейцарці, в Україні справи з сміттям набагато гірші.

Аналіз публікацій. В сучасних умовах мешканці розвинених країн світу створюють величезні обсяги сміття. Наприклад, кількість сміття, яке накопи-

чилося лише у США, дорівнює обсягу, маса якого здатна у вигляді води заповнити приблизно 68000 олімпійських басейни [1].

За проведеними розрахунками в Канаді за рік накопичується така кількість сміття, що товщина його пласту в центральному парку міста Оттава становила би 4 метри [2].

Існуюча нині у світі «психологія споживацького суспільства» на прикладі вище вказаних країн нині є сигналом небезпеки для всього світу. Так, не тільки в США та Канаді мають місце зазначені проблеми. Наприклад, в Німеччині щорічно виробляється така кількість відходів, якою можливо заповнити товарний потяг довжиною від Берліну до узбережжя Африки, що складає близько 1800 км. А в Англії, за оцінкою статистиків звичайна сім'я з 4 чоловік щорічно викидає стільки паперу, скільки виготовляється з 6 дерев [3].

Проблема накопичення відходів стосується напряму і країн, які розвиваються. Вся проблема даної категорії країн полягає в тому, що вони теж беруть приклад з США. Бажаємо ми цього чи не бажаємо, але весь світ поступово перетворюється в величезне звалище сміття.

Звичайно, кожна людина викидає саме те, що їй не потрібно. Оскільки, саме в сучасних умовах, запаковані продукти споживання пропонуються в значно більшому обсязі ніж раніше. Тару, де вони знаходилися до використання, можливо зустріти де завгодно. Саме в останні роки різко збільшився тираж періодичних видань, газет та іншої поліграфічної продукції.

Сучасне цивілізоване суспільство «виготовляє» і сміття іншого напрямку. Згідно інформації німецької газети «Вельт» щорічно країни Європейського союзу на звалища викидають приблизно 9 млн. автомобілів [4]. Утилізувати їх практично неможливо.

А як позбавитися від відходів ядерної та хімічної промисловості?

За даними статистики в США на початку 2009 року накопичилися гори радіоактивних відходів, для якого в даній країні нема постійного місця зберігання. Тимчасове місце зберігання подібного роду відходів має загрозу крадіжок, втрат, які несуть потужну шкоду для навколишнього природного середовища внаслідок неправильного поводження з ними. Тільки у 2008 році в США приблизно 20000 підприємств створили до 42 мільйонів тон вкрай небезпечних відходів [5].

Потрібно враховувати і зростання населення у світі. А чим більша кількість населення, тим більша і кількість відходів. Згідно висновків інституту

«Уорлдуютч» з 1950 року людство користується найбільшою кількістю товарів та послуг за всю історію людства [6].

Звичайно, жоден мешканець не бажає відмовлятися від даних послуг. Наскільки вигідно піти до магазину, отримати товар в упаковці, принести даний товар в пакеті, який знов таки дає магазин! Дана упаковка більш гігієнічна та захищає певною мірою наше здоров'я.

Незважаючи на позитивні моменти споживацького типу суспільства в сучасних умовах потрібно замислитися чи не зайшло воно занадто далеко. Пропонуємо рішення створення більшої кількості звалищ сміття, виділення для них величезних територій не вирішують проблеми зменшення кількості самого сміття. Психологія сучасного суспільства породжує велику небезпеку. На запитання: «Що робити з непотребом?» – в нашому суспільстві є одна відповідь – «Викинути!». Але ніхто не думає про проблему утилізації відходів. Куди викинути? Як позбавитися від сміття?

Постановка завдання. В статті розглянуто важливу та актуальну проблему зберігання та утилізації відходів, запропоновано можливі шляхи вирішення вказаної проблеми.

Викладення основного матеріалу. Згідно оцінки однієї італійської організації з охорони навколишнього природного середовища для розкладення викинутої у море пляшки з скла потрібно майже 1000 років. Папір розкладається за 3 місяці. Сигаретний недопалок буде плавати в морі 5 років, а пакет з поліетилену до 20 років, вироби з нейлону – до 40 років, металева склянка – до 400 років, полістирол – 1000 років [7].

Кількість подібного сміття в сучасних умовах значно збільшилася. Споживацький ринок сьогодні має безліч товарів, а реклама говорить, що всі вони нам потрібні. В британській газеті «Гардіан» відмічалось: «Саме реклама допомагає задовольняти навіть ті потреби сучасної людини, про які вона і не знала» [8]. Дуже часто людина має бажання купити останню рекламну новинку, не хоче відставати від моди. Навіть з точки зору реклами – нове є передовим, а старе є застарілим.

Сучасний ринок споживання рекламує покупку нових речей, а не ремонт старих. Дійсно, замінити старі речі дешевше ніж їх відремонтувати. З іншої точки зору не завжди потрібно купувати нові речі на заміну старим. В останні десятиріччя людство зіткнулося з, так званою, продукцією разового використання. Таку продукцію вже відремонтувати неможливо. Німецький журнал «Шпігель» пише: «Строк використання сучасної продукції зменшується з

кожним роком. Що учора було модним, сьогодні вже застаріле та викидається. Таким чином, цінна сировина щодня опиняється на звалищі» [9].

Чи приносить користь людині постійне бажання купувати нові речі? Ні. Це приносить користь бізнесменам, які отримують від цього великий прибуток. Швейцарський журнал «Вельтвохе» наголошує: «Якщо кожний з нас користувався би своїми меблями, або машиною до кінця свого життя, або хоча б в 2 рази більше, чим він користується нині, то в світі настала би економічна криза» [10]. Але економічна криза при цьому все ж таки настала і вона не вирішує проблеми, бізнесмени втрачають доходи, а проблема утилізації та зберігання сміття так і не вирішена.

Деякі розвинені країни світу знайшли легкий вихід. Вони свої відходи перевозять в менш розвинені країни, або створюють в них арсенали для зберігання відходів. Для нашої держави вказана проблема є актуальною.

В інших країнах світу влада попереджує можливість виникнення відходів, щоб в подальшому не вирішувати способи їх утилізації. В книзі «5000 діб, щоб врятувати планету» зазначається: «Потрібно в сучасних умовах негайно приймати заходи, якщо людство вирішує відмовитися від споживацької економіки, якщо воно хоче стати суспільством бережливого ставлення до природних ресурсів, де відходи будуть зведені до мінімуму, а самі ресурси будуть використовуватися економно» [11].

Людина повинна використовувати продукцію максимально довго, викидати її саме тоді, коли вона вже не буде підлягати відновленню. Речі, які можливо відновити, потрібно відновлювати, або передавати іншим. За підрахунками мюнхенського відділення інституту прикладної екології, якщо родина буде дотримуватися принципу «користуватися, а не розходувати», буде мати на 75 % сміття менше, ніж звичайна сучасна родина.

Але скільки родин дотримуються такого принципу? Не багато. Перебільшення обсягів відходів говорить про серйозні проблеми. В сучасному суспільстві споживання все більше людей розвивають в себе і споживацьку психологію.

Психологія споживання – це не тільки неекономне використання. Вказана психологія робить людину черствою, нерозсудливою, вона може витрачати велику кількість різного роду продукції. Даний тип людини має лише вигадані бажання та постійний намір щось купувати. Така психологія розповсюджується в підсумку не тільки на речі. В одному німецькому проекті, спрямованому на повторне використання сировини, відмічалось: «Коли ми

викидаємо набридлий нам меблевий гарнітур та купуємо новий, так ми і відносимося в підсумку і до людини».

В тому ж джерелі наголошується: «Коли людина не може працювати максимально ефективно від нього звільняються, як від речі». Дійсно, скільки людей тільки в нашій державі сьогодні шукають роботу?

В природі не існує відходів. Дані слова належать одному з відомих спеціалістів з переробки відходів Хью Томасу. Він говорив про дивні процеси: якщо в існуючій екологічній системі щось вмирає та стає непотрібним, воно з успіхом використовується в іншій екологічній системі. За думкою даного спеціаліста, «людство може взяти все цінне з безвідходного виробництва у природи, але для цього потрібно створити новітні технології та кардинальне змінити своє мислення» [11]. Так, більшість з нас не може внести суттєвий вклад в створення новітніх технологій, але змінити своє мислення людина в змозі самотійно.

Таким чином, проблема зберігання та утилізації відходів в сучасних умовах, є, дійсно, глобальною проблемою та потребує вирішення на державному рівні.

Які можливо запропонувати шляхи вирішення проблеми зберігання та утилізації відходів?

Потрібно, в першу чергу, набагато ширше використовувати їх як вторинну сировину. Переробка відходів має певні переваги. В [11] відмічається, що переробка, наприклад, алюмінію економить велику кількість енергії, значно зменшує шкоду навколишньому природному середовищу під час видобування бокситів відкритим способом. В даній книзі також порівнюється процес виробництва паперу звичайним способом та шляхом переробки вторинної сировини – «На виготовлення однакової кількості паперу під час переробки сировини потрібно в 2 рази менше енергії та в 12 разів менше води».

Отримані відходи повинні чи відразу повертатися в технологічний процес, чи надходити на вторинну обробку. Це дає можливість не тільки відчутно зменшити забруднення, але й істотно знизити витрати на основне виробництво. З позиції екологізації переробки відходів виводити відходи з виробничого циклу і викидати їх нераціонально за двома причинами:

по-перше, ми, цим самим, виводимо з виробничого процесу продукт, який містить у собі деяку кількість коштовних компонентів;

по-друге, забруднюємо навколишнє природне середовище, ускладнюючи екологічну ситуацію в районі діяльності підприємства.

Способів регенерації існує багато, але принциповими є три.

Перший напрямок полягає в поверненні відходів у той самий виробничий процес, з якого вони були отримані. Така регенерація можлива у випадку, коли відходи за своїми властивостями мало відрізняються від властивостей сировинних матеріалів на виході виробничого процесу. Іноді відходи вдається повернути у виробничий процес без попередньої підготовки. Частіше приходиться проводити спеціальну обробку.

Другий напрямок регенерації відходів – це використання їх в інших виробничих процесах. Якщо витяг корисних компонентів ускладнено, первинні відходи переробляють багаторазово, поки не будуть витягнуті всі необхідні компоненти. Для цього іноді доводиться організовувати кілька додаткових процесів. У цих нових технологічних процесах також утворюються відходи, тому необхідно вирішувати питання і їх регенерації і мінімізації.

Третій напрямок регенерації відходів – це використання їх (після видалення потрібних компонентів) у вигляді сировини для інших виробництв із метою одержання продуктів тривалого використання. Іноді відходи можуть бути використані як матеріал для усунення наслідків техногенної ерозії земної поверхні.

Проблема утилізації відходів виробництва викликає з кожним роком усе більший інтерес. З одного боку, це пов'язано з виснаженням деяких видів природних ресурсів, з іншого боку – із природоохоронним аспектом, а також можливістю одержання продукції з меншими витратами.

У наш час назріла необхідність створення нової галузі виробництва – утилізації промислових і побутових відходів. При цьому особливої уваги заслуговує використання твердих відходів мінерального походження (металургії, енергетики, гірничодобувної, хімічної та іншої галузей) у будівництві і промисловості будівельних матеріалів. Розрахунки, виконані для гірничодобувних галузей промисловості, показали, що існуючий рівень виробництва може бути забезпечений за зниженням обсягів видобутку гірської маси на 20 – 25 % за рахунок виробництва 80 % будівельних матеріалів з відходів. При цьому загальна собівартість продукції знижується на 10 – 15 %, а також покращується екологічна ситуація в гірничодобувних районах. Поки що відходи гірського видобутку і збагачення корисних копалин використовується лише на 6 – 7 %.

Проведення рециклізації, тобто вторинної переробки відходів – теж очевидний вихід з положення. Зрозуміло, багато хто пропонували його і раніш.

У невеликих масштабах скло, папір і алюмінієві банки рециклізуються вже десятки разів. Що ж заважає переробляти весь утиль? Справа в тім, що на шляху широкомасштабної рециклізації відходів існує ряд труднощів. Однак, якщо визначити ці труднощі, їх можна перебороти, і в ряді випадків проблема вже вирішується. Рециклізація відходів являє собою величезну галузь промисловості, що розвивається із блискучим майбутнім.

Основні перешкоди на шляху рециклізації відходів:

- сортування. Ми звикли викидати усі відходи в один контейнер і ліквідувати їх як єдине ціле. Щоб рециклізувати цю масу сміття, неї варто сортувати або в будинку або після збору;

- відсутність стандартів. Сортування ускладнюється відсутністю стандартів. Так, у складі подібних чи навіть таких же подібних продуктів, можуть бути різні типи;

- переробка. Повинні існувати фірми, зацікавлені в одержанні зібраних матеріалів і переробки їх у товари, які користуються попитом. В іншому випадку, усе це знову ж потрапить на смітник;

- маркетинг. Необхідний промисловий чи споживчий ринок для покупки продукції, виготовленої з вторинної сировини. В іншому випадку фірма, яка перероблює відходи, збанкрутується, а перероблений утиль знову стане сміттям;

- протиріччя між державними і приватними секторами. Звичайно, збір сміття організовується місцевою владою, яка неохоче вникає у проблеми подальшої переробки відходів і реалізації вторинної сировини – це справа частки бізнесу. Виробничі фірми, у свою чергу, хочуть мати справу з чистою, однорідною сировиною, а сміття до такої не відноситься. Тому, за рідкими винятками, вони не хочуть займатися відходами. Така відсутність співробітництва між місцевою владою і приватним сектором служить гальмом на шляху рециклізації;

- сортування відходів. В сучасних умовах відходи можливо сортувати або безпосередньо на місці їх одержання (у будинках), або після їх збору на спеціальних установках. У першому випадку необхідні спільні зусилля мешканців, однак, цей спосіб є “добровільним”. Технічно усе виглядає так: у визначеному місці встановлюються сміттеві контейнери “кодового” кольору, кожний з яких призначений для визначеного виду відходів – пластику, металів, скла, паперу, рослинного сміття інше. Звичайний сміттевоз буксирує за собою трейлер з різнобарвними сміттєвими баками, і робітники завантажують

ють у них сміття відповідно до кольору.

Інший варіант – це сортування відходів на спеціальних установках. Такі станції вже побудовані в багатьох країнах світу (в Україні та біля Харкова теж) і працюють. Устаткування їх дуже дороге, витрати на експлуатацію і технічний відхід так само високі, але прибуток від продажу одержуваної продукції майже цілком їх відшкодовує.

Таким чином, рециклізація стає усе більш вигідною, а потенційний прибуток даної галузі залучає до неї все нові і нові фірми, незважаючи на зацікавленість деяких старих компаній у збереженні сучасної ситуації.

Достатньо ефективним є компостування відходів. Воно полягає в природному біологічному розкладанні (перегніванні) органічної речовини в присутності повітря. Кінцевий продукт – гумусоподібна речовина, яку можна використовувати як органічне добриво. Оскільки побутові відходи, звичайно, на 60 – 80 % і більше (якщо включати садове сміття) складаються з органіки (папір, харчові відходи), їх також можна компостувати. В сучасних умовах існує ряд фірм, які займаються будівництвом і експлуатацією підприємств з компостування відходів, а також продажем необхідного для цього устаткування.

Також потрібно ширше використовувати новітні технології. Тут потрібно звернути увагу і на величезний потенціал розуму людини. Зміст у відходах органічної речовини дозволяє використовувати їх як паливо, хоча і низькокалорійне. Людина вирішила використовувати енергію від спалювання відходів для опалення будинків. Спалювання відходів для одержання енергії – щось середнє між ідеальною рециклізацією і простим їх похованням. Ряд таких установок вже працює, ще більше будеється, їх задача – виробництво електроенергії, якої завжди не вистачає. Забруднення атмосфери в даному випадку можливо контролювати за допомогою спеціального устаткування.

Прикладом застосування даного способу використання енергії спалювання відходів служить працююча на смітті електростанція в м. Балтімор (США), вона була введена в експлуатацію ще у 1984 році. Тут спалюється до 2000 тон відходів за добу. Одержувана пара пускає в хід генератор потужністю 60 тис. кВт, який виробляє електроенергію, достатню для опалення 6 тис. житлових будинків. Забруднення повітря відпрацьованими газами контролюється електрофільтрами.

Висновки. В сучасних умовах людина виступає для біосфери фактором регуляції її стану. Господарська діяльність людини істотно змінила цілий ряд процесів у біосфері, у тому числі і біохімічний кругообіг та міграцію багатьох елементів, її енергетичний баланс.

Зараз відбувається кількісна та якісна перебудова всієї біосфери. До певного рівня вона здатна до самостійної регуляції, але існує межа, коли вона вже не спроможна підтримувати рівновагу. Саме тоді починаються незворотні процеси, які призводять до екологічних катастроф. Людство саме сьогодні вже зіткнулося з багатьма екологічними проблемами, які носять глобальний характер.

Виробнича діяльність людини повинна кардинально змінювати свою основу. Нова економічна модернізація повинна орієнтуватися на створення виробництв, які не будуть руйнувати рівноважний стан біосфери та гармонійно вписуватися в її біохімічні цикли.

Подолання екологічної кризи тільки технічними засобами в сучасних умовах вже неможливо. Тим більше неможливе підтримання стану рівноваги, якщо суспільство не буде змінювати само себе, свою духовність, а буде спиратися тільки на технічні рішення.

Тому на людство чекає важкий процес сумісного перетворення природи і суспільства, причому вирішальне значення в його тривалості матиме формування цивілізації, яка відповідає новим потребам людини, узгодженим з новими реаліями навколишнього природного середовища.

Список літератури: 1. Attaran A.R. The problem of utilization rubbish / A.R. Attaran, D.R. Roberts, C.H.Curtis, W.L. Kilama // *Nature Med.* – 2000. – V. 6. – P. 729 – 731. 2. Ahmad M.M.. Regenertion rubbish / M.M. Ahmad, S.N. Sarvat // *Pac. J. Zooljgical.* – 1993. – V. 25. – P. 11 – 14. 3. Bal H.S. The problem of rubbish / H.S. Bal // *Proc. Soc. Exper. Biol.* – 1984. – V. 176. – P. 187 – 196. 4. Burlington H. Civilization and rubbish / H. Burlington, V. Lindeman // *Newspaper «Welt».* – 2008. 5. Coone P.S. Factories and rubbish / P.S. Coone, V.P. Eroschenko // *Biol. Reprod.* – 1990. – P. 587 – 598. 6. Cummings A.M. Fund. Appi. Toxicol / A.M. Cummings, J.L. Metcalf // *Institut work.* – 1995. – V. 27. – P. 287 – 290. 7. Cummings A.M.. Toxicol problems / A.M. Cummings, S.D. Perrault // *Pharmacol.* – 1990. – V. 102. – P. 110 – 116. 8. Dewailly E. Environ. Health Persp. / [E. Dewailly, G. Mulvad, M. Pedersen et al.] // *Newspaper «Gardiuan».* – 2008. 9. Deichman W.B. Ray material and rubbish / [W.B. Deichman, W.E. MacDonald, A.G. Beasley, D. Cubit] // *Magazine «Chpigel».* – 2008. – P. 10 – 20. 10. Dalsenter P.R. The problems of ray material / P.R. Dalsenter, A.S. Fagi, J. Chachoy // *Magazine «Weltwoxe».* – 2007. – P. 360 – 366. 11. Falck F.Y. 5000 day for rescue of planet / F.Y. Falck, A.J. Ricci. – CUTU.: Wolff . – 1992. – 146 p.

Надійшла до редколегії 14.06.09

Л.В. ТРУБНІКОВА, канд. техн. наук,

В.М. АРТЕМЕНКО, канд. техн. наук, **І.М. ПОЛЕВИК**, НТУ «ХПІ»

АНОДНА ПОВЕДІНКА ОЛОВА В ПІРОФОСФАТНИХ РОЗЧИНАХ

У доповіді представлені результати дослідження анодної поведінки олова в пірофосфатних розчинах в діапазоні концентрацій $0,1 - 1,0$ моль/дм³ та рН $4,5 - 12,5$. Виявлено, що густина струму активного розчинення олова найбільша у пірофосфатних розчинах при рН $7,5 - 8,5$ і концентрації $K_4P_2O_7$ $1,0$ моль/дм³. В лужних розчинах в діапазоні потенціалів $(-0,2) - 1,2$ В олово перебуває в пасивному стані завдяки формуванню оксидної плівки.

Results of the research of tin anode behaviour in the pyrophosphate solutions in the concentration range of $0,1 - 1,0$ mol/dm³ and pH $4,5 - 12,5$ are presented in the report. It is shown that the current density of tin active dissolution is the greatest in pyrophosphate solutions at pH $7,5 - 8,5$ and concentration $K_4P_2O_7$ $1,0$ mol/dm³. Tin is in a passive condition in a range of potentials $(-0,2) - 1,2$ V in alkaline solutions caused by formation of oxide film.

Вступ. Дані щодо анодного поведінки олова у різних розчинах необхідні для забезпечення найбільш ефективної реалізації анодних процесів при осадженні гальванічних покриттів оловом і його сплавами, переробки твердих промислових відходів, що містять олово, функціонування анодно сформованих оксидів олова в цифрових комунікаціях, пристроях пам'яті, електричних транспортних засобах, у теплових дзеркалах, приладах, основаних на фото термічному перетворенні, газових сенсорах, тонкоплівкових опорах, оптоелектронних пристроях, використання як анодів літієвих батарей, суперконденсаторів та ін. [1 – 5].

Якщо механізм катодних реакцій, наприклад в пірофосфатних електролітах олов'янування, описаний досить повно, то анодні процеси потребують проведення додаткових досліджень. Складний характер анодного процесу в цих електролітах зумовлений можливістю утворення як пірофосфатних, так і гідроксокомплексів з нижчим (+2) та з вищим (+4) ступенями окиснення олова.

Методика досліджень. Кінетику анодних процесів в пірофосфатних розчинах вивчали шляхом аналізу потенціодинамічних залежностей, отриманих на олов'яному електроді. Виміри проводили в триелектродній ячейці за допомогою потенціостату ПІ-50.1. Робочим електродом служила пластинка

олова, запресована у фторопласт. Площа поверхні робочого електроду становила 1 см^2 . Як електрод порівняння використовувався насичений хлоридсрібний електрод. Потенціали олов'яного електроду наведено відносно хлоридсрібного електроду.

Результати досліджень. Для виявлення впливу рН на анодну поведінку олова отримана серія потенціодинамічних залежностей в розчинах пірофосфату калію концентрацією $0,5 \text{ М}$. Величини рН розчинів змінювали від 4,5 до 12,5. Як видно з представлених на рис. 1 даних, рН розчину суттєво впливає на хід анодних кривих. Стаціонарний потенціал олова плавно зменшується при збільшенні рН від $(-0,7 \text{ В})$ при рН 4,5 до $(-1,1 \text{ В})$ при рН 12,5. Найбільше пікове значення густини струму окиснення олова з утворенням розчинних сполук Sn (II) ($j_a = 43 \text{ мА/см}^2$) відмічається у розчині з рН 8,5, для якого характерна найбільша стійкість пірофосфатного комплексу. Найменше значення пікова густина струму має в сильно лужній області (рН = 12,5). В діапазоні рН від 6,5 до 4,5, де має місце утворення протонованих пірофосфатних комплексів, пікові значення анодної густини струму займають проміжне положення.

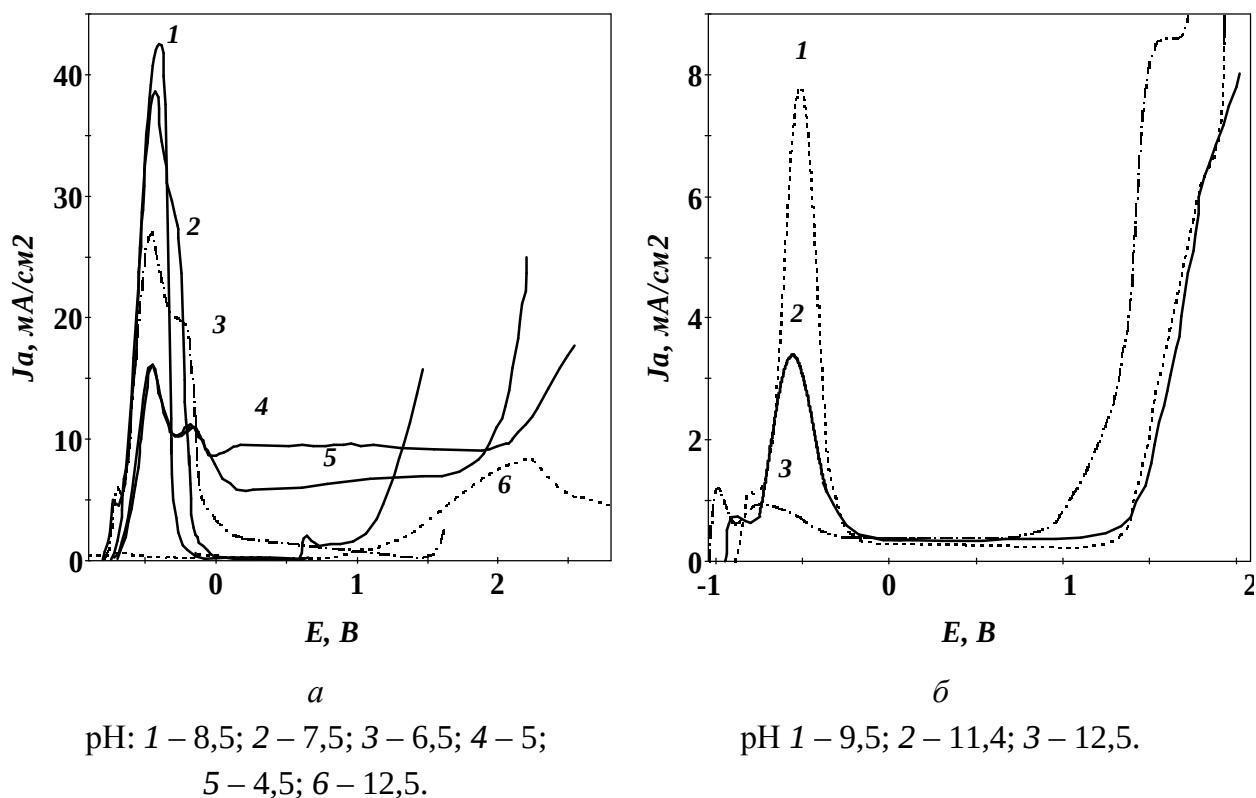
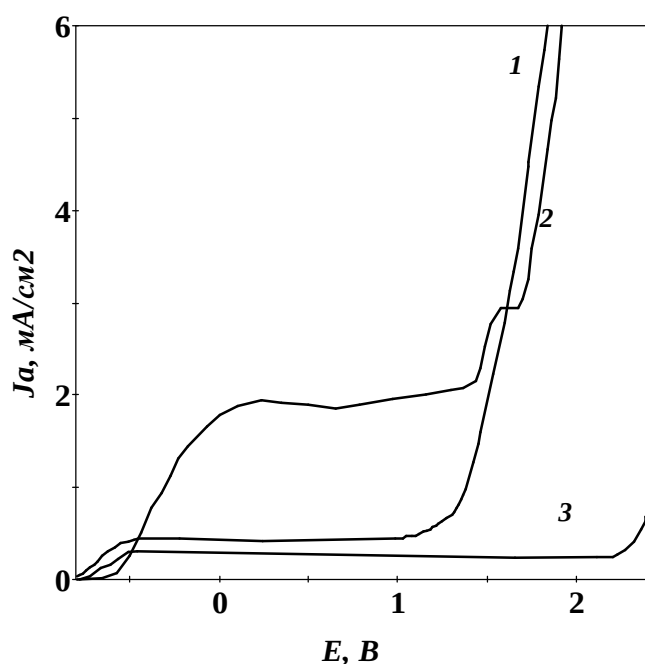


Рис. 1. Вплив рН на анодні поляризаційні залежності в розчині $0,5 \text{ М}$ $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Піки на всіх кривих відповідають приблизно одному й тому ж значенню потенціалу аноду (потенціал пасивації E_p), який дорівнює (-0,5 В). При зміщенні потенціалу аноду від E_p в позитивний бік швидкість анодного розчинення різко знижується і анод поступово переходить в пасивний стан. Причиною пасивації анодів є утворення на їх поверхні сольових або гідроксидних плівок, які блокують поверхню аноду та перешкоджають його розчиненню. Внаслідок цього потенціал аноду зсувається в позитивний бік до значень, при яких стає можливим окиснення Sn (II) до Sn (IV) сумісно з виділенням газоподібного кисню. Пасивному стану аноду відповідає область потенціалів від (-0,2 В) до потенціалів 1,0 – 1,5 В в залежності від рН електроліту.

В лужній зоні рН розчинів швидкість розчинення олова у вказаній області потенціалів падає практично до нуля. При переході від лужної до слабо кислої зони рН спостерігається деяке розчинення олова навіть в області пасивного стану анода, причому густина струму зростає від 1,5 мА/см² до 9,5 мА/см² при зниженні рН від 6,5 до 5.

При збільшенні швидкості розгортання потенціалу граничний струм пасивації в широкому діапазоні потенціалів підвищується (рис. 2).

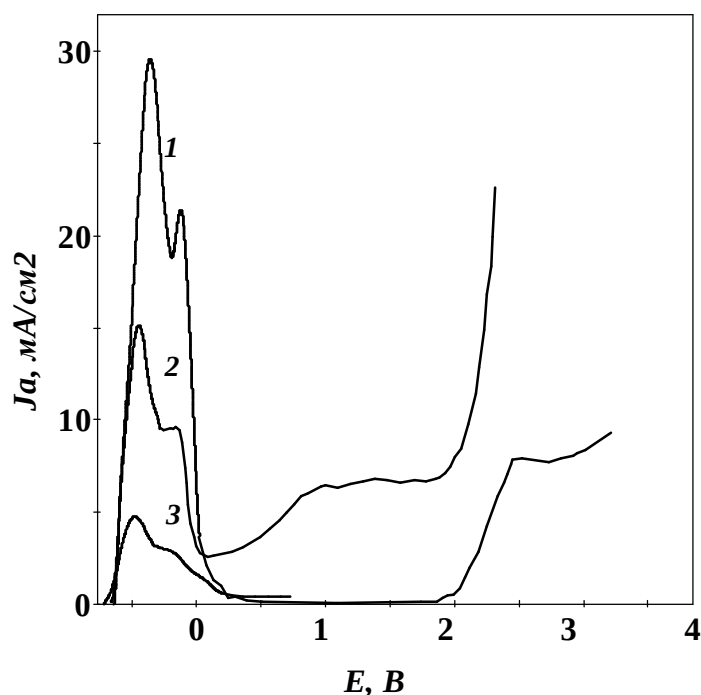


Концентрація $K_4P_2O_7$ 0,1 М, рН 11,4.
Швидкість розгортання потенціалу, мВ/с:
1 – 20; 2 – 80; 3 – 10

Рис. 2. Вплив швидкості розгортання потенціалу на анодні поляризаційні криві в розчині пірофосфата калія

Вплив концентрації пірофосфата калію на анодний процес вивчали в слабо кислому середовищі, яке є найкращим з точки зору електрохімічного розчинення олова в пірофосфатних розчинах. Найбільша швидкість активного розчинення аноду відповідає концентрації $K_4P_2O_7$ 1 моль/дм³ і становить 29 мА/см². При зменшенні концентрації ліганду ($K_4P_2O_7$) до 0,5 моль/дм³ пікова густина струму зменшується до 15 мА/см², а при концентрації 0,1 моль/дм³ становить 4,5 мА/см² (див. рис. 3).

Після досягнення потенціалу пасивації швидкість анодного розчинення олова зменшується: в роз-



Концентрація $K_4P_2O_7$:
1 – 1 М; 2 – 0,5 М; 3 – 0,1 М. рН 5,5

Рис. 3. Анодні поляризаційні залежності в розчині пірофосфата калію різної концентрації

чинах з концентраціями $K_4P_2O_7$ 0,1 моль/дм³ і 1,0 моль/дм³ вона практично падає до нуля. Перехід аноду у пасивний стан викликаний утворенням на його поверхні плівки важкорозчинного пірофосфата олова $Sn_2P_2O_7$. Підвищення концентрації пірофосфата калію до 0,5 моль/дм³ сприяє розчиненню пасивної плівки за рахунок утворення моно- або дипірофосфатних комплексів.

Подальше підвищення концентрації $K_4P_2O_7$ призводить до зростання в'язкості розчину, що прискорює утворення пасивної плівки на аноді.

Висновок. Таким чином, встановлено, що найбільша густина струму активного розчинення олова до $Sn(II)$ спостерігається при концентрації $K_4P_2O_7$ 1,0 моль/дм³ в області рН 7,5 – 8,5, а також виявлено, що при концентрації $K_4P_2O_7$ 0,5 моль/дм³ і рН 4,5 – 5,5 помітне розчинення олова можливе навіть в зоні пасивного стану аноду.

Список литературы: 1. Якименко Г. Я. Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва: Підручник / Г.Я. Якименко, В.М. Артеменко; за ред. Б. І. Байрачного. – Харків: НТУ"ХПГ", 2006. – 272 с. 2. Kalakodimi Rajendra Prasad. Electrochemical synthesis and characterization of nanostructured tin oxide for electrochemical redox supercapacitors / Prasad Kalakodimi Rajendra, Miura Norio // Electrochemistry Communications. – 2004, V. 6. – P. – 849 – 852. 3. Rajaram S. Mane. Dye-sensitized solar cell and electrochemical supercapacitor applications of electrochemically deposited hydrophilic and nanocrystalline tin oxide electrodes / [Mane Rajaram S., Chang Jinho, Hama Dukho and others] // Current Applied Physics. – 2009, V. 9. – P. 87 – 91. 4. Changa S. T. Novel methods for preparing nanocrystalline SnO_2 and Sn/SnO_2 / S.T. Changa, I.C. Leub, M.H. Hona // Journal of Alloys and Compounds. – 2005, V.403. – P. 335 – 340. 5. Гальванотехника: Справ. изд. / [Ажогин Ф. Ф., Бельский М. А., Галь И. Е. и др.]; под ред. А. М. Гимберга // М.: Металлургия, 1987. – 736 с.

Надійшла до редколегії 14.05.09

О.А. ЖУГАН, УкрНДІгаз, **О.І. ІЛЬІНСЬКА**,
А.П. МЕЛЬНИК, докт. техн. наук, НТУ «ХП»

КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ ДЛЯ РЕАКЦІЇ АМІДУВАННЯ З ОДНОЧАСНИМ ГЛІЦЕРОЛІЗОМ ТРИАЦИЛГЛІЦЕРИНІВ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ

Знайдені константи швидкості реакції взаємодії ТАГ, ДАГ, МАГ, моноамідів (АМАД), ЕДА, при різних температурах молярних відношеннях з додаванням гліцерину. З'ясовано, що реакція амідування ТАГ є лімітуючою реакцією з якнайменшою швидкістю реакції. В ряду ТАГ – ДАГ – МАГ константа швидкості амідування зростає на порядок, а у ряді ЕДА – АМАД – падає. Запропоновані рівняння, які адекватно описують кінетику процесу. На основі кінетичної моделі з'ясовано, що ТАГ в більшості своїй йдуть на гліцероліз, а ДАГ на амідування.

Constants of speed of reaction of interaction TAG. DAG, MAG, monoamine (AMAD), EDA are found, at different temperatures, mol relations with addition of glycerin. It is found out, that reaction of amidation TAG is limiting reaction with the least speed of reaction. In number TAG – DAG – MAG the constant of speed of amidation grows by the order, and in number EDA – AMAD – falls. Are offered the equation which adequately describe process. On the basis of kinetic model it is found out, that TAG goes on glycerises, and DAG on amidation.

В даний час в Україні відсутнє виробництво як моноацилгліцеринів так і азотовмісних похідних олій.

Моноацилгліцерини жирних кислот соняшникової олії використовуються в олійно-жировій, парфюмерно-косметичній, фармацевтичній як емульгатори зворотних жирових емульсій (маргарини, пасти, креми, майонез та ін.), піногасники в бродильних виробництвах, пластифікатори та регулятори в'язкості у харчових виробництвах (хлібопекарному, кисломолочному та у виробництві морозива), медичних препаратах і т.п.

Азотовмісні поверхнево-активні речовини використовують як емульгатори, піногасники, бактерициди інгібітори корозії в нафтогазовій та інших галузях. Відомо сумісне одержання моноацилгліцеринів, діацилгліцеринів та азотовмісних похідних жирних кислот амідуванням соняшникової олії моноетаноламіном і ріпакової олії етилендіаміном. Проте за цими технологіями амідування вихід моноацилгліцеринів та діацилгліцеринів не високий. Тому спрощення технології підвищення виходу моноацилгліцеринів та діацилгліцеринів при амідуванні олійно-жирової сировини є актуальною задачею.

Кінетична модель та статистична обробка результатів

Для дослідження кінетики реакції амідуювання соняшникової олії в присутності гліцерину досліджено зміну складу реакційних мас процесу амідуювання при $MВ = 1 : 0,5$. Високий ступень апроксимації (середнє значення 0,98) свідчить про те, що рівняння другого порядку адекватно відтворює експериментальні дані.

При амідюванні соняшникової олії в присутності гліцерину 20 мас. % при $433 \rightarrow 423 \rightarrow 413$ К, константа швидкості (К) реагування ТАГ має три ділянки (рисунок) :

- 1 – частина ЕДА $K = 2 \rightarrow 1,8 \rightarrow 1,5 \cdot 10^{-5}$ (1/(мольні долі·с),
- 2 – частина АМАД $K = 4 \rightarrow 4 \rightarrow 3,9 \cdot 10^{-6}$ (1/(мольні долі·с),
- 3 – частина ЕДА $K = 7 \rightarrow 7,1 \rightarrow 7,2 \cdot 10^{-7}$ (1/(мольні долі·с).

Тобто, як амідювання так і гліцероліз активно відбувається в першій частині синтезу і при зниженні температури падає за який відповідає ЕДА. В третій частині синтезу реагування ТАГ сильно сповільнюється з підвищенням температури і за цю зону відповідають етилендіаміди (ДАД).

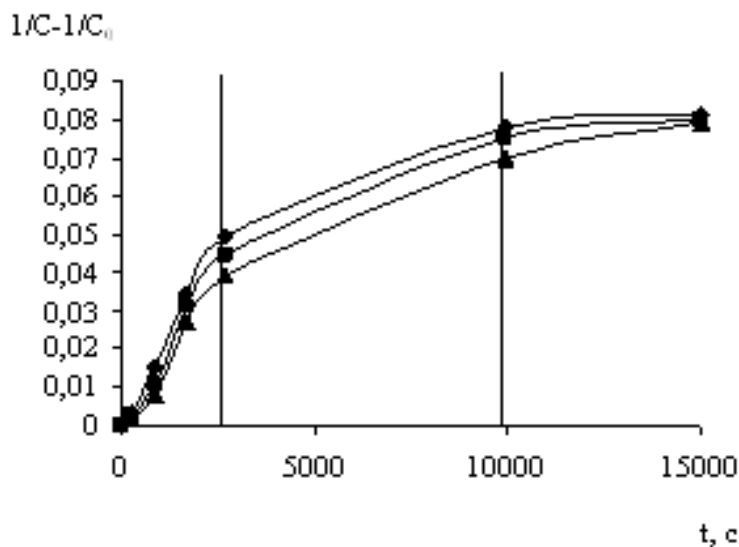


Рисунок – Залежність $1/C - 1/C_0$ від часу реакції ТАГ з ЕДА (1 : 0,5) з мас. 20 % гліцерину.

▲ – 413 К, ■ – 423 К, ◆ – 433 К

Для подальшого дослідження реакції амідювання з гліцерином та створення кінетичної моделі досліджена наступна серія реакцій соняшникової олії з етилендіаміном при температурах 333 – 353 К, з гліцерином 0 – 30 мас. % та з продуктом гліцеролізу.

За змінами поточних концентрацій розраховано термодинамічні параметри на основі констант швидкості (таблиця).

Таблиця

Кінетичні і термодинамічні параметри реакції

Т, К	К, (1/(мольні олі·с))	Е _а , кДж/моль	ΔН [#] , кДж/моль	ΔS [#] , кДж/моль
1) ТАГ + ЕДА = ДАГ + АМАД				
333	1,55E-07	40,3	37,5	-0,275
343	2,37E-07			
353	3,61E-07			
2) ДАГ + ЕДА = МАГ + АМАД				
333	5,25E-06	12,4	9,19	-0,329
343	5,96E-06			
353	6,69E-06			
3) МАГ + ЕДА = Гл + АМАД				
333	8,42E-05	3,43	6,78	-0,33
343	8,73E-05			
353	9,05E-05			
4) ТАГ + АМАД = ДАГ + ДАД				
333	1,02E-07	25,19	22,34	-0,322
343	1,33E-07			
353	1,49E-07			
5) ДАГ + АМАД = МАГ + ДАД				
333	3,2E-06	16,62	13,77	-0,318
343	4,21E-06			
353	4,83E-06			
6) МАГ + АМАД = Гл + ДАД				
333	6,33E-05	15,08	12,23	-0,299
343	7,42E-05			
353	8,73E-05			
7) ТАГ + Гл = ДАГ + МАГ				
333	5,1E-06	11,8	8,9	-0,321
343	6,3E-06			
353	6,5E-06			
8) ДАГ + Гл = 2*МАГ				
333	4,2E-07	46,2	39,5	-0,265
343	4.8E-07			
353	5,4E-07			

Константи швидкості амідуювання в ряду ТАГ $\rightarrow$ ДАГ $\rightarrow$ МАГ збільшуються і наприклад при 353 К складають $5,1 \cdot 10^{-7} \rightarrow 1,2 \cdot 10^{-5} \rightarrow 1,8 \cdot 10^{-4}$ (1/(мольні долі·с)) відповідно (дані на основі амідуювання продукту гліцеролізу). Але якщо проводити амідуювання чистих триацилгліцеринів то константа швидкості становить $4,8 \cdot 10^{-7}$ (1/(мольні долі·с)) [1].

Також встановлено, що додавання гліцерину до реакції амідуювання не тільки підвищує швидкість амідуювання, але також спричиняє гліцероліз. Гліцероліз при 433 К впродовж 9900 с майже не відбувається і вміст ТАГ знаходиться на рівні 98,2 мас. %, а β -МАГ на рівні 0,5 мас. %, що свідчить про відсутність гліцеролізу, наприклад при амідуюванні ТАГ при 353 К виділяється гліцерин з константою швидкості $2,1 \cdot 10^{-7}$ (1/(мольні долі·с)). А при додаванні 20 мас. % гліцерину, він не тільки перестає видалятися, а навпаки залучався в реакцію з константою швидкості $1,1 \cdot 10^{-7}$ (1/(мольні долі·с)).

Наприклад при 353 К константа швидкості утворення етилендіамідів в реакції амідуювання соняшникової олії ЕДА з додаванням гліцерину 20 мас. % складає $8,7 \cdot 10^{-5}$ (1/(мольні долі·с))), а триацилгліцерини без додаванням гліцерину утворюють етилендіаміди при амідуюванні з константою швидкості при 353 К на рівні $1,5 \cdot 10^{-7}$ (1/(мольні долі·с)).

Встановлено, що при амідуюванні соняшникової олії етилендіаміном при 353 К в присутності гліцерину, триацилгліцерини реагують з гліцеином з константою швидкості $6,5 \cdot 10^{-6}$ (1/(мольні долі·с)), а з аміном з константою швидкості $5,1 \cdot 10^{-7}$ (1/(мольні долі·с)), а діацилгліцерини навпаки реагують з гліцеином з константою швидкості $5,4 \cdot 10^{-7}$ (1/(мольні долі·с)), а з аміном з константою швидкості $1,2 \cdot 10^{-6}$ (1/(мольні долі·с)). Тому можна казати про те, що триацилгліцерини за таких умов реакції йдуть переважно на гліцероліз, діацилгліцерини на амідуювання. Таким чином змінюючи співвідношення реагентів може керувати вмістами цільових продуктів в реакційних масах.

Висновки. Запропоновано хімізм реакції амідуювання триацилгліцеринів соняшникової олії етилендіаміном в присутності гліцерину.

Список літератури: 1. Жуган О.А. Кінетична модель процесу отримання поліфункціонального реагенту для бурових розчинів / О.А. Жуган // Науковий вісник Національного Технічного Університету Нафти і Газу. – 2005. – № 3(12). – С. 94 – 96.

Надійшла до редколегії 10.04.09

М.И. ДОНЧЕНКО, докт. техн. наук,

О.Г. СРИБНАЯ, канд. техн. наук, НТУУ «КПИ», г. Киев

Ф.И. ГОНЧАРОВ, канд. техн. наук,

В.Н. ШТЕПА, канд. техн. наук, НУБиПУ, г. Киев,

ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ОТ ДИСПЕРСНЫХ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ.

2. ОСАЖДЕНИЕ ГЛИНИСТЫХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ, ФАКТОРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

За допомогою факторного експерименту досліджено процес очистки модельного розчину, який імітує річкову воду, від глинистих завислих речовин. Лабораторні випробування методу електрокоагуляції на реальному об'єкті – стічних водах птицефабрики – показали, що після 30 – 40 хвилин відстоювання обробленої води концентрація дисперсних домішок знижується майже в 100, а органічних речовин – приблизно в 10 разів.

The process of the purification of the model solution, which imitates the river water, from the clay admixtures has been investigated with the using of the factorial experiment. The laboratory tests of the electrocoagulation method on the real object (sewage of poultry factory) showed that after 30- 40 min of the settling of pretreated water the concentration of dispersed impurity was reduced almost in 100 times, and organic substances - approximately in 10 times.

Введение. В основе метода электрокоагуляции, применяемого для очистки растворов и сточных вод, лежит процесс растворения стальных или алюминиевых анодов с получением коагулянтов – гидроксидов и положительно заряженных ионов этих металлов. Ионы с положительным зарядом способствуют коагуляции дисперсных частиц примесей вследствие нейтрализации их отрицательного заряда, который обусловлен адсорбцией OH^- -ионов, накапливающихся в растворе при выделении водорода на катоде. Наложение электрического поля способствует также возникновению поляризационной коагуляции, т.е. электростатическому диполь-дипольному взаимодействию частиц [1]. Повышение pH и концентрации малорастворимых гидроксидов металлов в процессе электролиза, перемешивание раствора выделяющимся газообразным водородом приводит к увеличению количества столкновений, слипанию, укрупнению и осаждению дисперсных частиц (концентрационная и гидродинамическая коагуляция). Кроме того, осадки

гидроксидов адсорбируют растворенные органические вещества, ионы и коллоидные частицы. Органические вещества разрушаются также вследствие окислительных и восстановительных реакций на электродах. Поэтому метод электрокоагуляции получил широкое распространение для очистки воды от загрязнений различной природы.

В настоящей работе ставилась задача оценки применимости электрокоагуляции при переменных гидродинамических режимах для очистки сточных вод, образованных в производстве продукции птицеводства. Стоки птицефабрик содержат большое количество органических и неорганических примесей, взвешенных веществ, которые недостаточно удаляются при отстаивании и фильтрации. Как показали анализы речной воды в месте сброса очищенных стоков ЗАТ «Комплекс АГРОМАРС» (с. Гавриловка Киевской обл., Украина), существующие на фабрике методы очистки стоков не обеспечивают удовлетворительных показателей речной воды, в особенности по содержанию дисперсных примесей и органических соединений. Так, концентрация взвешенных веществ в речной воде после сброса сточных вод увеличилась в 12,4 раза по сравнению с пробами воды, взятыми выше места сброса, и превышала санитарную норму в 24,4 раза [2].

В первой части работы [3] было проведено исследование процесса растворения стальных анодов и образование гидроксидов железа в слабо минерализованной воде, не содержащей дисперсных примесей. Показана целесообразность подкисления исходного раствора, увеличения рабочей плотности тока при повышении скорости протока подкисленных растворов. Рекомендованы интервалы значений анодной плотности тока, исходного значения pH и скорости протока растворов, концентрации хлорид-ионов, которые предотвращают пассивационные явления, обеспечивают малое напряжение на электродах электролизера и способствуют повышению pH раствора в процессе электролиза до величины pH $7 \div 8$.

Вторая часть работы посвящается изучению осаждения глинистых дисперсных примесей в модельном растворе, имитирующем речную воду, и испытанию метода электрокоагуляции со стальными анодами для очистки реальной сточной воды птицефабрики.

1. Методика эксперимента. Модельный раствор примерно соответствовал по составу речке Кизка ниже сброса сточных вод Гавриловской птицефабрики [2]. Основными примесными компонентами были ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- . Для имитации дисперсной примеси в раствор дополнительно

вводили $1 \div 3$ г/л размельченной глины – почвы состава (%): SiO_2 – 79; Fe_2O_3 – 3,2; Al_2O_3 – 5,73; CaO – 10; MgO – 1,2; Na_2O – 0,87 ($\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3$ – 12). С целью увеличения электропроводности раствора и устранения пассивации стальных анодов концентрацию ионов хлора увеличивали до $0,2 \div 0,5$ г/л, дополнительно добавляя хлориды натрия или аммония.

Эксперимент проводили в прямоугольном электролизере с электродами из стали марки Ст. 3. Подробное описание установки приведено в работе [3]. Расстояние между катодом и анодом составляло 7 мм, отношение площади анодов к объему растворов – $11,5 \text{ дм}^2/\text{л}$. Вода, огибая электроды, проходила путь, равный 0,46 м. При проведении электролиза варьировали параметры: анодная плотность тока, скорость протока и начальное значение pH воды, концентрация глины в исходной суспензии. После установления стационарного режима процесса собирали 100 мл обработанного раствора, взбалтывали его и наливали в цилиндр диаметром 30 мм. Через 10 мин., после частичного осаждения смеси дисперсной добавки с образованным гидроксидом железа, из верхней части цилиндра отбирали пробу объемом 20 мл для определения количества оставшейся дисперсной примеси. Пробу фильтровали через тарированные тигли Гучи с асбестом; полученный осадок промывали дистиллированной водой. Затем тигли с осадком высушивали при 125°C до постоянного веса и взвешивали на аналитических весах ВЛР-200g-M. По разности масс тигля с осадком и без него определяли массу твердой фракции пробы. Затем осадок промывали для растворения гидроксидов железа раствором соляной кислоты (1 : 2) при 80°C , затем водой, высушивали и вновь взвешивали. Таким образом определяли массу и рассчитывали остаточную концентрацию ($C_{\text{ост}}$) глины в воде. Предварительно было проверено, что глина практически не теряет массу при обработке раствором соляной кислоты. Аналогичные выводы были сделаны также в работе [4] для почвы состава, подобного используемой в настоящей работе.

Для выбора параметров процесса, которые обеспечивают осаждение дисперсных примесей при минимальном расходе электроэнергии, выполнили факторный эксперимент по плану Хартли-Кононена. Уровни факторов выбрали, учитывая результаты первой части работы [3], посвященной электрохимической генерации коагулянта (табл. 1).

Методами математической статистики с использованием специального программного обеспечения получили многомерные полиномы второго порядка для концентрации глины, оставшейся после 10 минут отстаивания об-

работанного раствора, а также для величины мощности, затрачиваемой на электролиз.

Для проверки практической применимости модели провели электрокоагуляционную обработку и последующий анализ реального объекта – пробы сточной воды на выходе из забойного цеха птицефабрики.

Таблица 1

Уровни факторов для проведения факторного эксперимента

Уровни факторов		-1	0	+1
i , А/дм ²	x_1	0,1	0,65	1,2
Начальное значение pH раствора	x_2	3	5	7
Скорость протока воды, v , м/час	x_3	2	4	6
Концентрация глины в исходной суспензии, C_0 , г/л	x_4	0,5	1,75	3

2. Результаты эксперимента и обсуждение. Результаты факторного эксперимента приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты факторного эксперимента при электрокоагуляционной очистке воды
(Время осаждения примеси в обработанной воде – 10 мин.)

i , А/дм ²	pH	v , м/час	C_0 глины, г/л	U, В	$C_{ост}$ глины, г/л	P, Вт
1	-1	-1	-1	7,3	0,011	10,07
-1	1	-1	-1	1,1	0,016	0,12
-1	-1	1	-1	1	0,018	0,11
1	1	1	-1	7,6	0,013	10,49
1	-1	-1	1	6,15	0,024	8,49
-1	1	-1	1	1,1	0,029	0,12
-1	-1	1	1	0,95	0,033	0,1
1	1	1	1	8,62	0,027	11,89
0	0	0	0	3,2	0,020	2,4
0	1	-1	1	6,1	0,026	4,57
-1	0	-1	-1	1,1	0,014	0,12
1	0	1	1	6	0,026	8,28
-1	1	-1	0	0,98	0,022	0,11
-1	0	1	1	1	0,035	0,11
0	1	1	-1	4,15	0,017	3,11
1	-1	1	0	4,75	0,023	6,55
1	-1	0	1	5,93	0,030	8,18
0	-1	1	-1	4	0,016	3

При уровне вероятности 0,9, коэффициенте множественной детерминации 0,99, коэффициенте множественной корреляции 1,675 и стандартном отклонении оценки 1,675 получен следующий многомерный полином для остаточной (после 10 мин отстаивания и после растворения гидроокиси железа) концентрации взвешенных веществ ($C_{\text{ост}}$):

$$Y_1 = 12,275 + 1,47 x_1 - 1,8667 x_2 + 0,953 x_3 + 5,6944 x_4 - 0,209 x_1^2 - 0,8669 x_1 x_2 - 0,8669 x_1 x_4 + 0,264 x_2^2 - 0,01 x_2 x_3 - 0,19 x_2 x_4 + 0,15 x_3 x_4 + 0,27 x_4^2 \quad (1)$$

В данном случае самый значимый вклад дают факторы x_2 и x_4 , причем повышение начального значения рН приводит к увеличению степени очистки раствора, а концентрации глины в исходном растворе – естественно, к росту концентрации и в очищенном растворе (рис. 1).

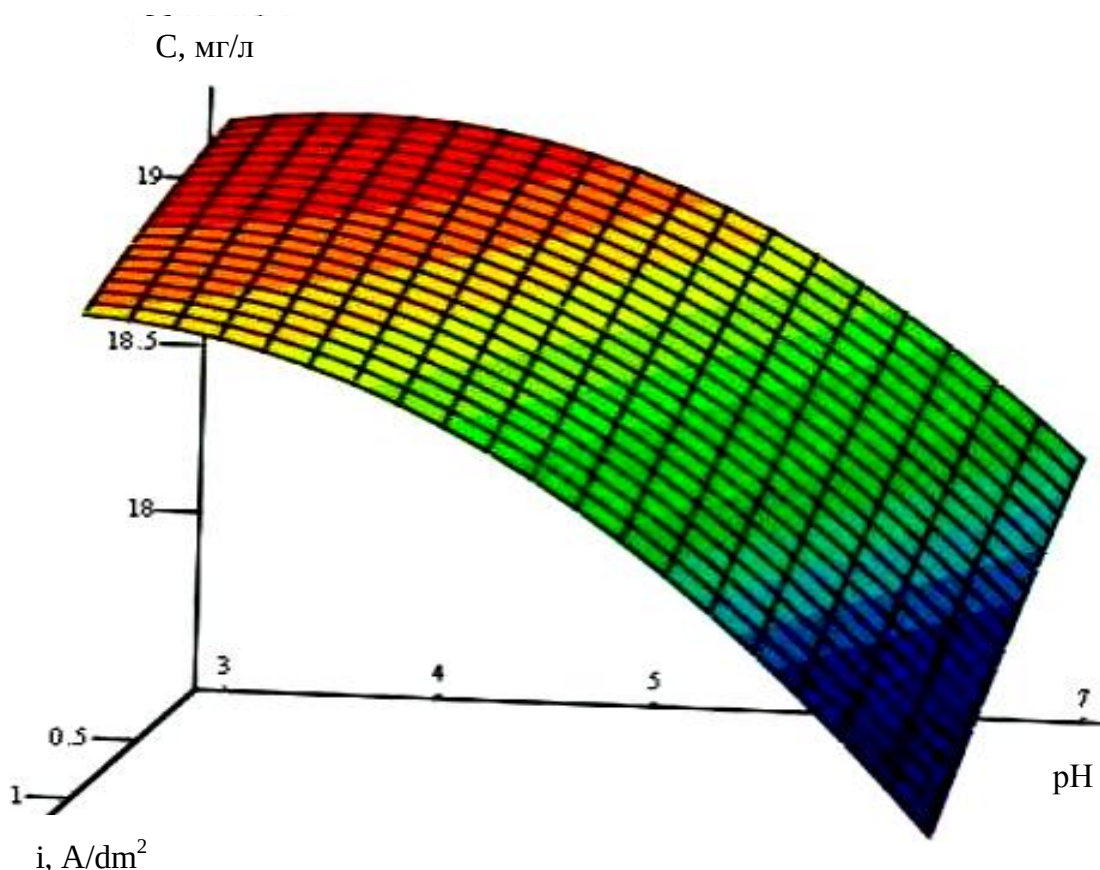


Рис. 1. Зависимость выходной концентрации взвесей от плотности тока и рН при линейной скорости потока в межэлектродном пространстве 4 м/час и начальной концентрации взвесей 1,75 г/л

Для мощности при электролизе как выходной величины многомерный полином имеет следующий вид (при уровне вероятности 0,9, коэффициенте

множественной детерминации 0,997, коэффициенте множественной корреляции 0,998 и стандартном отклонении оценки 0,586):

$$Y_2 = 14,717 + 0,331 x_1 - 4,218 x_2 - 1,21 x_3 - 3,13 x_4 + 3,757 x_1^2 + 0,356 x_1 x_2 + 0,356 x_1 x_4 + 0,312 x_2^2 + 0,177 x_2 x_3 + 0,228 x_2 x_4 + 0,148 x_3 x_4 + 0,359 x_4^2 \quad (2)$$

Полученные математические модели дают возможность выбирать оптимальные значения технологических параметров электрокоагуляции и являются основой для автоматизации системы очистки.

Следует обратить внимание, что значения остаточной концентрации глины, приведенные в таблице, соответствуют 10-минутному разделению суспензии. Наблюдения за коагуляцией осадка в обработанной воде свидетельствуют о возможности практически отделения и уплотнения осадка за 2 ÷ 3 часа: в мерном цилиндре объемом 100 мл образуется прозрачный раствор и осадок объемом порядка 5 ÷ 7 мл.

При наиболее эффективной обработке четкая граница между осветленным раствором и осадком появляется уже через 2 ÷ 3 мин. В то же время необработанная вода, содержащая добавку глины, остается мутной даже через несколько суток после взбалтывания (рис. 2).

Примеры кривых, отражающих осаждение смеси гидроксидов и добавки глины в обработанном растворе, представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, увеличение скорости потока раствора приводит к снижению объема осадка, по-видимому, из-за сокращения времени электролиза и количества гидроксидов железа (кривые 2, 3). При одинаковых условиях проведения процесса коагуляция происходит быстрее в присутствии глины, чем без нее (кривые 1, 3), т.е. взаимная гетерогенная коагуляция более эффективна, чем коагуляция гидроксидов железа. Снижение pH исходного раствора замедляет разделение суспензии (кривые 3, 4).

Для оценки применимости полученных моделей проведена электрокоагуляционная очистка пробы воды, отобранной на выходе из забойного цеха ЗАТ “Комплекс АГРОМАРС”. В соответствии с технологическим циклом эта вода составляет 30 % общего стока предприятия. В отличие от модельной сточная вода содержала значительное количество растворенных органических соединений, а взвесь состояла и из неорганических, и из органических веществ.

Проведя электролиз, отбирали пробу воды на анализ после появления четкой границы раствор-осадок, не дожидаясь полного осаждения взвешен-

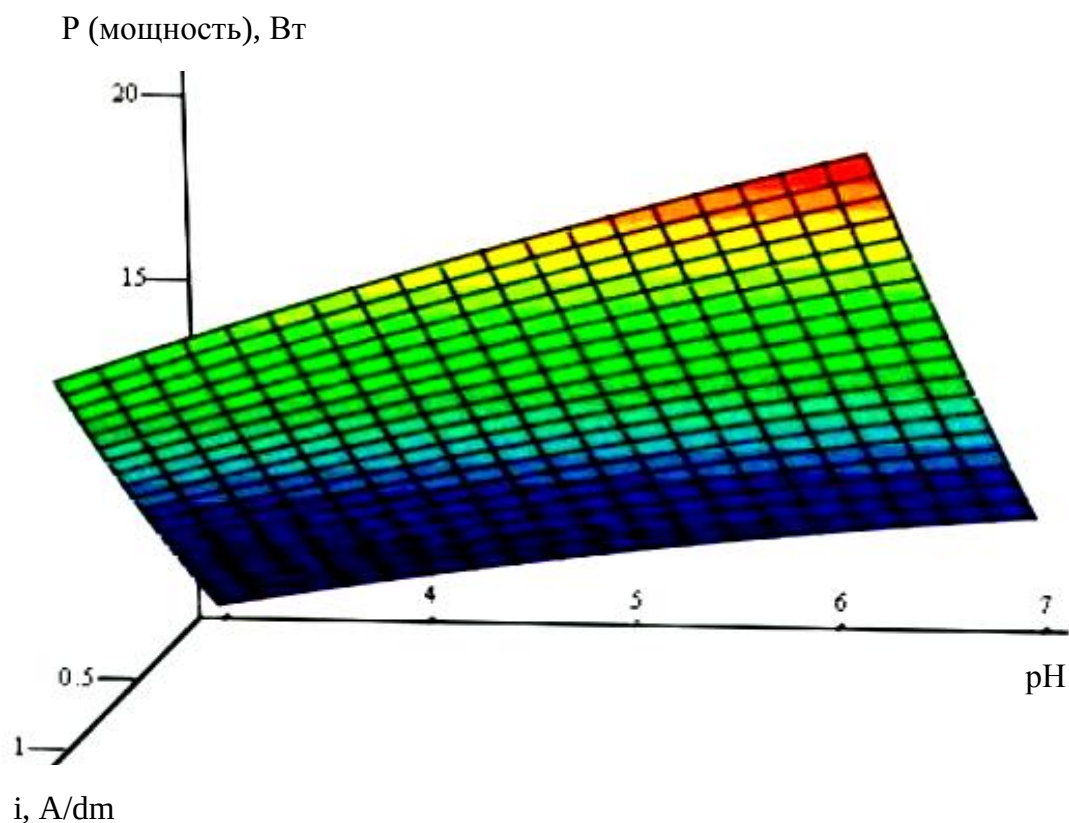


Рис. 2. Зависимость мощности от плотности тока и рН при линейной скорости потока в межэлектродном пространстве 4 м/час и начальной концентрации взвесей 1,75 г/л

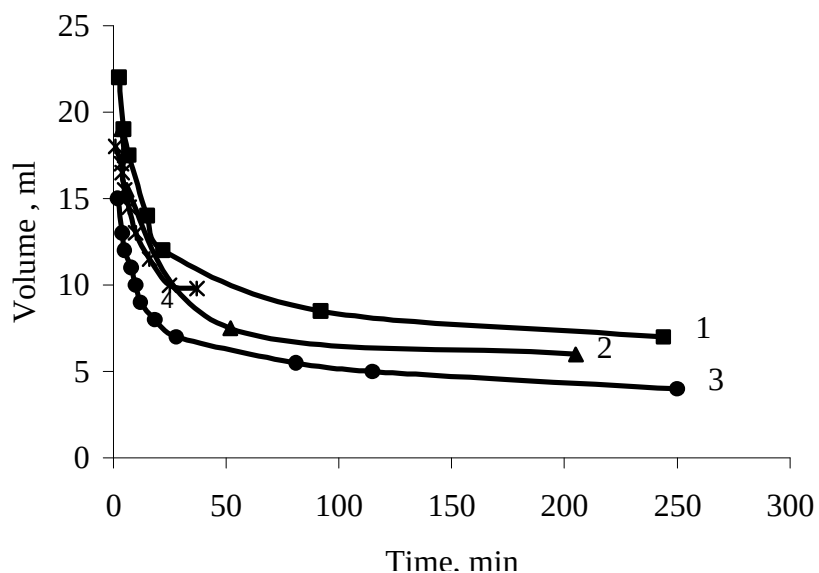


Рис. 3. Уменьшение во времени объема осадка после электрокоагуляционной обработки воды без глины (1,2) и с добавкой глины (г/л): 3 – 2,0; 4 – 3,0. Плотность анодного тока 0,57 А/дм². рН: 1,2 – 6,8; 3 – 6,4; 4 – 3,4. Скорость протока воды (м/час): 1, 3, 4 – 5; 2 – 7.

ных веществ. Чем большей была плотность тока, тем быстрее появлялась эта граница. Концентрацию оставшейся взвеси (органические, неорганические примеси + гидроксид железа) определяли, не растворяя гидроксидов железа. Состав сточной воды до и после очистки представлен в таблице 3.

Таблица 3

Параметры электрокоагуляционной очистки сточной воды при линейной скорости протока 4 м/час

Показатели	Сточная вода до очистки	Вода, очищенная при плотности тока, А/дм ²		
		i = 0,4	i = 0,48	i = 0,57
Время осаждения до отбора пробы на анализ, мин	–	40,5	35,1	27,9
Взвешенные частицы, мг/л	2458	26	28	29
рН	6,9	7,4	7,6	7,9
БПК ₅ , О ₂ , л	152	18,8	15,2	12,2
ХПК, О ₂ , л	526	54,1	52,6	49,7

Как видно из таблицы, в результате электрокоагуляции происходит очистка воды не только от взвешенных веществ, но и от растворенных органических соединений, которые могут разрушаться на электродах и адсорбироваться на частицах коагулянта. За 30 – 40 мин отстаивания обработанных сточных вод концентрация примесей взвешенных веществ снижалась примерно в 100 раз, а органических примесей – в 10 раз. За 6 часов вода осветлялась практически полностью.

Выводы.

1. Выполнение факторного эксперимента по электрокоагуляционной обработке воды, имитирующей речную воду с дисперсными примесями, позволило построить математическую модель, отражающую влияние технологических факторов, в том числе переменных гидродинамических, на остаточную концентрацию взвешенных веществ и расход электроэнергии. Наибольшее влияние на остаточную концентрацию взвешенных веществ оказывает рН раствора и содержание примеси в исходном растворе, а на потребляемую мощность – рН и плотность анодного тока.

2. При одинаковых условиях проведения процесса электрокоагуляции отделение осадка от раствора происходит быстрее в присутствии примесей глины, чем без нее, что свидетельствует об эффективности гетерогенной коа-

гуляції.

3. Лабораторные испытания на реальном объекте показали, что применение метода электрокоагуляции с использованием стальных анодов для очистки сточных вод птицефабрики позволяет снизить концентрацию дисперсных примесей почти в 100 раз и концентрацию органических веществ примерно в 10 раз.

Список литературы: 1. *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство. / С.С. Виноградов. – М.: Глобус, 2002. – 350 с. – (Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности»). 2. *Копілевич В.А.* Оцінка екологічної безпеки скидів води при виробництві продукції птахівництва / В.А. Копілевич, Н.М. Прокопчук, Л.В. Войтенко // Науковий вісник Національного аграрного університету. – К.: 2003, № 4. – С. 19 – 23. 3. *Штепа В. Н.* Очистка растворов от дисперсных примесей методом электрокоагуляции. 1. Электрохимическое получение коагулянта / В. Н. Штепа, М. И. Донченко, О. Г. Срибная // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2007. – № 9. – С. 86 – 94. 4. Атлас почв украинской ССР / Н.К. Крупский, Н.И. Полупан. – К.: Урожай, 1979. – 160 с.

Поступила в редколлегию 10.04.09

УДК 661.715: 661.96

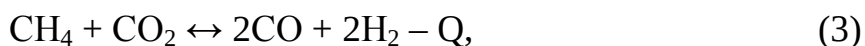
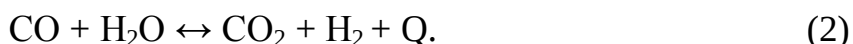
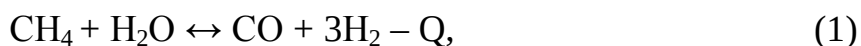
А.Л. КОНЦЕВОЙ, канд. техн. наук, **Н.А. КУЛІНІЧ**, **С.А. КОНЦЕВОЙ**,
НТУУ «Київський політехнічний інститут»

УНІВЕРСАЛЬНИЙ АЛГОРИТМ І ПРОГРАМА РОЗРАХУНКУ ПРОЦЕСІВ КОНВЕРСІЇ ВУГЛЕВОДНІВ

Запропоновано алгоритм розрахунку шести видів каталітичної конверсії вуглеводнів: паровий, пароповітряної, паро-кисневій, паро-киснево-повітряної, паро-вуглекислотної і паро-киснево-вуглекислотної. Розроблена програма (система MathCad) забезпечує різноманітні розрахунки рівноважного й фактичного состава продуктів конверсії в широкому діапазоні вихідних концентрацій, тиски й температури.

The algorithm for calculation of six types of processes of hydrocarbons conversion (namely vapor, vapor-air, vapor-oxygen, vapor-oxygen-air, vapor-carbonic and vapor-oxygen-carbonic) has been proposed. The program MathCad elaborated provides multiversion calculation of equilibrium and real composition of conversion products in wide range of concentration, pressure and temperature.

В хімічній технології застосовуються наступні види каталітичної конверсії: парова, паро-повітряна, паро-киснево-повітряна (отримання синтез газу для виробництва аміаку), паро-вуглекислотна і паро-киснево-вуглекислотна (отримання синтез газу для виробництва метанолу) та паро-киснева (отримання технічного водню). В процесах каталітичної конверсії метану протікають реакції:



З врахуванням вмісту всіх можливих учасників реакцій конверсії як в вихідному газі, так і в потоках окиснювачів та відповідних співвідношень окиснювач/метан нами отримано загальну (універсальну) систему рівнянь для визначення рівноважного або практичного складу конвертованого газу для названих вище шести методів каталітичної конверсії. Це дозволяє швидко і точно знаходити склад конвертованого газу в багатоваріантних розрахунках, уникаючи звернень до довідкових даних [1, 2], обробка яких потребує незручних і довготривалих інтерполяційних розрахунків, або спрощених розрахунків при фіксованому значенні ступеня перетворення метану x (відповідає фіксованому значенню концентрації метану в конвертованому газі) [3]. Рішення поставленої задачі має також важливе методичне значення: залучення студентами і дослідниками пакету MathCad сприяє поглибленому вивченню технології конверсії вуглеводнів завдяки можливості організації багатоваріантних розрахунків.

Склад конвертованого газу визначається станом рівноваги незалежних реакцій (1) та (2). Константи рівноваги даних реакцій:

$$K_1 = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Значення констант рівноваги K_1 (отримано нами апроксимацією даних [1]) і K_2 визначаються за формулами:

$$\lg K_1 = \frac{-11672}{T_1} + 13.11;$$

$$\lg K_2 = \frac{2217,5}{T_2} + 0,297 \cdot \lg T_2 + 0,3525 \cdot 10^{-3} \cdot T_2 - 0,0508 \cdot 10^{-6} \cdot T_2^2 - 3,26 .$$

При визначенні рівноважного складу константи рівноваги K_1 і K_2 розраховуються по фактичній температурі газової суміші на виході з реактору ($T_1 = T_2$). Для визначення практичного складу конвертованого газу значення константи K_1 розраховується при температурі T_1 на $(15 \div 20)$ К нижче фактичної ($T_1 = T_2 - 15$), а значення K_2 – при фактичній температурі T_2 газової суміші на виході з реактору.

Природний газ містить насичені та ненасичені вуглеводні. Це враховується реакціями гідрування до метану, еквівалентна кількість якого L , м^3 , визначається за формулою:

$$L = R_{\text{CH}_4} + 2 \cdot R_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3 \cdot R_{\text{C}_3\text{H}_8} + 4 \cdot R_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + 5 \cdot R_{\text{C}_5\text{H}_{12}} + 6 \cdot R_{\text{C}_6\text{H}_{14}} + 2 \cdot R_{\text{C}_2\text{H}_4} + 3 \cdot R_{\text{C}_3\text{H}_6} .$$

Витрата H_2 на гідрування вихідних вуглеводнів до CH_4 визначається за рівнянням, м^3 :

$$L_1 = R_{\text{C}_2\text{H}_6} + 2 \cdot R_{\text{C}_3\text{H}_8} + 3 \cdot R_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + 4 \cdot R_{\text{C}_5\text{H}_{12}} + 5 \cdot R_{\text{C}_6\text{H}_{14}} + 2 \cdot R_{\text{C}_2\text{H}_4} + 3 \cdot R_{\text{C}_3\text{H}_6} .$$

Допоміжна величина для спрощення запису формул L_2 , м^3 , $L_2 = R_{\text{CO}} + R_{\text{CO}_2} + R_{\text{H}_2} + R_{\text{N}_2} + R_{\text{Ar}}$. У вищенаведених рівняннях об'єми всіх компонентів вихідного газу R_i визначаються через їх вміст і задану витрату вихідного газу V_0 , м^3 . Склад газової суміші та парціальні тиски окремих її компонентів в загальному виді відображаються рівняннями, представленими в таблиці, де прийняті наступні умовні позначення.

Для всіх видів конверсії:

N – співвідношення пара/газ на вході в конвертор; P – загальний тиск процесу, атм; x – ступінь перетворення метану за реакцією (1); y – ступінь перетворення CO за реакцією (2).

Паро – киснева конверсія вуглеводнів:

Q – витрата кисневмісного газу, m^3 : $Q = n_{O_2} \cdot V_0 / \%O_2$; n_{O_2} – співвідношення O_2 /газ; $\%O_2$, $\%N_2$, $\%Ar$, – вміст відповідно O_2 , N_2 , Ar в кисневмісному газі, частка.

Паро-повітряної конверсія вуглеводнів:

W – витрата повітря, m^3 ; O_2 , n_2 , ar – вміст відповідно O_2 , N_2 , Ar в поданому повітрі, частка.

Паро-киснево-повітряна конверсія вуглеводнів:

q – витрата кисневмісного газу при, m^3 ; $q = n_{O_{2p}} \cdot L - W \cdot o_2$; $n_{O_{2p}}$ – співвідношення O_2 /газ; a – співвідношення N_2 /газ; $\%O_{2p}$, $\%N_{2p}$, $\%A_{rp}$, – вміст відповідно O_2 , N_2 , Ar в кисневмісному газі, частка.

Паро-вуглекислотна конверсія вуглеводнів:

nCO_2 – співвідношення CO_2 /газ; G – витрата газу, що містить двооксид вуглецю, m^3 ;

$G = V_0 \cdot nCO_2 / \%CO_2$; $\%CO_2$, $\%n_2$, $\%CO$, $\%h_2$, $\%ar$ – вміст відповідно CO_2 , N_2 , CO , H_2 , Ar в газі, що містить двооксид вуглецю, частка.

Паро-киснево-вуглекислотна конверсія вуглеводнів:

$n1CO_2$ – співвідношення CO_2 /газ; g – витрата газу, що містить двооксид вуглецю, m^3 ; $g = V_0 \cdot n1CO_2 / \%1CO_2$; $\%1CO_2$, $\%1n_2$, $\%1CO$, $\%1h_2$, $\%1ar$ – вміст відповідно CO_2 , N_2 , CO , H_2 , Ar в газі, що містить двооксид вуглецю, частка; $n1O_2$ – співвідношення O_2 /газ; $\%1O_2$, $\%1N_2$, $\%1Ar$, – вміст відповідно O_2 , N_2 , Ar в кисневмісній сировині, частка; Q_1 – витрата кисневмісного газу, m^3 ; $Q_1 = V_0 \cdot n1O_2 / \%1O_2$.

Задані вихідні дані (склад газів, тиск, температура, співвідношення потоків) дозволяють розрахувати значення K_1 і K_2 , L , L_1 , L_2 , Q , Q_1 , q , G , g . Після підстановки парціальних тисків компонентів (стовпчик 4 таблиці) в рівняння констант рівноваги K_1 і K_2 отримуємо систему двох рівнянь (5):

$$K_1 = \frac{(RH_2 - L_1 + 3 \cdot L \cdot x + (R_{CO} + L \cdot x) \cdot y - 2 \cdot (\%O_2 \cdot Q + \%O_{2p} \cdot q + \%1O_2 \cdot Q_1 + O_2 \cdot W) + \%h_2 \cdot G + \%1h_2 \cdot g)^3}{L \cdot (1-x) \cdot (N \cdot V_0 - L \cdot x - (R_{CO} + L \cdot x) \cdot y + 2 \cdot (\%O_2 \cdot Q + \%O_{2p} \cdot q + \%1O_2 \cdot Q_1 + O_2 \cdot W)) \cdot (RCO + L \cdot x + \%co \cdot G + \%1co \cdot g - (RCO + L \cdot x) \cdot y) \cdot (L + L_2 + N \cdot V_0 - L_1 + G + g + n_2 \cdot W + ar \cdot W + \%N_{2p} \cdot q + \%N_2 \cdot Q + \%1N_{2p} \cdot Q_1 + \%Arp \cdot q + \%1Arp \cdot Q_1 + \%Ar \cdot Q + 2 \cdot L \cdot x)^2 \cdot P^2} \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{(R_{CO} + (R_{CO} + L \cdot x) \cdot y + \%CO \cdot G + \%1CO \cdot g) \cdot (R_{CO} + L \cdot x + \%CO \cdot G + \%1CO \cdot g - (R_{CO} + L \cdot x) \cdot y)}{(R_{CO} + L \cdot x + \%CO \cdot G + \%1CO \cdot g) \cdot (R_{CO} + L \cdot x + \%CO \cdot G + \%1CO \cdot g - (R_{CO} + L \cdot x) \cdot y)}$$

$$\frac{(R_{H_2} - L_1 + 3 \cdot L \cdot x + (R_{CO} + L \cdot x) \cdot y - 2 \cdot (\%O_2 \cdot Q + \%O_{2p} \cdot q + \%1O_2 \cdot Q_1 + O_2 \cdot W) + \%h_2 \cdot G + \%1h_2 \cdot g)}{(N \cdot V_0 - L \cdot x - (R_{CO} + L \cdot x) \cdot y + 2 \cdot (\%O_2 \cdot Q + \%O_{2p} \cdot q + \%1O_2 \cdot Q_1 + O_2 \cdot W))}$$

Таблиця

Рівняння складу газової суміші і парціальних тисків її компонентів

Ком- по- ненти	Об'єм газової суміші, м ³		Парціальний тиск компонентів
	початковий	кінцевий	
1	2	3	4
CH ₄	RCH_4	$L \cdot (1 - x)$	$\frac{L \cdot (1 - x)}{V_{кін.}} \cdot P$
H ₂ O	$V_0 \cdot N$	$N \cdot V_0 - L \cdot x - (RCO + L \cdot x) \cdot y +$ $+ 2 \cdot (\%O_2 \cdot Q + \%O_{2p} \cdot q +$ $+ O_2 \cdot W + \%1O_2 \cdot Q_1)$	$\frac{N \cdot V_0 - L \cdot x - (RCO + L \cdot x) \cdot y + 2 \cdot (\%O_2 \cdot Q +$ $+ \%O_{2p} \cdot q + O_2 \cdot W + \%1O_2 \cdot Q_1)}{V_{кін.}} \cdot P$
O ₂	$O_2 \cdot W + \%O_{2p} \cdot q +$ $+ \%O_2 \cdot Q +$ $+ \%1O_2 \cdot Q_1$	—	—
CO	$RCO + \%CO \cdot G +$ $+ \%1CO \cdot g$	$RCO + L \cdot x -$ $- (RCO + L \cdot x) \cdot y +$ $+ \%CO \cdot G + \%1CO \cdot g$	$\frac{RCO + L \cdot x + \%1CO \cdot g + \%CO \cdot G -$ $- (RCO + L \cdot x) \cdot y}{V_{кін.}} \cdot P$
CO ₂	$RCO_2 +$ $+ \%CO_2 \cdot G +$ $+ \%1CO_2 \cdot g$	$RCO_2 + \%CO_2 \cdot G +$ $+ \%1CO_2 \cdot g +$ $+ (RCO + L \cdot x) \cdot y$	$\frac{RCO_2 + (RCO + L \cdot x) \cdot y + \%CO_2 \cdot G +$ $+ \%1CO_2 \cdot g}{V_{кін.}} \cdot P$
H ₂	$RH_2 +$ $+ \%h_2 \cdot G +$ $+ \%1h_2 \cdot g$	$R_{H_2} + 3 \cdot L \cdot x +$ $+ (R_{CO} + L \cdot x) \cdot y -$ $- 2 \cdot (\%O_2 \cdot Q + \%O_{2p} \cdot q +$ $+ \%1O_2 \cdot Q_1 + W \cdot O_2) +$ $+ \%h_2 \cdot G + \%1h_2 \cdot g - L_1$	$\frac{RH_2 + 3 \cdot L \cdot x + (RCO + L \cdot x) \cdot y - 2 \cdot (\%O_2 \cdot Q +$ $+ \%O_{2p} \cdot q + W \cdot O_2 + \%1O_2 \cdot Q_1) + \%h_2 \cdot G +$ $+ \%1h_2 \cdot g - L_1}{V_{кін.}} \cdot P$
N ₂	$RN_2 + n_2 \cdot W +$ $+ \%N_2 \cdot Q + \%N_{2p} \cdot q$ $+ \%1N_2 \cdot Q_1 + \%n_2 \cdot G$ $+ \%1n_2 \cdot g$	$RN_2 + n_2 \cdot W +$ $+ \%n_2 \cdot G + \%1n_2 \cdot g +$ $+ \%N_2 \cdot Q + \%1N_2 \cdot Q_1 +$ $+ \%N_{2p} \cdot q$	$\frac{RN_2 + n_2 \cdot W + \%N_2 \cdot Q + \%1N_2 \cdot Q_1 +$ $+ \%N_{2p} \cdot q + \%n_2 \cdot G + \%1n_2 \cdot g}{V_{кін.}} \cdot P$

Продовження таблиці

1	2	3	4
Ar	$R_{Ar} + ar \cdot W +$ $\%Ar \cdot Q + \%Arp \cdot q +$ $\%1Ar \cdot Q_1 + \%ar \cdot G$ $+ \%1ar \cdot g$	$R_{Ar} + ar \cdot W + \%Ar \cdot Q +$ $\%1Ar \cdot Q_1 + \%Arp \cdot q$ $+ \%ar \cdot G + \%1ar \cdot g$	$R_{Ar} + ar \cdot W + \%Ar \cdot Q + \%1Ar \cdot Q_1 +$ $+ \%Arp \cdot q + \%ar \cdot G + \%1ar \cdot g$ $\frac{\quad}{V_{кин.}} \cdot P$
C ₂ H ₆	$R_{C_2H_6}$	-	-
C ₃ H ₈	$R_{C_3H_8}$	-	-
C ₄ H ₁₀	$R_{C_4H_{10}}$	-	-
C ₅ H ₁₂	$R_{C_5H_{12}}$	-	-
C ₆ H ₁₄	$R_{C_6H_{14}}$	-	-
C ₂ H ₄	$R_{C_2H_4}$	-	-
C ₃ H ₆	$R_{C_3H_6}$	-	-
Σ	$V_0 + Q + W +$ $+ V_0 \cdot N + q +$ $Q_1 + G + g$	$L + L_2 + 2 \cdot x \cdot L + V_0 \cdot N - L_1 +$ $+ G + g + W \cdot n_2 +$ $+ W \cdot ar + \%N_2 \cdot Q +$ $+ \%1N_2 \cdot Q_1 + \%N_2 p \cdot q +$ $+ \%Ar \cdot Q + \%1Ar \cdot Q_1 +$ $+ \%Arp \cdot q = V_{кин}$	P

Значення x та y отримують рішенням системи рівнянь (5) для парової, паро-кисневої, паро-вуглекислотної та паро-киснево-вуглекислотної конверсій ($W = 0$). Для паро-повітряної та паро-киснево-повітряної конверсій вуглеводнів необхідною складовою процесу є додавання до вихідної суміші повітря, яке в даному випадку є джерелом азоту, а також кисню для екзотермічних реакцій горіння, що нейтралізують ендотермічні реакції парової та (або) вуглекислотної конверсії вуглеводнів. Для процесу *паро-повітряної* конверсії витрата повітря визначається співвідношенням на виході з реактору шахтного типу:

$$M = \frac{CO + H_2}{N_2}; \quad M = \frac{R_{CO} + RH_2 + 4 \cdot L \cdot x - L_1 - 2 \cdot W \cdot O_2}{RN_2 + n_2 \cdot W},$$

звідки

$$W = \frac{RCO + RH_2 + 4 \cdot L \cdot x - L1 - M \cdot RN_2}{M \cdot n_2 + 2 \cdot o_2}.$$

Для *паро-киснево-повітряній* конверсії витрата повітря дорівнює:

$$W = a \cdot \frac{L}{n_2},$$

де a – співвідношення азоту до метану, необхідне для одержання конвертованого газу заданого складу.

Загальна формула розрахунку витрати повітря після введення змінної j набуває вигляду:

$$W := \frac{(RCO + RH_2 + 4 \cdot L \cdot x - L1 - M \cdot RN_2) \cdot j}{M \cdot n_2 + 2 \cdot o_2} + a \cdot \frac{L}{n_2} \quad (6)$$

Для вибору напрямку розрахунку застосовано програму-функцію: якщо $n_k = 2$ (2 – номер, який відповідає паро-повітряній конверсії вуглеводнів) змінна $j = 1$, $a = 0$ і витрата повітря розраховується згідно лівої частини останнього рівняння, у випадку паро-киснево-повітряної конверсії $j = 0$, $a \neq 0$ і витрата повітря розраховується згідно правої частини останнього рівняння. Для включення в розрахунок відповідних вихідних даних в залежності від виду конверсії застосовано умовний оператор «if».

Для розрахунку ступеня перетворення x та y , а також витрати повітря W розв'язується система рівнянь (5) і (6) з трьома невідомими за допомогою операторів Given та Find (система MathCad). Привласнення вектору рішення Z функції Find: $Z := \text{Find}(W, x, y)$. Звісно, для конверсій без участі повітря видається рішення $W = 0$.

Підстановкою розрахованих ступенів перетворення x і y , а також витрати повітря W в рівняння, що наведені в таблиці, визначається рівноважний або фактичний склад конвертованого газу.

Викладеного матеріалу достатньо для того, щоб зробити власну програму розрахунку окремого виду конверсії. За браком місця неможливо представити всі нюанси одночасного розрахунку і програмування шести видів конверсії. Повні тексти алгоритму і програми можна безкоштовно отримати за вказаною вище електронною адресою. Будемо вдячні за зауваження і поради.

Список літератури: 1. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов. / [А.Г. Лейбуш, В.П. Семенов, Казарновский Я.С. и др.]. – М.: Химия, 1971. – 288 с. 2. Веселов В.В. Состав газа конверсии углеводородов. / В.В. Веселов, А.Н. Рафал. [Справочник]. – К.: Наукова думка, 1976. – 188 с. 3. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв (ч.1. Зв'язаний азот): [Підручник] / [О.Я. Лобойко, Л.Л. Товажнянський, І.О. Слабун та ін.]. – Харків: НТУ «ХПІ», 2001. – 512с.

Надійшла до редколегії 02.04.09

УДК 665.7

Ю.В. КРАВЦОВА, ОАО «УкрНИИХиммаш»;

Ю.А. ЯРОШОК, канд. техн. наук, Украинская государственная академия железнодорожного транспорта

АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКООКТАНОВЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ (ВКС) – КОМПОНЕНТОВ АВТОБЕНЗИНА

У статті наведено результати обробки даних планування пасивного експерименту. Аналізуються взаємозв'язки між окремими параметрами ВКС із метою виявлення закономірностей. Наведено ряд апроксимацій, які можуть бути використані для прогнозування параметрів ВКС. Аналітичні залежності надані у вигляді рівнянь регресійних прямих. Фізичний зв'язок параметрів підтверджено наданим кореляційним аналізом та високим коефіцієнтом кореляції.

The article presents the results of data processing planning passive experiment. Interconnections between separate parameters VKS with the purpose of detection of regularity are analyzed. Series of approximations which can be used for forecasting parameters VKS is resulted. Analytical dependences are resulted in the form of the equations regression straight lines. Physical communication of parameters is confirmed by the resulted correlation analysis and high correlation coefficient.

Использование высокооктановых кислородосодержащих компонентов автобензина улучшает состав суммарного бензинового фонда (в октанокубометрах) и повышает рентабельность производства [1]. Поэтому ученые будут и в дальнейшем разрабатывать добавки и присадки к моторному топливу. При этом выбор стратегии эксперимента и его реализация, как правило, определяется опытом и интуицией исследователей. А после каждой серии опытов по результатам обработки экспериментальных данных делаются

обоснованные выводы и намечаются следующие мероприятия для достижения поставленной цели исследования.

Рассмотрены свойства основных кислородсодержащих высокооктановых компонентов автобензина: метанола, этанола, изопропилового, изобутилового, третичного бутилового, изоамилового, изогексилового спиртов, метилтетрабутилового и метилтретамилового эфира.

Постановка задачи. По имеющимся данным [1], касающимся физико-химических характеристик ВКС, авторы попытались установить взаимные зависимости между параметрами, приведенным в таблице.

Таблица

Свойства высокооктановых кислородосодержащих соединений

Показатели	Метанол	Этанол	Изопропиловый спирт	Изобутиловый спирт	Третичный бутиловый спирт	Изоамиловый спирт	Изогексиловый спирт	Метилтретбутиловый эфир	Метилтретамиловый эфир
T_k	64,8	78,5	82,4	99,5	82,6	132	157	55,4	86,3
ρ	780	790	780	800	780	750	760	740	770
M	32,04	46,07	60,06	74,12	74,12	88,07	102,1	88,15	102,2
P	12,6	17	18,4	20,8	19,4	29,2	37,8	30,4	39,5
q_c	22707	26945	33300	35690	35590	36905	38148	38220	39392
$q_{и}$	1104	839	666	562	536	436	381	337	326
$ОЧ_{мм}$	98	97	96	91	94	91	92	97	96
$ОЧ_{им}$	122	120	117	108	106	104	111	115	108
ОИ	110	108,5	106,5	99,5	100	97,5	101,5	106	102

Условные обозначения в таблице: T_k – температура кипения, °С; ρ – молекулярная масса, кг/м³; M – молекулярная масса, кг/кмоль; P – давление насыщенных паров, кПа; q_c , $q_{и}$ – удельная теплота сгорания и испарения соответственно, кДж/кг; $ОЧ_{мм}$, $ОЧ_{им}$ – октановое число по моторному и исследовательскому методу соответственно; $ОИ = (ОЧ_{мм} + ОЧ_{им})/2$ – октановый индекс.

Построим графики для отдельных параметров и их взаимосвязей.

Сравнение октановых чисел на рис. 1 свидетельствует, что минимальное различие между исследовательским и моторным методами составляет 12 %, а максимальное – 22 %.

Из рис. 2 следует, что простой и физически объяснимой связи октанового числа с приведенными параметрами нет, во всяком случае, она не очевид-

на. Некое подобие расположения точек на рисунках скорее всего говорит о взаимной связи параметров q_c , $q_{и}$, M , P между собой.



Рис. 1. Сравнение октановых чисел

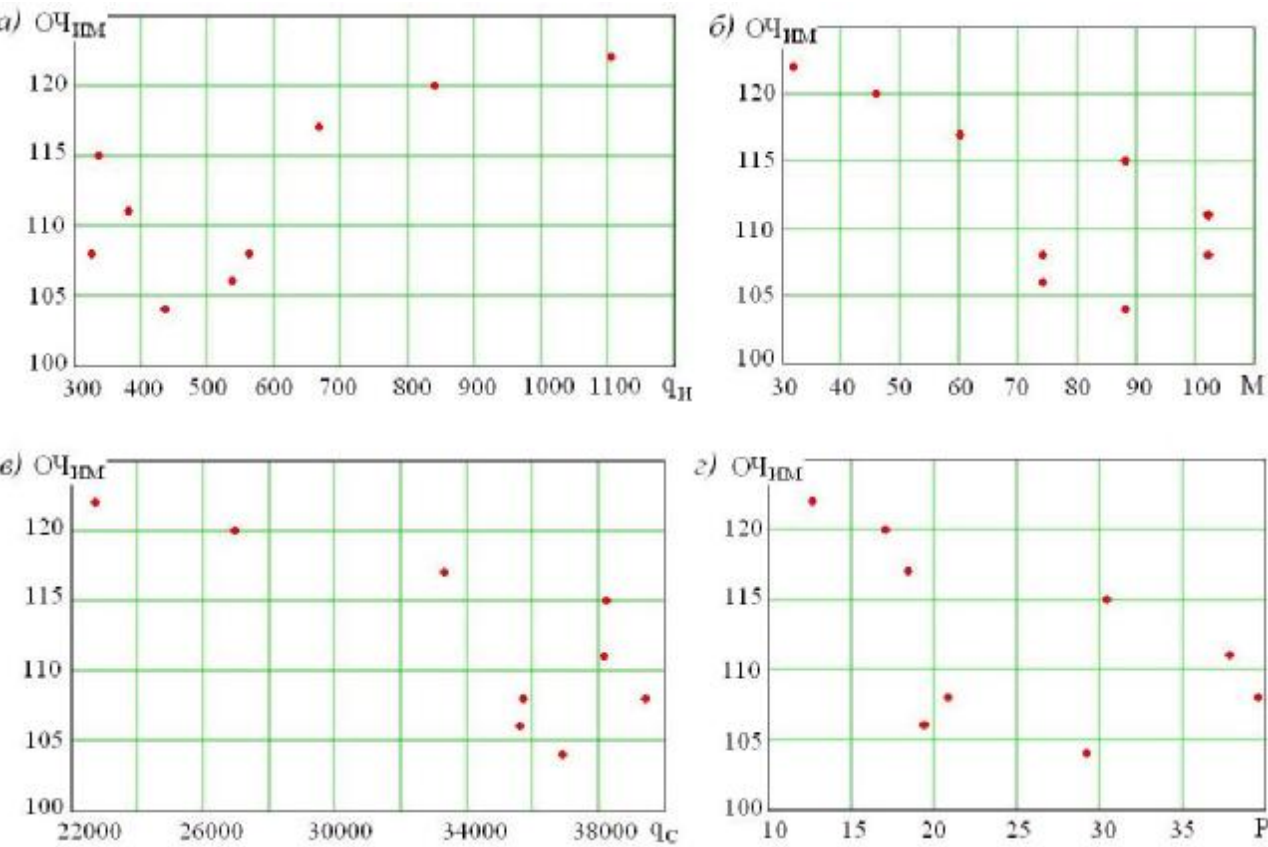


Рис. 2. Связь октанового числа и параметров ВКС:

- а) – удельной теплоты испарения; б) – молекулярной массы;
- в) – удельной теплоты сгорания; г) – давления насыщенных паров.

Современные математические компьютерные системы типа MathCAD существенно облегчают задачи аналитической аппроксимации, статистического анализа данных. В качестве примера рассмотрим связь между удельной теплотой испарения $q_{и}$ и сгорания q_c для приведенных в таблице ВКС (рис. 3).

Для этих параметров получено уравнение регрессионной прямой $q_{и} = 2116 - 0,045 \cdot q_{с}$ и значение коэффициента корреляции $k(q_{и}, q_{с}) = -0.9868$. Близость абсолютной величины коэффициента корреляции к 1 подтверждает правильность выбора в качестве аппроксимирующей зависимости прямой линии.

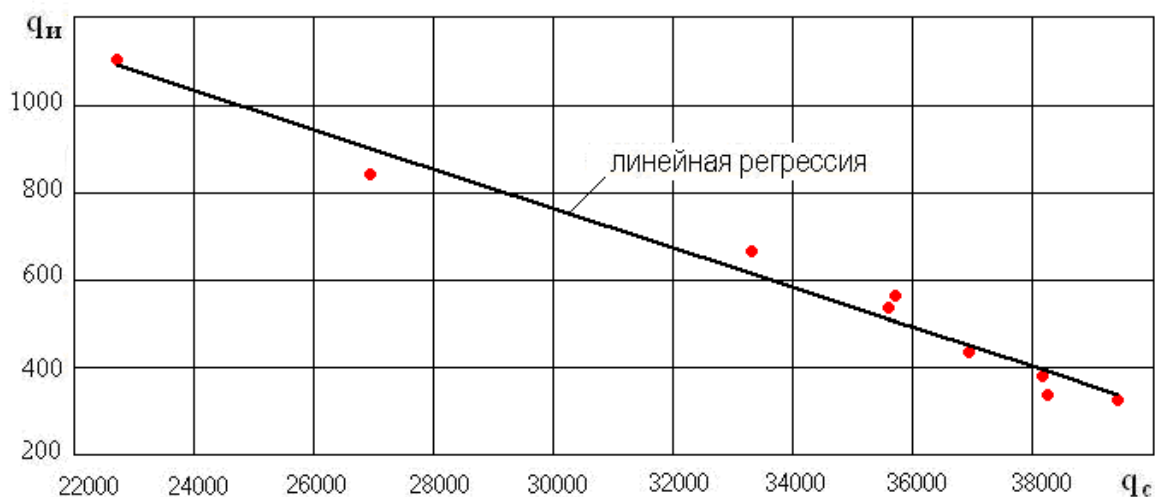


Рис. 3. Связь между удельной теплотой испарения и сгорания

Зависимость $q_{и}(q_{с})$ носит обратный (убывающий) характер, а отношение количества энергии, необходимое для испарения единицы массы вещества, к количеству энергии, которое выделяется при сгорании единицы массы этого вещества, близко к постоянному значению: $q_{и}/q_{с} \approx \text{const}$.

На рисунках 4 – 6 представлены аппроксимации соответствующих зависимостей.

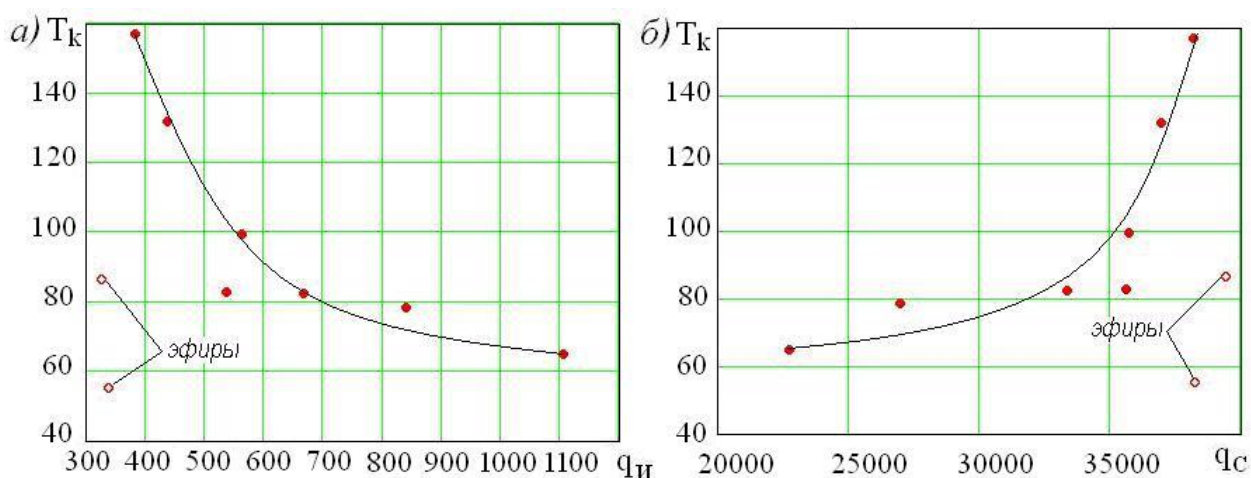


Рис. 4. Зависимость температуры кипения:

а) – от удельной теплоты испарения; б) – от удельной теплоты сгорания

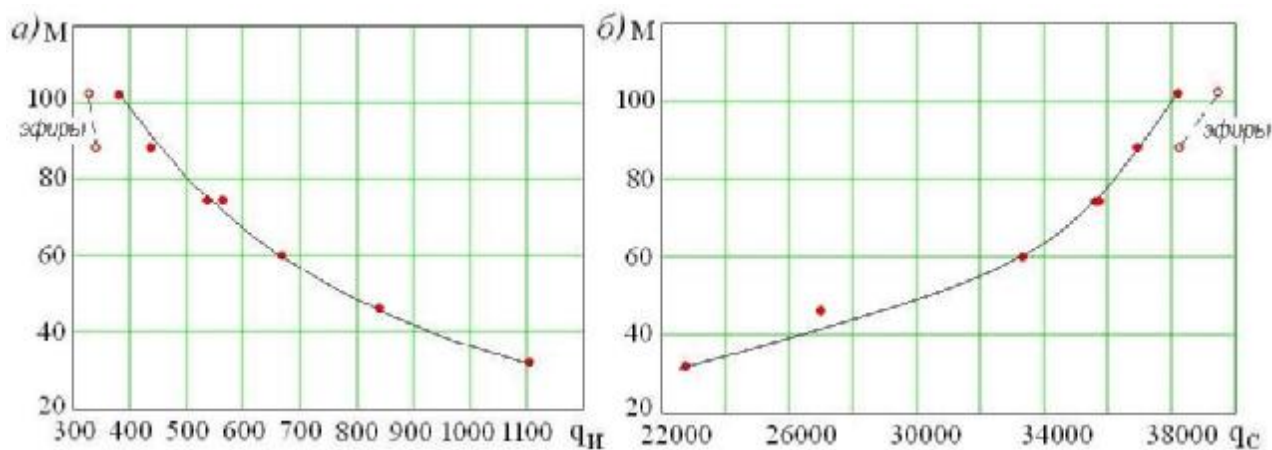


Рис. 5. Зависимость молекулярной массы:

а) – от удельной теплоты испарения; б) – от удельной теплоты сгорания

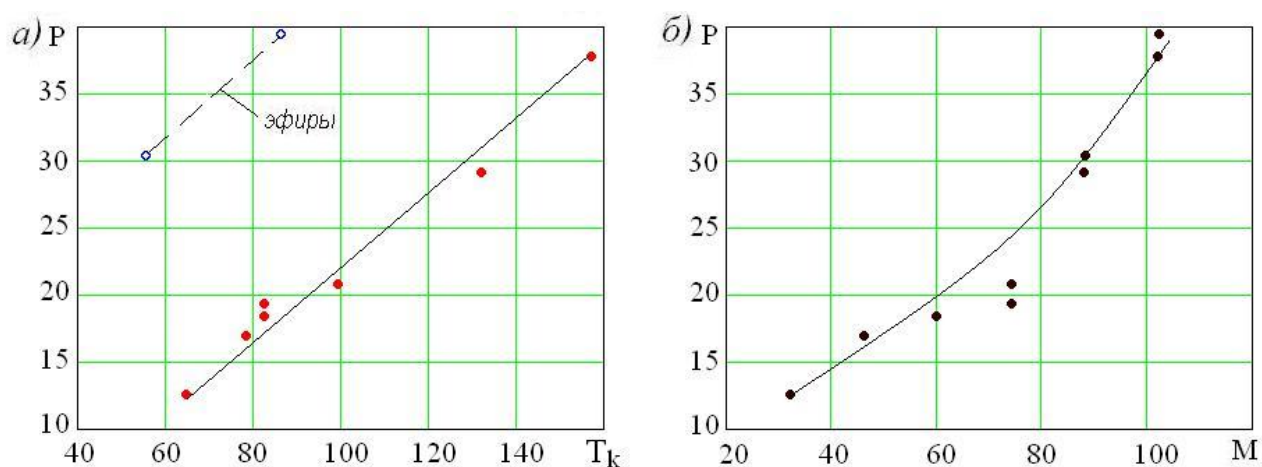


Рис. 6. Зависимость давления насыщенных паров:

а) – от температуры кипения; б) – от молекулярной массы

Коэффициент корреляции параметров P и $T_{\text{к}}$ (рис. 6, а) равен 0.9912. Это служит основанием для построения уравнения регрессионной прямой, которое имеет вид $P = 0.255 - 3.209 \cdot T_{\text{к}}$. Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что пары ВКС ведут себя подобно газам и приближенно подчиняются закону Шарля ($P/T_{\text{к}} \approx \text{const}$).

Выводы. Анализ и визуализация данных таблице позволили получить аналитические или графические зависимости между параметрами ВКС. Аппроксимирующие кривые на рисунках 4 – 6 подобраны приближенно. Но любые, даже не очень точные аппроксимирующие зависимости (графические, аналитические) полезны тем, что облегчают прогнозирование, интерполяцию – оценивание промежуточных значений параметров. Такая задача может возникнуть, когда рассматриваются новые или мало изученные соединения.

Список литературы: 1. Презели М. Высокооктановые кислородсодержащие компоненты автобензина // Нефть, газ за рубежом. – 1994. – № 9. – С. 94-97.

Поступила в редколлегию 31.05.09

УДК 661.556

О.Н. БЛИЗНЮК, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ СТРУКТУРЫ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Досліджена кінетика реакції окиснення аміаку та механізм адсорбції реагентів на поверхні оксидних цирконій-залізних каталізаторів із різним вмістом оксиду цирконію. Запропоновано оптимальний склад каталізатору.

The kinetics of the ammonia oxidation and the mechanism of absorption on the oxide catalyst surface with different amount of ZrO_2 were studied. Optimal oxide catalyst composition was proposed.

Предыдущими исследованиями было установлено [1 – 4], что в процессе эксплуатации железооксидного катализатора для окисления аммиака под воздействием реакционной среды и технологических условий происходит его деструкция, которая обусловлена, главным образом, выходом оксида алюминия на поверхность контакта, блокировка им активных раскисленных участков оксида железа и уменьшение его удельной поверхности. Эти нежелательные диффузионные процессы ухудшают как эксплуатационные, так и каталитические свойства катализатора. При длительной эксплуатации катализатора влияние реакционной среды обуславливает перераспределение компонентов, вследствие чего снижается активность и селективность по оксиду азота (II). Срок эффективной работы катализатора можно существенно продлить введением промоторов, тормозящих диффузионные процессы. Для

создания диффузионных барьеров наиболее эффективным оказался оксид циркония в составе катализаторов.

Методом программируемой термодесорбции и вторично-ионной масс-спектрометрии изучены закономерности адсорбции реагентов и протекания высокотемпературной реакции окисления аммиака на цирконий-железных оксидных катализаторах с различным содержанием оксида циркония. Структура катализаторов изучалась методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии. Состав катализаторов контролировался методом лазерной масс-спектрометрии.

Образцы катализаторов готовились смешением исходных оксидов железа и циркония с последующей формовкой экструзией, провяливанием, сушкой и обжигом. В дальнейшем образцы подвергались воздействию кислородно-аммиачной смеси в течение 3-х часов при $P = 10^{-5}$ Торр и $T = 1200$ К. Реакция проводилась в установке, предназначенной для кинетических измерений. Безмаслянная вакуумная предварительная откачка обеспечивала высокую чистоту эксперимента. Давление реагентов и продуктов реакции определяли монопольным масс-спектрометром МХ 7303, встроенным непосредственно в установку с выходом на запоминающий осциллограф С 8-11. Двухканальная система напуска позволяла варьировать соотношение реагентов в широком диапазоне концентраций. Регулировку температуры каталитической ячейки можно было проводить как резисторным, так и радиационным нагревом. Для кинетических измерений давление поддерживалось не выше 10^{-8} Па. Активность катализатора оценивалась по скорости образования NO в процессе реакции окисления аммиака, которая рассчитывалась по уравнению

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{V}{A \cdot K \cdot T_0} \left[\frac{d \cdot \Delta p}{dt} + \frac{S}{V} \cdot \Delta p \right]$$

и уравнении Поляни-Вигнера

$$-\frac{dn}{dt} = n^x \cdot \nu \cdot e^{-\frac{E}{kT}},$$

где A – величина поверхности, n – поверхностная концентрация, V – объем реакционной камеры, S – скорость откачки, T_0 – температура адсорбции, x – порядок десорбции, E – энергия активации десорбции, ν – предэкспоненциальный множитель.

Скорость протекания реакции определялась из соотношения $w_{\text{NO}} = \frac{S}{A \cdot K \cdot T_0} \cdot \Delta p$, т.е. скорость образования оксида азота пропорциональна изменению давления. Необходимо отметить, что эта формула справедлива только при больших скоростях откачки. Применяемый в установке насос типа «Орбитрон» обеспечивал $S \sim 300$ л/с.

Для изучения распределения раскисленных участков на поверхности катализатора использовался метод эпитаксиального декорирования, который основан на разных механизмах роста пленок оксида серебра на оксиде железа в зависимости от степени раскисления Fe_2O_3 [1]. На стехиометричном оксиде $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ оксид серебра наращивался по островковому механизму Фольмера-Вебера, а на раскисленных участках реализуется эпитаксиальное послойное увеличение с увеличением дислокаций несоответствия. Конденсирование серебра в высоком вакууме $P \sim 10^{-5}$ Торр вызывает увеличение площади пленок оксида серебра, что позволяет различить раскисленные и нераскисленные участки.

Было установлено, что под действием чистого аммиака поверхность железоксидного катализатора в интервале температур от 300 до 1000 К раскисляется с образованием островков на начальной стадии раскисления. При этом происходит многоцентровое образование раскисленной фазы, расстояние между островками не превышает 20 нм. В дальнейшем островки срастаются с образованием сплошного поверхностного раскисленного слоя. На следующей стадии раскисление распространяется вглубь катализатора преимущественно по границам зерен. Кинетика дальнейшего раскисления изучалась методом вторично-ионной масс-спектрометрии [2 – 4]. Было установлено, что температурная зависимость скорости раскисления подчиняется экспоненциальному закону. Действие аммиачно-воздушной смеси зависит от соотношения давлений кислорода и аммиака. Оптимальным для образования NO в реакции окисления аммиака является соотношение $P_{\text{O}_2} / P_{\text{NH}_3}$. При таком соотношении на поверхности катализатора происходят конкурентные окислительно-восстановительные процессы с установлением динамического равновесия, за которое отвечают островки частично восстановленной поверхности, средний размер которых составляет ~ 100 нм при температуре 500 К.

Полученные результаты показали, что при низких температурах кислород адсорбируется на поверхности оксида железа, а также на поверхности катализатора в виде молекул с низкой энергией связи $E = 1,45$ эВ. Такой кисло-

род имеет низкую реакционную способность. Начиная с температуры 600 К, идет раскисление поверхности под действием аммиака, который входит в состав реакционной смеси. Причем, скорость раскисления поверхности не совпадает со скоростью реакции окисления аммиака, что указывает на ассоциативный механизм реакции. Селективность реакции по оксиду азота (II) увеличивается со степенью раскисления поверхности и достигает максимума при степени раскисления 0,35 от монослойного покрытия. Раскисление поверхности рассчитывалось в долях монослойного покрытия, и площадь раскисленных участков совпадала с данными эпитаксиального декорирования.

В таблице приведены кинетические данные адсорбции кислорода на образцах катализаторов с различным содержанием ZrO_2 . Исследования показали, что наиболее эффективен катализатор, для которого характерна максимальная скорость адсорбции кислорода.

Таблица

Адсорбционно-кинетические характеристики Zr – Fe – O катализаторов

Состав катализатора		Массовая доля ZrO_2 , %			
		10	15	20	30
Скорость адсорбции, 10^{12} мол./($cm^2 \cdot c$)		1	2	1,96	0,68
Константа скорости адсорбции, $10^{-4} c^{-1}$		2,67	5,43	5,48	1,78
Энергия активации десорбции E, кДж/моль	β_1	158	158,2	159,3	148,2
	β_2	201,1	205,6	204,8	205,2

Обработка кинетических данных десорбции кислорода с поверхности окисленных пленок железа показала на второй порядок десорбции, что свидетельствует об атомарном состоянии адсорбированного кислорода. Энергия активации десорбции равна 206,3 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель $\nu = 5 \cdot 10^{-3} c^{-1}$.

Константу скорости адсорбции кислорода определяли из выражения

$$W = \frac{dn}{dt} = \frac{kP_{O_2}}{\sqrt{2pMRT}},$$

где W – скорость адсорбции кислорода, k – константа скорости адсорбции, P_{O_2} – давление кислорода, M – масса молекулы кислорода.

На рисунке представлены кривые десорбции кислорода с поверхности

оксидного цирконий-железного катализатора (условия: $P_0(\text{O}_2) = 1,3 \cdot 10^{-5}$ Па ; $T_a = 300$ К; $\frac{dT}{dt} = 500$ К/с , $t_a = 200$ с). Сдвиг термодесорбционных максимумов с увеличением заполнения поверхности в сторону более низких температур и сама форма термодесорбционных кривых говорят о втором порядке десорбции, что указывает на атомарное состояние адсорбируемого кислорода.

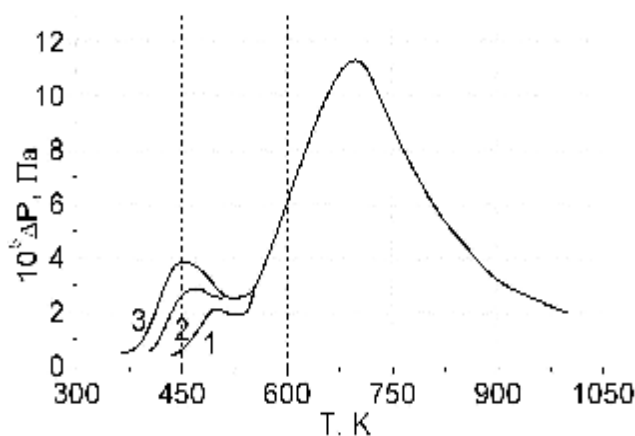


Рисунок – Кривые десорбции O_2 с поверхности катализатора на основе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с добавлением оксида циркония, масс. %:
1 – 10, 2 – 20, 3 – 30.

На основании проведенных исследований предложена модель со следующими основными положениями: реакция окисления аммиака на железо-оксидном катализаторе протекает по ассоциативному механизму при взаимодействии реагентов, адсорбированных на раскисленных участках поверхности; скорость реакции пропорциональна площади раскисленной поверхности; кислород решетки не принимает участия в реакции, протекающей стационарно; площадь раскисленных участков формируется за счет конкуренции реакций окисления и реокисления; раскисленные участки разрастаются в плоскости поверхности, не затрагивая объем катализатора, так как это требует более значительных энергетических затрат.

На основе этих положений была разработана компьютерная модель, в которой с помощью программного анализа последовательных во времени изображений поверхности изучались закономерности образования раскисленной фазы. Дифференциальные уравнения материального баланса и Поляни-Вигнера решались методом Рунге-Кутты.

В результате проведенных исследований и расчета с помощью разрабо-

танной модели было установлено, что наиболее эффективным является катализатор с массовой долей ZrO_2 15 – 20 %, для которого скорость адсорбции кислорода максимальна. Введение оксида циркония в катализатор стабилизирует его структуру, повышает термостабильность оксида железа (III), препятствуя спеканию и уменьшению удельной поверхности. Установлена оптимальная концентрация оксида циркония. Содержание оксида циркония в катализаторе в количестве 15 – 20 % обеспечивает управление диффузией компонентов в поверхностном слое. При этом значительная часть поверхности восстанавливается с выходом на поверхность атомов железа. Средний размер восстановленных участков составляет 10^{-10} м. Такой состав катализатора обеспечивает активное состояние, повышенную скорость адсорбции кислорода и селективность по NO. Эпитаксиальное декорирование частично раскисленной поверхности катализатора показывает, что под действием чистого аммиака (на начальной стадии) картина раскисления твердого раствора состава: 18 ÷ 20 % ZrO_2 + 78 ÷ 80 % Fe_2O_3 совпадает с распределением раскисленных участков для чистого оксида железа. Проведенными исследованиями состояния приповерхностного слоя катализатора установлено, что разупорядочение поверхности и сформированные соединения, являющиеся диффузионными барьерами, сохраняются в течение длительного времени эксплуатации. Полученные данные показывают, что введение оксида циркония обеспечивает стабилизацию поверхностного слоя катализатора.

Таким образом, анализ выполненных физико-химических и кинетических исследований механизма адсорбции регентов при окисления аммиака на цирконий-железных оксидных катализаторах с различным содержанием ZrO_2 позволяет предложить оптимальный состав катализатора.

Список литературы: 1. Савенков А.С. Кинетические особенности реакции окисления аммиака на железооксидном катализаторе / А.С. Савенков, А.А. Рябчун, Л.В. Ярмо // Каталитические реакции мономеров и полимеров. – Чебоксары, 1988. – С. 39 – 43. 2. Рябчун А.А. Исследование кинетики взаимодействия железооксидных катализаторов с реакционной средой окисления аммиака / А.А. Рябчун, А.С. Савенков, А.В. Никитюк // Вестник ХГПУ. – 1999. – № 26. – С. 107 – 110. 3. Оксидные катализаторы окисления аммиака, сформованные под воздействием реакционной среды / [Рябчун А.А., Савенков А.С., Ратушина Л.Н., Близнюк О.Н.] // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2001. – № 23, Т. 2. – С. 100 – 103. 4. Исследования кинетики окислительных процессов на поверхности железооксидных катализаторов / [Близнюк О.Н., Противень И.Н., Савенков А.С., Ратушина Л.Н.] // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2001. – № 23, Т.1. – С. 54 – 57.

Поступила в редколлегию 12.05.2009

Р.Д. СЫТНИК, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗО- И ОЛОВООКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТЕКЛЕ С МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ СУРЬМЫ

У роботі досліджено властивості стекол з залізооксидними та оловооксидними покриттями, у які введено добавки сурми та показано, що стекла мають підвищену сонцезахищеність і механічні властивості, а також мають рідкісні кольорові відтінки.

The properties of glass modified by tin oxide and ferric oxide coatings with additions of stibium oxide have been studied. It is shown that the glasses have increased solar-control and mechanical properties as well as scarce colours.

Оксидно-металлические покрытия занимают значительное место среди методов модифицирования поверхности стекол, поскольку могут применяться для обработки изделий любой конфигурации на установках как периодического, так и непрерывного действия и позволяют при этом получать изделия как архитектурно-строительного, так и специального назначения.

Ранее нами было предложено использовать в качестве металлической содержащей в пленкообразующих растворах техногенное сырье Донбасского региона, содержащее в своем составе более 50 % оксидов железа [1].

В настоящей работе исследованы стекла с железоксидными и оловооксидными покрытиями, в которые в качестве модифицирующих добавок были введены соли сурьмы.

Исследования проводились на образцах флоат-стекла толщиной 3 мм, на поверхность которых были нанесены оксидно-металлические покрытия методом аэрозольной обработки из растворов на основе железосодержащего техногенного сырья при температуре 650 °С в течение 5 с.

Спектры пропускания в области 0,2 – 4 мкм снимались на спектрах СФ–4 и ИКС–14. Спектры отражения в области 0,2 – 1,1 мкм – на СФ-4 с приставкой ПЗО-1 и в области 0,1 – 4 мкм – на спектрофотометре ИКС-14, оптическая схема которого была изменена.

По спектрам рассчитывались средние спектральные характеристики: пропускание τ , отражение ρ и коэффициент солнцезащитности S . Составы пленкообразующих растворов приведены в табл. 1.

Железооксидные покрытия водо- и влагоустойчивы, но разрушаются в

соляной кислоте и в сульфидах [1, 2].

Таблица 1

Пленкообразующие растворы

Состав	Компоненты пленкообразующего раствора, г на 100 мл изопропилового спирта			Весовое соотношение компонентов
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	SbCl_3	
1	15	–	20	0,75
2	15	–	15	1,0
3	15	–	10	1,5
4	30	–	10	3,0
5	15	15	–	1,0
6	15	10	–	1,5
7	15	5	–	3,0
8	–	100	1	0,01
9	–	100	3	0,03
10	–	100	5	0,05

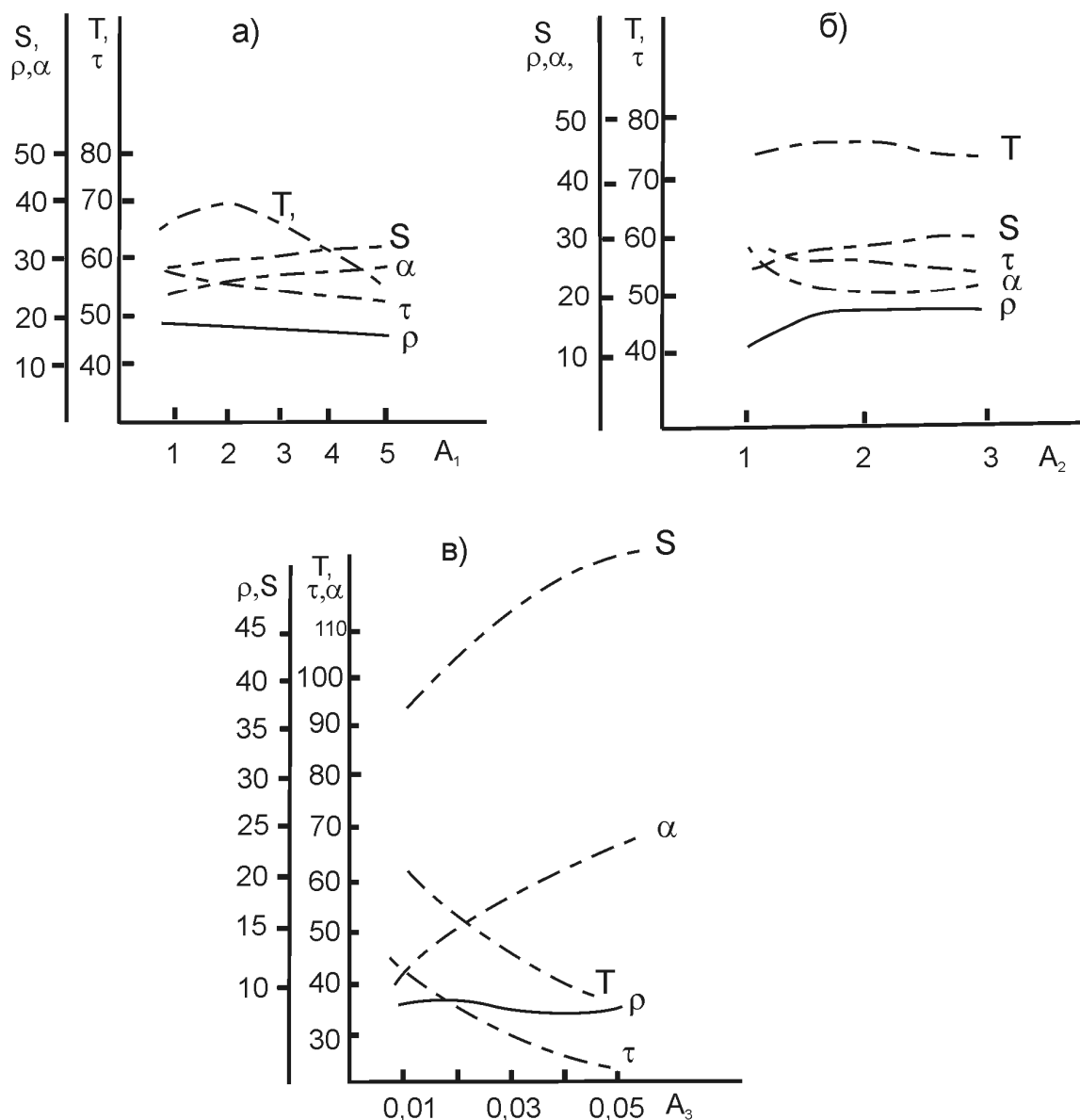
Как показали наши исследования, введение олова на поверхность стекла различными способами (электрохимическим из расплава олова, аэрозольным из оловосодержащих растворов) не приводит к окрашиванию поверхности стекла, но повышает механические свойства и химическую устойчивость стекла к различным реагентам [1]. Поэтому часто олово стараются ввести в железоксидные покрытия для улучшения этих свойств или в оловооксидные покрытия ввести оксид для придания цвета оксидно-оловянным покрытиям.

Оксидно-оловянные покрытия имеют кристаллическую структуру касситерита SnO_2 [3].

Железо-сурьмяные покрытия, которые рассматриваются ниже, также имеют желтую окраску, как и железоксидные покрытия I класса.

На рисунке (а) представлены результаты изучения зависимости общего светопропускания и спектральных характеристик стекол с железо-сурьмяными покрытиями, а также коэффициента солнцезащитности от содержания компонентов в пленкообразующем растворе.

Полученные данные свидетельствуют о том, что спектральные характеристики и коэффициент солнцезащитности мало зависят от соотношения хлоридов железа и сурьмы в растворе. В то же время общее светопропускание существенно зависит как от содержания компонентов, так и от их соотношения. Самые прозрачные покрытия (71 – 73 %) образуют покрытия с соотношением компонентов, равным 1 и 1,5.



τ – среднее пропускание; α – среднее поглощение; ρ – среднее отражение;
 S – коэффициент солнцезащитности

Рисунок – Зависимость общего светопропускания T и средних спектральных характеристик стекол:

- а) с железо-сурьмяными покрытиями от содержания компонентов A_1 ($FeCl_3:SbCl_3$);
- б) с железо-оловянными покрытиями от содержания компонентов A_2 ($FeCl_3:SnCl_4$);
- в) с оловянно-сурьмяными покрытиями от содержания компонентов A_3 ($SnCl_4:SbCl_3$) в пленкообразующем растворе.

На рисунке (б) представлены свойства стекол с железо-оловянными покрытиями (введение олова не влияет на цвет покрытий) в зависимости от содержания компонентов в пленкообразующем растворе.

Из рисунка видно, что общее светопропускание стекол меняется незначительно: среднее отражение возрастает в пределах 10 – 17 %, поглощение и

пропускание с ростом соотношения $\text{FeCl}_3 / \text{SnCl}_4$ уменьшаются. Лучшими являются составы с соотношениями 1,5 и 3,0, которые образуют покрытия со светопропусканием 75 – 76 % и солнцезащитностью примерно 30 %. Введение сурьмы в оловосодержащий раствор от 5 % меняет цвет покрытия от серо-голубого до синего, а затем до сине-фиолетового. При этом светопропускание стекла снижается с 75 до 35 %, меняются электрические и оптические свойства стекла с такими покрытиями. Данные, представленные на рисунке (в), свидетельствуют о том, что с увеличением содержания сурьмы отражение снижается, поглощение увеличивается и соответственно увеличивается коэффициент солнцезащитности стекол. Оловянно-сурьмянные покрытия характеризуются небольшим отражением в видимой области и высоким отражением (до 70 %) при $\lambda = 4$ мкм в инфракрасной области спектра и отличаются наибольшим поглощением (от 40 до 70 %).

Расчеты солнцезащитных свойств стекол, выполненные для некоторых составов стекол и приведенные в табл. 2, подтверждают полученные экспериментальные данные.

Таблица 2

Спектральные характеристики стекол

№ состава	Стекло, состав покрытия	Толщина, мм	Пропускание, %			E_{p-k}^B , %	$E_{об}^B$, %	Отражение, %			E_{p-k}^H , %	$E_{об}^H$, %
			0,4 – 0,75 мкм	0,75 – 3,9 мкм	0,4 – 3,9 мкм			0,4 – 0,75 мкм	0,75 – 3,9 мкм	0,4 – 3,9 мкм		
0	флоат-стекло	3	87,1	77,9	75,4	4,7	80,0	9,7	6,2	7,9	12,0	19,9
4	30 % Fe, 10 % Sb	3	64,5	54,3	54,6	9,5	64,1	24,0	10,6	17,4	18,3	35,7
6	15 % Fe, 10 % Sb	3	63,3	61,2	57,6	8,3	65,9	18,6	19,9	18,8	15,3	34,1
2	15 % Fe, 15 % Sb	3	71,0	52,3	58,1	9,5	67,6	8,7	8,6	14,1	18,1	32,2
9	30 % Fe, Sb	3	52,7	14,1	31,8	19,8	59,6	7,6	10,8	9,5	39,9	48,4

* E_{p-k}^B величина радиационно-конвективного потока от стекла внутрь помещения;

** E_{p-k}^H величина радиационно-конвективного потока от стекла наружу.

Кроме спектральных характеристик, были исследованы физико-химические составы стекол. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что введение сурьмы в железо-сурьмянные и олово-сурьмянные покрытия улучшает физико-химические свойства стекол и придает красивую окраску олово-

сурьмянным покрытиям, которая другими методами в данных условиях практически трудно достижима.

Таблица 3

Физико-химические свойства стекла (3 мм) с оксидно-металлическими покрытиями

Стекло	Толщина покрытия, мм	Механические свойства			Химическая устойчивость			
		Абразивоустойчивость, г/см ²	Прочность при ц.с.н., МПа	Микро-твёрдость, МПа	H ₂ O, 6 ч	6% CH ₃ COOH, 24 ч	10% ПАВ, 6 ч (80 °C)	10% Na ₂ CO ₃ , 3 ч (80 °C)
исходное	–	13,9	135	4800	0,70 – 0,85	0,25 – 0,21	0,30 – 0,20	0,66 – 0,95
с Fe-покрытием	0,30	8,6	150	4850	0,41-0,39	0,20-0,11	0,40-0,30	0,46-0,39
с Fe/Sn-покрытием	0,30	9,7	165	4870	0,40-0,30	0,19-0,12	0,03-0,04	0,20-0,28
с Fe/Sb-покрытием	0,30	8,8	155	4500	0,40-0,37	0,20-0,19	0,39-0,31	0,45-0,40
с Sn/Sb-покрытием	0,30	9,1	164	5010	0,39-0,36	0,19-0,15	0,10-0,09	0,30-0,25

Список литературы: 1. Сытник Р.Д. Модифицирование поверхности силикатных стекол расплавами и растворами. / Р.Д. Сытник. – Харьков: Майдан, 1997. – 188 с. 2. Специальные строительные стекла. / [С.П. Соловьев, М.А. Царицын, О.В. Воробьева и др.]. – М.: Стройиздат, 1971. – 192 с. 3. Сытник Р.Д. Взаимосвязь структурно-фазовых превращений и свойств оксидных железо-оловянных покрытий. / Р.Д. Сытник. // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков: НТУ «ХПИ», 2001. – № 3. – С. 204 – 209.

Поступила в редколлегию 17.04.09

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

ДИГЛИЦИДИЛОВЫЕ ДИНАФТОЛЫ И ПОЛИЭПОКСИДЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Конденсацією двоядерних нафтолів з епіхлоргидрином синтезовані епоксидовані дінафтоли, при взаємодії яких з новолачною фенолоформальдегідною смолою отримані епоксидні полімери сітчастої будови. Досліджено вплив будови епоксидованого дінафтолу на динамічні механічні властивості й горючість у порівнянні з поліепоксидами на основі олігомера ЕД-20 і показано, що теплостійкість і кисневий індекс зростає при переході від гліцидилового заміщувача з орто- у параположення ароматичного ядра.

Epoxy dinafthol are synthesized by condensation of doublekernel naftthols with epichlorinehidrin, when it interact with novolac phenolformaldehyde acid epoxy polymers of grid structure are received. Influence of epoxy dinafthol structure on dynamic-mechanic properties and flammability in comparison with polyepoxy based on oligomer ED-20 are investigated and shown, that heat-resistance and oxygen index are grows with transition between orto- gicidil substitute to para- position aromatic kernel.

Ранее был получен эпоксифенольный полимер на основе 4,4'-диглицидиловый эфир – 1,1'-динафтола и показано, что применение его в качестве связующего стеклопластика обеспечивает улучшенную огневую стойкость образцов материала в условиях имитации открытого пожара [1]. По совокупности представленных экспериментальных данных изменения динамического модуля сдвига в условиях близких к начальной стадии развития открытого пожара установлено, что показатель тепловой стабильности улучшается по мере повышения темпа нагрева. Иными словами, материал способен временно сохранять динамическую упругость (жесткость) при действии открытого пламени до стадии зажигания и последующего горения. Для достоверного описания наблюдаемого эффекта в условиях открытого пожара необходимо в первую очередь располагать экспериментальными данными поведения стеклопластика в условиях самостоятельного горения и сравнительными показателями армированных материалов на основе традиционных и близких по строению сетчатой структуры полиэпоксидов. В этой связи представляло интерес синтезировать двухъядерные нафтолы отличающихся положением оксирановых колец и шарнирной группировкой от 4,4'-диглицидилового эфира – 1,1'-динафтола и получить на их основе сетчатые полимеры для слоистых пластиков.

До сообщения [2], в литературе был описан только диглицидиловый эфир 2,2'-диоксидинафтилметана [3], и согласно способу его получения автор повторил известную реакцию нафтола с эпихлоргидрином, рассматривая ее как модельную. При использовании в этой реакции вместо водного раствора гидроокиси натрия применяли раствор ее в метаноле. Выход готового эпоксициклированного продукта достигал 70 %. В аналогичных условиях было проведено взаимодействие эпихлоргидрина с 2,2'-диоксидинафтилом и 4,4' – диоксидинафтилметилом. Полученные с количественным выходом продукты представляют собой вязкие прозрачные жидкости (смолы) светло-желтого цвета. Основные физико-химические характеристики представлены в таблице 1.

Таблица 1

Некоторые физико-химические показатели эпоксициклированных динафтолов

Олигомер	Показатель преломления N_D при 25 °C	Эпоксицикли- число. %	Предполагае- мая брутто- формула	Элементный анализ (найденно / вычислено)		
				С	Н	О*
4, 4'- дигли- цидиловый эфир – 1, 1'- динаф- тола (I)	1,6812	19,8	$C_{26}H_{22}O_4$	$\frac{76,97}{78,39}$	$\frac{4,94}{5,53}$	$\frac{18,09}{16,08}$
2, 2' - дигли- цидиловый эфир – 1, 1' – динаф- тола (I I)	1,6903	14,2	$C_{26}H_{22}O_4$	$\frac{75,87}{78,39}$	$\frac{4,82}{5,53}$	$\frac{19,31}{16,08}$
4, 4' - дигли- цидиловый эфир – 1, 1' - динаф- тол-метила (I I I)	1,6697	18,7	$C_{27}H_{24}O_4$	$\frac{77,04}{78,64}$	$\frac{4,98}{5,83}$	$\frac{17,98}{15,53}$

Примечание: * – найдено по разности.

В ИК-спектрах (рисунок) содержатся полосы поглощения в области 930, 1330 и 3000 cm^{-1} , характерные для колебаний эпоксициклов; в области 820 – 850 cm^{-1} – для 1,2 и 1,4-дизамещенного нафтилена; в области 1480

и 1570 см^{-1} – для скелетных колебаний нафталиновых колец; в области 1270 см^{-1} – для простой эфирной связи. ММ продуктов конденсации, определенные масс-спектрометрией, равны 378, 369 и 392, что соответствует олигомерам (I), (II) и (III), соответственно.

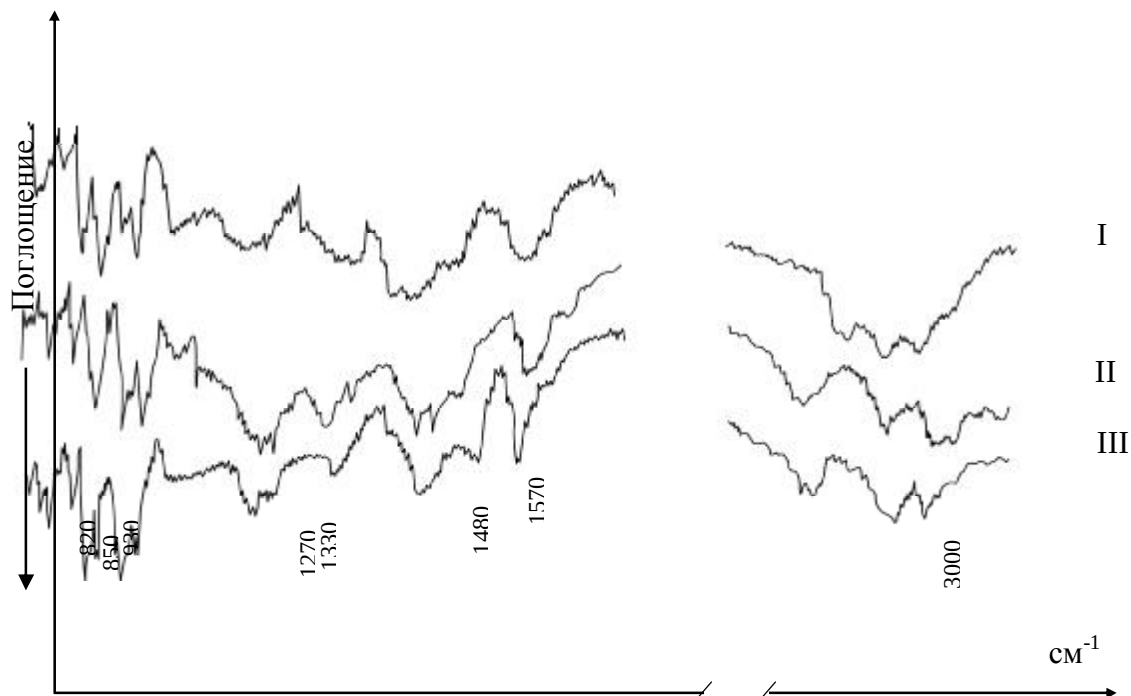


Рисунок – ИК – спектры 4,4'-диглицидилового эфира – 1,1'-динафтола – I;
2, 2' - диглицидилового эфира – 1, 1' - динафтола – II и
4, 4' - диглицидилового эфира – 1, 1' - динафтолметила – III.

Для синтеза полиэпоксидов сетчатого строения далее проводили взаимодействие эпоксициклированных динафтолов с новолачной фенолоформальдегидной смолой марки СФ-010 (температура каплепадения по Уббелоду $\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$). Для этого предварительно приготавливали спирто-ацетоновую смесь эпоксициклированного динафтола и фенольной смолы при соотношении реакционно способных реагентов 100 : 60. После получения однородного раствора в смесь добавляли ускоритель отверждения – N,N-диметилбензиламин, заливали в формы и выдерживали (примерно сутки) при комнатной температуре до полного улетучивания растворителей. Отверждение проводили по следующему режиму: $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 2 часа + $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 2 часа + $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 2 часа. Некоторые свойства полученных сетчатых полимеров приведены в таблице 2.

Отвержденные новолаком эпоксициклированные динафтолы имеют низкое содержание золь-фракции, а в ИК-спектрах отсутствуют полосы поглощения свободных эпоксициклов. По сравнению с полиэпоксидами на основе олиго-

мера ЭД-20 полученные нафталенсодержащие сетчатые полиэпоксиды имеют повышенную температуру механического стеклования, однако уступают по прочностным показателям – удельной ударной вязкости и прочности на изгиб. Механическая прочность полиэпоксидов повышается, а температура стеклования, полученная методом динамической релаксации, снижается, как и следовало ожидать, при переходе к динафтолу, содержащему метильную мостиковую группировку.

Таблица 2

Показатели структурно-механические свойств и горючести сетчатых полиэпоксидов

Эпоксидный олигомер	Золь-фракция, %	G'_{20° , ГПа	$G'_{T_c+50^\circ}$, МПа	$T_{ст}$, °C	$tg \delta$ (α -релак.), отн. ед.	Ударная вязкость, МПа	Прочность на изгиб, МПа	КИ*, %
(I)	4,2	1,24	8,4	178	0,54	10,4	69	<u>23,5</u> 18,2
(II)	8,7	1,19	4,8	167	0,69	4,9	51	<u>21,5</u> 17,4
(III)	3,8	1,26	7,9	170	0,62	10,7	73	<u>23,7</u> 18,8
ЭД-20	3,9	1,21	10,2	154	0,74	12,2	89	<u>21,6</u> 15,9

Примечание: * – числитель – показатель КИ при горении сверху вниз; знаменатель – показатель КИ при горении снизу вверх (предельный кислородный индекс).

Исследование температурной зависимости динамического модуля сдвига G' и коэффициента механических потерь $tg \delta$ отвержденных образцов выявило характерные изменения в структурно-механических показателях, которые определяются строением эпоксидированного динафтола. Так, повышение температуры механического стеклования сопровождается снижением интенсивности α -перехода. Динамический модуль упругости в стеклообразном состоянии снижается, а в высокоэластическом повышается, что соответствует общей концепции проявления структурно-механических характеристик густо сшитых сетчатых полимеров, основанной на степени межцепного взаимодействия [4]. По-видимому, по этой же причине, полиэпоксид на основе ЭД-20 обладает пониженной температурой стеклообразного перехода по сравнению с сетчатыми полимерами содержащими нафталеновые звенья.

Определенный интерес представляет сопоставление экспериментальных данных для двух типов сеток, образованных в присутствии эпоксидирован-

ных динафтолов, отличающихся положением оксирановых колец (табл. 1). Так, при переходе реакционно способной эпоксидной группы в пароположение по отношению к мостиковой связи, соединяющей биядерные фрагменты, также имеет место повышение теплостойкости и прочностных характеристик. Но при этом, особый интерес вызывает факт снижения горючести полиэпоксида. С точки зрения условий отверждения и последующего структурирования образуются полиэпоксины отличающиеся как по степени конверсии реакционно способных групп (эпоксидных), так и по уровню дефектности в устройстве сетки. И то и другое приводит к определенному изменению макрофизических свойств. Естественно, что в орто-положении реакционно способность эпоксидных циклов ограничивается пространственными факторами, которые в последствии накладывают ограничения на прохождение доупаковки полимерной матрицы. Поэтому образуется сетчатая система со значительно низкой конверсией реакционно способных центров и достаточно рыхлой упаковкой. Такой блочный полимер, как правило, является хрупким и не обладает комплексом стабильных эксплуатационных показателей на должном уровне тепловой и огневой стойкости материала.

Помимо этого следует отметить то, что при зажигании снизу нафталенсодержащие полиэпоксины самостоятельно горят в среде более обогащенной кислородом, что указывает на склонность к интенсивной карбонизации и последующему коксованию в условиях распространения пламени по образцу [5]. Последнее обстоятельство указывает на определенное преимущество предложенных полиэпоксинов и может быть реализовано при использовании их в качестве связующих для разработки композиционных материалов с пониженной горючестью.

Список литературы: 1. *Билым П.А.* Характер изменения динамического модуля сдвига стеклопластика при нагреве в условиях близких к начальной стадии развития открытого пожара / *П.А. Билым, К.А. Афанасенко, А.П. Михайлюк* // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2007. – Вып. 22. – С. 48 – 55. 2. U 200803048, МПК (2006) C08J 5/00. Стеклопластик. / *Билым П.А., Афанасенко К.А., Михайлюк А.П., Олейник В.В.*; заявитель и патентообладатель УГЗУ. – 200803048, МПК (2006) C08J 5/00 (Украина); – Заявл. 11.03.2008; Оpubл. 15.08.08. 3. *А.М. Пакен.* Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы // под ред. *Л.С. Эфроса.* – Л.: Ленинградское отделение Госхимиздата, 1962. – 356 с. 4. *Перепечко И.И.* Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973. – 296 с. 5. *Билым П.А.* Предельные скорости горения и выгорание стеклопластиков на основе коксующихся связующих / *П.А. Билым, А.П. Михайлюк, К.А. Афанасенко* // Проблемы пожарной безопасности. – Харьков: УГЗУ, 2008. – Вып. 23. – С.40 – 47.

Поступила в редколлегию 08.04.09

В.В. СУКАЧЕВ, А.И. БУРЯ, канд. техн. наук, ДГАУ, Днепропетровск
А.В. СУКАЧЕВ, УГХТУ, Днепропетровск

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ УРЕТАНОВ

Здійснено синтез модельних сполук – уретанів на основі кремнійорганічних карбофункціональних α -спиртів і моноізоціанатів та досліджено вплив їх будови на термостійкість уретанових зв'язків, а також запропонований механізм термічної деструкції останніх на основі даних ІЧ-спектроскопії та елементного аналізу.

Synthesis model compounds – urethanes on base organosilicon carbofunctional α -spirits and monoiso-cyanates – was realized and was researched structure influence on the thermostability urethanes bond. Mechanism of the thermal destruction urethanes bond was suggested on base data infrared spectroscopy and elemental analysis.

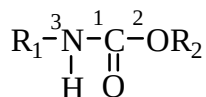
Термостойкость уретановых полимеров является важной характеристикой, так как во многих случаях их эксплуатация предусматривает воздействие повышенной температуры. Эта характеристика зависит от многих взаимосвязанных факторов: строения гидроксильной и изоцианатной составляющих, условий формирования полимерной структуры, степени сшивки и т. д. В сшитых полиуретанах содержатся, помимо уретановых, ряд других групп (биуретовые, аллофанатные, мочевиновые), что существенно затрудняет исследование. Для разграничения влияния этих факторов часто используют модельные системы (преимущественно моно- и диуретаны), позволяющие оценить влияние строения гидроксильной и изоцианатной составляющих на термостойкость уретановой связи и изучить механизм ее распада [1 – 4, 7].

В литературе имеется довольно много работ, посвященных изучению механизма термораспада уретановой группы, весьма сложного процесса, направление протекания которого зависит от строения гидроксильной и изоцианатной составляющих, заместителей у атома азота. Дорофеевой с сотрудниками [9] для выяснения возможных путей термической деструкции уретановых полимеров проведена теоретическая оценка прочности различных связей модельных уретанов с помощью полуэмпирического квантохимического метода МЧПДП/3. Из результатов расчета энергии диссоциации связей, представленных в табл. 1, следует, что гомолитический распад соединений, содержащих уретановую группу, при термической деструкции должен начи-

наться с разрыва C–N связи, которая в большинстве случаев является наиболее слабой.

Таблица 1

Энергия диссоциации связей (D , кДж/моль) и энтальпии их образования (ΔH_f , кДж/моль) модельных уретанов [9]

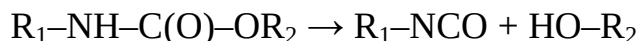


R_1	R_2	ΔH_f расчет.	D_1	D_2	D_3
H	CH ₃	-426,3	326,6	360,0	404,1
CH ₃	CH ₃	-385,3	303,3	358,7	321,4
C ₆ H ₅	CH ₃	-261,9	329,3	373,4	351,8
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-156,1	344,8	271,6	-

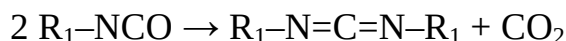
В случае, когда оба заместителя R_1 и R_2 – фенильные радикалы, то наиболее слабой становится связь карбонильной группы с эфирным кислородом (см. табл.1), что подтверждено экспериментально [10].

Подробное изучение термодеструкции уретановых групп, содержащих подвижный атом водорода, выполненное в [11], показало наличие двух типов реакций их распада, при этом общим для них является образование CO_2 :

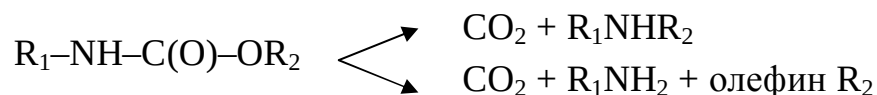
1) диссоциация уретановой группы на исходные компоненты



и далее декарбоксилирование изоцианата с образованием карбодиимида



2) выделение CO_2 непосредственно из уретановой группы с образованием аминов и олефинов

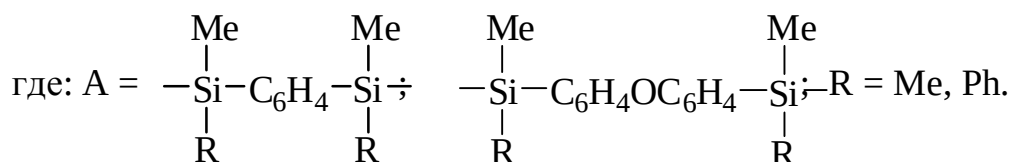


Установлено, что электронодонорный заместитель в изоцианате и электроноакцепторный в гликоле способствуют расщеплению уретановой группы на исходные компоненты (первый тип). И наоборот, электроноакцепторный заместитель в изоцианате и электронодонорный в гликоле увеличивают ве-

роятность распада уретановой группы по второму типу. Предложен радикальный механизм термодеструкции уретанов [11].

Исследования термической устойчивости карбофункциональных кремнийорганических уретанов весьма малочисленны. Японскими авторами [4] изучена термодеструкция диуретанов на основе диэтиленгликоля, 1,3-ди(оксиметил)тетраметилдисилоксана и фенилизоцианата и обнаружено более замедленное протекание процесса термоллиза кремнийорганического диуретана, как полагают авторы, вследствие наличия силоксановых связей.

В работе В.П. Кузнецовой с соавторами [1, с. 122 – 125] исследована термическая устойчивость силариленовых диуретанов на основе моноизоцианатов (п-бутил-, фенил-, β-нафтил-) и гликолей общей формулы:

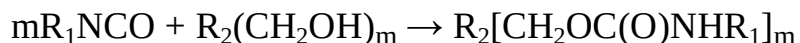


Для сравнения взяты диуретаны на основе диэтиленгликоля и бис(β-оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана и фенилизоцианата. Установлено, что силариленовые диуретаны обладают существенно более высокой термо-стойкостью, которую авторы связывают со значительным межмолекулярным взаимодействием между уретановой группой и силариленовым звеном, при-чем силфениленоксидным в большей мере, чем силфениленовым. Что каса-ется изоцианатных составляющих, то по своему влиянию на термическую устойчивость диуретанов их можно расположить в последовательно-сти, харак-терной для органических изоцианатов: нафтилизоцианат > фенилизоцианат > бутилизоцианат.

Ранее авторами работ [5, 6, 8, 21] осуществлен синтез ряда кремнийорганических карбофункциональных α-спиртов (далее в тексте α-спиртов). В данной статье рассмотрена взаимосвязь строения α-спиртов и изоцианатов и термостойкости образуемых ими уретановых связей, а также изучен механизм термораспада последних.

Экспериментальная часть. Для синтеза модельных соединений – кремнийорганических уретанов использовали двухатомные и многоатомные α-спирты, а также п-бутил-, бензил-, α-нафтил- и фенилизоцианаты.

Общая схема реакции синтеза уретанов:



где: $m = 2 - 4,6$; далее № уретана; строение радикала R_1 ; строение α -спирта и ссылка на методику его получения:

I; n-Bu; $\{(PhSiO_{1,5})(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)\}_{4,6}$; [5]

II; CH_2Ph ; $\{(PhSiO_{1,5})(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)\}_{4,6}$; [5];

III; $\alpha-C_{10}H_7$; $\{(PhSiO_{1,5})(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)\}_{4,6}$; [5];

IV; Ph; $\{(PhSiO_{1,5})(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)\}_{4,6}$; [5];

V ; Ph; $\{(PhSiO_{1,5})_{1,3}(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)\}_{4,3}$; [5]

VI ; Ph; $\{(PhSiO_{1,5})_{1,5}(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)\}_{4,2}$; [5]

VII; Ph; $\{(PhSiO_{1,5})_{1,1}(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)_{0,70}(X)_{0,30}\}_{4,4}$; где: $X=O_{0,5}SiMe_2CH_2Cl$ [6]

VIII; Ph; $\{(PhSiO_{1,5})_{1,3}(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)_{0,65}(X)_{0,35}\}_{5,8}$; [6]

IX; Ph; $\{(PhSiO_{1,5})_{1,5}(O_{0,5}SiMe_2CH_2OH)_{0,55}(X)_{0,45}\}_{6,6}$; [6]

X ; Ph; $HOCH_2Me_2SiOSiPh_2OSiMe_2CH_2OH$; [8]

XI; Ph; $HOCH_2Me_2SiOSiMe_2CH_2OH$; [4]

XII; Ph; $HOCH_2Me(Ph)SiOSiMe(Ph)CH_2OH$; [21]

Синтез уретанов проводили при соотношении $NCO : OH = 1,1 : 1,0$ (экв.) в растворителе (осушенный бензол) при температуре $328 - 333$ К в среде азота. Целевой продукт очищали двукратным переосаждением из бензола в гексан, растворитель отгоняли в вакууме до постоянной массы, выход целевого продукта $60 - 80$ масс. %. Выделенные уретаны I–XII представляли собой легкоплавкие смолы, хорошо растворимые в бензоле, диэтиловом эфире, ацетоне. Идентификацию синтезированных соединений осуществляли методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектрах всех соединений имеются интенсивные полосы поглощения, характерные для уретановой группы [12, 13] табл. 2.

Результаты анализа кремнийорганических уретанов показали хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных по элементному составу (табл. 3), что с учетом данных ИК-спектроскопии является убедительным доказательством их строения.

Изучение температурных и кинетических характеристик процесса термодеструкции уретанов в среде воздуха осуществляли методом динамической термогравиметрии (ДТГ) в сочетании с дифференциальным термиче-

ским анализом (ДТА) на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдеи в интервале 293 – 773 К при скорости подъема температуры 5 град/мин, используя навески 80 – 90 мг. Часть опытов проводили в инертной среде (гелий). Расчет кинетических параметров процесса деструкции выполняли графическим методом по Бройдо [14] с дополнениями, данными в работе [16].

Таблица 2

Полосы поглощения уретановых групп в ИК-спектрах кремнийорганических уретанов

№ уретана	NH-группы	амид I	амид II	амид III
I	3413, 3328	1700	1518	1287, 1218
II	3409, 3321	1700	1517	1290, 1235
III	3375, 3300	1705	1533, 1495	1288, 1200
IV–XII	3388, 3316	1710	1530, 1500	1315, 1220

Изменения химической структуры уретанов, протекающие под воздействием повышенных температур, исследовали методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. При этом образцы уретанов помещали в тигли и прогревали в печи дериватографа до требуемой температуры (скорость нагрева во всех опытах 5 град/мин), после чего их извлекали и быстро охлаждали. Образцы для спектральных исследований запрессовывали в таблетки с KBr (дозировка 4 мг/150 мг KBr), спектры регистрировались на спектрометре «SPECORD-75 IR» в области 4000 – 500 см⁻¹ со скоростью 82 см⁻¹ в мин при щелевой программе 2,5. Для исключения влияния поглощения CO₂ воздуха в диапазоне 2400 – 2300 см⁻¹ прибор предварительно продували сухим азотом. При анализе спектров в качестве внутреннего стандарта использовали полосу 1080 см⁻¹, характеризующую термически устойчивую связь Si–O.

Обсуждение результатов. На первом этапе исследований рассмотрено влияние изоцианатной составляющей на механизм термораспада уретановых групп, на втором – влияние метода получения и строения исходных α-спиртов на термическую устойчивость уретанов.

Для удобства изложения результатов исследований уретаны разбиты на четыре группы (а, б, в, г), отличающиеся:

а – строением изоцианатной составляющей I–IV;

б – молекулярной массой многоатомных α-спиртов, полученных методом [5] IV–VI;

Таблица 3
Элементный состав кремнийорганических уретанов

№ уретана	Формула уретана	Брутто-формула	Найдено/вычислено, масс. %				
			C	H	Cl	N	Si
I	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHBU}-n]\}_{4,6}$	$\text{C}_{64,4}\text{H}_{105,8}\text{N}_{4,6}\text{O}_{18,4}\text{Si}_{9,2}$	$\frac{52,24}{51,66}$	$\frac{6,96}{7,12}$	-	$\frac{3,96}{4,30}$	$\frac{17,51}{17,26}$
II	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{Ph}]\}_{4,6}$	$\text{C}_{78,2}\text{H}_{96,6}\text{N}_{4,6}\text{O}_{18,4}\text{Si}_{9,2}$	$\frac{56,11}{56,79}$	$\frac{6,12}{5,89}$	-	$\frac{3,47}{3,90}$	$\frac{16,00}{15,62}$
III	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_{10}\text{H}_7-\alpha]\}_{4,6}$	$\text{C}_{92,0}\text{H}_{96,6}\text{N}_{4,6}\text{O}_{18,4}\text{Si}_{9,2}$	$\frac{61,71}{60,73}$	$\frac{5,65}{5,35}$	-	$\frac{3,16}{3,54}$	$\frac{14,46}{14,20}$
IV	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPh}]\}_{4,6}$	$\text{C}_{73,6}\text{H}_{87,4}\text{N}_{4,6}\text{O}_{18,4}\text{Si}_{9,2}$	$\frac{56,43}{55,62}$	$\frac{5,68}{5,54}$	-	$\frac{3,60}{4,05}$	$\frac{16,57}{16,26}$
V	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})_{1,3}[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPh}]\}_{4,3}$	$\text{C}_{76,5}\text{H}_{88,2}\text{N}_{4,3}\text{O}_{19,1}\text{Si}_{9,9}$	$\frac{55,05}{55,64}$	$\frac{5,46}{5,38}$	-	$\frac{3,22}{3,65}$	$\frac{17,27}{16,81}$
VI	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})_{1,5}[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPh}]\}_{4,2}$	$\text{C}_{79,8}\text{H}_{90,3}\text{N}_{4,2}\text{O}_{19,9}\text{Si}_{10,5}$	$\frac{54,73}{55,65}$	$\frac{5,78}{5,28}$	-	$\frac{3,01}{3,42}$	$\frac{17,48}{17,12}$
VII	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})_{1,1}[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPh}]_{0,7}(\text{X})_{0,3}\}_{4,4}$	$\text{C}_{63,8}\text{H}_{77,9}\text{Cl}_{1,3}\text{N}_{3,1}\text{O}_{15,6}\text{Si}_{9,2}$	$\frac{53,50}{53,06}$	$\frac{5,60}{5,44}$	$\frac{3,49}{3,24}$	$\frac{2,89}{2,99}$	$\frac{18,31}{17,97}$
VIII	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})_{1,3}[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPh}]_{0,65}(\text{X})_{0,35}\}_{5,8}$	$\text{C}_{89,0}\text{H}_{104,4}\text{Cl}_{2,0}\text{N}_{3,8}\text{O}_{21,8}\text{Si}_{13,4}$	$\frac{51,51}{52,87}$	$\frac{5,03}{5,20}$	$\frac{3,71}{3,56}$	$\frac{2,15}{2,61}$	$\frac{18,87}{18,53}$
IX	$\{(\text{PhSiO}_{1,5})_{1,5}[\text{O}_{0,5}\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPh}]_{0,55}(\text{X})_{0,45}\}_{6,6}$	$\text{C}_{104,6}\text{H}_{124,1}\text{Cl}_{3,0}\text{N}_{3,6}\text{O}_{25,4}\text{Si}_{16,5}$	$\frac{51,25}{52,17}$	$\frac{4,79}{5,19}$	$\frac{4,62}{4,37}$	$\frac{1,86}{2,11}$	$\frac{19,62}{19,24}$
X	$\text{PhNH}(\text{O})\text{COCH}_2\text{Me}_2\text{SiOSiPh}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPh}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_3$	$\frac{61,55}{60,92}$	$\frac{6,01}{6,07}$	-	$\frac{4,06}{4,44}$	$\frac{13,67}{13,36}$
XI	$\text{PhNH}(\text{O})\text{COCH}_2\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPh}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}_2$	$\frac{56,00}{55,53}$	$\frac{6,87}{6,52}$	-	$\frac{6,22}{6,47}$	$\frac{13,25}{12,98}$
XII	$\text{PhNH}(\text{O})\text{COCH}_2(\text{Ph})\text{MeSiOSiMe}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{NHPh}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_5\text{Si}_2$	$\frac{63,93}{64,72}$	$\frac{6,12}{5,79}$	-	$\frac{5,00}{5,03}$	$\frac{10,34}{10,06}$

Дробные значения коэффициентов в брутто-формулах уретанов I–IX свидетельствуют о полидисперсности соединений.

в – молекулярной массой многоатомных α -спиртов, полученных методом [6] VII–IX;

г – строением двухатомных α -спиртов (гликолей), полученных методами [4, 8 и 21] X–XII.

На рис. 1 приведена термограмма уретана IV на воздухе, типичная для рассматриваемых соединений, на рис. 2 и рис. 3 – термогравиметрические кривые уретанов I–XII.

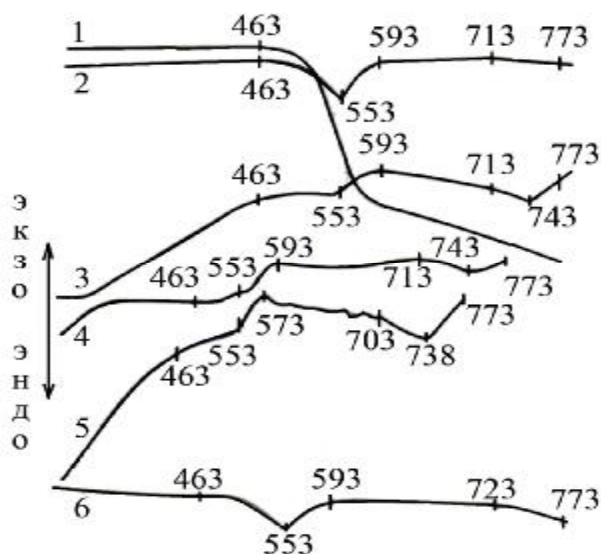


Рис. 1. Термограмма уретана IV на воздухе:

1 – ТГ, 2 – ДТГ, 3 – ДТА; 4 и 5 – ДТА на воздухе уретанов VII и X соответственно;
6 – ДТА уретана IV в среде гелия

Как видно из рис. 1, 2 и 3, термодеструкция уретанов начинается в интервале 463 – 473 К и протекает в две основных стадии, температурные интервалы которых мало зависят от строения уретанов и составляют 473 – 593 К и 593 – 773 К соответственно.

Согласно литературным данным [1, с. 126 – 127] на первой стадии термодеструкции соединений аналогичного типа в вышеуказанной области температур происходит распад уретановых групп, сопровождаемый поглощением тепла (эндотермические пики на кривой ДТА). В нашем же случае характерные эндотермы на кривых ДТА уретанов имеют маловыраженный характер, а в ряде случаев вовсе отсутствуют, что видно из приведенных примеров (рис. 1, кривые 3 – 5).

Это обусловлено, вероятнее всего, наложением экзотермического эффекта от окислительных процессов. Испытания олигоуретана IV в инертной

среде (гелий) подтвердили это предположение: показано, что в этом случае деструкция протекает одноступенчато с поглощением тепла (эндотермический пик с экстремумом при 553 К на кривой 6 рис. 1), что свидетельствует о распаде уретановых групп.

Дополнительным подтверждением этому служат данные ИК-спектроскопии образцов уретана IV, прогретых в динамическом режиме до температур 493; 513; 533; 553; 573 и 593 К.

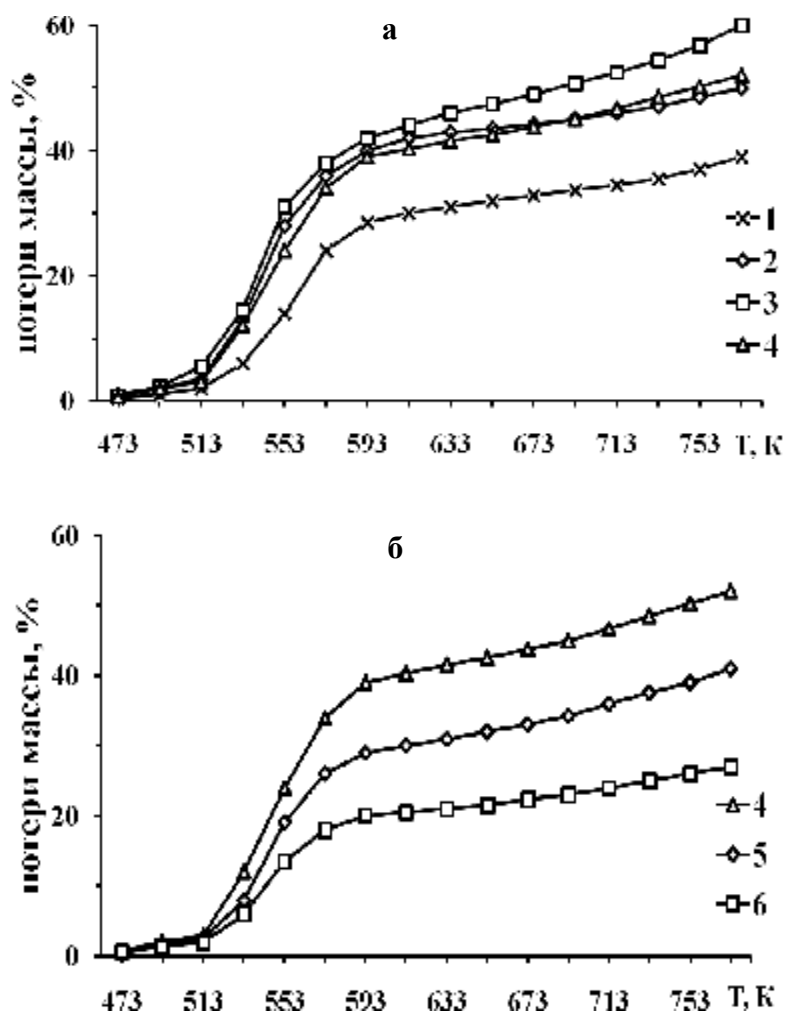


Рис. 2. Термогравиметрические кривые уретанов в среде воздуха при скорости подъема температуры 5 град/мин:
а – I–IV; б – IV–VI.

На рисунках номера кривых соответствуют № уретанов в табл. 3

В спектрах наблюдается постепенное уменьшение интенсивности поглощения полос амид I–III, а также перераспределение интенсивности полос в области валентных колебаний NH-групп уретана (рис. 4): снижается интен-

сивность полосы 3316 см^{-1} , а вместо нее появляется широкая интенсивная полоса в области 3400 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям вторичных аминогрупп.

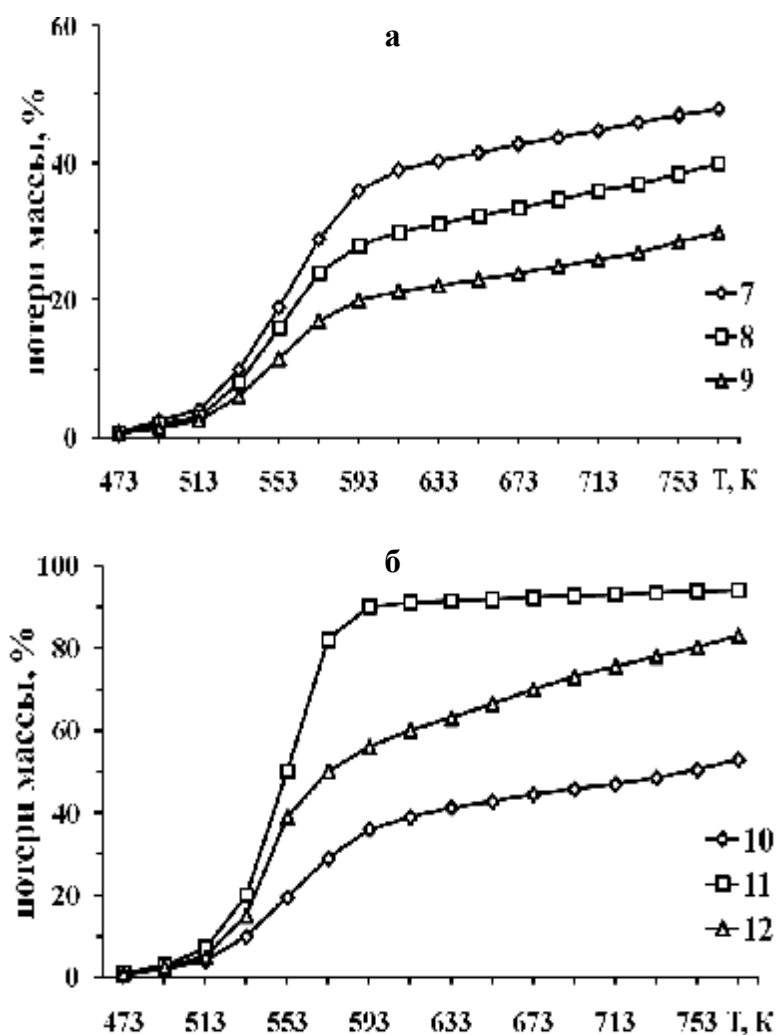


Рис. 3. Термогравиметрические кривые уретанов в среде воздуха при скорости подъема температуры 5 град/мин:
а – VII–IX; б – X–XII.

На рисунках номера кривых соответствуют № уретанов в табл. 3

Элементный анализ образцов уретанов, прогретых до 573 К, также подтверждает наличие аминного азота в количестве 1,6 – 2,8 масс. %.

При этом, согласно ИК-спектрам, уретановые группы полностью разрушились.

Следует отметить, что на протяжении первой стадии деструкции в ИК-спектрах образцов уретанов I–IV отсутствуют полосы поглощения 2270 и

2152 – 2128 cm^{-1} . Первая полоса соответствует антисимметричным валентным колебаниям группы NCO, вторая – поглощению карбодиимидов, образующихся при декарбоксилировании изоцианатов при температурах выше 453 К [12, 13, 15]. Это дает основания полагать, что из двух возможных направлений распада уретановых групп, приведенных ранее, наиболее вероятным является второе. Таким образом, доминирующим фактором, определяющим механизм распада уретановых групп, является строение эфирной части уретана; тип радикала R_1 в его амидной части, видимо, оказывает меньшее влияние.

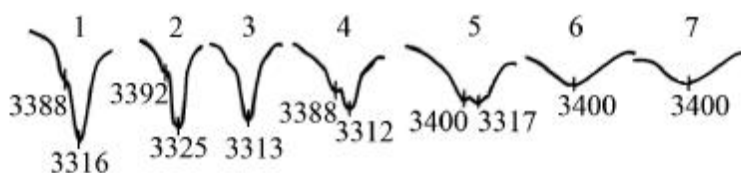
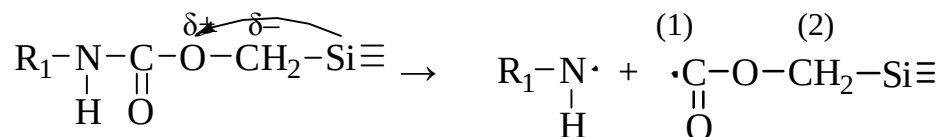


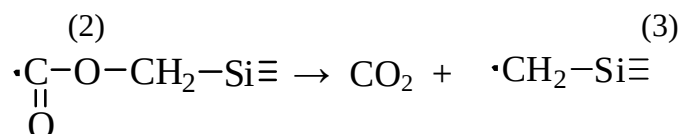
Рис. 4. Изменения полос поглощения NH-групп при термолизе уретана IV:
1 – исходный уретан, 2 – 7 – прогретый в динамическом режиме (5 град/мин)
до температур: 2 – 493, 3 – 513, 4 – 533, 5 – 553, 6 – 573, 7 – 593 К

Возможно двоякое объяснение этого явления.

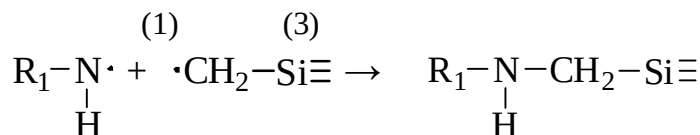
Во-первых, основываясь на результатах работы Тараканова-Шориха [11], можно предположить, что при наличии электронодонорного атома кремния в α -положении к эфирному кислороду распределение электронного облака в уретановой группе способствует упрочнению связи карбонил-эфирный кислород. В результате в уретановой группе наиболее слабой становится связь N–C карбонила, радикальный распад которой является первичным актом термолиза:



далее радикал (2) отщепляет CO_2 и превращается в новый радикал (3):

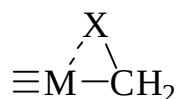


При рекомбинации радикалов (1) и (3) образуются вторичные амины:

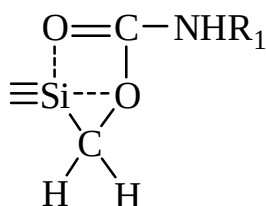


Разумеется, приведенные схемы охватывают лишь основные предполагаемые реакции, протекающие в начальной стадии термолиза уретановых групп.

Во-вторых, объяснение упомянутого явления возможно на основе идеи внутримолекулярного координационного взаимодействия между атомами М и Х в молекулах, содержащих группировку $\equiv\text{M}-\text{CH}_2-\text{X}$ (где М = Si, Ge, Sn; Х = галоген, N, O, S и др.), называемого α -эффектом [19]. Взаимодействие осуществляется за счет перехода на вакантные d-орбитали атома М (например d_{xy} -орбитали) σ -электронов атома Х, участвующих в связи С–Х, вследствие чего эта связь дополнительно поляризуется и изгибается:



Применительно к уретановой группе такая деформация связей, по-видимому, делает стерически возможным вовлечение, наряду с эфирным атомом кислорода, также и карбонильного кислорода в координационное взаимодействие с атомом кремния, в результате чего образуется пятичленный цикл:



устойчивый к термораспаду, а значит более вероятным является распад связи N–С карбонила по вышеуказанной схеме.

Потери массы на первой стадии деструкции кремнийорганических уретанов изменяются в широких пределах (20 – 90 масс. %) в зависимости от их строения (табл. 4). В ряду соединений I–IV с изменяющейся изоцианатной составляющей потери массы увеличиваются в следующей последовательности: *n*-бутилизоцианат < бензилизоцианат $\approx$ фенилизоцианат < α -нафтилизоцианат, характерной для органических изоцианатов [1, с. 123].

Таблица 4

Температурные и кинетические характеристики процесса термодеструкции кремнийорганических уретанов в среде воздуха

№ уретана	Расчетное содержание уретановых групп, масс. %	Стадии деструкции						Относительная термостойкость, К*		Потери массы при 773 К, %
		1 (473 – 593 К)			2 (593 – 773 К)					
		Температура максимальной скорости распада, К	Потери массы, %	Интегральная скорость потери массы, %/мин	Е _{акт} , кДж/моль (интервал температур, К)	Потери массы, %	Интегральная скорость потери массы, %/мин	τ ₁₀	τ ₅₀	
I	18,1	558	29	1,21	109,0 (513 – 573)	10	0,28	543	> 773	39
II	16,4	553	40	1,67	105,1 (503 – 563)	10	0,28	528	773	50
III	14,9	543	42	1,75	93,3 (483 – 553)	18	0,50	523	683	60
IV	17,1	553	39	1,63	102,7 (483 – 563)	13	0,36	528	748	52
IV в гелии	17,1	558	38	1,58	108,8 (493 – 563)	12	0,33	538	773	50
V	15,4	558	29	1,21	106,4 (493 – 563)	12	0,33	536	> 773	41
VI	14,1	558	20	0,83	119,4 (483 – 553)	7	0,19	543	> 773	27
VII	12,6	553	36	1,50	91,9 (483 – 553)	12	0,33	533	> 773	48
VIII	11,0	548	28	1,17	86,5 (473 – 553)	12	0,33	538	> 773	40
IX	8,9	548	20	0,83	68,7 (473 – 553)	10	0,28	548	> 773	30
X	18,7	553	36	1,50	102,8 (483 – 553)	17	0,47	533	753	53
XI	27,3	553	90	3,75	86,9 (473 – 543)	4	0,11	518	553	94
XII	21,2	558	56	2,33	115,5 (503 – 563)	27	0,75	523	568	83

* – Относительную термостойкость характеризовали температурой 10- и 50 %-ной потери массы [17, с. 223]

В остальных случаях потери массы закономерно уменьшаются при снижении содержания термолабильных уретановых групп.

Значения суммарной энергии активации процесса термораспада кремнийорганических уретанов ($E_{\text{акт.}}$), рассчитанные графическим методом по точкам в координатах Бройдо (рис. 5, участок 1):

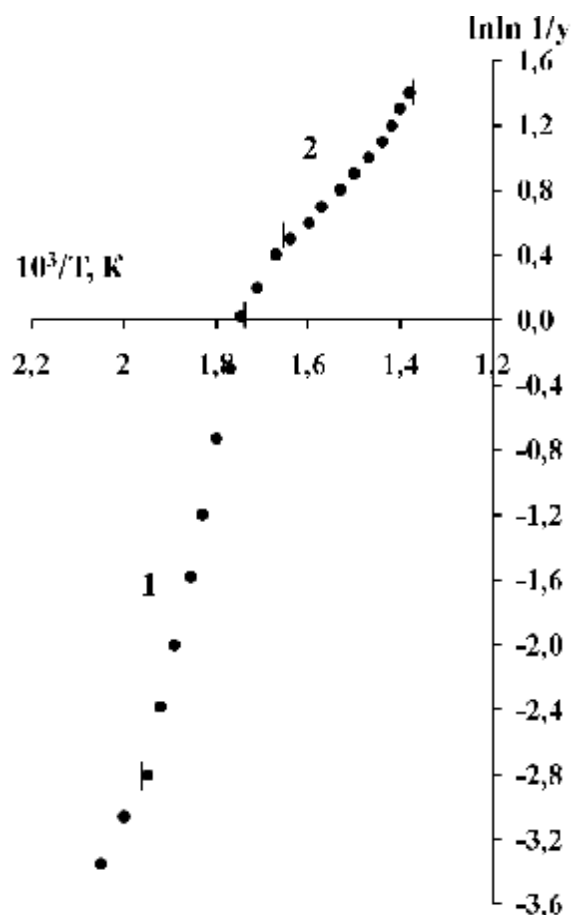
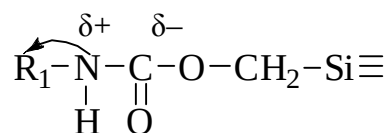


Рис. 5. Зависимость $\ln \ln 1/y$ от $10^3/T$, K для уретана VII, характерная для ряда уретанов I–XII

составляют 68,7 – 119,4 кДж/моль (табл. 4), что согласуется с имеющимися в литературе данными [1, 20]. При расчетах функцию $S(z)$, согласно [16], приняли равной 0,96, коэффициент корреляции $r = 0,91 – 0,98$.

Уменьшение $E_{\text{акт.}}$ в ряду *n*-бутил-, бензил-, фенил- и α -нафтилуретанов (109,0; 105,1; 102,7 и 93,3 кДж/моль соответственно) достаточно типично [1, с. 125] и связано с каталитическим влиянием парамагнитных центров, образующихся при термолизе уретанов на основе ароматических изоцианатов, а также со смещением свободной электронной пары атома азота к ароматическому ядру (+М-эффект):



где $\text{R}_1=\text{Ph}$; $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$

Такое смещение электронной плотности снижает отрицательный заряд у азота, ослабляя в результате связь N–C карбонила [11].

Влияние строения гидроксильной составляющей на температурные и кинетические параметры процесса термодеструкции уретанов неоднозначно. В ряду соединений IV–VI наблюдается возрастание $E_{\text{акт.}}$ с увеличением молекулярной массы гидроксильной составляющей, тогда как в ряду VII–IX имеет место обратная тенденция (табл. 4). Первая зависимость, имеющая аналогии в литературе [20], вероятно, обусловлена возрастанием энергии водородных связей NH-уретановых групп с силоксановыми фрагментами ($\text{PhSiO}_{1,5}$). Связи такого типа, по мнению авторов [18], оказывают существенное влияние на устойчивость полиуретансилоксанов при тепловом воздействии. Во втором случае преобладающим фактором, по-видимому, является увеличение содержания незамещенного хлора в уретанах VII–IX, который при нагревании отщепляется в виде хлористого водорода (доказано аналитически), катализирующего распад уретановых групп. Очевидно, по этой же причине происходит смещение максимума скорости термораспада на кривых ДТГ уретанов VII–IX в сторону более низких температур на 5 – 10 градусов (табл. 4).

При рассмотрении термодеструкции уретанов X и XI наблюдаемая зависимость $E_{\text{акт.}}$ от строения гликольной составляющей достаточно характерна. Как и ранее (уретаны IV–VI, табл. 4) более высокая $E_{\text{акт.}}$ распада соединения X, вероятно, обусловлена возрастанием энергии водородных связей NH-уретановых групп с дифенилсилоксизвеном.

Интересной особенностью явилась более высокая $E_{\text{акт.}}$ термодеструкции уретана XII (115,5 кДж/моль), который отличается от ранее рассмотренных соединений X и XI наличием электроноакцепторного фенильного радикала у атома кремния, связанного через метиленовый фрагмент с уретановой группой. По-видимому, при этом происходит увеличение электронодефицита на атоме кремния и, как следствие, усиление координационного взаимодействия атома кремния с уретановой группой, т. е. усиление α -эффекта, повышающее устойчивость уретановых групп к термодеструкции.

Завершая рассмотрение первой стадии термодеструкции уретанов, следует подчеркнуть, что одновременно с распадом уретановых групп происходит также частичный распад органического обрамления у атомов кремния. Прежде всего разрушаются метиленовые звенья в карбо-функциональных группах, что подтверждается снижением интенсивности и смещением на 15 – 20 см⁻¹ в длинноволновую часть спектра полосы поглощения 2905 см⁻¹. В результате происходит сшивка силоксанового остатка с образованием нерастворимого каучукоподобного полимера, элементный состав которого близок составу исходных α -спиртов (табл. 5).

Таблица 5

Элементный состав силоксанового остатка уретанов, прогретых до 593 К

№ уретана	Найдено, масс. %				Вычислено, масс. % для исходных α -спиртов			
	C	H	Cl	Si	C	H	Cl	Si
II	46,55	5,61	-	25,58	47,75	6,23	-	24,81
III	46,95	5,64	-	25,43	47,85	6,25	-	24,91
V	48,26	5,44	-	24,92	48,92	5,89	-	24,36
VII	45,40	4,96	2,19	25,43	47,10	5,84	4,34	24,10
X	54,57	6,54	-	22,00	55,06	7,19	-	21,46
XII	58,86	6,18	-	18,12	60,33	6,96	-	17,63

Данные табл. 5 свидетельствуют о том, что за исключением хлорметильных групп, силоксановый остаток весьма устойчив до температуры 593 К.

На второй стадии термодеструкции (593 – 773 К) происходит распад органического обрамления у атомов кремния – отщепление метильных и фенильных радикалов, поскольку энергия связей Si–C_{алк.} и Si–C_{ар.} ниже энергии связи Si–O [17, с. 294]. Одновременно с этим протекают процессы окисления углеводородных продуктов распада, сопровождающиеся экзотермическим эффектом. До температуры порядка 673 К деструкция протекает сравнительно медленно, о чем свидетельствует ход кривых ДТГ и ДТА, а также постепенное уменьшение интенсивности полос поглощения 1380; 1260; 830 см⁻¹ (Si–Me) и 1435; 1130 см⁻¹ (Si–Ph) в ИК-спектрах. Свыше 713 К наблюдается быстрое нарастание скорости деструкции с большим экзотермическим эффектом, связанным с протеканием сложных термоокислительных процессов, вызывающих явление «силоксанового структурирования» [1, с. 127], – разрушение связей Si–C и образование продуктов сшитой структуры на основе термически более устойчивой связи Si–O. В ИК-спектрах продуктов деструкции, прогретых до 773 К, наблюдаются в основном широкие полосы погло-

щения в области $1080 - 1070 \text{ см}^{-1}$, характерные для связи Si–O, что подтверждает явление силоксанового структурирования.

Значения $E_{\text{акт.}}$ на второй стадии деструкции сравнительно низкие – в пределах $12 - 56 \text{ кДж/моль}$, причем корреляции между этим показателем и строением силоксанового фрагмента не обнаружено.

Выводы. Таким образом, изучен процесс термодеструкции кремнийорганических уретанов на воздухе и установлено влияние строения и метода получения исходных α -спиртов на температурные и кинетические параметры этого процесса. Высказано предположение, что доминирующим фактором, определяющим механизм распада уретановых групп, является наличие электроно-донорного атома кремния в α -положении к эфирному кислороду. Влияние строения радикала в амидной части уретана на механизм распада не выявлено.

Список литературы: 1. Кузнецова В. П. Кремнийорганические полиуретаны / В. П. Кузнецова, Н. Н. Ласковенко, К. В. Запунная. – К.: Наук. думка, 1984. – 224 с. 2. Кузнецова В. П. Синтез 1,4-бис(гидроксиметилдиметилсилил)фенилена и уретанов на его основе / В. П. Кузнецова, К. В. Запунная, А. А. Ефремов // Журнал общей химии. – 1977. – Т. 47, Вып. 4. – С. 829 – 834. 3. Сметанкина Н. П. Синтез бис-[гидрокситетраметилендиалкил(арил)]дисилоксанов и уретановых производных на их основе / Н. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская // Синтез и физико-химия полимеров. Респ. межвед. сб. – К.: Наукова думка, 1971. – Вып. 8. – С. 29 – 34. 4. Tanaka Takehide. Synthesis of the polyurethane, what support silicon in capital chain; [пер. с япон.] / Tanaka Takehide, Tanaka Ruiti, Reke Hideyasu // Journal Chemical Society Japan. Industr. Chem. Sec. – 1968. – Vol. 71, № 12. – Р. 2072 – 2076. 5. 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; заявл. 15.01.80. 6. Синтез кремнийорганических карбофункциональных спиртов. Сообщение 1 / [Н. Я. Кузьменко, В. В. Сукачев, А. Е. Файнерман и др.]; Днепропетр. хим.-технол. ин-т. – К., 1987. – 22 с. – Деп. в УкрНИИТИ 28.05.87, № 1556. – Ук. 87. 7. Кузьменко Н. Я. Синтез кремнийорганических олигоуретанов и изучение их термостойкости. Сообщение 2 / [Н. Я. Кузьменко, В. В. Сукачев, К. В. Запунная, А. И. Маслюков]; Днепропетр. хим.-технол. ин-т. – К., 1987. – 16 с. – Деп. в УкрНИИТИ 28.05.87, № 1557. – Ук. 87. 8. Сукачев В. В. Синтез кремнийорганических карбофункциональных α -спиртов / В. В. Сукачев, Н. М. Шевченко // Вісник НТУ «ХП». – 2008. – № 41. – С. 135 – 140. 9. Дорофеева И. Б. Теоретическая оценка относительной прочности отдельных связей в уретановой группе / И. Б. Дорофеева, В. А. Кособуцкий, О. Г. Тараканов // Физико-химия полиуретанов. Сб. науч. тр. – К.: Наук. думка, 1981. – С. 76 – 78. 10. Горбатенко В. И. Изоцианаты. Методы синтеза и физико-химические свойства алкил-, арил- и гетерилизоцианатов: [Справочник] / В. И. Горбатенко, Е. З. Журавлев, Л. И. Самарай. – К.: Наук. думка, 1987. – 448 с. 11. Тараканов-Шорих О. Г. Изучение структуры и деструкции полиуретанов: автореф. дис. на соиск. науч. степ. д-ра хим. наук / Олег Георгиевич Тараканов-Шорих. – М., 1967. – 36 с.

12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами; [пер. с англ. В. М. Акимова и др.]; под ред. Ю. А. Пентина. – М.: Иностран. лит., 1963. – 590 с. 13. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Л. Беллами; [пер. с англ. В. М. Акимова и др.]; под ред. Ю. А. Пентина. – М.: Мир, 1971. – 320 с. 14. Broido A. A Simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data / A. Broido // Journal of Polymer Science. Part A-2. Polim. Phys. – 1969. – Vol. 7, № 10. – P. 1761 – 1773. 15. Khorana H. G. The chemistry of carbodiimides / H. G. Khorana // Chemical Reviews. – 1953. – Vol. 53, № 2. – P. 145 – 166. 16. Запунная К. В. Возможности исследования процессов синтеза и деструкции полимеров по данным дериватографических измерений / К. В. Запунная // Новые методы получения и исследования полимеров. Сб. науч. тр. – К.: Наук. думка, 1978. – С. 184 – 203. 17. Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров / Василий Владимирович Коршак. – М.: Наука, 1970. – 419 с. 18. Исследование термической деструкции полиуретансилоксанов / [К. А. Андрианов, С. С. Павлова, Ю. И. Толчинский и др.] // Высокомолекулярные соединения. Крат. сообщ. Сер. Б. – 1979. – Т. 21, № 7. – С. 540 – 545. 19. Фешин В. П. Механизм α -эффекта в α -карбофункциональных органических соединениях элементов IVБ группы / В. П. Фешин, М. Г. Воронков // Доклады АН СССР. – 1973. – Т. 209, № 2. – С. 400 – 403. 20. Бебчук Т. С. Термографическое исследование тепловой деструкции полидиметилсилоксанов / Т. С. Бебчук, Г. Е. Голубков // Труды Всесоюз. электротехн. ин-та. – 1966. – Т. 74, № 3. – С. 171 – 175. 21. Сметанкина Н. П. Карбофункциональные кремнийорганические соединения. 1. Дифункциональные бис(алкилметилфенил)дисилоксаны / Н. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская // Журнал общей химии. – 1967. – Т. 37, Вып. 1. – С. 271 – 274.

Поступила в редколлегию 15.05.09

УДК 504.53.054; 504.53.064.3; 504.53.06 (083.74)

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

А.Е. ВАСЮКОВ, докт. хим. наук, ХНУ

Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, НТУ "ХПИ"

НОРМИРОВАНИЕ И КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФИДОВ ПРИ ОТВЕДЕНИИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ В ЦЕНТРАЛИЗОВАННУЮ КАНАЛИЗАЦИЮ

Нормування вмісту сульфідів, що скидаються у мережу міської каналізації підприємствами, та хімічний контроль цього нормативу зараз здійснюються без обґрунтування форм (розчинених або нерозчинених) знаходження сульфідів у цих водах. Невизначеність щодо нормованих форм у загальнодержавних документах й місцевих правилах приймання стічних вод у каналізацію та протилежні інтереси призводять до спорів між власниками каналізацій та підприємствами-користувачами. На прикладі міського нафтопереробного заводу доведено необхідність хімічних

визначень розчинених сульфідів і розділення фазово-дисперсних компонентів стічних вод шляхом пробопідготовки. Розроблено концепцію, структуру та основні компоненти арбітражної методики експертиз зазначених спорів. Наводяться рекомендації з удосконалення нормативних документів щодо водовідведення, способів пробопідготовки та методик виконання вимірювань.

Limits of sulphides discharged in municipal sewerage and methods of chemical checking such limits do not takes into the account different forms (diluted or undiluted, suspended) in which the sulphides are exists in sewage. Such uncertainty about limited forms in state and in municipal acts for acceptance sewage into sewerage, and opposite economic interests causes contradictions between municipal owners and industrial users of the sewerage. For the example of city oil refinery plant it is proved the necessity in chemical determinations of diluted sulphides and in separation phase-dispersion components of sewage by special preparation of samples. The concept, the structure and basic parts of arbitration method to investigate the contradictions between sewerage owners and users are developed. The recommendations to improve as state, as municipal acts which regulates sewage discharging and sewerage usage, to choose methods for samples preparation and for chemical measurements are proposed.

1. Общая задача исследования и ее актуальность. Одной из распространенных и экологически наиболее опасных групп веществ в водных объектах, являются сульфиды. В природных водах (в растворе) сульфиды находятся в виде свободного сероводорода (недиссоциированных молекул H_2S), гидросульфид-ионов (HS^-) и сульфид-ионов (S^{2-}) [1]. Ионы S^{2-} появляются в заметных количествах лишь при $\text{pH} > 10$. Предельно допустимая концентрация сульфидов (ПДК_S) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, имеющих $\text{pH} = 6.5 - 8.5$, установлена как "отсутствие" [2]. "Это означает, что сброс данного соединения в водные объекты недопустим" [2]. В общей таблице из 1345 нормированных веществ столь жесткая категория норм применена всего к 9 веществам [2]. Такое же значение ПДК сероводорода установлено при регулировании качества воды для рыбного хозяйства [3]. О методической некорректности подобных "качественных" норм неоднократно указывалось в литературе, например, [4]. Для целей данной работы принимается числовое значение $\text{ПДК}_\text{S} = 0 \text{ мг/дм}^3$. В современном российском документе [5] норма ПДК_S изменена: сульфиды и сероводород (по H_2S) – $0,003 \text{ мг/дм}^3$. Более точно, предметом указанных норм являются растворенные сульфиды, о чем свидетельствует установленный метод исследования качества воды водоемов [6]. К наиболее массовым техногенным источникам сульфидов принадлежат системы централизованной канализации (ЦК) городов и населенных пунктов, промышленных предприятий. Первичными эндогенными источниками сульфидов в ЦК являются процессы гнилостного брожения внутри сетей и сооружений. Экзогенные ис-

точники – производственные сточные воды некоторых видов промышленности, характеризующиеся высокими уровнями содержания сульфидов [7].

В соответствии с иерархией нормативного регулирования водоотведения соблюдение нормы ПДК_S в свою очередь требует нормирования и аналитического контроля содержания сульфидов в возвратных водах ЦК с помощью производного от ПДК_S норматива ПДС_S, а также внутри ЦК на всех этапах приема, транспортирования и очистки сточных вод. Содержание сульфидов в сточных водах, сбрасываемых в системы коммунальной канализации, нормируется допустимой концентрацией ДК_S, устанавливаемой в местных "Правилах приема сточных вод предприятий в систему канализации населенного пункта". Последние разрабатываются на основании [8], в частности с целью соблюдения нормативов ПДС_S и ПДК_S. Обнаруженное при контроле превышение ДК_S влечет за собою экономические санкции [9], предъявляемые предприятию. Неправильно установленный, "жесткий", заниженный, норматив ДК_S приводит к неоправданно большим затратам пользователей ЦК.

В сточных водах сульфиды присутствуют в виде растворимых и нерастворимых (малорастворимых) соединений. Экзогенные нерастворимые (малорастворимые) сульфиды поступают в ЦК с промышленными сточными водами, поверхностным стоком, грунтовыми (инфильтрационными) водами.

В воде аналитически исследуют содержание как растворенных сульфидов, так и общее (валовое) содержание [10]. В нормативных документах не конкретизируется, какая именно форма сульфидов сточных вод подлежит ограничению нормативом ДК_S. Такая неурегулированность, конфликт интересов и отсутствие объективного однозначного подхода к контролю ДК_S порождают продолжительные и трудноразрешимые споры между владельцами и предприятиями-пользователями (абонентами) ЦК. Нередко эти споры рассматриваются в судах, которые вынуждены прибегать к специальной экспертизе. Поэтому гармонизация требований к нормированию и контролю содержания сульфидов на всех этапах отведения сточных вод предприятий-абонентов ЦК, от приема до сброса в водный объект возвратных вод, с методами их определения, а также арбитражное исследование конкретных случаев неурегулированности являются важными и актуальными.

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

ние бытовых и производственных сточных вод. В нормативных актах центрального органа исполнительной власти, например, [11] и соответствующих местных нормативных документах отсутствуют указания о формах сульфидов, нормируемых в сточных водах предприятий и подлежащих аналитическому определению. Этим порождаются произвол и коллизии в действиях пользователей и владельцев ЦК при контроле ДК_S, противоречия в требованиях и интерпретации результатов. Решение указанной проблемы было начато в рамках судебной химико-аналитической экспертизы, завершённой авторами в 2007 г. Отдельные результаты изложены в [12].

3. Нерешенные части общей проблемы. Используемые при контроле ДК_S методики выполнения измерений (МВИ) разработаны в нескольких вариантах и позволяют определять как растворенные сульфиды, так и общее (валовое) содержание. Существуют также методики, предназначенные для измерений лишь растворенных сульфидов (например, потенциометрическое определение при помощи сульфидоселективного электрода [10]). Выбор методики и ее варианта в нормативных документах не регламентируется и, тем самым, оставляется на усмотрение контролирующего норматив органа – Водоканала. В современных экономических условиях собственники ЦК (и местные Водоканалы) заинтересованы и стремятся контролировать валовое (общее) содержание сульфидов, присутствующих во всех фазово-дисперсных компонентах отобранной пробы сточной воды. Такой контроль наиболее просто реализуем, гарантирует получение максимальной платы от абонентов через коэффициент кратности, учитывающий "уровень опасности сброшенных загрязнений для технологических процессов очистки сточных вод и экологического состояния водоемов" [9]. Предприятия-абоненты Водоканалов, стремясь к уменьшению затрат на водоотведение, мотивированы на определение лишь растворенных форм сульфидов. Таким образом, нерешенной частью общей проблемы является получение ответа о нормируемых посредством ДК_S формах сульфидов, о необходимости разделения фазово-дисперсных компонентов сточных вод при контроле ДК_S посредством пробоотбора и пробоподготовки, о степени отличия в результатах измерений различных форм. Решение этих частных задач должно основываться на правовых и нормативных требованиях экологически и технически безопасного водоотведения.

4. Цель и задачи исследования. Основная цель – объективное обоснование структуры и основных этапов методики арбитражной экспертизы про-

цедуры контроля норматива $ДК_S$ в условиях спора конкретного предприятия–пользователя ЦК с Водоканалом. Решались следующие задачи. Выбор представительного по отраслевой принадлежности объекта, обладающего типовой системой отведения сточных вод в ЦК и находящегося в спорных отношениях с Водоканалом по поводу соблюдения норматива $ДК_S$. Изучение спора предприятия с местным Водоканалом, исследование спорных случаев определений концентраций (обычно экстремальных) сульфидов. Определение фазово–дисперсных компонентов сточных вод, в которых необходимо контролировать содержание сульфидов. Анализ фактического состояния общей процедуры химических измерений содержания сульфидов сторонами спора. Оценка адекватности процедур измерений нормативным требованиям к контролируемой форме веществ и условиям МВИ. Принятие решения о наличии доказательной причинно–следственной связи между деятельностью предприятия и возможными нарушениями $ДК_S$.

5. Объект и предмет исследования. Объектом исследования служили сточные воды одного из сегментов хозяйственно–бытовой канализации ОАО "Херсоннефтепереработка" (г. Херсон), отводящиеся с территории предприятия через выпуск № 2 вместе с бытовыми водами заводского микрорайона (поселок "Нефтяник") в сеть городской ЦК. При переработке сернистых нефтей и при очистке нефтепродуктов щелочью на технологических установках образуются сернисто–щелочные сточные воды, содержащие $25 - 30 \text{ г/дм}^3$ сульфидов и сульфогидратов [7]. Эти воды в смеси с бытовыми водами предприятия и городскими очищаются на биологических очистных сооружениях (БОС), куда отводятся через выпуск № 1. В результате неорганизованных и аварийных сбросов производственные воды могут поступать на поверхность производственных площадок, инфильтроваться в сети хозяйственно–бытовой канализации предприятия.

Предмет исследования – содержание сульфидов в сточных водах выпуска № 2. В городских Правилах приема [13] установлена $ДК_S = 0.9 \text{ мг/дм}^3$. Результаты химических измерений (табл. 1), выполненных (по поручению Водоканала) лабораторией аналитического контроля Херсонского государственного университета (ХГУ), свидетельствуют либо о наличии мощного стационарного внутрисетевого источника сульфидов, необходимости его устранения, либо об ошибочном установлении и/или контроле $ДК_S$, необходимости изменений. Игнорирование указанных требований обрекает предприятие на деятельность с превышением норматива $ДК_S$. В этих условиях абонент

становится хроническим нарушителем условий пользования ЦК и заложником отношений с Водоканалом. Такая неприемлемая альтернатива обязывает к тщательному исследованию процедур нормирования и определения сульфидов в сточной воде.

Таблица 1

Концентрации сульфидов (мг/дм³) в хозяйственно-бытовых сточных водах
ОАО "Херсоннефтепереработка", ДК_S = 0.9 мг/дм³.

Дата измерений	Выпуск № 2 в городскую канализацию	Дата измерений	Выпуск № 2 в городскую канализацию
11.04.2001	7.6	23.09.2003	12.7
26.06.2001	11.2	11.11.2003	3.4
02.10.2001	13.2	17.03.2004	16.0
25.09.2001	10.7	23.06.2004	2.6
13.02.2002	9.6	07.09.2004	11.0
09.04.2002	7.1	09.03.2005	10.7
17.09.2002	11.07	Среднее	10.2
12.11.2002	16.4 = max	Станд. отклонение	3.9
25.03.2003	9.4		

Два последних результата 07.09.2004 и 09.03.2005 г. стали поводом для затяжного судебного спора со значительной суммой исковых претензий Херсонского водоканала к предприятию. Последнее и ранее не соглашалось с результатами измерений, возражения касались неадекватности варианта использованной МВИ (метод йодометрического титрования в варианте А [10]), область применения которого не соответствует категории контролируемых вод. Анализ действий лаборатории ХГУ показал, что метод отбора контрольных проб способствует попаданию в пробу осадка и взвешенных веществ, а весь алгоритм отбора и подготовки проб в соединении с йодометрической методикой приводит к определению валового содержания сульфидов в сточной воде.

6. Нормирование содержания сульфидов в сточных водах. Требования к контролю содержания сульфидов в фазово-дисперсных компонентах сточных вод основываются на информационных (расчетных) связях между отдельными нормативами в общей системе нормативного регулирования сброса веществ ПДК → ПДС → ДК, предусмотренной водным законодательством. Контролироваться и измеряться должна именно та форма, которая фактически регламентируется установленной ДК_S.

Норма ПДК_S "отсутствие", т.е. 0 мг/дм³, в воде водных объектов хозяйственно–питьевого и культурно–бытового водопользования установлена по общесанитарному лимитирующему признаку вредности, который учитывает нарушения процессов естественного самоочищения воды от органического загрязнения преимущественно бытовых сточных вод, по угнетению процесса биохимического потребления кислорода (БПК). Специфика комплекса исследований для разработки и научного обоснования ПДК веществ [14], основными из которых являются оценки влияния на запах и привкус воды, на динамику БПК, свидетельствует, что указанное нормативное требование относится лишь к растворимым формам [6].

В соответствии с установленными принципами нормирования сбросов веществ [15] для соблюдения ПДК_S поступление сульфидов из выпуска возвратных вод ЦК в реку также должно ограничиваться нормативом ПДС_S "отсутствие". В перечне веществ, для которых Херсонскому водоканалу установлены нормативы ПДС (в 2002 г. при рыбохозяйственной категории водопользования, а в 2004 г. при хозяйственно-бытовом водопользовании р. Вереvчины, принимающей возвратные воды), сульфиды не указаны. В этом случае применяется требование ст. 41 Водного кодекса Украины: "сброс в водные объекты веществ, для которых не установлены <...> нормативы предельно допустимого сброса, запрещается", и условие п. 5.6 документа [8]. Следовательно, должно приниматься значение ПДС_S "отсутствие" или 0 мг/дм³. Двигаясь далее по цепи расчетов, если сульфиды не полностью удаляются на КОС (эффект очистки < 100 %), то для соблюдения указанного ПДС_S поступление сульфидов из городской канализационной сети на вход КОС также не должно допускаться (норматив "отсутствие"). В [8] отсутствует информация об ориентировочной эффективности удаления сульфидов на БОС (K_{ps}), а возможность наличия сульфидов в городских сточных водах подтверждается их частными допустимыми величинами: в канализационной сети ДК1_S = 1.5, на входе БОС ДК_S = 1.0 мг/дм³ [8]. Изложенное свидетельствует о пробелах и противоречии в системе нормирования городского водоотведения. В местных правилах [13] указанное противоречие частично устраняется путем установления норматива ДК_S = 0.9 мг/дм³, который может аргументироваться информацией из [16] о том, что на городских очистных сооружениях "снимается 1 мг/дм³" сульфидов.

В табл. 2 приведена расчетная схема, выполненная на основании требований [8]. Из схемы видна связь между производными нормативами ДК_S,

ПДС_S и исходным нормативом ПДК_S. В соответствии с общими научными и методическими требованиями исходный и производные нормативы должны иметь один и тот же предмет нормирования: растворенные формы сульфидов.

Таблица 2

Расчетная связь нормативов водопользования, регламентирующих содержание сульфидов в системе канализации г. Херсона

Исходный норматив ПДК _{х/6S} , мг/дм ³	Расчетная зависимость, источник	Концентрация ПДС _S (выход КОС), мг/дм ³	Расчетная зависимость, величина, источник	Концентрация ПДС _{вхS} , приведенная ко входу КОС, мг/дм ³	Расчетная зависимость, источник	Частные нормативы ДК _S , мг/дм ³	Расчетная зависимость, источник	Норматив ДК _S , мг/дм ³
"отсутствие" H ₂ S HS ⁻ S ²⁻ [2]	= [8], п. 5.6	"отсутствие" H ₂ S HS ⁻ S ²⁻ [2]	K _{рS} <i>отсутствует</i> [8], прил. 2	"отсутствие" H ₂ S HS ⁻ S ²⁻ [2]	расчет разбавления в сети местные Правила [13]	ДКЗ _S =0 "отсутствие" по лимиту сброса	min {ДК1 _S , ДК2 _S , ДКЗ _S , ДК4 _S } [8], п. 5.1	0 "отсутствие"
					ДК2 _S = 1.0 требования БОС [8], прил. 2	ДК1 _S = 1.5 требование сети [8], прил. 1	ДК4 _S требование к осадкам отсутствует [8], прил. 3	

Таким образом, контроль сточных вод предприятий-абонентов ЦК должен выполняться путем сравнения результатов определения растворенных форм сульфидов в отобранных пробах с нормативом ДК_S, установленным для растворенных форм.

7. Результаты химических измерений при эксплуатации ЦК. Оценка роли форм сульфидов при контроле ДК_S требует экспериментальной проверки, подтверждения адекватности МВИ и справедливости результатов хими-

ческих измерений сульфидов. Для этого в режиме эксплуатации ЦК г. Херсона проводились межлабораторные измерения (МИ). В них участвовали лаборатории Херсонского государственного университета (Л1), ОАО "Херсоннефтепереработка" (Л2) и эксперты аналитического центра Украинского НИИ экологических проблем (УкрНИИЭП) Минприроды Украины (Л3).

МИ основывались на следующих предположениях:

- 1) при контроле $ДК_s$ измеряются формы сульфидов, не адекватные требованиям нормирования (общее содержание вместо растворенных форм);
- 2) взвешенные вещества в пробах сточных вод влияют на результаты измерений путем увеличения концентраций. Основная цель МИ – определение степени фактического влияния нерастворимых форм, а также влияния операций отбора и подготовки проб (фильтрование, подкисливание) и их последовательности на получаемые результаты.

Фактическое содержание различных форм сульфидов в сточных водах предприятия параллельно измерялось Л1 и Л2. В процессе МИ проводилась экспертная проверка всех этапов пробоподготовки и процедуры внутрилабораторных работ, сравнение и интерпретация результатов, полученных Л1 и Л2 двумя различными методиками. Свойства сульфидов и требования МВИ исключают транспортировку проб в арбитражную лабораторию Л3. Для повышения достоверности результатов пробы отбирались в двух пунктах сегмента канализационной сети предприятия: К1 – узловой колодец внутри сети, К2 – контрольный колодец на присоединении к городскому коллектору после смешивания со сточными водами вспомогательных производств предприятия. Л1 определяет сульфиды методом йодометрического титрования (МВИ1) [10], Л2 – методом фотометрии (МВИ2) [10] и потенциометрическим методом (МВИ3) [10] (табл. 3), измерялись также сухой остаток и взвешенные вещества (табл. 4).

Данные табл. 3 свидетельствуют о высокой сходимости результатов. Наибольшие концентрации сульфидов обнаружены Л1, которая использует МВИ1 с консервацией пробы, предназначенную для определения общего содержания сульфидов в сточной воде (суммы растворенных и нерастворенных форм): осадок, образовавшийся после консервации ацетатом кадмия и гидроксидом натрия, в лаборатории растворяли в кислоте. При этом в анализируемый раствор поступал не только сульфид кадмия, но и все другие сульфиды в составе взвешенных веществ. Л2 при использовании МВИ2 также определяла часть нерастворенных сульфидов. Для высоких ($> 0.5 \text{ мг/дм}^3$) концентраций

пробу требуется разбавлять и вода для анализа отбирается пипеткой значительно меньшего объема (5 см³), чем в Л1 (100 см³). Поэтому захватывается существенно меньшее количество взвешенных веществ, чем при использовании МВИ1 [12]. При использовании МВИЗ рН анализируемой воды доводится до 12 ед. раствором антиокислителя, после чего нерастворимые сульфиды остаются в составе взвешенных веществ, а определяются лишь растворенные формы.

Таблица 3

Результаты МИ сульфидов в хозяйственно-бытовых сточных водах
ОАО "Херсоннефтепереработка" по вып. № 2 (пробы от 25.03.2006 г.)

Вид пробы, шифр	Показатель	Найдено, мг/дм ³ , лабораториями с помощью МВИ и пробоподготовки (повторности)		
		Л1, МВИ1, добавление ацетата кадмия + NaOH (n = 4)	Л2	
			МВИ2, (n=3)	МВИЗ, подщелачивание (n=3)
натуральная, К1	сульфиды	31.9 (26.4;34.6;38.3;30.7)	8.0 (8.4;7.7;7.9)	1.9 (1.76;1.87;2.1)
натуральная, К2	"-"	8.4 (8.4;8.1;7.7;8.6)	5.0 (5.1;5.0;4.9)	1.0 (0.95;1.05;1.00)

Таблица 4

Результаты МИ состава хозяйственно-бытовых сточных вод
ОАО "Херсоннефтепереработка" по вып. № 2 (пробы от 25.03.2006 г.)

Лаборатория	Вид пробы, шифр	Найдено		
		рН, ед.	сухой остаток, мг/дм ³	взвешенные вещества, мг/дм ³
Л1	натуральная, К1	7.8	1690	294 ± 29
"-"	натуральная, К2	7.8	1300	72 ± 7
Л2	натуральная, К1	7.6	1780	186 ± 19
"-"	натуральная, К2	7.7	1520	40 ± 4

МИ показали, что существенные различия в результатах определений сульфидов с помощью МВИ1 и МВИ2 объясняются неконтролируемым влиянием взвешенных веществ, а также стадий отбора и подготовки проб. Содержание растворенных форм сульфидов в сточной воде предприятия может быть почти на порядок меньше, чем общее содержание. По сути спора результаты свидетельствуют о возможности соблюдения предприятием част-

ных ДК_{1S}, ДК_{2S} и ДК_S = 0.9 мг/дм³ растворенных сульфидов. Подкисливание нефiltroванных проб, а также использование отстаиванных проб с последующим подкисливанием приводят к существенному завышению содержания сульфидов в контролируемой сточной воде. В этом случае нерастворенная форма сульфидов, находящаяся в осадке и других фазово-дисперсных компонентах сточных вод, искусственно переводится в растворенную форму и искажает фактические уровни нормированных сульфидов. Следовательно, конкретизация требований к формам контролируемых веществ, соответствующий отбор и подготовка проб существенно влияют на результаты определения сульфидов в сточных водах предприятия. На основании найденных Л1 концентраций сульфидов в сточных водах невозможно сделать достоверного вывода о соблюдении ДК_S, установить причинно-следственную связь превышений ДК_S с деятельностью предприятия.

8. Выводы, рекомендации и перспективы дальнейших исследований. Требования к отведению и сбросу в ЦК сточных вод, содержащих различные формы сульфидов, не урегулированы системой нормативов водопользования. Для обеспечения экологической безопасности возвратных вод наибольшее значение имеет растворенная форма сульфидов. При нормировании и контроле содержания сульфидов в сточных водах, отводимых в ЦК, необходимо учитывать существование различных форм. Решение о контроле форм сульфидов в сточных водах должно приниматься на основании анализа связей между отдельными нормативами водопользования (ПДК, ПДС, ДК и др.), которыми фактически регулируется деятельность пользователей ЦК и отведение в водный объект, их содержания, вытекающего из требований водного законодательства.

Определение растворенных форм сульфидов должно проводиться с помощью аттестованных методик химического анализа, которые наиболее полно учитывают влияние взвешенных веществ, регламентируют соответствующие этапы отбора и подготовки проб. В исследованном случае типового водоотведения общее содержание сульфидов примерно на порядок превышает содержание растворенных форм. Определение общего содержания, вместо растворенных форм, существенно искажает результаты контроля фактического соблюдения нормативов ДК_S.

Для корректного установления нормативов ДК_S и эффективного контроля их соблюдения, для исключения противоречий между владельцем и пользователями при эксплуатации ЦК необходимо:

1) внести изменения в нормативно-правовые акты и методические документы разработки ПДС [15], указать нормируемые формы – растворенные сульфиды;

2) внести соответствующие изменения в [8];

3) при разработке местных Правил приема сточных вод в ЦК учитывать и указывать конкретные формы сульфидов, нормируемые ДК_с.

Для анализа сульфидов в сточных водах предприятий рекомендуется МВИ2 (после метрологической аттестации) либо аттестованная МВИЗ.

Предложенный подход к оценке адекватности нормирования сульфидов и контроля этого норматива в сточных водах может служить основой методики арбитражной экспертизы при решении споров между владельцами и пользователями ЦК, использоваться в деятельности органов экологического контроля, для целей научно-технических, экологических и судебных экологических экспертиз, при расследовании экологических правонарушений. Перспективным направлением дальнейших исследований является аналогичное изучение нормирования и контроля других видов общих приоритетных и специфических отраслевых загрязняющих веществ, в частности, фосфатов.

Список литературы: 1. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с. 2. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. СанПиН № 4630: 1988 3. Охрана природы. Гидросфера. Вода для рыбоводных хозяйств. Общие требования и нормы. ОСТ 15.372: 1987. 4. Рыжов В.В. О термине "отсутствие" в нормативных документах качества питьевой воды / В.В. Рыжов // Гигиена и санитария. – 2000. – № 1. – С. 71 – 72. 5. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.1315: 2003 6. Методы исследования качества воды водоемов / [Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н.]; под ред. А.П. Шицковой. – М.: Медицина, 1990. – 400 с. 7. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности / СЭВ. ВНИИ ВОДГЕО. – [2-е изд., перераб.]. – М.: Стройиздат, 1982. – 528 с. 8. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України (затв. наказом Держбуду України 19 лютого 2002 року № 37, зареєстров. у Міністерстві юстиції України 26 квітня 2002 р. за № 403/6691). 9. Інструкція про встановлення та стягнення плати за скид промислових стічних вод у системи каналізації населених пунктів (затв. наказом Держбуду України 19 лютого 2002 року № 37, зареєстров. у Міністерстві юстиції України 26 квітня 2002 р. за № 402/6690). 10. Унифицированные методы исследования качества вод. – М.: СЭВ, 1987. – Т.1. Основные методы. – Ч.1. Методы химического анализа вод. – [Изд-е 4-е]. – 1987. 11. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України (затв. наказом Держбуду України 19 лютого 2002 року № 37, зареєстров. у Міністерстві юстиції України 26 квітня 2002 р. за № 403/6691). 12. Васюков А.Е., Уберман В.И., Лютенко И.И. Некоторые особенности определения сульфидов в неочищенных сточных водах при соблюдении государственных нормативов водопользования / А.Е. Васюков, В.И. Уберман, И.И. Лютенко // Вісник Харків-

ського національного університету. – 2007. № 770. Хімія. Вип. 15(38). – С. 137 – 140. **13.** Правила приймання стічних вод підприємств у міську комунальну систему каналізації (затв. рішенням ВК Херсонської міської ради № 132 від 17.08.2004 р.). **14.** Методические указания по разработке и научному обоснованию предельно допустимых концентраций вредных веществ в воде водоемов. (Утв. Минздрав СССР, пр. № 1296-75). – М.: 1976. **15.** Інструкція про порядок розробки та затвердження гранично допустимих скидів (ГДС) речовин у водні об'єкти із зворотними водами (затв. наказом Міністра охорони навколишнього природного середовища України від 15 грудня 1994 р. № 116, зареєстров. в Міністерстві юстиції України 22 грудня 1994 р. за № 313/523). **16.** Технические условия на качество и режим сброса сточных вод промпредприятий в канализационную сеть. РТМ 204 УССР 36-86.

Поступила в редколлегию 09.04.09

УДК 611.1.031.2; 66.042.886

А.В. КОШЕЛЬНИК, канд. техн. наук, ИПМаш НАН Украины

Е.В. ХАВИН, Е.П. ГОРДИЕНКО, НТУ «ХПИ»

РАСЧЕТ ОПТИМАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ ЦИКЛА РАБОТЫ РЕГЕНЕРАТОРОВ ПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

Наведено результати розрахунків по визначенню оптимального часу циклу роботи регенеративних теплообмінників з нерухомою вогнетривкою насадкою плавильних скловарних печей при використанні різних типів теплоакumuлюючих елементів.

The results of calculations of the optimum operation cycle duration for glass melting furnaces regenerative heat exchangers with stationary refractory checkerwork under various heat-retaining elements types used are presented.

1. Введение. Анализ последних достижений и публикаций. Основу энерготехнологических комплексов в металлургической, коксохимической, стекольной отраслях промышленности составляют высокотемпературные технологические установки, использующие в большинстве случаев в качестве источника энергии газообразное топливо [1].

Как известно, температурный режим является одним из важнейших параметров теплотехнологического процесса [2]. Чем выше температурный уровень процессов, тем сложнее формируются задачи генерации и передачи тепловой энергии в рабочей зоне реактора, тем сложнее решается проблема создания энергосберегающих технологий и эффективного теплоиспользую-

щего оборудования.

2. Нерешенная часть проблемы. В технологических реакторах стекольного производства сохраняется низкий уровень теплоиспользования, что требует комплексного решения целого ряда разноплановых задач, направленных на совершенствование технологии, интенсификацию рабочих процессов и повышение энергоэффективности теплотехнического оборудования, увеличение стойкости конструктивных элементов стекловаренных печей, применение современных огнеупорных материалов [3].

Основное требования к регенеративным теплообменникам плавильных печей – это максимальная тепловая эффективность, которая обеспечивается как оптимальной конструкцией регенератора, так и оптимальными режимными параметрами эксплуатации. Это обуславливает актуальность работ по оптимизации конструкций насадок регенераторов и расчету оптимальных режимов эксплуатации. Так, в работах [3, 4] рассмотрены некоторые вопросы рациональных конструкций насадочных изделий для регенераторов стекловаренных печей.

3. Цель данного исследования заключается в расчетном определении оптимального времени цикла теплообмена для различных конструкций насадок регенераторов стекловаренных печей с применением обожженных и плавленоолитых огнеупоров.

4. Изложение основного материала исследования. В качестве критерия тепловой эффективности принято количество теплоты Q_B , возвращенного за цикл работы регенератора τ_0 в стекловаренную печь:

$$Q_B = \int_0^{\tau_0} G_B (c_B'' t_B'' - c_B' t_B') d\tau, \quad (1)$$

где G_B – количество нагреваемого воздуха горения; c_B – теплоемкости воздуха; t_B'' и t_B' – температура воздуха, поступающего в печь, и воздуха на входе в регенератор; τ – время работы теплообменника.

Установившийся режим работы регенератора характеризуется балансом получаемой и отдаваемой тепловой энергии (без учета тепловых потерь), а характер зависимостей $t_B'' = t_B''(\tau, \tau_0)$ и $t_B' = t_B'(\tau, \tau_0)$ определяется величиной цикла нагрева и охлаждения τ_0 .

Целью расчетов является определение длительности цикла $\tau_{0\text{опт}}$, обеспе-

чивающую подачу максимального количества тепловой энергии

$$Q_B = \int_0^{\tau_0} G_B (c_B'' t_B'' - c_B' t_B') d\tau \Rightarrow \max \quad (2)$$

путем варьирования величиной τ_0 при выполнении уравнения теплового баланса

$$\Phi = \int_0^{\tau_0} [G_B (c_B'' t_B'' - c_B' t_B') - G_r (c_r' t_r' - c_r'' t_r'')] = 0. \quad (3)$$

Для поиска $\tau_{0 \text{ опт}}$ может быть применен любой метод поиска экстремума функции одной переменной $Q_B = Q_B(\tau_0)$ в рамках заданных границ изменения этой переменной $\tau_{\min} \leq \tau_0 \leq \tau_{\max}$, где граничные значения $\tau_{\min}$ и $\tau_{\max}$ задаются из опыта эксплуатации регенераторов стекловаренных печей.

Уменьшение продолжительности цикла работы регенератора связано с увеличением потерь с нагретым воздухом при переключении холодного и горячего периодов.

Методика расчета регенератора с учетом тепловых потерь при переключении представлена в работе [5].

Продление величины рабочего цикла увеличивает колебания температуры нагреваемого воздуха, что отрицательно сказывается на температурном режиме рабочей камеры технологического агрегата.

Таким образом, задача определения оптимальной длительности цикла требует учета вышеперечисленных особенностей работы высокотемпературных теплотехнологических комплексов с регенеративными теплообменниками.

Расчеты по определению оптимальной величины цикла работы регенератора $\tau_{0 \text{ опт}}$ были проведены для однокамерного регенеративного теплообменника стекловаренной печи удельной производительностью 0,88 т/(м²·сут). Расход дымовых газов – 176 м³/мин, расход воздуха горения – 152 м³/мин. Диапазон изменения длительности цикла работы регенератора от 600 до 2400 с. Рассматривались три наиболее распространенных типа насадок с одинаковым размером каналов 140 × 140 мм.

Для моделирования тепловых процессов в регенеративных теплообменниках использовался программный комплекс [6], разработанный на основе математической модели регенератора, изложенной в [7].

Количество теплоты, переданное нагреваемому воздуху за цикл работы регенератора при использовании различных типов насадок, приведено в таблице. Проследить влияние длительности циклов нагрева и охлаждения регенератора на эффективность его работы можно на рисунке, на котором представлена зависимость отношения количества теплоты, переданного в единицу времени, Q_b / τ от времени цикла τ для насадки Каупера (рисунок, а) и насадки из плавнелитых формовых элементов типа Topfstein с толщиной стенки 40 мм (рисунок, б).

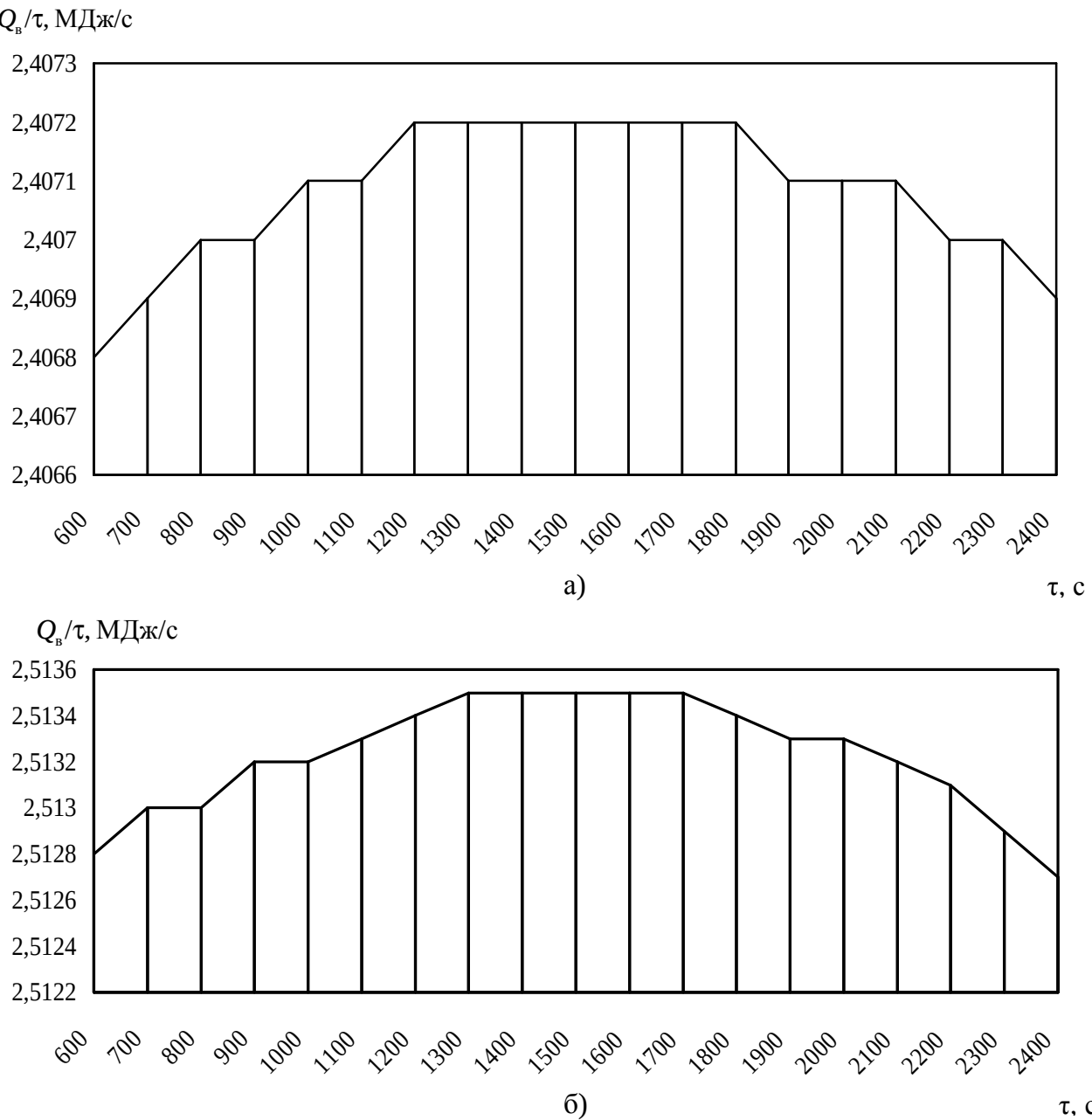


Рисунок – Количество теплоты, переданное воздуху, в зависимости от длительности цикла работы регенератора

Как видно из представленных графиков, наибольшее количество теплоты для первого типа насадки передается в интервале 1200 – 1800 с., типа Topfstein – в интервале 1300 – 1700 с.

В таблице представлены результаты расчетов для двух наиболее эффективных типов насадок регенеративных теплообменников – Лихте и Topfstein.

Как видно из таблицы, время цикла, при котором передается наибольшее количество теплоты за сутки, для насадки Лихте составляет 10 мин (217913,76 МДж/сут), насадки из плавнелитых формовых элементов типа Topfstein – 25 мин (217166,4 МДж/сут).

Таблица

К определению оптимальной длительности цикла работы регенератора

Длительность цикла τ , мин	$Q_{\text{в}}^{\text{сут}}$, МДж/сут	$Q_{\text{в дейст}}^{\text{сут}}$, МДж/сут
Насадка Лихте, 140x140 мм		
10	217913,76	214217,28
15	217835,52	215394,24
20	217756,8	216020,4
25	217665,22	216222,8
30	217550,4	216361,44
35	217405,85	216395,79
40	217228,32	216352,37
Насадка Topfstein, 140x140 мм		
10	217105,92	213698,88
15	217135,68	214876,8
20	217157,76	215472,96
25	217166,4	215827,78
30	217157,76	216048,48
35	217140,48	216194,61
40	217097,28	216275,4

Однако, если учесть потери воздуха при переключении регенератора, то наибольшее количество теплоты будет передано при режиме работы теплообменника с частотой переключения 35 мин. Для насадок Каупера и Topfstein максимальное значение $Q_{\text{в дейст}}^{\text{сут}}$ будет соответствовать времени цикла 40 мин.

С увеличением времени цикла растет и колебание температур нагреваемого воздуха в начале и конце цикла. Максимальная величина $\Delta t_{\text{в}}$ составляет 124 °С для насадки Лихте, 86 °С – для насадки Topfstein.

Выводы. Проведенные расчеты показали, что выбор оптимальной продолжительности цикла необходимо производить с учетом тепловых потерь с воздухом, вытесненным из теплообменника при переключении. Кроме того, необходимо учитывать колебания температуры нагреваемого воздуха за время подогрева для недопущения нарушения теплового и технологического режимов работы высокотемпературных плавильных комплексов. Оптимальное время работы регенераторов при использовании насадок из плавленолигнитных элементов необходимо увеличить до 30 мин, также как и для насадок из обожженных огнеупоров.

Список литературы: 1. Ключников А.Д. Энергетика теплотехнологии и вопросы энергосбережения / А.Д. Ключников – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 128 с. 2. Троянkin Ю.В. Проектирование и эксплуатация огнетехнических установок / Ю.В. Троянkin – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 256 с. 3. Кошельник О.В. Вибір ефективних конструктивних і експлуатаційних параметрів регенеративних теплообмінників скловарних печей ванного типу / О.В.Кошельник // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 6. – С. 17 – 23. 4. Троянkin Ю.А. Оптимизация насадки регенераторов ваннных стекловаренных печей / Ю.А. Троянkin, И.М. Кузьмина // Стекло и керамика. – 1997. – № 9. – С. 12 – 14. 5. Кошельник А.В. Исследование влияния тепловых потерь при переключении регенераторов высокотемпературных агрегатов на тепловую работу с различной длительностью цикла / А.В. Кошельник // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – 2007. – № 11. – С. 26 – 33. 6. Кошельник О. В. Методика створення універсального обчислювального комплексу для моделювання регенеративних теплообмінників високотемпературних плавильних агрегатів / О.В. Кошельник // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2007. – № 2/3. – С. 47 – 50. 7. Кошельник А. В. Математическая модель многокамерных регенераторов плавильных агрегатов / А.В. Кошельник // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2007. – № 1/2. – С. 51 – 54.

Поступила в редколлегию 01.04.09

С.В. СОРОКІНА, канд. техн. наук, **М.В. БОРЗИЛО**, студент-магістр,
О.В. М'ЯЧИКОВ, ХДУХТ, м. Харків

ЗБАГАЧЕННЯ ПЛАВЛЕНИХ СИРІВ РОСЛИННИМИ КОМПОНЕНТАМИ

Наведено результати досліджень по оцінці якості нового виду молочних продуктів, виготовленого на основі плавленого сиру з додаванням овочево-рослинного компоненту з кропу та зародків пшениці. Визначено, що розроблений продукт має більш високу харчову та біологічну цінність ніж його аналоги.

The results of researches are resulted by estimation of qualities of the new type of milk products, made on the basis of melted cheese with addition of vegetable-vegetable component from a dill and embryos of wheat. It is certain that the developed product has higher food and biological value than his analogues.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Одним з напрямків створення продуктів харчування повинно бути забезпечення їхньої високої якості. У даний час все більшого поширення набуває концепція – теорія адекватного харчування. Згідно якої харчові продукти повинні бути адекватні традиційним за органолептичними показниками і структурними формами поживних речовин і харчових волокон; масові частки компонентів цих продуктів підібрані таким чином, що при включенні в раціон харчування забезпечують підтримку умовно оптимального й енергетичного балансу організму споживачів.

Продукти із молока, а також продукти із овочів користуються великою популярністю у всьому світі. Однак молочні продукти містять мало вітамінів (особливо антиоксидантного ряду – це вітамін С, β -каротин, токоферол), мало природних антиоксидантів, геропротекторів таких як низькомолекулярні фенольні сполуки (катехіни, флавонові глікозиди, антоціани та ін.), терпеноїди. А ці речовини містяться у рослинній сировині, зокрема, у овочах [1 – 3]. Тому ідея створення комбінованих молочних продуктів з різними рослинними добавками з високим вмістом речовин для імунопрофілактики населення і зміцнення здоров'я є актуальною проблемою.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проблема формування виробничого асортименту широко освітлена в публікаціях вітчизняних дослідників. За підсумками такого аналізу можна зробити висновок, що внутріфірмо-

ве планування асортименту сьогодні припускає розробку управлінських рішень за двома взаємообумовлюючими напрямками [4, 5]. До першого можливо віднести усі ті плановані дії, які у тій або іншій ступені пов'язані з обліком виробничих потужностей вітчизняного виробника молочної продукції. До другого – визначення різного роду детермінант споживчого попиту на молочну продукцію. На думку фахівців, такий підхід обумовлений безпосереднім прагненням споживача до їжі, збалансованої по змісту білка, жиру, вуглеводів, вітамінів і мінеральних речовин, без барвників і консервантів, але збагаченої баластовими речовинами, що містяться у фруктах, ягодах і овочах [6, 7]. Вибір молочних продуктів, а саме плавленого сиру, як об'єкта збагачення вітамінами і мінеральними речовинами, обумовлений його широким попитом у харчуванні населення, а також високою харчовою і біологічною цінністю. Однак зміст і кількісне співвідношення вітамінів у плавленому сирі не завжди відповідає споживанням організму. Тому ідея створення комбінованих молочних продуктів з різними рослинними добавками з високим вмістом речовин для імунопрофілактики населення і зміцнення здоров'я є актуальною проблемою.

Мета та завдання статті. Метою роботи було розробка та визначення якості плавленого сиру з використанням функціонального компонента, яким був порошок з кропу та пшеничних зародків.

Виклад основного матеріалу дослідження. З метою розробки плавленого сиру з підвищеною біологічною та фізіологічною цінністю нами було використано функціональний компонент який має поліфункціональну дію та володіє імуностимулюючими та радіозахисними властивостями, а також є джерелом біологічно цінних речовин, які є регуляторами холестеринового обміну, стимуляторами функцій внутрішніх органів та сприяють виведенню з організму людини продуктів обміну речовин. Крім того, використаний функціональний компонент володіє антиокислювальною та антиоксидантною дією завдяки вмісту таких речовин, як вітамін С, хлорофілу та інших цінних компонентів. При розробці модельних зразків нового виду харчових продуктів на основі плавленого сиру і функціонального компонента також враховувалися вимоги до функціональних властивостей одержаних продуктів. Функціональними компонентами був порошок з кропу та пшеничні зародки, які разом складали овочево-рослинну сировину, яку додавали.

Зразки нових видів плавленого сиру одержували шляхом внесення різного відсотку овочево-рослинної сировини (від 3 % до 5 % від загальної маси

продукту) до основної сировини.

Під час виконання експериментальних робіт використовували наступну основну сировину: плавлений сир за ДСТУ 1434-92 та овочево-рослинну сировину (суміш порошку з кропу та пшеничних зародків). Овочево-рослинна сировина з кропу та пшеничні зародки являла собою порошкоподібну однорідну масу яскраво зеленого кольору. Смак та запах чисті, слабо виражені, властиві кропу. Присмак зародків не відчувався. Вміст сухих речовин у овочево-рослинній сировині складав 94 %. Дослідження органолептичних та фізико-хімічних характеристик зразків здійснювали за стандартними методами з використанням відповідного обладнання.

Овочево-рослинна збагачуюча добавка була введена до продукту у співвідношенні – пшеничні зародки:порошок кропу:плавлений сир відповідно: 1 : 2 : 97 (зразок № 1); 1 : 3 : 96 (зразок № 2); 1 : 4 : 95 (зразок № 3). Результати дослідження органолептичних та фізико-хімічних показників розроблених зразків представлені у таблиці 1. Органолептична оцінка розроблених зразків оцінювались за шкалою Тільгнера Д.Є. у власній модифікації з урахуванням відповідних коефіцієнтів значимості за кожним показником.

Таблиця 1

Характеристика органолептичних показників якості розроблених зразків

Показники	Характеристика розроблених зразків		
	Зразок №1	Зразок №2	Зразок №3
Зовнішній вигляд	Однорідна пастоподібна маса, поверхня чиста і гладка, не підсохла, менш блискуча		
Консистенція	Пастоподібна, пластична, легко намазується, однорідна по всій масі		
Смак та запах	Приємний, вершковий, яскраво виражений смак та запах плавленого сиру		
	смак добавки не відчувається	з легким слабо вираженим присмаком кропу	з приємним смаком і ароматом кропу
Колір	Однорідний, рівномірний по всій масі		
	бліде фісташковий	фісташковий	насичений фісташковий
Органолептична оцінка, балів	4,0	5,0	4,0

Як видно з даних таблиці 1, органолептичні показники у зразках змінюються у залежності від кількості введеної у продукт овочево-рослинній сировини.

вині. Розроблені зразки характеризувались гарною органолептичною оцінкою: приємним, злегка солодкуватим вершковим смаком з присмаком і запахом кропу, пластичною консистенцією і фісташковим кольором.

За органолептичною оцінкою найбішу кількість балів отримав зразок № 2 з зі співвідношенням 1 : 3 : 96. Таким чином, можна сказати, що завдяки введення у продукти збагачуючої овочево-рослинній сировині, органолептичні властивості зразків плавленого сиру набули приємного зовнішнього вигляду та смакових властивостей.

Наступним етапом дослідження було визначення фізико-хімічних показників одержаного продукту. При дослідженні фізико-хімічних показників плавленого сиру з додаванням овочево-рослинної сировини були отримані наступні данні, що наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Фізико-хімічні показники нового виду плавленого сиру

Показники	Характеристика розроблених зразків		
	Зразок № 1	Зразок № 2	Зразок № 3
Масова частка жиру, %	44,75	44,68	44,01
Масова частка води, %	50,2	49,2	48
Масова частка сухих речовин, %	49,8	50,8	52
Вміст повареної солі, г	1,95	1,92	1,86
Вміст вітаміну С, мг% на 100г продукту	1,86	2,61	6,75
Вміст каротиноїдів, мг на 100 г продукту	27,39	36,52	91,3
Вміст хлорофілу «а», мг на 100 г продукту	43,14	57,52	143,8
Вміст хлорофілу «b», мг на 100г продукту	16,99	22,66	56,65

Аналізуючи отримані експериментальні дані можна зазначити, що при додаванні збагачуючої овочево-рослинній сировині фізико-хімічні показники плавлених сирів змінювалися несуттєво, а саме – пропорційно внесений кількості зменшувалася масова частка води і збільшувалася масова частка сухих речовин, не дуже суттєвою є і зміна жиру і повареної солі, проте на ряду з нормуючими показниками збільшився вміст вітаміну С, а входячи із аналізу органолептичних показників, можна стверджувати, що шляхом введення в рецептуру плавленого сиру збагачуючої овочево-рослинній сировині можна підвищити вміст вітаміну С до 6,75 мг% на 100 г продукту. Таке збільшення виходу каротиноїдів (вміст β -каротину в 100 г свіжого кропу дорівнює 1,7 мг) не свідчить про їх додаткову появу в порошку із листя кропу, а

свідчить, напевне, про перехід молекул каротиноїді із зв'язаного з біополімерами стану в вільний, тому що існуючі хімічні методи реєстрації дозволяють визначити тільки каротиноїди, що знаходяться у вивільненому стані.

Проаналізувавши отримані дані за органолептичною оцінкою та фізико-хімічними показниками якості розроблених зразків можна сказати, що найбільш приємним співвідношенням для внесення овочево-рослинної сировини до плавленого сиру є 1 : 3 : 96. Отриманий якісно новий вид плавленого сиру характеризується підвищеною харчовою і біологічною цінністю, та володіє лікувально-профілактичними властивостями.

Висновки. З проведених досліджень можемо зробити висновок, що введення натуральних вітамінів та антиокислювачів у молочні продукти, такі як плавлений сир, шляхом додавання у продукт добавки з овочево-рослинної сировини, здійснює позитивний вплив на біологічну та харчову цінність продукту, підвищення стійкості продукту при зберіганні, гальмує гідролітичні процеси у молочному жирі, інгібує швидкість утворення перекисів та карбонних сполук. Розроблені продукти рекомендуються для харчування, бо містять значну кількість біологічно активних речовин, які сприяють попередженню небажаного псування продукту та мобілізації захисних сил організму, мають прекрасні споживчі властивості та дозволяють подовжити строки зберігання на термін, який залежить від умов зберігання.

Список літератури: 1. Кудрявцева А.А. Натуральные полифункциональные БАД – экологически безопасные пищевые и кормовые вещества нового поколения / А.А. Кудрявцева, Л.В. Драчёва. // Пищевая промышленность. – 1996. – № 9. – С. 40. 2. Фирсанов О.В. Планирование ассортимента молочной продукции на основе изучения взаимосвязей потребителя и производителя / О.В. Фирсанов, Э.Г. Жукова // Молочная промышленность. – 2002. – № 6. – С. 18 – 23. 3. Павлюк Р.Ю. Нове покоління молочних продуктів у підвищенні імунітету / Р.Ю. Павлюк // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства та торгівлі: [зб. наук. пр. Харків. Держ. ун-т харч. та торг.]. – Харків, 2003. – С. 93 – 99. 4. Широкова Е.Н. Продукты питания и рациональное использование сырьевых ресурсов / Е.Н. Широкова // Dairy Foods. – 2002. – № 4. – С. 47. 5. Гильзин В.М. Перспективы использования новых ингредиентов в молочной промышленности / В.М. Гильзин // Dairy Foods. – 2000. – № 4. – С. 31 – 35. 6. Мураин Я.Г. Обогащение кальцием, витаминами А и D / Я.Г. Мураин // Dairy Foods. – 2000. – № 12. – С. 29 – 31. 7. Зобкова З.С. Молочные продукты с витаминами / З.С. Зобкова // Молочная промышленность. – 2004. – № 5. – С. 28 – 30.

Надійшла до редколегії 21.04.09

С.В. СОРОКІНА, канд. техн. наук, **Н.О. ЖИЛЮК**,
О.О. ЯЦУЦЕНКО, студентка-магістр, ХДУХТ, м. Харків

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РЕЦЕПТУРНОГО СКЛАДУ СИРНИХ ВИРОБІВ

Розроблена математична модель оптимізації для створення рецептурного складу сирних виробів. У результаті представлених розрахунків по математичній моделі оптимізації складу сирних виробів та комплексу проведених досліджень були встановлені концентрації рецептурних компонентів для сирних виробів з біологічно активною добавкою з моркви.

The mathematical model of optimization is developed for creation of compounding composition of cheeses wares. As a result of the represented calculations on the mathematical model of optimization of composition of cheeses wares and complex of the conducted researches there were the set concentrations of compounding components for cheeses wares with biologically active addition from a carrot.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Одним з напрямків створення продуктів харчування повинно бути забезпечення їхньої високої якості. У даний час все більшого поширення набуває концепція – теорія адекватного харчування. Згідно якої харчові продукти повинні бути адекватні традиційним за органолептичними показниками і структурними формами поживних речовин і харчових волокон; масові частки компонентів цих продуктів підібрані таким чином, що при включенні в раціон харчування забезпечують підтримку умовно оптимального й енергетичного балансу організму споживачів.

Продукти із молока, а також продукти із плодів та овочів користуються великою популярністю у всьому світі. Однак молочні продукти містять мало вітамінів (особливо антиоксидантного ряду – це вітамін С, В-каротин, а-токоферол), мало природних антиоксидантів, геропротекторів таких як низькомолекулярні фенольні сполуки (катехіни, флавонові глікозиди, антоціани та ін.), терпеноїди. А ці речовини містяться у рослинній сировині, зокрема, у овочах [1 – 3]. Тому ідея створення комбінованих молочних продуктів з різними рослинними добавками з високим вмістом речовин для імунoproфілактики населення і зміцнення здоров'я є актуальною проблемою.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Проблема формування виробничого асортименту широко освітлена в публікаціях вітчизняних дослідни-

ків. За підсумками такого аналізу можна зробити висновок, що внутріфірмове планування асортименту сьогодні припускає розробку управлінських рішень за двома взаємообумовлюючими напрямленнями [4 – 6].

До першого можливо віднести усі ті плановані дії, які у тій або іншій ступені пов'язані з обліком виробничих потужностей вітчизняного виробника молочної продукції.

До другого – визначення різного роду детермінант споживчого попиту на молочну продукцію.

У зв'язку з тим, що до недавнього часу відомі методи проектування рецептур спиралися на емпіричну основу в багатьох випадках подібний підхід був виправданий, оскільки дозволяв випускати продукти достатньо високої харчової цінності. Але, якщо спиратися лише на інтуїцію, практично неможливо створити композиції, які на максимальному ступеню відповідали би потребі організму в енергетичному та пластичному біоматеріалах. При цьому значні зміни умов праці і побуту населення вносять у цю проблему якісно нові аспекти, на фоні яких інтуїтивний спосіб обґрунтування рецептурного складу адекватних харчових композицій виявляється безперспективним.

Все це, свідчить про те, що існує об'єктивна необхідність в більш коректному підході до проектування харчових продуктів, виходячи з нових уявлень про харчування. Сучасні погляди на харчові продукти можуть отримати розвиток лише на базі розробки навчально-теоретичних основ створення математичних моделей складу і якості продуктів з метою управління процесами їх формування на різних етапах їх життєвого циклу [7].

Таким чином, є цілком переконливі підстави вважати, що оптимізація структури харчування населення та приведення її у відповідність з фізіологічними потребами сучасного споживача не можуть бути досягнуті без залучення аналітичних підходів до проектування рецептурного складу харчових продуктів.

Мета та завдання статті. Метою роботи була розробка математичної моделі оптимізації створення рецептурного складу сирних виробів. Для проведення математичного модулювання складу і якості сирних виробів було обране наступне.

По-перше – набір харчових інгредієнтів, які є основою для створення сирних виробів (кожний харчовий інгредієнт має відомий вміст білків, жирів, вуглеводів і мінеральних елементів).

По-друге – потрібні органолептичні показники якості готових сирних

виробів (консистенція однорідна, ніжна, пастоподібна; смак солодкий з присмаком наповнювача і ваніліну; запах молочний; колір білий з кремовим відтінком).

Крім цього, розроблені сирні вироби повинні бути максимально збалансовані за вмістом поживних речовин, а сума мас інгредієнтів повинна відповідати потрібній масі готового продукту (складати 100 грамів для даного завдання).

Виклад основного матеріалу досліджень. Математична модель задачі оптимізації в загальному вигляді являє собою три основних елементи: цільова функція, обмеження та граничні умови. Цільова функція показує, у якому змісті рішення повинне бути найкращим, обмеження показують залежності між значеннями шуканих перемінних, граничні умови відбивають гранично допустимі значення перемінних. Записується математична модель оптимізаційної задачі в наступній формі:

$$F = f(\bar{x}) \rightarrow \max(\min)$$

$$g_i(x_j) = 0$$

$$x_j^{\min} \leq x_j \leq x_j^{\max}$$

$$i = \overline{1, m}, \quad j = \overline{1, n}$$

де $f(x)$ – цільова функція; x – вектор змінних величин: $x = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$; m – число обмежень; n – число перемінних; g_i – функції залежностей між шуканими перемінними; $x_j^{\min}, x_j^{\max}$ – константи.

У даній задачі в якості перемінних моделі виступають маси інгредієнтів, що складають харчову суміш: x_1 – сир з коров'ячого молока, x_2 – масло селянське, x_3 – цукор, x_4 – овочевий наповнювач, x_5 – ванілін. Граничними умовами є вимоги по органолептичним показникам, які залежать від вмісту у суміші лише одного інгредієнту. Обмеженнями виступають вимоги по органолептичним показникам, на які впливає декілька інгредієнтів комплексно.

$$10,0 \leq X_1 \leq 20,0 \text{ (колір за вмістом масла)}$$

$$4,0 \leq X_2 \leq 5,0 \text{ (смак за вмістом цукру)}$$

$$0,4 \leq X_3 \leq 0,5 \text{ (смак за вмістом овочевого наповнювача)}$$

$$40 \leq X_4 \leq 50 \text{ (консистенція за вмістом сиру)}$$

$$23 \leq (11,5 X_1 + 99,86 X_2 + 92,0 X_4) \leq 35$$

$$X_1 + X_2 + X_4 = 100$$

Мета даної задачі – прагнення досягти балансу визначення харчових речовин суміші (тобто вміст нутрієнтів повинний наближатися до норми. Векторна оптимізація являє собою справу знайти деякий компроміс між тими параметрами, за якими потрібно оптимізувати рішення. По кожній харчовій речовині, яка нас цікавить, необхідно мінімізувати квадрат відносного відхилення від еталона:

$$\frac{B_j - E_j}{E_j}$$

де B_j – показник фактичного вмісту в суміші j -ї харчової речовини; E_j – показник еталонного вмісту в суміші j – ї харчової речовини.

Оскільки важливе не абсолютне значення того чи іншого показника, а їхнє співвідношення в суміші, то перед порівнянням проектованої рецептури й еталона відповідні показники нормуються. Таким чином, нормований показник фактичного вмісту j -ї харчової речовини в суміші щодо вмісту в ній усіх харчових речовин:

$$B_j = \frac{\sum_{i=1}^n a_{ij} x_i}{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i}$$

де a_{ij} – значення j -го показника в i -м компоненті.

Математична постановка задачі оптимізації харчових сумішей, таким чином, має вид:

$$F = \sum_{j=1}^m \left(\frac{B_j - E_j}{E_j} \right)^2 \rightarrow \max$$

$$\left(\sum_{j=1}^n x_j \right) - 100 = 0$$

$$a \leq \sum_{j=1}^n \left(\frac{100 - W_j}{100} x_j \right) \leq b$$

$$x_j^{\min} \leq x_j \leq x_j^{\max}, \quad j = \overline{1, n}$$

$$B_j = \frac{\sum_{i=1}^n a_{ij} x_i}{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i}, \quad E_j = \frac{l_j}{\sum_{j=1}^m l_j}, \quad j = \overline{1, m}$$

де W_j – процентний вміст води в i -му інгредієнті; a, b – межі вмісту сухих речовин у суміші (вимоги до консистенції); $x_j^{\min}, x_j^{\max}$ – межі зміни мас інгредієнтів (вимоги до смаку, консистенції та кольору); l_j – еталонний вміст j -ї харчової речовини на 1000 ккал суміші; a_{ij} – вміст j -ї харчової речовини в i -му інгредієнті; n – кількість інгредієнтів суміші; m – кількість розглянутих харчових речовин.

У такій постановці маємо задачу умовної (тому що присутні обмеження) нелінійної (тому що функція нелінійна) оптимізації з нелінійною цільовою функцією і лінійними обмеженнями і граничними умовами. Таким чином, після нескладних математичних операцій, які було проведено відповідно до вище зазначених, загальна цільова функція приймає наступний вид:

$$\begin{aligned} Z_{\text{загальна}} = & (0,14 X_1 - V_1 \times 3,4)^2 + (0,028 X_1 - V_1 \times 5,1)^2 + (0,041 X_1 + 0,002 \\ & X_2 + 0,001 X_3 - V_1 \times 1,785)^2 + (1,12 X_1 + 0,01 X_2 + 0,003 X_3 - V_1 \times 1,3385)^2 + \\ & (1,5 X_1 + 0,025 X_2 + 0,002 X_3 - V_1 \times 0,321)^2 + (0,023 X_1 + 0,003 X_2 - \\ & V_1 \times 0,1425)^2 + (2,16 X_1 + 1 X_2 - V_1 \times 0,446)^2 + (0,005 X_1 + 0,003 X_2 + \\ & 0,003 X_3 - V_1 \times 0,0053)^2 + (0,0006 X_1 + 0,0001 X_2 - V_1 \times 0,0018)^2 + \\ & (0,0005 X_1 + 0,0002 X_2 - V_1 \times 0,0007)^2 + (0,003 X_1 + 0,002 X_2 - V_1 \times 0,0008)^2 \\ & + (0,003 X_1 + 0,001 X_2 - V_1 \times 0,006)^2 + (0,005 X_1 + 0,003 X_2 - V_1 \times 0,02)^2, \end{aligned}$$

де $V_1 = (0,632 X_1 + 0,468 X_2 + 0,121 X_3) / 1000$.

Оскільки нормативні значення задані із розрахунку на 1000 ккал, для складання загальної мети необхідно перерахувати норму із розрахунку на фактичне число ккал.

Для даного вектору x число ккал дорівнює:

$$0,632 X_1 + 0,468 X_2 + 0,121 X_3.$$

Позначимо відношення V_1 наступним чином:

$$V_1 = (0,632 X_1 + 0,468 X_2 + 0,121 X_3) / 1000.$$

Тоді для сирних виробів:

$$Z_{\text{додаток}} = V_1 \times K_j$$

де: K_j – нормативне значення j -го критерію.

Звичайно наближене рішення задачі нелінійного програмування шукають за допомогою релаксаційного процесу.

Релаксаційний процес – це процес побудови послідовних наближень $M_1, M_2, \dots, M_K$, таких, що $M_k \in \Omega$ ($k=1, 2, \dots$ if $f(M_{k+1}) > f(M_k)$). При цьому релаксаційний процес називається таким, що сходиться, якщо $\lim_{k \rightarrow \infty} f(M_k) = f(M_0)$.

Релаксаційний процес, що сходиться, дозволяє знайти наближене рішення задачі нелінійного програмування з будь-якою заданою точністю.

Ідеал пошуку екстремуму полягає в наступному:

1. задати початкову крапку x_j , $j = \overline{1, n}$;
2. у заданій крапці x_j визначити напрямок руху на першому кроці β 1;
3. прийняти величину кроку t 1;
4. визначити координати кінця першого кроку x_{j1} ;
5. обчислити значення ознаки екстремуму на першому кроці;
6. перевірити виконання ознаки екстремуму.

Питання визначення напрямку і довжини кроку є винятково значимим, оскільки саме він визначає точність отриманих результатів і швидкість збіжності, тобто число ітерацій, за котре буде досягнутий екстремум.

Чим вище порядок методів, тим більше обчислень на кожній ітерації, але тим менше потрібно ітерацій. І, природно, навпаки. Вибір методу рішення

отриманих математичних рівнянь роблять у залежності від задачі і рівня дослідження, від типу нелінійності.

При рішенні даної задачі був обраний метод Ньютона, у якому використовуються другі похідні, що вимагає великих обчислень на кожній ітерації, але оптимальне рішення знаходиться за менше число ітерацій, ніж у градієнтних методах, у яких використовуються перші похідні. Рішення реалізовано за допомогою мови програмування Паскаль 7.1.

У результаті представлених розрахунків по математичній моделі оптимізації складу сирних виробів та комплексу проведених досліджень були встановлені концентрації рецептурних компонентів для сирних виробів:

- сир з коров'ячого молока – 61 ... 65 %;
- вершки – 11 ... 14 %;
- цукор – 10 ... 12 %;
- ванілін – 0,004 ... 0,006 %;
- овочевий наповнювач – 18 ... 20 %.

Висновки.

З проведених досліджень можемо зробити висновок, що є цілком переконливі підстави вважати, що оптимізація структури харчування населення і приведення її у відповідності з фізіологічними потребами сучасного споживача не можуть бути досягнуті без залучення аналітичних підходів до проектування рецептурного складу харчових продуктів.

Список літератури: 1. *Степанова Л.И.* Справочник технолога молочного производства. Технологии и рецептуры: В 3 т. Цельномолочные продукты / *Л.И. Степанова.* – СПб.: ГИОРД, 1999. – Т. 1. – 503 с. 2. *Маршалл К.Р.* Тенденции развития технологии в молочной промышленности / *К.Р. Маршалл, Р.М. Фонвик* // Молочная промышленность. – 2000. – № 2. – С. 14. 3. *Покровский А.А.* Химический состав пищевых продуктов / *А.А. Покровский.* – М.: Пищевая промышленность. – 1977. – 200 с. 4. *Фирсанов О.В.* Планирование ассортимента молочной продукции на основе изучения взаимосвязей потребителя и производителя / *О.В. Фирсанов, Э.Г. Жукова.* // Молочная промышленность. – 2002. – № 6. – С. 18 – 23. 5. *Лисицын А.Б.* Формализация представлений о пищевой адекватности сырья и готовых изделий / *А.Б. Лисицын, Н.Н. Липатов, И.И. Косырев.*: Тез. докл. IV Межд. Симпозиума «Экология человека: пищевые технологии и продукты». – 1995. – С. 201 – 204. 6. *Barbieri Mendez J.A.* Modelaje matematiko para la prediction de nutrientes en el procesamiento termico de alimentos: ura revision / *J.A. Barbieri Mendez.* // Rev. Latinoamer. Franst. Col. Mat. – 2003. – Vol. 7, № 1. – P. 3 – 14. 7. *McDougall D.B.* Mathematical Modeling in Meat Processing / *D.B. McDougall, R.A. Allen.* – N.-Y. – 2004. – P. 298 – 300.

Надійшла до редколегії 21.04.09

О.В. САВВОВА, канд. техн. наук, **Л.Л. БРАГІНА**, докт. техн. наук,
О.В. ШАЛИГІНА, канд. техн. наук, **Д.Є. ПАНТУС**, канд. техн. наук,
О.В. БАБІЧ, магістрант НТУ «ХП»

ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ СИЛІКОФОСФАТНИХ СКЛОЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ АРХІТЕКТУРНО-БУДІВЕЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

В статті досліджено хімічну стійкість силікофосфатних склоемалевих покриттів в системі $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$. Встановлено, що необхідною для склопокриттів архітектурно-будівельного призначення водостійкістю при втраті маси зразку 8 г/м^2 , та кислотостійкістю класу А характеризується покриття з вмістом 8 мол. % TiO_2 та 8 мол. % CaO .

In article it is investigated chemical firmness silica phosphate vitreous enamel coatings in system $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$ on their water resistance. It is defined, that needed for glass coatings architecturally-building appointment as water resistance at loss of weight of the sample 8 g/m^2 , and acid resistance by A class the covering with the maintenance 8 mol. % TiO_2 and 8 mol. % CaO is characterised.

Вступ. На сьогоднішній час у світовій архітектурно-будівельній індустрії все більш широке використання при виготовленні сталевих панелей медичного, фармацевтичного, санітарно-технічного призначення набувають універсальні захисні декоративні покриття, серед яких особливе місце займають склоемалі з антибактеріальними функціями по відношенню до дії широкого спектру шкідливих мікроорганізмів.

Емалі для архітектурних деталей повинні забезпечувати високу хімічну стійкість покриття в умовах тривалої дії атмосфери. За даними ISO 2742 стійкість до холодної кислоти для даних емалей повинна бути не нижче класу А, а стійкість до гарячої кислоти не вище $18,5 \text{ г/м}^2$ [1]. В таблиці 1 наведена хімічна стійкість емалей до різних реагентів, які використовуються для хімічної апатарури [2].

Емальовані панелі та емальовані вироби побутового призначення, які використовуються в медичних закладах, характеризуються водостійкістю від 5 до 10 г/м^2 в залежності від умов експлуатації покриття [3 – 5].

В таблиці наведені дані щодо вимог до властивостей архітектурних панелей для внутрішнього використання [6].

Таблиця

Основні вимоги до властивостей архітектурних панелей для внутрішнього використання

	Властивість	Вимоги	Примітки
1	Товщина емалевого покриття	Максимальна 0,4 мм	Метод непридатний, якщо панель вкрита декількома шарами емалі для досягнення декоративного ефекту
2	Стійкість до холодної лимонної кислоти	Клас А	
3	Опір на удар	При 20 Н характер руйнування не перевищує 2 мм після 24 годин	
4	Зчеплення	Мінімальне 3 бали	Випробування повинно відповідати ISO 2723
5	Опір до дряпання	7 Н Мінімальний 4 Н для поверхні типу металік та шовкографія	
6	Опір до абразивної дії	Максимальний 0,1 грам	Узгоджується з ASTV C 501

Методика експерименту. Водостійкість дослідних покриттів визначали за ДСТУ 3-1747-98 [7]. Кислотостійкість дослідних покриттів визначали пробою плямою за ДОСТ 24405-80 [8]. Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу, який проводили на установці «ДРОН-ЗМ».

Експериментальні результати та їх обговорення. На основі проведених раніше досліджень з врахуванням вимог до водостійкості у якості основи для одержання антибактеріальних силікофосфатних покриттів архітектурно-будівельного призначення для захисту сталевих панелей операційних блоків в медичних установах були обрані фрити № 10 – 12 з кристалізацією рутилу і гідроксіапатиту та стекла № 2, 3, 4 з кристалізацією рутилу та бадделеїту та гомогенне скло 8 в системі $R_2O - RO - RO_2 - R_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2$. Одержані шлікери наносили обливом на зразки зі сталі 08 кп з поперед-

ньо випаленим ґрунтовим покриттям ЕСГ-26, висушували при температурі 80–120 °С та випалювали в електричній печі при температурі 820 °С протягом 3–3,5 хвилин. Маркировка фрит відповідає маркировці покриттів на їх основі.

При визначенні водостійкості дослідних фрит зерновим методом, використовувалась необновлювана дистильована вода. В цьому випадку корозія уповільнюється завдяки утворенню діоксиду кремнію. Дистильована вода проявляє більш активну дію, ніж водопровідна.

При визначенні водостійкості покриттів на основі дослідних фрит використовувалась обновлювана вода і, як наслідок, безперервне посилення корозії скломалевого покриття [1]. Однак незважаючи на більш агресивні умови проведення експерименту в другому випадку водостійкість сформованих дослідних покриттів буде вищою, ніж у вихідних фрит. Це пояснюється малою щільністю та рихлою структурою різко охолодженої скломалевої фрити.

Хімічна стійкість дослідних покриттів визначається головним чином їх складом модельних стекол, в першу чергу вмістом лужних металів, і структурою після випалу. Введення до складу модельних стекол СаО та покриттів на їх основі, як правило підвищує їх хімічну стійкість. Для дослідних покриттів оксиди ZrO_2 , Al_2O_3 та TiO_2 проявляють найбільш позитивний вплив на стійкість емалей до води та кислоти [8].

За результатами проведених досліджень найнижчою водостійкістю, тобто найвищою втратою маси 10 г/м^2 характеризуються дослідні покриття на основі стекол № 3 (рисунок). Це пов'язано з інтенсивною появою в даних покриттях кристалів $Na_5Ti((PO_4)_3$, які є більш розчинними у порівнянні з ZrO_2 та TiO_2 , які виділялись в модельних стеклах цих складів.

В гомогенному склі №8, яке характеризувалось найнижчою водостійкістю в даній серії стекол, в результаті термообробки виділяється рутил, який деякою мірою позитивно впливає на водостійкість. Втрата маси покриття на основі скла № 8 складає $13,5 \text{ г/м}^2$. Кислотостійкість покриттів № 3, 4 та 8 відповідає класу В і є найнижчою для дослідних покриттів.

Покриття на основі стекол № 11 та № 12 характеризуються наявністю гідроксіапатиту як після варки так і після варіння та декілька підвищеною водостійкістю, у порівнянні з вихідними стеклами, внаслідок кристалізації рутилу. Стійкість до 10 % лимонної кислоти даних покриттів характеризується класом А, і відповідає вимогам до емальованих покриттів архітектурно-будівельного призначення за ISO 2722.

Найвищою водостійкістю та кислотостійкістю, яка відповідає класу АА, характеризується покриття на основі скла № 2 та 4. В даних стеклах після

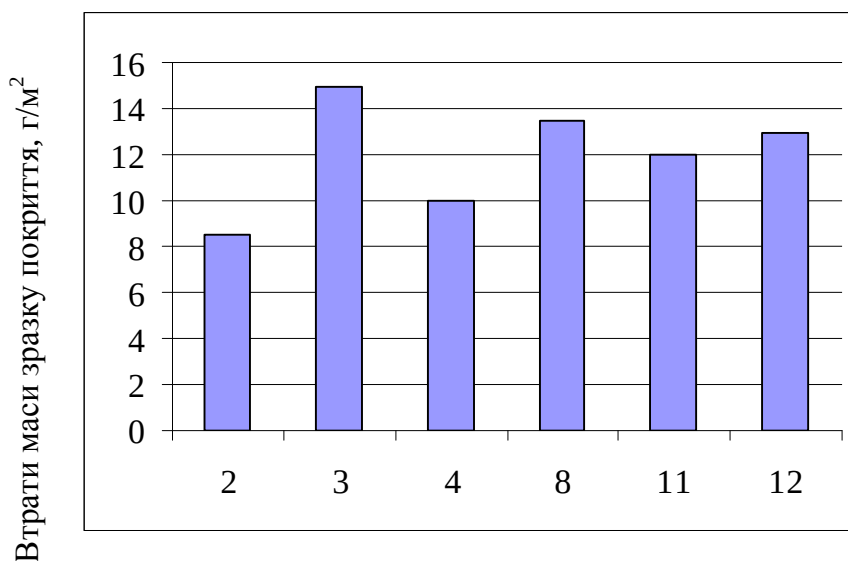


Рисунок – Водостійкість дослідних склопокриттів

випалу інтенсивно кристалізується не тільки бадделеїт, як і після випалу, але і рутил, що значною мірою підвищує водостійкість даних покриттів.

Висновки. Встановлено, що необхідною водостійкістю для склопокриттів архітектурно-будівельного призначення для захисту сталевих панелей операційних блоків в медичних установах при втраті маси зразку 8 г/м², та кислотостійкістю класу А характеризується покриття № 11 з вмістом 8 мол. % TiO₂ та 8 мол. % CaO.

Список літератури: 1. Технология эмали и защитных покрытий: [Учеб. пособие] / [Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый и др.]; под ред. Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина. – Харьков: НТУ «ХПИ», Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 483 с. 2. Жемчужин Г.В. Эмалированная химическая аппаратура (химическая стойкость, эксплуатация и ремонт) / Г.В. Жемчужин. – М.: НИИТЭХИМ, 1971. – 132 с. 3. Duchamp Di V. Serbatoi in acciaio e silos rivestiti di smalto porcellanato ed imbullonati: passato e futuro / Di V. Duchamp, K. Lips. // Smalto porcellanato. – 2008. – № 2. – S. 46. 4. Weisenhaus Von W. Chemische corrosion von emailierungen – EN 14483 / Von W. Weisenhaus // Email. – 2006. – № 4. – S. 63. 5. Eckhard V. Chemically resistant enamel / V. Eckhard // Technical paper of XXI International Enamellers Congress, China, 18 – 22 May 2008.: abstracts of papers. – China, 2008. – P. 161. 6. Quality requirement European authority. [2 Edition]. – Deutscher Email Verband e.V. c/o information – und Bildungszentrum Email e.V. An dem Heerwege, 10 D-58093, Hagt, 2004. – P. 138. 7. Покриття склоемалеві та склокристалічні. Методи випробувань на корозійну стійкість в кислотах та лугах (ISO 2722: 1997): ДСТУ 3-1747-98. – К.: Держспоживстандарт України, 1998. – 123 с. – (Національні стандарти України). 8. Эмали силикатные (фритты). Технические условия: ГОСТ 24405-80. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 14 с.

Надійшла до редколегії 13.04.09.

Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, докт. техн. наук,
Л.О. ЧУНЯЕВА, канд. техн. наук,
О.Н. ЧУНЯЕВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СТАЦИОНАРНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО РЕАКЦИОННОГО ФРОНТА ПРИ ДИФФУЗИОННОМ ЛЕГИРОВАНИИ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ КАРБИДООБРАЗОВАТЕЛЯМИ

На підставі системного аналізу процесів дифузійного легування чистого заліза і залізовуглецевих сплавів карбідоутворювачами доведена можливість формування карбідного шару безпосередньо на поверхні сплаву, що легується. Встановлено, що для локалізації хімічної реакції на поверхні, концентрація карбідоутворювача повинна бути меншою за концентрацію, що викликає поліморфне перетворення $\gamma \rightarrow \alpha$ залізної матриці.

On the bases of systematic analyses of the diffusion alloying processes of pure iron and ferroc carbon alloys, the possibility of carbide layer forming specifically on the surface of an alloy, has been proved. It is found that in order to localize chemical reaction on the surface the concentration of the carbide forming element must be lower then the concentration that promotes polymorphic transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ of ferrous matrix.

1. Актуальность темы. В большинстве случаев целью диффузионного легирования железоуглеродистых сплавов карбидообразователями является получение сплошного карбидного слоя на поверхности детали. В ходе многочисленных исследований [1 – 4] доказано, что сплошной карбидный слой придает защищенным деталям повышенную поверхностную твердость (1800 – 2000 HV для Cr_3C_2 , 2600 – 3200 HV для VC, и до 4000 HV для TiC), высокую износостойкость, коррозионную стойкость и другие ценные эксплуатационные свойства. Это послужило стимулом для разработки целого ряда технологий диффузионного карбидного легирования, среди которых:

- технология диффузионного карбидного поверхностного легирования (ДКПЛ), разработанная в НТУ «ХПИ», основанная на газовом контактном способе [2, 5, 6];

- технология карбидного легирования, основанная на газовом неконтактном способе, разработанная сотрудниками КПИ (основные положения опубликованы в книге «Диффузионные карбидные покрытия» [3]);

- технология TD (TRD) «thermoreactive deposition/diffusion process», разработанная фирмой Тойота, основу которой составляют жидкостной способ и способ диффузионного легирования в псевдосжиженном слое [4, 7];

- параллельно, для получения карбидных покрытий все шире применяются две больших группы технологий CVD и PVD (chemical vapor deposition, physical vapor deposition), которые изначально разрабатывались как универсальные технологии поверхностного модифицирования.

Тем не менее, среди исследователей процессов диффузионного легирования сплавов и разработчиков соответствующих технологий, до сих пор ведется дискуссия о возможности возникновения стационарного фронта карбидообразования на поверхности железоуглеродистого сплава.

С одной стороны, работы [8, 9] показывают, что наиболее вероятный механизм зарождения карбидного слоя заключается в последовательном протекании стадий:

- осаждения атомов карбидообразователя на поверхность сплава,
- диффузионного проникновения осажденных атомов в матрицу,
- связывания атомов карбидообразователя диффундирующим навстречу углеродом в карбиды.

Таким образом, реакционный фронт возникает в матрице легируемого сплава на некоторой глубине, а затем его пространственное положение уже может изменяться в зависимости от мощности встречных диффузионных потоков карбидообразователя и углерода, поступающих в зону реакции. Вышеописанный механизм возникновения реакционного фронта в матрице железоуглеродистых сплавов имеет ряд экспериментальных доказательств:

- при диффузионном легировании любых конструкционных сталей, даже высокоуглеродистых (содержащих 0,8 – 1,1 % С и более) в условиях, обеспечивающих высокую мощность диффузионного источника, сплошной поверхностный карбидный слой не образуется [8, 9].

При этом карбиды выделяются либо в форме дисперсных включений в диффузионном слое (рис. 1 а), либо в форме карбидной “сетки” по межзеренным поверхностям (рис. 1 б);

- как правило, образующиеся при диффузионном легировании карбидные слои имеют несколько зон, отличных по фазовому составу. При этом внутренняя зона содержит высокий процент элементов матрицы, присутствующих либо в форме смешанных карбидов, например $(\text{Cr}_{0,4-0,75}, \text{Fe}_{0,25-0,6})_7\text{C}_3$ – при легировании хромом, либо в форме включений интерметаллидов, напри-

мер Fe_2Ti в слое TiC – при легировании титаном;

- доказано, что при образовании сплошного карбидного слоя (когда мощность диффузионного источника ограничивалась), прирост размеров предварительно отожженных образцов не соответствует толщине карбидного слоя, более того, изменения размеров может вообще не наблюдаться – что говорит в пользу диффузионной природы начальной стадии процесса [8].

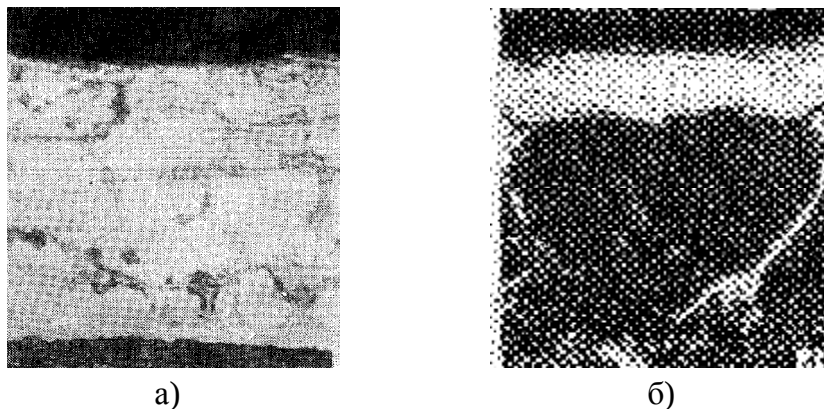


Рис. 1. Микроструктуры сталей У10 и У12 после хромирования при нагреве т.в.ч.
($T = 1100^\circ\text{C}$, $\tau = 15$ мин):

а) сталь У10, $\times 200$; б) сталь У12, $\times 200$ [8].

С другой стороны, авторы публикаций [2, 4, 6, 7, 10] доказывают, что ведущий (наиболее распространенный) механизм зарождения карбидного слоя принципиально отличается от описанного выше, и заключается в связывании осажденных атомов карбидообразователя непосредственно на поверхности легируемого сплава. При этом диффузия части атомов карбидообразователя в матрицу (и наличие примесных атомов в карбидном слое), объясняется не механизмом зарождения, а стремлением системы к установлению равновесия между растущим карбидным слоем и матрицей сплава.

Предложенный механизм возникновения реакционного фронта непосредственно на поверхности железоуглеродистых сплавов при диффузионном легировании карбидообразователями зиждется на следующих фактах:

- в ходе исследований кинетики роста карбидных слоев авторами технологий ДКПЛ и TRD зарождение карбидного слоя непосредственно на поверхности легируемого сплава определялось визуально (рис. 2);

- при проведении диффузионного легирования в средах с потенциалом карбидообразователя 0,02 – 0,05 (2 – 5 %) и менее, прирост размеров предварительно отожженных образцов в точности соответствует толщине обра-

зующегося карбидного слоя (расхождение составляет ± 1 мкм, что лежит в пределах погрешности измерений) [10];

- были получены карбидные слои чистые по примесям, при этом состав внутренней зоны карбидного слоя, непосредственно граничащий с легируемым сплавом, соответствовал равновесной растворимости элементов матрицы в образовавшемся карбиде. Так состав внутренней зоны карбидного слоя при легировании стали У7 хромом соответствовал $(\text{Cr}_{0,85-0,9}, \text{Fe}_{0,1-0,15})_7\text{C}_3$, а внешняя зона слоя состава Cr_{23}C_6 не содержала железа [10]. Суммарное содержание металлических примесей в карбидных слоях на основе NbC и VC образующихся на поверхности сталей W1 и 52100 (аналоги отечественных У10 и ШХ15), по данным [4] составляет лишь 1,5 – 3,5 %.

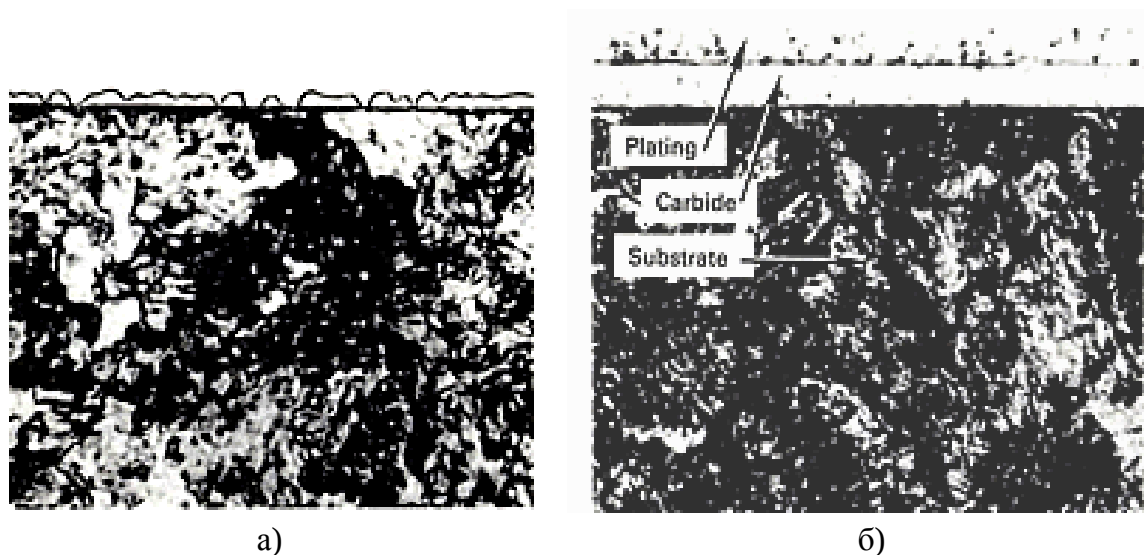


Рис. 2. Рост карбидного слоя при обработке по технологии TRD.

Подложка – сталь W1 (аналог инструментальной стали У11), температура 900 °С. Соль: бура, V_2O_5 , V_4C . Слой карбида ванадия после 5 мин обработки (а); и после 30 мин обработки (б) [4].

Тем не менее, сторонники первой гипотезы, (говорящей о том, что фронт карбидообразования возникает в матрице легируемого сплава на некоторой глубине) до настоящего времени ссылались на то, что доказательства альтернативного механизма зарождения карбидного слоя косвенные. И указывали, что нет ни физических, ни термодинамических факторов, которые, в условиях принятых технологических процессов, предотвратили бы диффузию атомов карбидообразователя в железо, при этом поддерживая достаточную поверхностную концентрацию для протекания химической реакции.

Однако результаты системного анализа процессов диффузионного насыщения сплавов железа и фазового анализа систем карбидообразователь – железо и карбидообразователь – железо – углерод показали, что такие факторы есть. А возникновение стационарного поверхностного реакционного фронта при диффузионном легировании железоуглеродистых сплавов карбидообразователями имеет свои четкие термодинамические пределы.

Результаты проведенного анализа, для типичных условий диффузионного карбидного легирования железоуглеродистых сплавов (температурный интервал 950 – 1150 °С, легирующие элементы – Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr), приведены в настоящей работе.

2. Обсуждение результатов. В первую очередь, по данным работ [8, 9, 11, 12], была рассмотрена способность вышеперечисленных легирующих элементов – карбидообразователей, образовывать диффузионные слои на чистом железе. При этом оказалось, что решающим фактором, определяющим скорость возникновения диффузионного фронта карбидообразователя, является протекание фазового превращения ($\gamma \rightarrow \alpha$) железной матрицы, вызванное увеличением концентрации карбидообразователя на поверхности. Так автором [9] показано, что все легирующие элементы, применяемые для модифицирования сплавов железа, на основании диаграмм состояния Fe – легирующий элемент, можно сгруппировать по следующим признакам:

1. Диаграммы состояния Fe – легирующий элемент, где отсутствуют замкнутые γ области при малых концентрациях примеси (рис. 3).

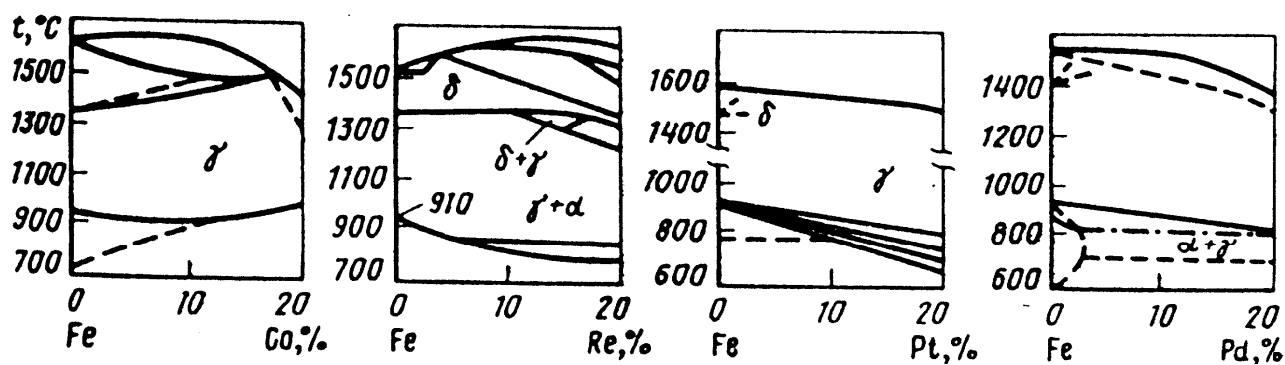


Рис. 3. Фрагменты диаграмм состояния Fe – легирующий элемент, в которых отсутствуют замкнутые γ области [9].

2. Диаграммы состояния Fe – легирующий элемент, в которых неявно выражены замкнутые γ области (рис. 4).

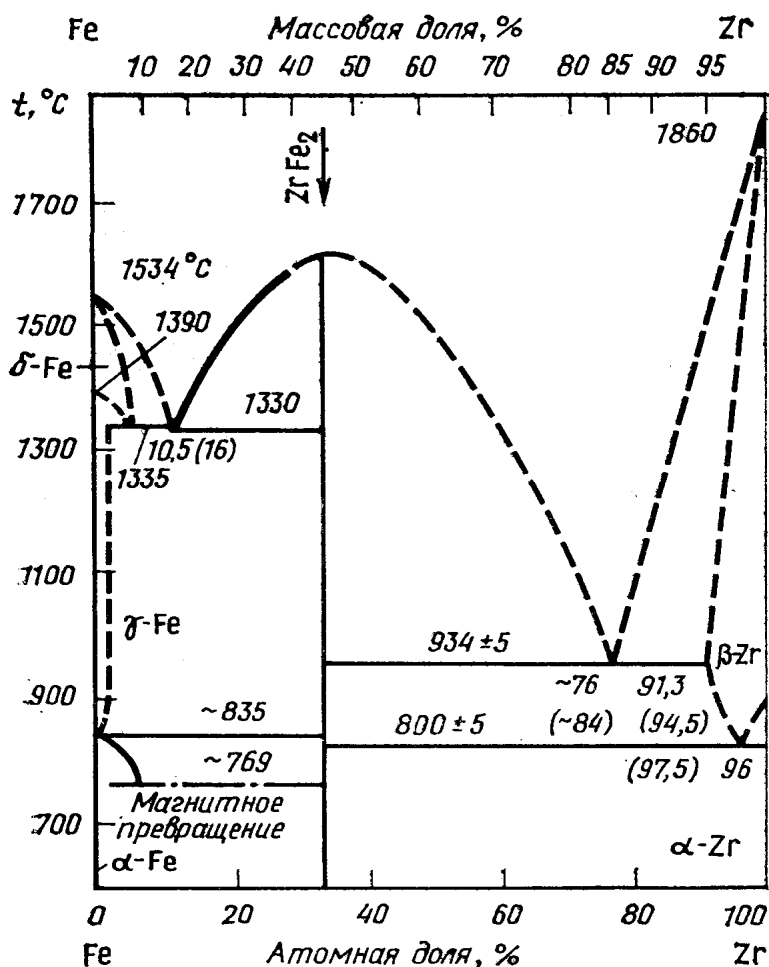


Рис. 4 Диаграмма состояния сплавов Fe-Zr [13].

3. Диаграммы состояния Fe – легирующий элемент, в которых явно выражены замкнутые γ области, обусловленные примесным элементом в небольших концентрациях (рис. 5).

К элементам, у которых в фазовых диаграммах с железом замкнутые γ области отсутствуют (рис. 3), относятся Co, Re, Au, Pd, Pt, Ce, U, Pu и многие другие. В работах [9, 10] доказано, что в исследуемых условиях диффузионного поверхностного легирования (температура 950 – 1150 $^\circ\text{C}$, время $\sim 1 - 10$ ч.) они не образуют диффузионных слоев на Fe, несмотря на широкие области гомогенности и близость атомных размеров. Такое поведение этих элементов объясняется пренебрежимо малым изменением свободной энергии системы, возникающим от их растворения в аустените, в сочетании с недостаточной концентрацией в нем вакансий при 950 – 1150 $^\circ\text{C}$. Таким образом и движущая сила и концентрация дефектов по которым возможно осуществление элементарных актов диффузии оказывается недостаточной. Ни один из активных карбидообразователей, к этой группе элементов не относится [9].

К элементам, у которых в фазовых диаграммах с Fe замкнутые γ области выражены неявно, относятся Ni, Mn, Cu, а так же некоторые из исследуемых карбидообразователей: Ta, Nb, Zr (рис. 4). У этой группы элементов замкнутые области находятся в узком концентрационном интервале и характеризуются двухфазным составом ($\gamma + \alpha$).

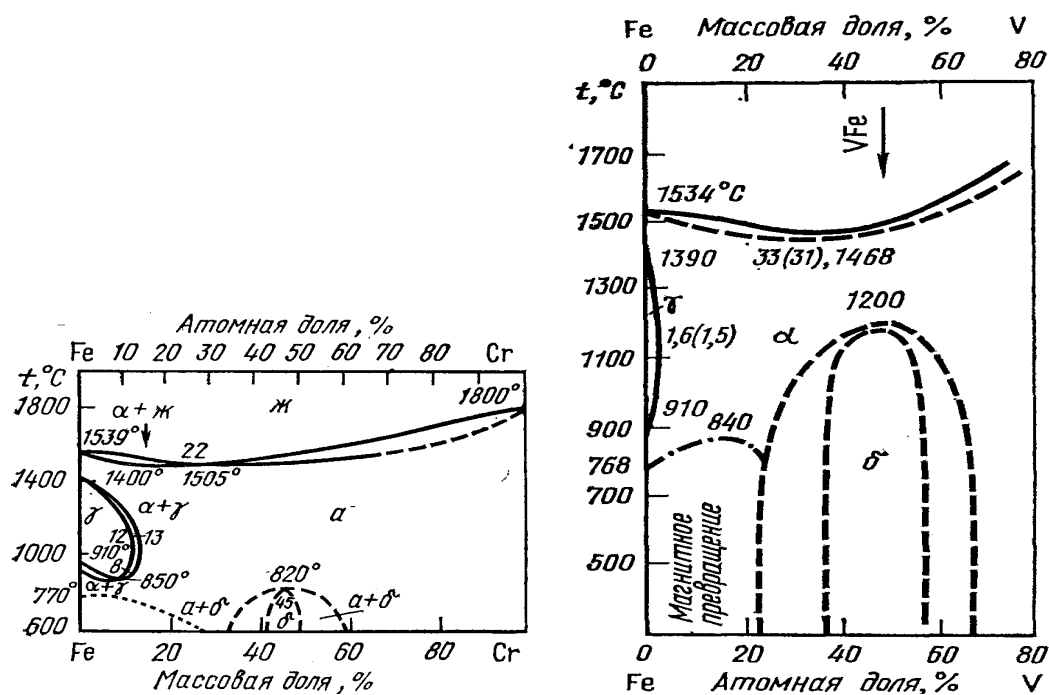


Рис. 5 Диаграммы состояния сплавов Fe-Cr (а), и Fe-V (б) [13].

Результаты диффузионного легирования этими элементами по традиционным методикам дают плохую воспроизводимость, несмотря на то, что указанные элементы незначительно отличаются от железа атомными диаметрами и образуют широкие области гомогенных растворов. Устойчивые результаты возможны только при использовании термоциклической методики [9], способствующей многократному протеканию $\gamma \rightarrow \gamma + \alpha$ превращения. Следовательно, при поверхностном легировании такими элементами как Zr, Ta, Nb, их диффузия в железо изначально затруднена, и решающим образом зависит от полноты протекания фазового превращения и прочих факторов, ответственных за концентрацию структурных дефектов.

Из рисунка 5 видно, что при поверхностном легировании такими элементами как Cr и V, достижение пороговой концентрации 12 % и 1,5 % соответственно (при 1150 °C) приводит к протеканию $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения. При этом фазовое превращение протекает полностью. В результате, образуется сплошной фронт $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, движущийся от поверхности в матрицу,

и создающий аномально высокую концентрацию структурных дефектов, в том числе вакансий, концентрация которых по данным [9] возрастает на 3 – 4 порядка. Скорость диффузии в таких условиях скачкообразно возрастает, и легирующий элемент образует развитый, легко различимый металлографическим способом, диффузионный слой.

К группе элементов с выраженной замкнутой γ -областью относятся также Ti, Mo, W с пороговыми концентрациями фазового превращения 1,4; 3,1 и 6 % при 1150 °С. Помимо активных карбидообразователей аналогично ведут себя кремний и алюминий. Перечисленные элементы способствуют раннему $\gamma \rightarrow \alpha$ превращению и легко образуют на железе диффузионные слои, требуемой для промышленного использования глубины и концентрации.

Из анализа данных о зависимости глубины диффузионного слоя на железе от времени насыщения различными элементами, проведенного в работе [9] и представленного в таблице 1, следует: порядок расположения элементов по величине затраченного времени на получение диффузионного слоя одинаковой толщины коррелирует с изменением ширины замкнутой γ -области.

Таблица 1

Длительность насыщения ($\tau_{\text{НАС}}$ ч) железа различными элементами при 1000 °С для получения глубины диффузионного слоя 30 мкм, а также значения коэффициентов диффузии [9].

Элемент	Cr	W	Mo	Si	V	Ti	Al	Be
$\tau_{\text{НАС}}$ ч	4	3,5	0,75	0,45	0,4	0,4	0,1	0,1
D_0 см ² /с	$1,8 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^3$	0,44	0,44	$8 \cdot 10^2$	0,15	$3,23 \cdot 10^{-2}$	0,1

В таком же порядке расположены элементы в ряду по изменению величины коэффициента диффузии. Это означает, что до начала формирования диффузионного слоя требуется создать хотя бы в монослое, такую концентрацию насыщающего элемента, которая приводит к протеканию $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения. Только после этого начинается активное формирование диффузионного слоя. Исходя из вышесказанного очевидно, что пределы существования замкнутой γ -области для систем карбидообразователь – железо, являются важнейшей характеристикой, позволяющей точно определить пороговую концентрацию карбидообразователя, вызывающую его диффузионное проникновение в матрицу. До тех пор, пока пороговая концентрация $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения не достигнута, диффузия карбидообразователя в сплав не идет.

В таблице 2 приведена классификация карбидообразователей по крити-

ческим концентрациям $\gamma \rightarrow \alpha$ (или неявной области $\gamma + \alpha$) превращения в железе. Элементы расположены в порядке сужения замкнутой γ -области сверху вниз, при этом элементы с неявной областью $\gamma + \alpha$ возглавляют классификацию ввиду неполного протекания превращения. Таким образом, при диффузионном легировании железа активными карбидообразователями, на поверхности наилучшим образом будут удерживаться Ta, Nb, Zr и Cr. В то время как V и Ti способны образовать мощный диффузионный фронт, единый с фронтом $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения, при достижении всего 0,75 – 1,7 % содержания на поверхности железа.

Таблица 2

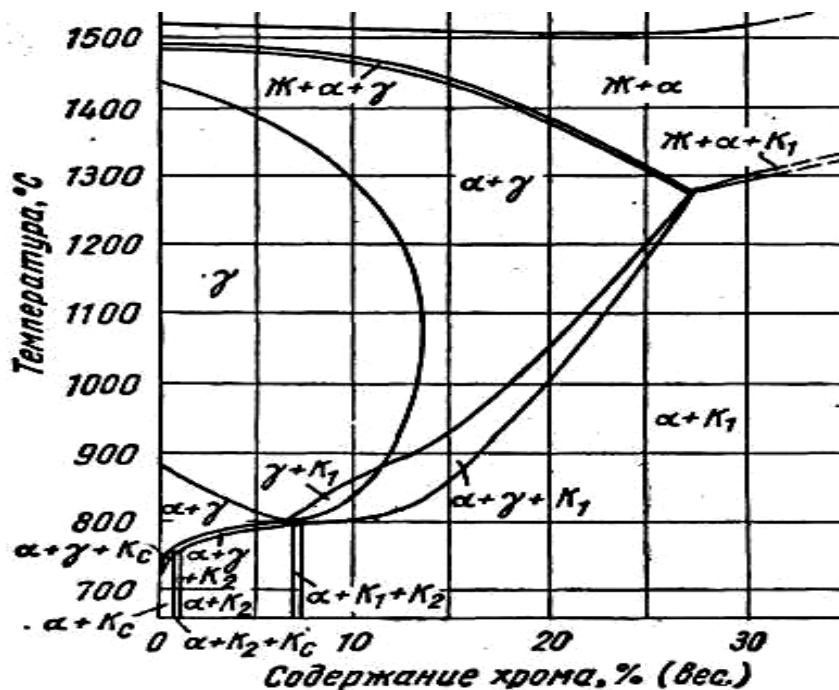
Классификация карбидообразователей по критическим концентрациям $\gamma \rightarrow \alpha$ (или неявной области $\gamma + \alpha$) превращения в железе.

Элемент	Фазовые превращения в Fe при легировании (T = 950 – 1150 °C)	Максимальная растворимость элемента в γ -железе, масс. %	Температура, при которой наблюдается максимальная растворимость в γ -железе °C	Температурные пределы замкнутой γ -области (или неявной области $\gamma + \alpha$)	
				Нижний предел °C	Верхний предел °C
Ta	$\alpha \rightarrow \gamma + \alpha$	2,7	1230	940	1400
Nb	$\alpha \rightarrow \gamma + \alpha \rightarrow \gamma + \delta$	2,3	1200	900	1420
Zr	$\alpha \rightarrow \gamma + \alpha \rightarrow \alpha$	1,2	970 – 1400	920	1450
Cr	$\gamma \rightarrow \alpha$	12,5	1100	850	1400
W	$\gamma \rightarrow \alpha$	6	1175	910	1400
Mo	$\gamma \rightarrow \alpha$	3,1	1175	910	1400
V	$\gamma \rightarrow \alpha$	1,47-1,62	1150	910	1410
Ti	$\gamma \rightarrow \alpha$	0,75-1,7	1125	910	1400

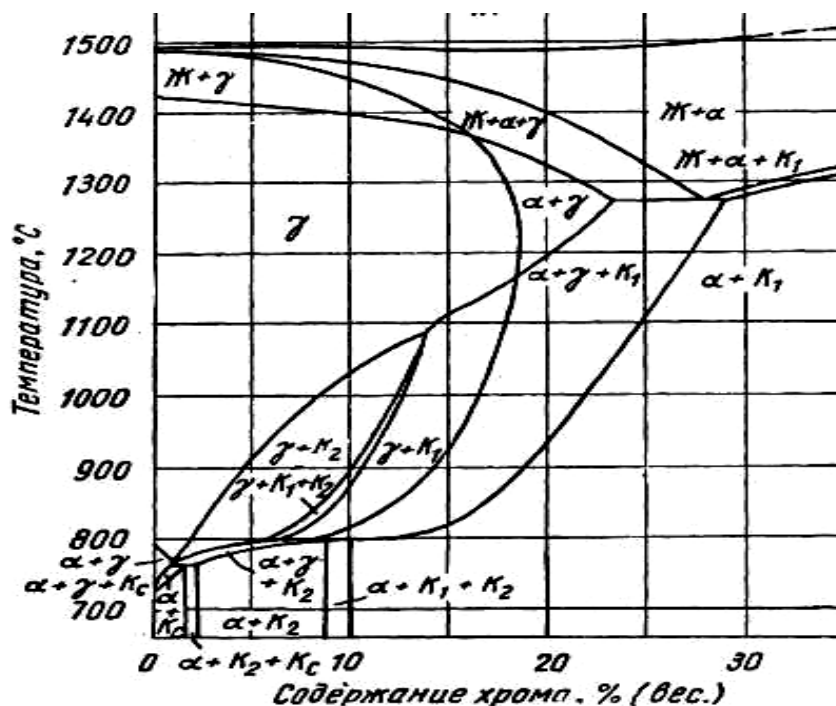
Полученные данные необходимо сопоставить с критическими концентрациями карбидообразования в тройных системах, для чего был проведен анализ тройных диаграмм состояния карбидообразователь – железо – углерод. На основании него можно предложить обобщенную классификацию карбидообразователей по критическим концентрациям образования карбидов:

1. Относительно слабые карбидообразователи. При малых концентрациях углерода 0,04 – 0,15 % в сплаве, увеличение концентрации карбидообразователя на поверхности сплава не приводит к образованию карбидов до тех пор, пока сплав находится в γ -области (рис. 6 а). Образование карбидов на-

чинается только после протекания $\gamma \rightarrow \gamma + \alpha \rightarrow \alpha$ превращения. Критическая концентрация углерода, приводящая к образованию карбидов в γ -области при легировании этими карбидообразователями составляет 0,2 – 0,45 % (рис. 6 б). К относительно слабым карбидообразователям относятся Cr, Mo, W.



а)



б)

Рис. 6. Политермический разрез диаграммы состояния Fe – Cr – C при 0,1 % C (а), и 0,4 % C (б) [14].

$K_2 - (Cr_{0,37-0,63}, Fe_{0,53-0,27})_7C_3$; $K_1 - (Cr_{0,65-0,86}, Fe_{0,35-0,14})_{23}C_6$; $K_C - (Cr_{0-0,2}, Fe_{1-0,8})_3C$.

2. Сильные карбидообразователи. Даже при малых концентрациях углерода 0,04 – 0,15 % в сплаве, увеличение концентрации карбидообразователя на поверхности сплава приводит к образованию карбидов до начала полиморфного $\gamma \rightarrow \gamma + \alpha \rightarrow \alpha$ превращения (рис. 7). Из исследуемых элементов к сильным карбидообразователям относятся V, Nb, Ta, Ti, Zr.

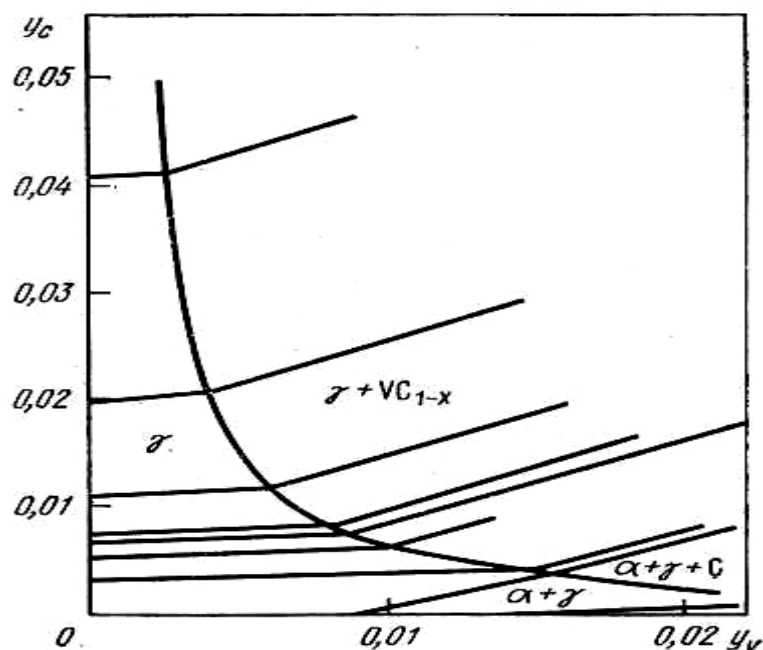


Рис. 7. Изотермический разрез части системы Fe – V – C при 1000 °C [13].

Сопоставляя полученные классификации карбидообразователей можно заключить: в определенном диапазоне концентраций углерода в легируемом сплаве, у всех исследуемых в работе карбидообразователей есть область поверхностных концентраций, при которых образование карбидов уже возможно, а $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения – еще нет. Существование этой области доказывает возможность зарождения и смыкания карбидных кластеров в сплошной монослой непосредственно на поверхности легируемого сплава.

Таким образом, существует условие возникновения стационарного фронта карбидообразования на поверхности железуглеродистого сплава, которое может быть записано как:

$$C_{K \min KO} \leq C_K < C_{Kg-a}$$

$$C_{C \min KO} \leq C_C$$

где: C_K – поверхностная концентрация карбидообразователя; C_C – поверх-

ностная концентрация углерода; $C_{K \min KO}$ – минимальная концентрация карбидообразователя, необходимая для протекания реакции; $C_{C \min KO}$ – минимальная концентрация углерода, необходимая для протекания реакции; C_{Kg-a} – критическая концентрация карбидообразователя, при которой начинается протекание полиморфного $\gamma \leftrightarrow \alpha$ превращения сплава (во всех случаях подразумевается концентрация элементов в активной форме).

Выведенное условие является важным фактом не только в теории но и в практике диффузионного легирования. Теперь очевидно, что зарождение карбидного слоя может протекать двумя путями (и путем реакции непосредственно на поверхности; и с предварительной диффузией карбидообразователя в сплав). При этом механизмом зарождения карбидного слоя можно управлять (например, ограничивая потенциал карбидообразователя в насыщающей среде в пределах C_{Kg-a} , можно добиться формирования карбидного слоя непосредственно на поверхности).

Выводы. В результате системного анализа процессов диффузионного насыщения сплавов железа, анализа систем карбидообразователь – железо и карбидообразователь – железо – углерод, доказана возможность возникновения стационарного поверхностного реакционного фронта, при диффузионном легировании железоуглеродистых сплавов карбидообразователями. Проведенный анализ подтвердил, что зарождение карбидного слоя может протекать двумя путями: и путем реакции непосредственно на поверхности; и путем диффузии карбидообразователя в легируемый сплав, с последующим связыванием в карбид. Показано, что для локализации химической реакции на поверхности, поверхностная концентрация карбидообразователя в ходе легирования должна быть меньше критической концентрации, вызывающей полиморфное $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение железной матрицы.

Список литературы: 1. Boyer H.E. Metals handbook “Desk Edition” / H.E. Boyer, T.L. Gall. – Ohio: ASM-Metals Park, 1997. – Р. 1250. 2. Открытие № 368 / [Я.М. Колотыркин, И.И. Заец, И.Д. Зайцев и др.] // Сб. Открытия в СССР. – 1989. – С. 13. 3. Диффузионные карбидные покрытия / [В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк, Ю.А. Куницкий, М.В. Киндарчук]. – К.: Техника, 1991. – 168 с. 4. Arai T. Carbide Coating Process by Use of Molten Borax Bath in Japan / T. Arai // J. Heat Treat. – 1979. – Vol 18 (No. 2). – Р. 15 – 22. 5. Товажнянський Л.Л. Термодинаміка процесу дифузійного карбідного поверхневого легування / Л.Л. Товажнянський, О.М. Чуняєв, Л.О. Чуняєва // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – № 5. – С. 568 – 573. 6. Чуняєва Л.О. Противокоррозионное карбид-

ное легирование углеродистых сталей – ресурсосберегающий процесс / *Л.О. Чуняева, И.И. Заец, О.Н. Чуняев* // Физико-химическая механика материалов. – 2002. – № 3. – С. 483 – 488. **7.** *Arai T.* Chromizing and Bonding by Use of a Fluidized Bed / *T. Arai, J. Endo, H. Takeda* : Proceedings of the International Congress' 5th Heat Treatment of Materials Conference, 20 – 24 Oct 1986. – P. 1335 – 1341. **8.** *Дубинин Г.Н.* Диффузионное хромирование сплавов / *Г.Н. Дубинин*. – М.: Машиностроение, 1964. – 451 с. **9.** *Мельник П.И.* Диффузионное насыщение железа и твердофазные превращения в сплавах / *П.И. Мельник*. – М.: Металлургия, 1993. – 128 с. **10.** *Товажнянский Л.Л.* Нанотехнология в химико-термической обработке железоуглеродистых сплавов / [*Л.Л. Товажнянский, О.Н. Чуняев, И.И. Заец, Л.О. Чуняева*] // ИТЕ. – 2007. – № 3. – С. 109 – 120. **11.** *Минкевич А.Н.* Химико-термическая обработка металлов и сплавов / *А.Н. Минкевич*. – М.: Машиностроение, 1965. – 389 с. **12.** *Лахтин Ю.М.* Химико-термическая обработка металлов / *Ю.М. Лахтин, Б.Н. Арзамасов*. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с. **13.** *Лякишев Н.П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. / *Н.П. Лякишев*. – М.: Металлургия, 1996. – Т. 2. – 1023 с. **14.** *Раузин Я.Р.* Термическая обработка хромистой стали / *Я.Р. Раузин*. – [4-е изд.]. – М.: Машиностроение, 1978. – 277 с.

Поступила в редколлегию 13.05.09

УДК 621.039.58

А.П. ЯЦЕНКО, аспирант,

Б.Ю. КОРНИЛОВИЧ, чл.-корр. НАН Украины, докт. хим. наук,

П.С. РАДЧЕНКО, магистр, НТУУ «КПИ»

ПЕНОСТЕКЛО С АНГОВЫМ ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

В роботі досліджено основні фізичні та хімічні властивості отриманого високопористого скловидного матеріалу, який може бути використано в якості основи для нанесення масообмінних покриттів. Встановлено, що процес отримання піноскла з відкритими порами суттєво залежить від таких параметрів, як температура проведення процесу вспінювання, час витримки, кількість вспінювача. Визначено область оптимуму в температурно-часових залежностях для середнього розміру пор матеріалу та відкритої пористості.

The main chemical and physical properties of high-porous glass material which may be used as the base for ango coatings have been investigated. It was established that the values of open porous essential depended on such parameters as temperature of process, exposure time at maximum temperature, expanding agent quantity. The optimum region of values of parameters for foamglass processing has been determined.

Одним из эффективных методов увеличения удельной ёмкости для массообменных покрытий является нанесение их на пористые носители с развитой удельной поверхностью [1]. Такими носителями являются различные высокопористые ячеистые материалы. Одним из представителей данного класса материалов может служить вспененное по определённой технологии стекло [2], которое может выступать в качестве подложки-носителя функциональных покрытий. Это связано с уникальной комбинацией его свойств: развитой поверхностью, открытой ячеистой структурой и высокой проницаемостью [3, 4], а также стойкостью к высоким эксплуатационным температурам (500 °С и выше) [2, 5]. Кроме того, пеностекло обладает стойкостью к воздействию многих агрессивных сред, жёсткого ионизирующего излучения и перепада температур. Ни один полимерный органический материал не обладает набором таких свойств. Пеностекло, обладая витрифицирующими свойствами, может применяться в качестве матрицы для иммобилизации тяжелых металлов и радионуклидов. Для этого на его ячеистую поверхность наносят ангобное покрытие, представляющее собой сорбент, на котором будут концентрироваться ионы радионуклидов и тяжелых металлов. Впоследствии, его остекловывают при температурах порядка 900 °С, что способствует созданию надёжного барьера для выхода вредных веществ в окружающую среду [6].

Поэтому целью данной работы исследование влияния температурно-временного режима и количества вспенивателя на основные физико-химические свойства пеностекла для оптимизации получения качественных ангобных покрытий.

Материалы и методы. В данной работе пеностекло с открытой пористостью получали вспениванием порошка натрийалюмосиликатного стекла фракцией < 0,1 мм с использованием в качестве вспенивающего агента карбоната кальция с различными добавками. Порошок стекла готовили путём помола фритты в шаровой мельнице с последующим просевом через соответствующее сито. Затем его смешивали с тонкоизмельчённым вспенивателем в количестве от 1 до 3 % (сверх массы стеклопорошка) с шагом 0,5 %. Процесс вспенивания исследовали в интервале температур от 810 до 890 °С с шагом в 20 °С с выдержкой 7 – 15 мин. После процесса вспенивания следовало резкое снижение температуры до 650 °С для фиксации структуры и медленное охлаждение образцов для снятия напряжений. Для полученных образцов исследовали открытую пористость по стандартной методике, а также сред-

ний размер пор методом световой микроскопии.

По полученным результатам были построены графические зависимости и определена область оптимума для влияющих на процесс факторов.

Образцы пеностекла с оптимальными значениями среднего размера пор и величины открытой пористости подвергались ангобированию путём пропитки шликером, приготовленным из тонкодисперсного неорганического сорбента на водной основе с добавками ПАВ. Излишки шликера после пропитки удалялись. Процесс сушки проходил в естественных условиях в течение суток, после чего образцы подвергали термообработке при температуре 220 °С на протяжении одного часа. Таким образом, получали равномерное покрытие на поверхности пор. Материал исследовался на прочность по ГОСТ 27034-86.

Результаты и обсуждения. При проведении вспенивания было установлено, что весь процесс проходит в несколько стадий.

На первой стадии (650 – 800 °С) наблюдалось спекание смеси, что приводило к её объёмной усадке. На данной стадии частицы стекла оплавливают рассредоточенные в смеси частицы вспенивателя с образованием замкнутого пространства.

На второй стадии (810 – 890 °С) происходит разложение карбонатной вспенивающей добавки с выделением газообразного CO_2 . За счёт того, что процесс при данной температуре сильно смещён в сторону выделения газообразного продукта реакции, давление углекислого газа становится выше атмосферного, а вместе с тем, что вязкость стекла постоянно понижается при повышении температуры – это приводит к образованию постоянно увеличивающихся со временем пор. На данной стадии наблюдается интенсивное увеличение объема материала.

Как видно из экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, открытая пористость наблюдается в определённом интервале времени выдержки. Это объясняется разницей давлений в соседствующих порах, что приводит к прорыванию разделяющей их стенки и образованию соединительного канала.

Протекание же этого процесса во всём объёме материала приводит к образованию открытой пористости, а интенсивность протекания этого процесса – к преобладанию открытой пористости над закрытой.

На третьей стадии процесс протекает с увеличением объема пор и уменьшением доли открытых пор. Разность давлений (по закону сообщаю-

щихся сосудов) в соседних порах исчезает, а за счёт поверхностного натяжения расплавленного стекла стенки между порами затягиваются. Это ведёт к уменьшению доли закрытой пористости. Хотя, в целом, общая пористость материала продолжает увеличиваться.

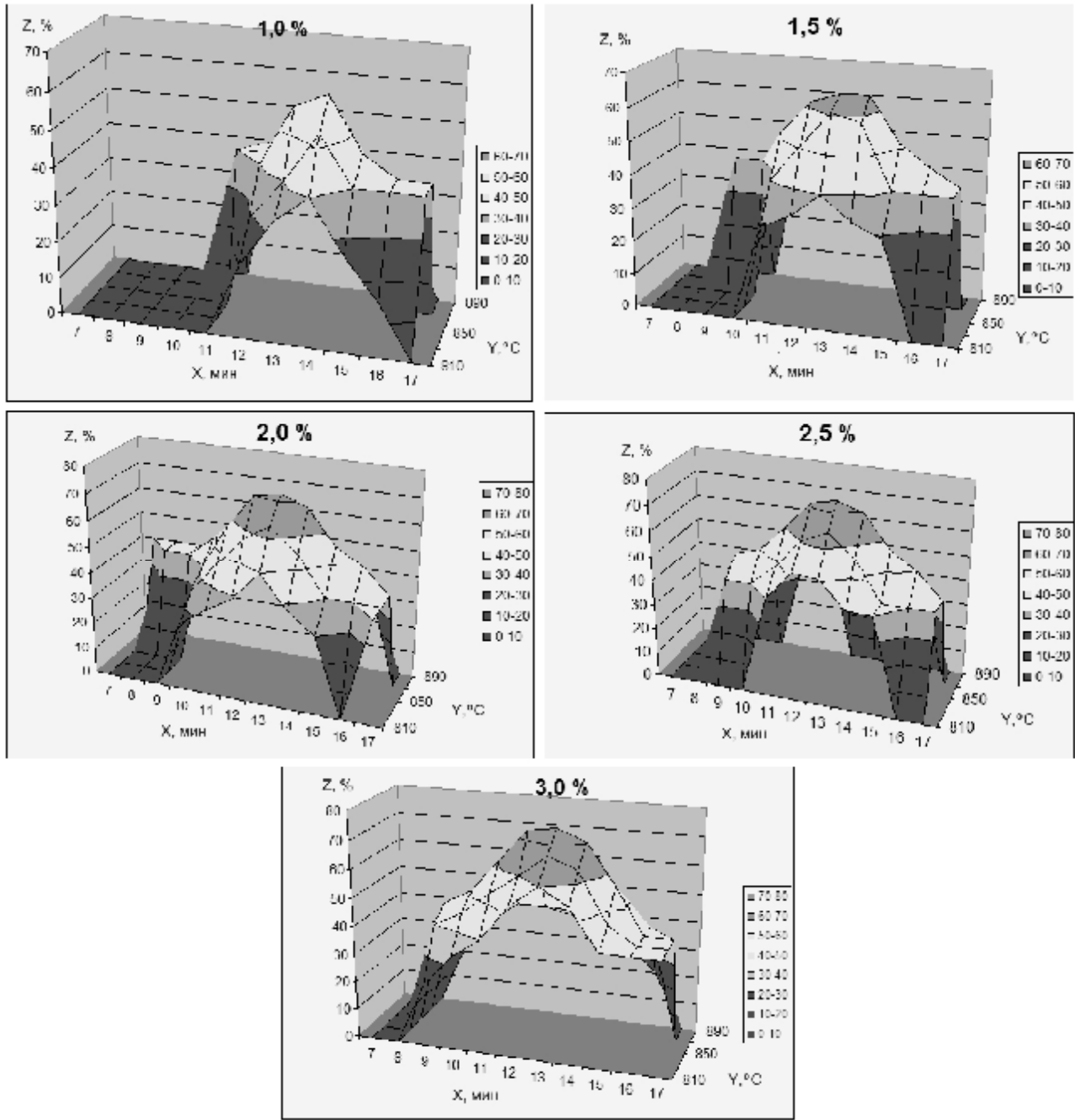


Рис. 1. Зависимость открытой пористости от времени выдержки и температуры при различных количествах вспенивателя, где:
 ось X – время выдержки, мин;
 ось Y – температура выдержки, °C; ось Z – открытая пористость, %

На четвёртой стадии (> 890 °C) происходит дальнейшее уменьшение

вязкости стекла, процесс замыкания пор завершается и происходит процесс удаления газовой фазы из материала, что в конечном итоге ведёт к омоноличиванию пеностекла с уменьшением объема.

По результатам анализа процесса вспенивания можно судить о наличии области оптимума (72 % открытой пористости) для длительности выдержки 13 мин. при температуре 850 °С и количестве вспенивающей добавки 2 %. Дальнейшее увеличение содержания вспенивающей добавки (> 2 %) не приводит к существенному увеличению открытой пористости материала (максимум было достигнуто 74 % открытых пор) при длительности выдержки 13 мин., температуре 850 °С и количестве вспенивателя 3 %. Дальнейшее увеличение содержания вспенивающей добавки не исследовалось, так как это является не рациональным по причине резко возрастающей кристаллизационной способности стекла в присутствии больших количеств СаО, что в свою очередь приводит к снижению витрифицирующих свойств пеностекла в последствии, а также к снижению его общей прочности.

Средний размер пор в полученном таким методом материале колеблется в пределах 0,6 – 1,2 мм, что обеспечивает хорошую проницаемость для жид-

костей и газов. Структура пеностекла показана на рис. 2.

В результате пропитки шликером на основе воды и тонкоизмельчённого неорганического сорбента было получено стабильное равномерное (толщиной 0,1 – 0,2 мм) ангобное покрытие на поверхности пор, что изображено на рис. 3.

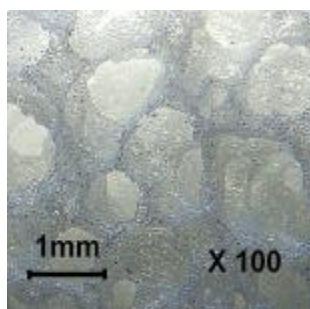


Рис. 2. Структура пеностекла при 100-кратном увеличении

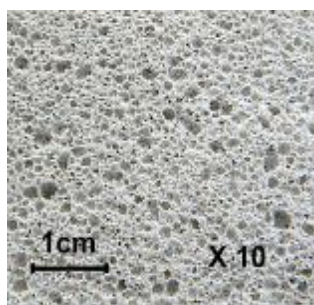


Рис. 3. Вид покрытого неорганическим адсорбентом пеностекла

Выводы. Установлено, что зависимость открытой пористости от времени выдержки и температуры имеет максимум, соответствующий 72 % и полученный при 850 °С с выдержкой 13 мин. для 2 % вспенивающей добавки. Оптимальное количество вспенивающей добавки составляет 2 %, что объясняется отсутствием существенного прироста в открытой пористости при последующем увеличении содержания вспенивателя. Средний размер пор полученного пеностекла находится в пределах 0,6 – 1,2 мм. Получено стабильное покрытие из неорганического сорбента толщиной 0,1 – 0,2 мм.

Список литературы: 1. Романков П. Г. Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной твердой фазой) / П. Г. Романков, В. Ф. Фролов. – Ленинград: «Химия», Ленинградское отделение, 1990. – 384 с. 2. Франтишек Шилл. Пеностекло / Франтишек Шилл; [пер. с чешского Г. М. Матвеева]. – Москва: Изд-во литературы по строительству, 1965. – 307 с. 3. Беспалов А. В. Гидравлические свойства регулярных, нерегулярных структур и структур типа высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) при малых скоростях фильтрации жидкости / [А.В. Беспалов, В.Н. Грунский, А.И. Козлов и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2005. – № 3. – С. 9 – 12. 4. Шаймарданов А. С. Гидродинамические процессы, протекающие в высокопроницаемых пористых ячеистых материалах / [А.С. Шаймарданов, Э.М. Кольцова, А.И. Козлов и др.] // Теоретические основы химической технологии. – 2007. – Т. 41, № 2. – С. 148 – 153. 5. Спиридонов Ю. А. Проблемы получения пеностекла / Ю. А. Спиридонов // Стекло и керамика. – 2003. – № 10. – С. 70 – 71. 6. Балугев А.В. Отходы переработки ядерных материалов и вещества матрицы для их иммобилизации (аналитический обзор) / [А.В. Балугев, Б.Я. Галкин, В.С. Митяхина, В.К. Исупов] // Радиохимия. – 2000. – Т. 42, № 4. – С. 295 – 307.

Поступила в редколлегию 12.06.09

УДК 693.546.5

В.Я. БАБИЧЕНКО, канд. техн. наук; **В.И. ДАНЕЛЮК**; **С.Р. МОЖИНА**,
Одесская государственная академия строительства и архитектуры

УПЛОТНЕНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОННЫХ И ДРУГИХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ НОВОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ В ВИДЕ ЭЛАСТИЧНЫХ МЕТАТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ

Інтенсивне ущільнення жорстких дрібнозернистих бетонних та інших сумішей, так необхідне при виготовленні бетонних, залізобетонних та інших тонкостінних конструкцій в будь-яких виробничих умовах, досягається за рахунок їх укладання за допомогою нового технологічного обладнання у вигляді еластичних металевих пристроїв.

Intensive compression hard fine-grained concrete and other mixtures, so necessary at making of concrete, reinforce-concrete and other thin-walled constructions in any production terms, arrived at due to their piling by a new technological equipment as elastic missile devices.

Одной из важнейших характеристик мелкозернистого бетона и других строительных материалов является плотность их структуры, от которой в

значительной мере зависят их основные физико-механические свойства. Важнейшей задачей технологии бетона тонкостенных конструкций является изыскание условий, обеспечивающих возможность получения максимальной его плотности. Как известно, решить эту проблему возможно при уменьшении B/C до значений, при которых вода затворения полностью взаимодействует с вяжущим, и одновременно обеспечивается предельное уплотнение бетонной смеси, практически исключающее наличие газовой фазы в ней [1].

Однако между B/C и степенью уплотнения бетонной смеси существует противоречие: с уменьшением B/C (особенно в области низких его значений) уплотнение смеси резко затрудняется. Чтобы обеспечить необходимую удобоукладываемость смеси, в нее вводят значительно больше воды, чем требуется, и таким образом, заранее предопределяют снижение плотности бетона. С другой стороны, при уплотнении бетонной смеси после затворения ее водой в ней происходит защемление воздуха, и тем большее, чем смесь жестче, что также снижает плотность бетона. Пористость обычного бетона составляет 12 – 20 %. В классификации по плотности пористость 15 – 20 % имеют бетоны повышенной плотности, 10 – 15 % – бетоны высокой плотности и до 10 % – бетоны особо плотные.

Существующие способы повышения плотности бетона часто основаны на применении пластификаторов либо на применении жестких смесей с одновременной интенсификацией их уплотнения. Однако снизить водосодержание бетонной смеси с помощью пластификаторов обычно удается лишь на 10 – 15 %, а интенсификация процесса уплотнения связана с увеличением затрат энергии. Поэтому проблема повышения плотности бетона продолжает оставаться актуальной. Известно, что в свежееуложенном бетоне зерна цемента находятся на расстояниях, которые определяются B/C укладываемой бетонной смеси и степенью (интенсивностью) ее уплотнения, контролируемой коэффициентом уплотнения K_y [2].

Наши исследования и технологические расчеты базируются на влиянии степени (интенсивности) уплотнения жесткой мелкозернистой бетонной смеси на получение высокоплотной структуры мелкозернистого бетона. Прежде всего было проанализировано влияние степени (интенсивности) уплотнения мелкозернистой бетонной смеси при оптимальном B/C_{opt} на структуру цементного теста в свежееуложенном мелкозернистом бетоне.

При высокоплотной структуре свежееуложенного с интенсивным уплотнением бетона при B/C_{opt} зерна цемента находятся между собой на мини-

мальных расстояниях и пустоты между ними заполнены только водой. При B/C бетонной смеси менее оптимального значения и том же уплотнении зерна цемента также будут находиться на минимальном расстоянии, но пустоты между ними могут быть заполнены как водой так и воздухом. При B/C бетонной смеси более оптимальных, т.е. при определенном избытке воды в составе перерабатываемой бетонной смеси, пустоты между зернами цемента также будут заполнены только водой, но зерна цемента будут свободно расположены в водной среде цементного теста на различных расстояниях друг от друга.

Границей, характеризующей минимальное (оптимальное) расстояние между зернами цемента в свежееуплотненном бетоне и полное (оптимальное) заполнение водой пустот между ними, является нормальная густота цементного теста, характеризующая слитностью водяных оболочек, состоящих из адсорбированных пленок воды на твердой поверхности зерен цемента.

В процессе исследований для оценки начальной степени упаковки зерен цемента в процессе интенсивного уплотнения цементного теста в составе свежееуплотненного мелкозернистого бетона нами было введено понятие «пустотности» цемента $\Pi_{ц}$, как доли пустот в общем объеме уплотненного цементного теста. Пустотность цемента $\Pi_{ц}$, которая определяет объем, не занятый зернами цемента, и от которой зависит начальная пористость цементного камня бетона и в значительной степени ее конечное значение, определяется в объемных или массовых частях по следующим формулам:

$$\Pi_{ц} = \frac{V_T - V_{ц}}{V_T} = 1 - \frac{C r_T}{r_{ц}(C + B)} = 1 - \frac{r_T}{r_{ц} \left(1 + \frac{B}{C}\right)}, \quad (1)$$

где: V_m – общий объем цементного теста; $V_{ц}$ – объем твердой фазы зерен цемента в объеме цементного теста; C – масса цемента в объеме цементного теста; B – масса воды в объеме цементного теста; $\rho_{ц}$ – истинная плотность цемента; ρ_m – средняя плотность цементного теста; B/C – водоцементное отношение цементного теста.

С учетом коэффициента уплотнения цементного теста – K_y в составе свежееуложенного бетона, представляющего собой отношение средней плотности цементного теста к ее расчетному значению при максимальном уплотнении, получим формулу для определения пустотности цемента в процессе уплотнения бетонной смеси в зависимости от K_y и B/C цементного теста:

$$\Pi_{\text{ц}} = 1 - \frac{K_y}{1 + \frac{r_{\text{ц}}}{r_B} \cdot \frac{B}{\text{Ц}}}, \quad (2)$$

где: ρ_v – плотность воды.

Из выражения (2) следует, что пустотность цемента в цементном тесте свежееуложенного бетона представляет собой некоторый обобщенный параметр, учитывающий наличие пустот, заполненных водой и воздухом в объеме уплотненного цементного теста, который непосредственно указывает на плотность упаковки зерен цемента в уплотненном цементном тесте и в большей степени характеризует физическое состояние порового пространства цементного теста, чем $B/\text{Ц}$. Таким образом, было подтверждено положение [1], что для получения структуры высокоплотного бетона необходимо особое внимание уделять созданию плотной структуры цементного теста в процессе укладки и уплотнения бетонной смеси, так как в дальнейшем плотность бетона зависит от плотности упаковки частиц цемента в пустотах заполнителя.

Нами было установлено, что конечную минимальную пористость цементного теста в составе высокоплотного свежееуложенного мелкозернистого бетона можно получить с помощью разработанного нами нового технологического оборудования в виде эластичных метательных устройств (рис. 1) [3], и ее необходимо рассматривать как первичную функцию, влияющую на основные физико-механические свойства бетона.

Таким образом, пустотность цемента, предложенная нами как интегральная характеристика, описывает количественно физическое состояние цементного теста в процессе его уплотнения и в значительной степени определяет начальную пористость цементного камня в составе мелкозернистого бетона, изменение которой в дальнейшем зависит от состава и свойств цемента, а также степени его гидратации.

В расчетной модели, определяющей зависимость пустотности цемента от коэффициента уплотнения, представленной на графике (рис. 2) для мелкозернистой бетонной смеси состава 1 : 3, жирными линиями изображено изменение пустотности цемента в зависимости от интенсивности уплотнения мелкозернистой бетонной смеси и тонкими линиями изображены кривые «водной» пустотности цемента.

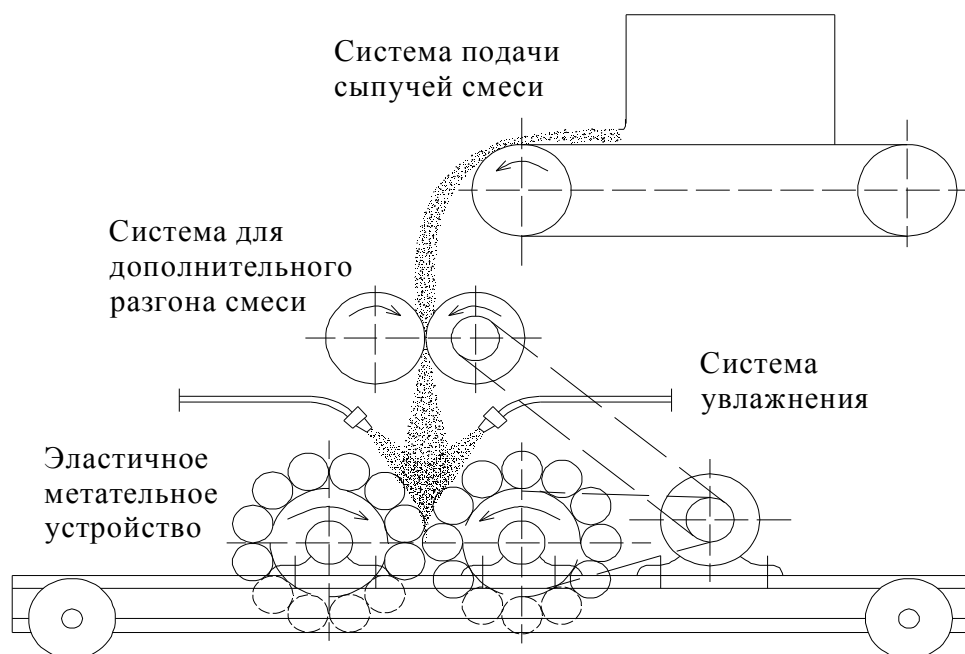


Рис. 1. Схема агрегата формирования тонкостенных конструкций

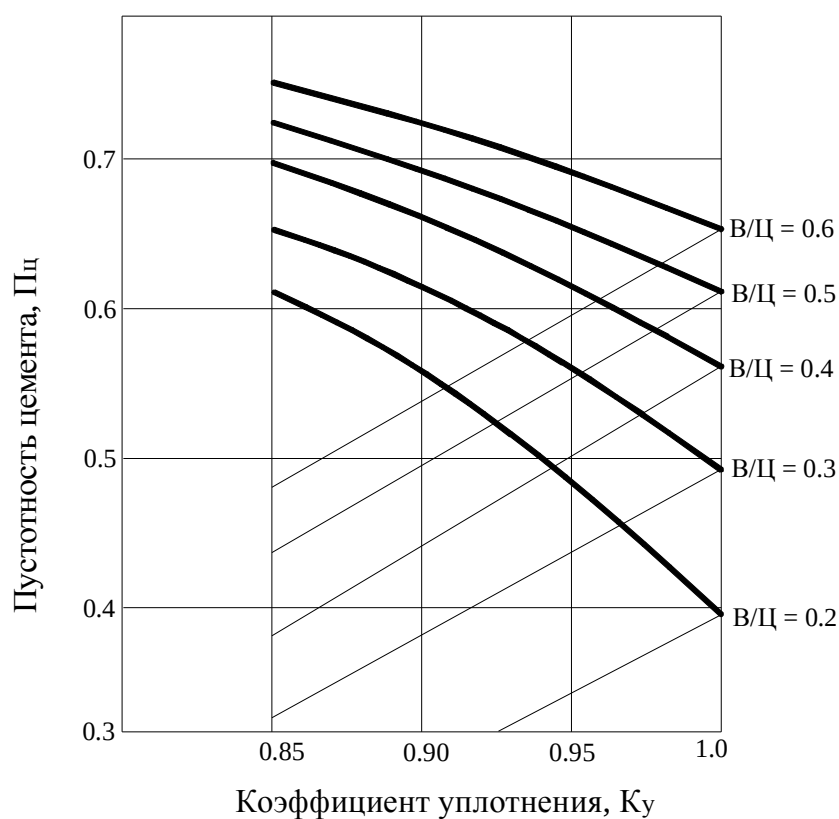


Рис. 2. Расчетная модель зависимости пустотности цемента от коэффициента уплотнения мелкозернистой бетонной смеси состава 1 : 3 – жирные линии, «водная» пустотность цемента – тонкие линии

Как следует, из результатов наших исследований, для других количественных массовых соотношений заполнителя и цемента в перерабатываемых

мелкозернистых бетонных смесях и при коэффициенте уплотнения, близкому к единице, получают аналогичные результаты.

Выводы. Таким образом, из результатов исследований можно сделать вывод, что минимальная пустотность цемента, в составе свежееуплотненного бетона, может достигаться только при коэффициенте уплотнения мелкозернистой бетонной смеси $K_y = 1$ и ее $B/C < 0,3$, т.е. при укладке и уплотнении жесткой или сверхжесткой мелкозернистой бетонной смеси с применением такой технологии, при которой весь объем между зернами заполнителя должен быть заполнен цементным тестом и все пустоты в цементном тесте должны быть заполнены только водой. Только при этом условии возможно получение высокоплотного мелкозернистого бетона с повышенными физико-механическими свойствами.

Нашими расчетами установлен оптимальный интервал интенсивности механических воздействий, прилагаемых к мелкозернистой бетонной смеси в процессе ее технологической переработки (укладка и уплотнение) струйной технологией бетонирования с применением эластичных метательных устройств, в пределах которого (скорость укладки в соответствии с расчетом должна составлять 50 – 80 м/с) обеспечивается получение высокоплотного мелкозернистого бетона при изготовлении тонкостенных конструкций.

Список литературы: 1. *Симонов М.З.* Основы технологии легких бетонов. / *Симонов М.З.* – М.: Стройиздат, 1973. – 584 с. 2. *Горчаков Г.И.* Состав, структура и свойства цементных бетонов. / *Горчаков Г.И.* – М.: Стройиздат, 1976. – 145с. 3. *Бабиченко В.Я.* Метальный пристрій для укладання та ущільнення бетонних сумішей / *В.Я. Бабиченко, В.І. Данелюк* // В28В 1/30. Патент на винахід № а 2008 12967 від 07.11.2008.

Поступила в редколлегию 15.06.09

Е.Е. СЫЧ, аспірантка, Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.Н. Францевича НАН України, Київ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ, ФИЗИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ ГРАНУЛ БИОГЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

В роботі досліджено основні хімічні, фізичні та технологічні властивості біогенного гідроксиапатиту, який застосовується для отримання композиційних матеріалів медичного призначення. Встановлено, що зменшуючи розмір пористих гранул гідроксиапатиту від 1000 до 160 мкм проявляється здатність порошку до агломерації. Величини питомої поверхні пористих гранул ($5 - 8 \text{ м}^2/\text{г}$) свідчать про крупність їх пор. Ущільнення матеріалу є максимальним для найдрібніших гранул та залежить від насипної густини та густини утравування.

The main chemical, physical and technological properties of biogenic hydroxyapatite used for preparation of composites medical purpose have been investigated. It was established that size decrease of porous hydroxyapatite granules from 1000 down to 160 μm shown ability to agglomeration. Specific surface area ($5 - 8 \text{ m}^2/\text{g}$) of porous granules indicatives of its pore fineness. Material densification is maximal for finest granules and depend on packed and tap densities.

У миллионов людей в результате травм и заболеваний поражаются костные ткани, заместить которые и восстановить тем самым нормальное функционирование органа, можно с помощью имплантата. На сегодня используют широкий спектр материалов. Так как гидроксиапатит (ГА) является важнейшим неорганическим компонентом костной ткани, именно он получил наибольшее применение в восстановительной хирургии [1]. Известно, что биогенный гидроксиапатит (БГА) по сравнению с синтетическим сохраняет исходный химический состав и природную пористую структуру костного минерала [2]. Усовершенствовать механические и биохимические свойства ГА позволяет создание композитов, например, с применением биостёкол [3].

Несмотря на многочисленность работ, посвящённых исследованию свойств как синтетического, так и биогенного ГА, до сих пор не было проведено систематическое исследование свойств на гранулах ГА разного размера, в то время как на практике известно их широкое применение. Поэтому целью данной работы было получение и исследование основных химических, физических и технологических свойств пористых гранул БГА.

Материалы и методы.

В данной работе порошок (гранулы, частицы, агломераты) БГА был получен в соответствии с технологией, описанной в Патенте Украины № 61938 [4], и рассеян на фракции < 160, 160 – 250, 250 – 630 и 630 – 1000 мкм. Для полученных пористых гранул были исследованы химические, физические и технологические свойства.

Химический состав был определён методом неразрушающего энергодисперсионного рентгенофлуорисцентного анализа (ЭДРФА) с использованием прибора «EXPERT 3L». Рассчитано отношение Са/Р, выражающее стехиометрию состава и являющееся важнейшей характеристикой ГА.

Форма и размер частиц порошка установлена оптическим методом, а фазовый состав – с применением рентгенофазового анализа.

Адсорбционным методом была получена удельная поверхность, исходя из которой, с учётом пористости и плотности, рассчитан размер пор гранул БГА.

Истинная плотность материала определялась стандартным пикнометрическим методом.

Кроме того, были исследованы такие важные технологические свойства как насыпная плотность и плотность утряски, на основании которых рассчитаны величины насыпной пористости и пористости утряски.

Из пористых гранул БГА методом одностороннего изостатического прессования (давление прессования 100 МПа) были получены цилиндрические образцы диаметром 15 мм. Для полученных компактов рассчитаны величины плотности и пористости.

Результаты и обсуждения.

Химические свойства.

По результатам химического анализа пористые гранулы БГА содержат, мас. %: 38,1 – 38,5 Са, 18,6 – 19,0 Р, 0,1 – 0,5 Fe и 0,02 – 0,05 Zn. При этом теоретическое содержание кальция и фосфора в ГА составляют, соответственно 39,4 и 18,3 масс. %. Наличие железа и цинка связано с «намолом» при получении. Установлено, что соотношение Са/Р составляет 1,66, что свидетельствует о высокой стехиометрии, что в свою очередь позволяет прогнозировать высокую термостабильность ГА.

Физические свойства

На рис. 1 приведены пористые гранулы БГА разного размера. Как видно из рисунка, гранулы меньше 160 мкм склонны к образованию агрегатов от

0,03 мм в отличие от более крупных фракций, для которых не характерна агломерация. Полученные результаты согласуются с нашими предыдущими исследованиями [5], в которых методом просвечивающей электронной микроскопии было изучено морфологическое строение порошка БГА и установлено, что порошки состоят из не имеющих регулярной формы агломератов округлых частиц (100 – 500 нм), образующих многочисленные агрегаты со сложной округло-хлопьевидной формой. Приведенные на рис. 1 пористые гранулы БГА имеют угловатую форму, которая характерна для порошков, полученных механическим измельчением.

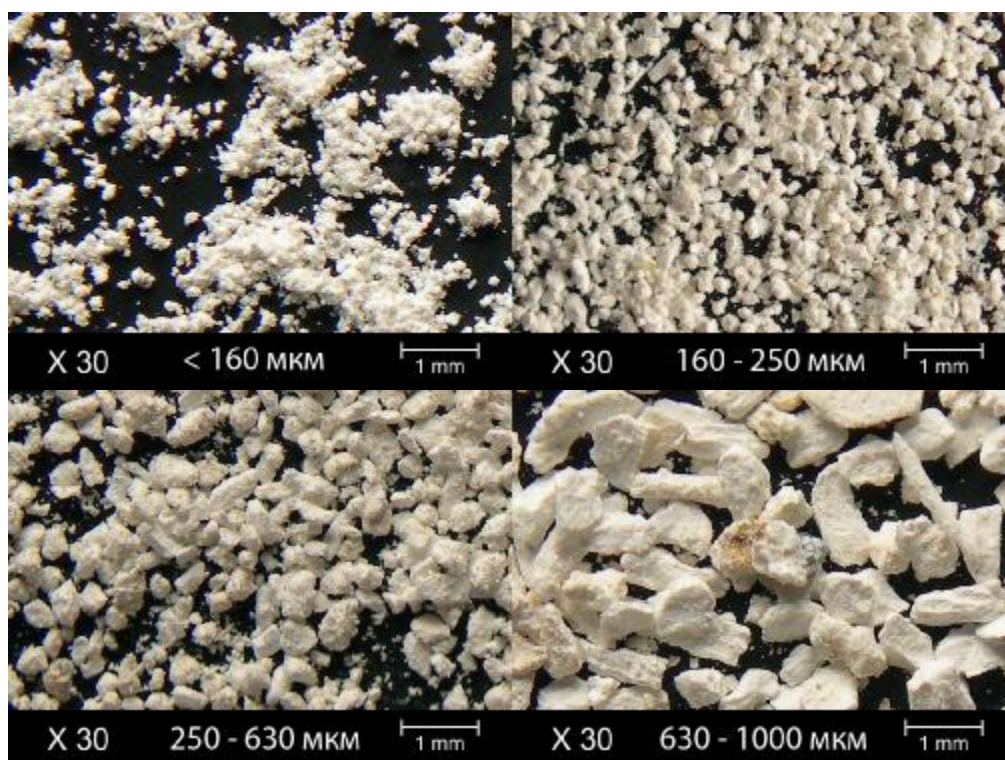


Рис. 1. Макроструктура пористых гранул биогенного гидроксиапатита разного размера

Результат рентгенофазового анализа БГА представлен на рис. 2. Размытые линии на рентгенограмме связаны с высокой степенью аморфизации, которая свидетельствует о наноструктурном состоянии материала.

В табл. 1 приведены величины удельной поверхности. Как видно из таблицы, наибольшую удельную поверхность имеет ГА самой мелкой фракции. Для гранул 630 – 1000 мкм наблюдается увеличение удельной поверхности по сравнению с гранулами от 160 до 630 мкм, для которых удельная поверхность значительно уменьшается. Для пористых материалов удельная поверхность отражает не размер гранул, а внутреннюю поверхность, которая в свою очередь зависит от размера пор в гранулах БГА.

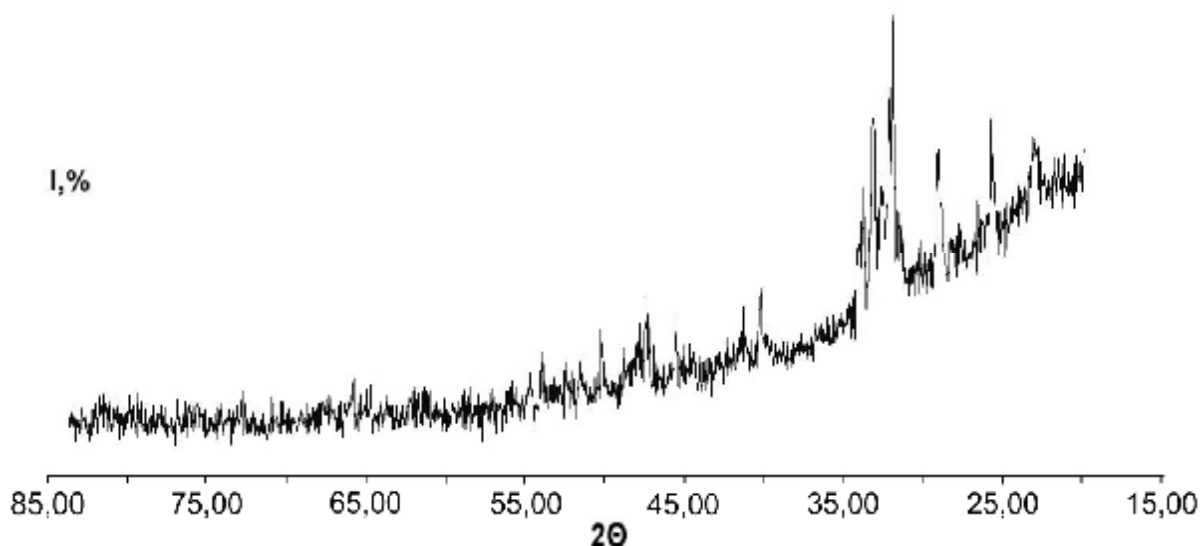


Рис. 2. Рентгенограмма биогенного гидроксиапатита

Таблица

Физические и технологические свойства пористых гранул и компактов из гранул биогенного гидроксиапатита

Фракция биогенного гидроксиапатита, мкм		<160	160-250	250-630	630-1000
Гранулы	Удельная поверхность, м ² /г	7,82	4,61	4,94	5,66
	Средний размер пор, мкм	0,77	1,30	1,21	1,06
	Насыпная плотность, г/см ³	0,135	0,212	0,217	0,220
	Плотность утряски, г/см ³	0,243	0,281	0,268	0,233
	Насыпная пористость, %	95,5	92,9	92,8	92,7
	Пористость утряски, %	91,9	90,6	91,1	92,2
Компакты	Кажущаяся плотность, г/см ³	1,88	1,78	1,80	1,70
	Общая пористость, %	46,8	40,6	39,8	43,3

Невысокие значения удельной поверхности свидетельствуют о крупности пор. Действительно, установлено, что порошок БГА имеют собственную внутреннюю пористую структуру, при этом средняя внутригранульная пористость составляет 50 %, а размер пор – от 0,77 до 1,30 мкм в зависимости от фракционного состава (табл.). С увеличением крупности порошка уменьшается размер пор, за исключением фракции < 160 мкм, для которой наблюдается минимальная величина размера пор. Установлено, что пикнометрическая плотность БГА составляет $3,05 \pm 0,10$ г/см³.

Технологические свойства

Из приведенных в таблице результатов по технологическим свойствам пористых гранул БГА следует, что наименьшую насыпную плотность имеет

БГА с размером гранул < 160 мкм. С ростом размера гранул насыпная плотность увеличивается до $0,220 \text{ г/см}^3$. После утряски плотность увеличивается на $6,1 - 79,4 \%$. Установлено, что насыпная пористость и пористость утряски практически не зависят от фракционного состава и лишь для гранул с размером < 160 мкм эти величины максимальны.

После формования образцов из пористых гранул БГА разного размера пористость и кажущаяся плотность компактов имеют следующую закономерность: установлено, что уплотняемость при прессовании компактов из порошка самой мелкой фракции при давлении 100 МПа минимальна, что объясняется максимальной пористостью насыпки и утряски. В целом, уплотняемость порошка БГА коррелирует со значениями плотностей и пористостей гранул в свободно насыпанном состоянии.

Выводы

Установлено, что биогенный гидроксиапатит имеет надлежащую стехиометрию, а рентгенограмма свидетельствует о высокой степени аморфизации материала. Сравнительно невысокие значения удельной поверхности ($5 - 8 \text{ м}^2/\text{г}$) объясняются размерами внутригранульных пор, которые по порядку величины не достигают наноразмерного диапазона. Установлено, что гранулы фракции < 160 мкм имеют максимальное значение насыпной пористости и пористости утряски, чем и объясняется её меньшая уплотняемость по сравнению с крупной фракцией.

Список литературы: 1. Drouet C. Nanocrystalline apatites: From powders to biomaterials / [C. Drouet, F. Bosc, M. Banu, et al.] // Powder Technology. – 2009. – Vol. 190, Issue 1 – 2. – P. 118 – 122. 2. Oktar F. N. Microstructure and mechanical properties of sintered enamel hydroxyapatite / F. N. Oktar // Acta Biomaterialia. – 2007. – Vol. 33, Issue № 7. – P. 1309–1314. 3. Padilla S. Hydroxyapatite $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ glass materials: In vitro bioactivity and biocompatibility / [S. Padilla, J. Roman, S. Sanchez-Salcedo, M. Vallet-Regi] // Acta Biomaterialia. – 2006. – Vol. 2, Issue 3. – P. 331 – 342. 4. Пат. 61938 Україна, МПК А61К35/32, А61К33/00, А61К6/02, А61Р19/00. Гідроксіапатит і спосіб його одержання (варіанти) / Подрушняк Е. П., Іванченко Л. А., Іванченко В. Л., Пінчук Н.Д.; заявники та власники Подрушняк Е. П., Іванченко Л. А., Іванченко В. Л. – № 99095233; заявл. 21.09.1999; опубл. 15.12.2003, Бюл. № 12. 5. Sych O. Morphology structure and properties of new porous biocomposites based on biogenic hydroxyapatite and synthetic calcium phosphates / [O. Sych, N. Pinchuk, A. Parkhomye, et al.] // Functional Materials. – 2007. – Vol. 14, Issue 4. – P. 430 – 435.

Поступила в редколлегию 15.06.09

О.П. ЧУМАК, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ», м. Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ СПОЖИВЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДЕЯКИХ ВИНОГРАДНИХ ВИН

З метою визначення стану ринку та якості виноградних вин проведено дослідження асортименту виноробної продукції з деяких супермаркетів міста Харкова.

Investigation of assortment of wine production from some Kharkiv's supermarkets have been conducted for the of estimation of market's state find wine quality.

Виноград теоретично можна вирощувати на більшій частині території України, за винятком крайніх північних і високогірних Карпатських районів (вся 52-а паралель, що проходить трохи північніше Києва вважається в Європі північним кордоном виноградарства). Реально промислове виноградарство в Україні розвинуто в Автономній Республіці Крим, Одеській, Миколаївській, Херсонській, Запорізькій і Закарпатській областях, тому саме в цих регіонах розташовані господарства, основною спеціалізацією яких є вирощування винограду та виготовлення з нього виноградних вин.

Органічний розвиток ринкової економіки у виноробстві і зростання основних економічних показників діяльності підприємств в значній мірі залежать від раціонального розширення і формування асортименту вина, де кінцевий результат повинен характеризуватися не великими прибутками, а високою якістю кінцевого продукту – вина, що є актуальною проблемою як виробництва, так і споживання такого продукту.

З метою визначення стану ринку виноградних вин в м. Харкові на кафедрі технології жирів і продуктів бродіння Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» групою студентів проведено обстеження асортименту виноробної продукції, що була придбана в супермаркетах «ЮСІ» та «ТАРГЕТ» у 2007 та 2008 роках. Дегустацією визначають різні відчуття, що викликає вино, загальне враження від нього і, таким чином, не тільки характеризують досліджуваний зразок вина, а й передбачають його майбутнє. Таким чином, дегустація вина – це одночасно швидкий спосіб аналізу якості вина і комерційна оцінка його. Дегустаційна оцінка виноградних вин проводилася за десятибальною системою за такими показниками:

прозорість, колір, букет, смак, типовість. Гранична оцінка в балах кожного показника вина наступна: прозорість – 0,5; колір – 0,5; букет – 3,0; смак – 5,0; типовість – 1,0.

При відхиленнях по окремих показниках здійснювалася відповідна знижка від максимальної оцінки, а сума балів за всіма показниками дає загальну характеристику дегустаційних властивостей вина (табл. 1).

Таблиця 1

Оцінка якості виноградних вин

Категорія якості	Бали	
	марочні вина	ординарні вина
Відмінна	понад 9,3	понад 8,7
Добра	8,9 – 9,29	7,8 – 8,64
Задовільна	8,5 – 8,89	7,4 – 7,79
Низька	8,0 – 8,48	7,0 – 7,35
Незадовільна	нижче 8,0	нижче 7,0

Дегустацію вин проведено в чистому, світлому приміщенні. Бокал для дегустації – ISO glass (бокал міжнародної організації по стандартам), наповнювали на 1/3 об'єму, щоб виявити всі необхідні характеристики вина. Зразки вин мали температуру (+16) – (+18)°C. Дегустацію розпочинали із білих столових вин, потім дегустували червоні столові, далі – десертні, і в кінці – міцні вина.

Характеристику вина та виробників цієї продукції наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Місце виготовлення та характеристика вина

Назва виноградного вина	Виробник та характеристика вина
«Каберне»	Група: столове Категорія: сухе Тип: червоне Виробник: компанія «Алеф-Виналь» (ТМ «Золота-Амфора»), Дніпропетрівська область Вид і місткість споживчої тари: пляшка скляна 0,7 л.
«Кагор»	Група: кріплене Категорія: десертне Тип: червоне Виробник: компанія «Алеф-Виналь» (ТМ «Золота-Амфора»), Дніпропетрівська область Вид і місткість споживчої тари: пляшка скляна 0,7л.

Продовження табл. 2.

«Шардоне»	Група: столове Категорія: сухе Тип: біле Виробник: компанія «Алеф-Виналь» (ТМ «Золота-Амфора»), Дніпропетрівська область Вид і місткість споживчої тари: пляшка скляна 0,7л.
«Портвейн червоний «Кримський»	Група: кріплене Категорія: напівсухе Тип: червоне Виробник: Інкерманський завод марочних вин (АР Крим) Вид і місткість споживчої тари: пляшка скляна 0,7л.
«Коблево»	Група: столове Категорія: напівсолодке Тип: рожеве Виробник: ВАТ «Коблево» (Миколаївська обл.) Вид і місткість споживчої тари: пляшка скляна 0,7л.
«Чорний полковник»	Група: кріплене Категорія: солодке Тип: червоне Виробник: Завод-радгосп «Сонячна долина» (АР Крим) Вид і місткість споживчої тари: пляшка скляна 0,7л.
«Монастырская изба»	Група: столове Категорія: напівсухе Тип: червоне Виробник: Винний Дім «Логос» (Дніпропетровська область) Вид і місткість споживчої тари: пляшка скляна 0,7л.
«Аліготе»	Група: столове Категорія: сухе Тип: біле Виробник: СП «Котар» (Закарпатська область) Вид і місткість споживчої тари: пляшка скляна 0,7л.

Результати дегустаційної оцінки виноградних вин, що були придбані в торговельній мережі м. Харкова наведено в таблиці 3.

Одержані результати свідчать про те, що досліджувані зразки марочних кріплених виноградних вин: десертного червоного «Кагор», солодкого червоного «Чорний полковник», міцного напівсухого червоного «Портвейн червоний «Кримський» і ординарного столового сухого червоного виноградного вина «Каберне» за результатами дегустаційної оцінки отримали максимальну

кількість балів – 9,5 – 10,0 і відносяться до найвищої категорії якості – «відмінне».

Таблиця 3

Результати дегустаційної оцінки виноградних вин

Назва показників	Характеристика зразка	Балова оцінка	
		максимальна	фактична
1	2	3	4
«Каберне»			
Прозорість	вино кришталево чисте з блиском	0,5	0,5
Колір	насичений темно-гранатовий колір, повна відповідність типу і віку вина	0,5	0,5
Букет	складний з насиченим плодовим ароматом	3,0	3,0
Смак	гармонійний, повний з вираженою терпкістю	5,0	5,0
Типовість	повна відповідність типу вина	1,0	1,0
	Всього	10,0	10,0
Категорія якості		«відмінна»	
«Кагор»			
Прозорість	вино кришталево чисте з блиском	0,5	0,5
Колір	насичений гранатовий	0,5	0,5
Букет	сортний з тонами чорносливу і чорної смородини	3,0	2,5
Смак	насичений, екстрактивний, гармонійний з м'якою терпкістю	5,0	5,0
Типовість	повна відповідність типу вина	1,0	1,0
	Всього	10,0	9,5
Категорія якості		«відмінна»	
«Шардоне»			
Прозорість	прозоре без блиску	0,5	0,4
Колір	світло-золотисте забарвлення, властиве типу і віку вина	0,5	0,4
Букет	тонкий з легкими фруктовими тонами	3,0	2,5
Смак	приємний, ніжний, гармонійний	5,0	5,0
Типовість	невелике відхилення від типу вина	1,0	0,75
	Всього	10,0	9,05
Категорія якості		«добра»	
«Портвейн червоний «Кримський»			
Прозорість	вино кришталево чисте з блиском	0,5	0,5
Колір	інтенсивний, з темно-гранатовим відтінком	0,5	0,5
Букет	яскравий сортний з легким відтінком вишневої кісточки	3,0	3,0
Смак	повний, гармонійний, з присмаком стиглих плодів	5,0	5,0
Типовість	повна відповідність типу вина	1,0	1,0
	Всього	10,0	10,0
Категорія якості		«відмінна»	

Продовження табл. 3

1	2	3	4
«Коблево»			
Прозорість	вино кришталево чисте з блиском	0,5	0,5
Колір	світло – рубіновий, невелике відхилення кольору властивого даному виді і типу вина	0,5	0,4
Букет	добре розвинений, ніжний, приємний	3,0	2,5
Смак	м'який, з присмаком червоних сортів винограду	5,0	4,0
Типовість	повна відповідність типу вина	1,0	1,0
	Всього	10,0	8,4
Категорія якості		«добра»	
«Чорний полковник»			
Прозорість	вино кришталево чисте з блиском	0,5	0,5
Колір	від рубінового до гранатового, повна відповідність виду і типу вина	0,5	0,5
Букет	складний, гармонійний, багатий аромат з відтінками чорної смородини і шовковиці	3,0	3,0
Смак	м'який розвинений з легкою приємною терпкістю і присмаком чорносливу	5,0	5,0
Типовість	повна відповідність типу вина	1,0	1,0
	Всього	10,0	10,0
Категорія якості		«відмінна»	
«Монастырская изба»			
Прозорість	вино чисте але без блиску	0,5	0,4
Колір	яскраво-червоний, невелике відхилення від виду і типу вина	0,5	0,3
Букет	добре розвинений з ароматом винограду і польових квітів	3,0	2,5
Смак	оригінальний, приємний, злегка в'язкий	5,0	4,0
Типовість	невелике відхилення від типу вина	1,0	0,75
	Всього	10,0	7,95
Категорія якості		«добра»	
«Аліготе»			
Прозорість	вино чисте але без блиску	0,5	0,4
Колір	світло-солом'яний, невелике відхилення від виду і типу вина	0,5	0,4
Букет	не зовсім чистий, розвинений букет	3,0	2,0
Смак	освіжаючий, приємний	5,0	4,0
Типовість	невелике відхилення від типу вина	1,0	0,7
	Всього	10,0	7,55
Категорія якості		«задовільна»	

Категорію якості «добре» одержали наступні зразки столових виноградних вин: марочного сухого білого – «Шардоне», ординарного напівсолодкого

рожевого «Коблево» та напівсухого червоного «Монастырская изба», а виноградне вино «Аліготе» – столове сухе біле, за всіма органолептичними показниками має невелике відхилення від типу і отримало загальну кількість балів – 7,55, що відповідає категорії якості – «задовільно».

Отже, можна зробити висновок, що в роздрібну торгівельну мережу м. Харкова надходять виноградні вина не тільки широкого асортименту, а й достатньо високої якості. Але слід пам'ятати знамениті слова Авіцені, який жив в Х...ХІ ст. в Середній Азії:

*Вино враждует с пьяницей,
А с трезвым дружит, право
Немного пьем – лекарство в нем,
А много пьем – отравя.*

Список літератури: 1. *Валушко Г.Г.* Технологія вина / *Г.Г. Валушко, В.А.Домарецький, В.О. Загоруйко.* – Київ: Центр навчальної літератури, 2003. – 592 с. 2. *Косюра В.Т.* Основы виноделия / *В.Т. Косюра, Л.В. Донченко, В.Д. Надыкта.* – М.: ДеЛи принт, 2004. – 440 с.

Поступила в редколлегию 21.04.09

УДК 691.311

Т.Г. ИВАЩЕНКО, В.Н. ФИЛИН, ООО «Экология-Днепр 2004»,
Днепропетровск
В.И. ВИННИЧЕНКО, докт. техн. наук, **В.В. КОТЛЯРЕНКО**,
Д.В. ЛИСИН, аспирант, **Ю.Н. ЖЕГУСЬ**, студент, ХГТУСА

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЧНОСТЬ ФОСФОГИПСОВЫХ ОБРАЗЦОВ

У статті розглядається проблема утилізації відходу хімічної промисловості – фосфогіпсу. Формулюється найраціональніший, з точки зору авторів, спосіб утилізації свіжого фосфогіпсу. Наведені експериментальні дослідження по визначенню впливу на міцність фосфогіпсових зразків попередньої механічної активації, способу виготовлення та пресового тиску.

In the article the problem of phosphogypsum utilization is considered. The most rational, from the point of view authors, method of utilization of fresh phosphogypsum is formulated. The experimental researches on determination of influence on strength of phosphogypsum samples of the previous mechanical activating, method of making and press pressure are quoted.

Для строительной индустрии особый интерес представляют гипсосо-держащие отходы, которые могут быть заменой природному гипсовому камню. Несмотря на то, что большинство предприятий стремится создавать мало- и безотходные технологии, на практике часто на 1 тонну полезной продукции приходится несколько тонн образующихся гипсосодержащих отходов. В нашей стране наибольшим отходом химической промышленности является фосфогипс, ежегодный выход которого составляет около 2,0 млн. тонн. На 1 т полезного продукта приходится до 4,5 т фосфогипсовых отходов, содержащих в своем составе более 90 % двухводного гипса [1]. В отвалах на территории Украины накопления фосфогипса превышают 60 млн тонн, причём территория, на которой расположены отвалы, в настоящее время находится в черте городов. Колоссальное количество фосфогипса, находящееся под открытым небом, подвергается воздействию атмосферных осадков, что позволяет ему практически беспрепятственно поступать в грунтовые воды. Поэтому на сегодняшний день остро стоит проблема утилизации фосфогипса, которая позволит остановить загрязнение почвы, водного и воздушного бассейнов в районе накопления фосфогипса, даст возможность приостановить дальнейшие разработки и освоение карьеров по добыче природного гипсового сырья. Утилизации фосфогипса уделяется большое внимание во всех развитых странах. Объективные предпосылки для разработки эффективных решений утилизации имеются в достаточном количестве. Проводившиеся многочисленные исследования в области утилизации фосфогипса можно условно разделить на три направления:

использование фосфогипса в качестве сырья для производства гипсовых вяжущих; применение фосфогипса в качестве добавки и наполнителя в смешанных вяжущих; производство из фосфогипса строительных изделий без стадии переработки его в гипсовое вяжущее.

Для производства вяжущих материалов пригоден только отвальный фосфогипс. У свежего фосфогипса влажность примерно на 10 % больше, чем у отвального, и в 5 ÷ 6 раз больше, чем у природного гипсового камня [1]. На удаление свободной влаги, которая находится в свежем фосфогипсе, необходимо затратить значительное количество энергии. Поэтому перерабатывать свежий фосфогипс на вяжущее нерационально.

И.М. Ляшкевичем, В.П Самцовым и др. осуществлено термопрессование фосфогипса. Авторами экспериментально подтверждена возможность получения изделий на основе двухводного сульфата кальция без традиционного

предварительного перевода его в вяжущее путём термообработки [2]. Для этого, по мнению авторов, частицы молотого фосфогипса необходимо сблизить на определенное расстояние друг к другу в жидкой среде, перенасыщенной по отношению к двухводному гипсу. Такие условия создаются при фильтрационном прессовании двуводрата сульфата кальция с водой. Процесс термопрессования сопровождается сближением частиц твердой фазы. Одновременно усиливаются диффузионные процессы, что способствует формированию плотной мелкопористой структуры материала. По разработанной авторами технологии фосфогипс из отвала на первом этапе подвергается нейтрализации путем отмывки его водой с добавками. Следующие этапы – подготовка к прессованию и термопрессование брикетов. Недостатком технологии является появление сточных вод после отмывки фосфогипса.

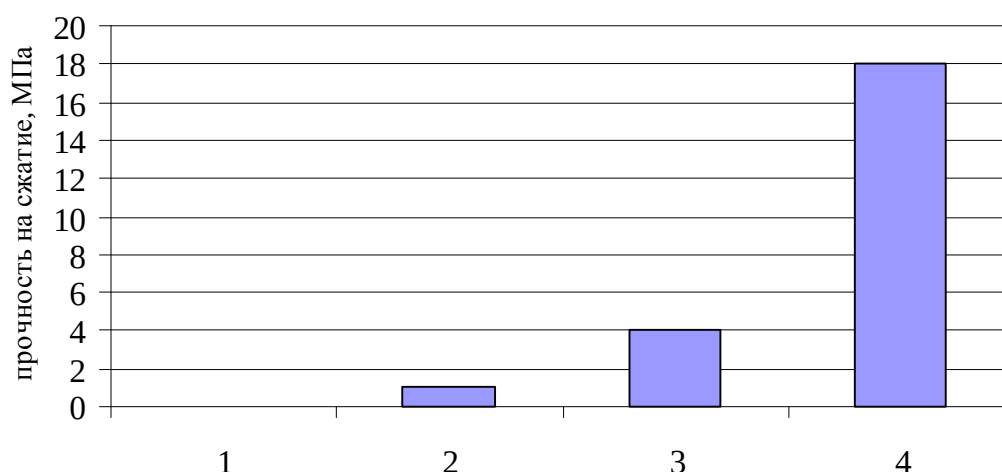
Разработка и внедрение в производство технологий переработки непромытого фосфогипса в строительные изделия являются наиболее перспективным, экологически и экономически эффективным направлением его утилизации. Экологическая эффективность заключается в отсутствии вторичного отхода, который появляется при промывке фосфогипса водой – сточных вод. Появление сточных вод увеличивает загрязнение окружающей среды. Экономическая эффективность заключается в меньшем количестве оборудования, необходимого для технологического процесса, и, соответственно, сниженном расходе энергии на производство.

Нами были проведены экспериментальные исследования по прессованию из свежего фосфогипса образцов с целью определения влияния механической активации фосфогипса перед прессованием и давления прессования на прочность образцов. Для исследований использовался свежий фосфогипс, являющийся отходом производства фосфорных удобрений предприятия «Днепровские минеральные удобрения» (г. Днепродзержинск). При работе предприятие ежегодно отправляет в отвалы 200000 тонн свежего фосфогипса.

Механическая активация фосфогипса проводилась на лабораторной модели роliko-маятникового активатора, а прессование образцов осуществлялось методом одностороннего прессования на лабораторном гидравлическом прессе.

Влияние механической активации фосфогипса и метода изготовления из него образцов на прочность последних приведено на рис. 1.

через 7 суток



1 – отливка без активации; 2 – отливка с активацией; 3 – прессование без активации;
4 – прессование с активацией

Рис. 1. Влияние механической активации и метода изготовления на прочность фосфогипсовых образцов

Активация проводилась в течение 1 минуты. Кроме метода прессования, фосфогипсовые образцы изготавливались отливанием в формах. Во всех случаях образцы после изготовления твердели при температуре 60 °С.

Как видно из рис. 1, отлитые из фосфогипса образцы без предварительной активации не набирают прочность на 7 суток твердения.

Отливки с предварительной активацией через 7 суток имеют прочность на сжатие всего 1 МПа. Отформованные прессованием образцы имеют прочность через 7 суток 4,0 МПа, а предварительно активированные перед прессованием – 18,0 МПа.

Таким образом, результаты экспериментов говорят о том, что предварительная механическая активация свежего фосфогипса позволяет получать из него методом прессования изделия с достаточной прочностью на сжатие.

Изучалось также влияние прессового давления на прочность образцов (рис. 2).

Наименьшей прочностью обладают образцы, отформованные при давлении 15 ÷ 20 МПа: прочность образцов через сутки твердения составляет соответственно 12 ÷ 12,5 МПа, через 7 суток – 15 ÷ 16 МПа.

Наилучшие результаты получены при давлении формования 40 МПа: через сутки твердения прочность достигает 15 МПа, через 7 суток – 21,5 МПа.

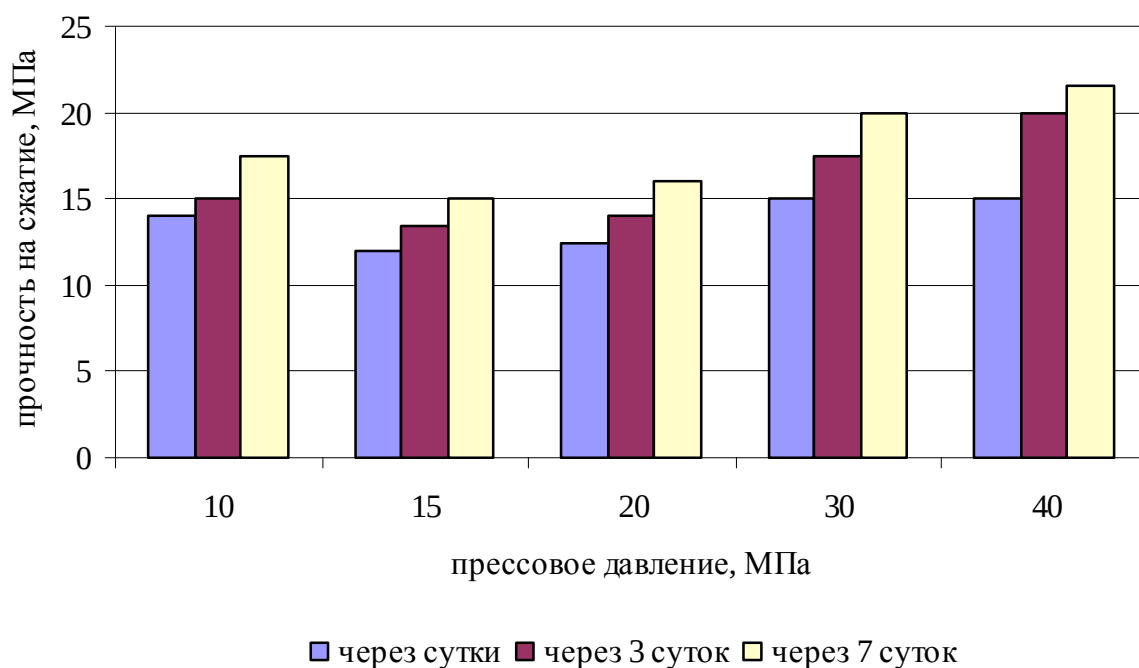


Рис. 2. Влияние прессового давления на прочность фосфогипсовых образцов

Тем не менее, даже при давлении прессования $10 \div 20$ МПа фосфогипсовые образцы обладают неплохой прочностью.

Выводы. Проведены экспериментальные исследования по изучению влияния предварительной механической активации, способа изготовления и прессового давления на прочность фосфогипсовых образцов. Результаты показали, что прессованием при давлении от 10 МПа и выше с предварительной механической активацией из свежего фосфогипса можно получать изделия с прочностью не ниже 12 МПа.

Список литературы: 1. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): Справочник. / [под общей ред. А.В. Ферронской]. – М.: АСВ, 2004. – 488 с. 2. Ляшкевич И.М. Эффективные строительные материалы на основе гипса и фосфогипса. / И.М. Ляшкевич. – Минск: Вышэйшая школа, 1989. – 160 с.

Поступила в редколлегию 21.04.09

Содержание

1.	А.Н. КОРОГОДСКАЯ, Г.Н. ШАБАНОВА, В.В. ТАРАНЕНКОВА, В.В. ДЕЙНЕКА, Е.М. ПРОСКУРНЯ, И.В. ГУРЕНКО К ВОПРОСУ О ПРОЯВЛЕНИИ ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ CaO – BaO – SiO ₂	3
2.	А.Н. ДУБОВЕЦ, Б.Г. ЛЯХ, В.И. ТОШИНСКИЙ, М.А. ПОДУСТОВ, И.И. ЛИТВИНЕНКО, И.Г. ЛЫСАЧЕНКО, Е.Н. ГУРЫЛЕВ СИГНАЛИЗАТОР УРОВНЯ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ	9
3.	В.И. ГОЛЕУС, Т.Ф. ШУЛЬГА ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ ЭМАЛИ ДЛЯ АЛЮМИНИЯ	14
4.	А.В. АНЦИФЕРОВ УДАРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕЛ ПРИ НАЛИЧИИ ПОРОШКОВОГО СЛОЯ	19
5.	А.А. ЧУРСИН, Н.А. ЛЮБИМОВА ОСОБЕННОСТИ И АЛГОРИТМ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО КОНТРОЛЯ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ	27
6.	Д.Н. ДЕЙНЕКА, Г.И. ГРИНЬ, А.В. ПРИСЯЖНЫЙ, А.В. ШАПКА, П.А. КОЗУБ, А.А. ЛАВРЕНКО МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН НДК	33
7.	С.Р. АРТЕМ'ЄВ, В.Є. ГАЙДАБУКА ЗБЕРІГАННЯ ТА УТИЛІЗАЦІЯ ВІДХОДІВ. ШЛЯХИ ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ	40
8.	Л.В. ТРУБНИКОВА, В.М. АРТЕМЕНКО, І.М. ПОЛЕВИК АНОДНА ПОВЕДІНКА ОЛОВА В ПІРОФОСФАТНИХ РОЗЧИНАХ	49
9.	О.А. ЖУГАН, О.І. ПЛІНСЬКА, А.П. МЕЛЬНИК КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ ДЛЯ РЕАКЦІЇ АМІДУВАННЯ З ОДНОЧАСНИМ ГЛІЦЕРОЛІЗОМ ТРИАЦИЛГЛІЦЕРИНІВ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ	53
10.	М.И. ДОНЧЕНКО, О.Г. СРИБНАЯ, Ф.И. ГОНЧАРОВ, В.Н. ШТЕПА ОЧИСТКА РАСТВОРОВ ОТ ДИСПЕРСНЫХ ПРИМЕСЕЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ. 2. ОСАЖДЕНИЕ ГЛИНИСТЫХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ, ФАКТОРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ	57
11.	А.Л. КОНЦЕВОЙ, Н.А. КУЛІНІЧ, С.А. КОНЦЕВОЙ УНІВЕРСАЛЬНИЙ АЛГОРИТМ І ПРОГРАМА РОЗРАХУНКУ ПРОЦЕСІВ КОНВЕРСІЇ ВУГЛЕВОДНІВ	65
12.	Ю.В. КРАВЦОВА, Ю.А. ЯРОШОК АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКООКТАНОВЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ (ВКС) – КОМПОНЕНТОВ АВТОБЕНЗИНА	72
13.	О.Н. БЛИЗНЮК, А.С. САВЕНКОВ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНОЙ СТРУКТУРЫ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ	77
14.	Р.Д. СЫТНИК СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗО- И ОЛОВООКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТЕКЛЕ С МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ СУРЬМЫ	83

15.	П.А. БИЛЫМ ДИГЛИЦИДИЛОВЫЕ ДИНАФТОЛЫ И ПОЛИЭПОКСИДЫ НА ИХ ОСНОВЕ	88
16.	В.В. СУКАЧЕВ, А.И. БУРЯ, А.В. СУКАЧЕВ СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ УРЕТАНОВ	93
17.	В.И. УБЕРМАН, А.Е. ВАСЮКОВ, Л.А. ВАСЬКОВЕЦ НОРМИРОВАНИЕ И КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФИДОВ ПРИ ОТВЕДЕНИИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ В ЦЕНТРАЛИЗОВАННУЮ КАНАЛИЗАЦИЮ	109
18.	А.В. КОШЕЛЬНИК, Е.В. ХАВИН, Е.П. ГОРДИЕНКО РАСЧЕТ ОПТИМАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ ЦИКЛА РАБОТЫ РЕГЕНЕРАТОРОВ ПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ	121
19.	С.В. СОРОКИНА, М.В. БОРЗИЛО, О.В. М'ЯЧИКОВ ЗБАГАЧЕННЯ ПЛАВЛЕНИХ СИРІВ РОСЛИННИМИ КОМПОНЕНТАМИ	127
20.	С.В. СОРОКИНА, Н.О. ЖИЛЮК, О.О. ЯЦУЦЕНКО МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РЕЦЕПТУРНОГО СКЛАДУ СІРНИХ ВИРОБІВ	132
21.	О.В. САВВОВА, Л.Л. БРАГІНА, О.В. ШАЛИГІНА, Д.Є. ПАНТУС, О.В. БАБІЧ ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ СІЛІКОФОСФАТНИХ СКЛОЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ АРХІТЕКТУРНО-БУДІВЕЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ	139
22.	Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, Л.О. ЧУНЯЕВА, О.Н. ЧУНЯЕВ УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СТАЦИОНАРНОГО ПОВЕРХНОСТНОГО РЕАКЦИОННОГО ФРОНТА ПРИ ДИФфуЗИОННОМ ЛЕГИРОВАНИИ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ КАРБИДООБРАЗОВАТЕЛЯМИ	143
23.	А.П. ЯЦЕНКО, Б.Ю. КОРНИЛОВИЧ, П.С. РАДЧЕНКО ПЕНОСТЕКЛО С АНГОВЫМ ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ	155
24.	В.Я. БАБИЧЕНКО, В.И. ДАНЕЛЮК, С.Р. МОЖИНА УПЛОТНЕНИЕ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БЕТОННЫХ И ДРУГИХ СМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ НОВОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ В ВИДЕ ЭЛАСТИЧНЫХ МЕТАТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ	160
25.	Е.Е. СЫЧ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ, ФИЗИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ ГРАНУЛ БИОГЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА	166
26.	О.П. ЧУМАК ДОСЛІДЖЕННЯ СПОЖИВЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДЕЯКИХ ВИНОГРАДНИХ ВИН	171
27.	Т.Г. ИВАЩЕНКО, В.Н. ФИЛИН, В.И. ВИННИЧЕНКО, В.В. КОТЛЯРЕНКО, Д.В. ЛИСИН, Ю.Н. ЖЕГУСЬ ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЧНОСТЬ ФОСФОГИПСОВЫХ ОБРАЗЦОВ	177

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск
“Хімія, хімічна технологія та екологія ”

Збірник наукових праць

Випуск № 22

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. № 161-09

Підп. до друку 29.06.2009 р. Формат 60х84 1/16. Папір офісний.
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 10. Обл.-вид. арк. 10.
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 617. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ “ХПІ”.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 116 від 10.07.2000 р.
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.
61024, м. Харків, вул. Гуданова, 4/10