ВЕСТНИК
НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА “ХПИ”

Сборник научных трудов
Тематический выпуск
«Химия, химическая технология и экология»

24’2009

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. – № 24. – 180 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.

© Національний технічний університет «ХПІ», 2009

УДК 544.014

Г.Н. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»;
В.К. МОКРИЦКАЯ, аспирант, ХНАГХ; ***Н.С. ЦАПКО***, аспирант;
Е.М. ПРОСКУРНЯ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕТРАЭДРАЦИЯ СИСТЕМЫ $BaO – Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2$

У статті наведені результати дослідження субсолідусної будови системи $BaO – Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2$ в високотемпературної області (вище 1773 К), виконана її тетраедрація та визначено геометро-топологічні характеристики системи.
Побудована діаграма стану системи $BaO – Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2$ при температурі вище 1773 К.

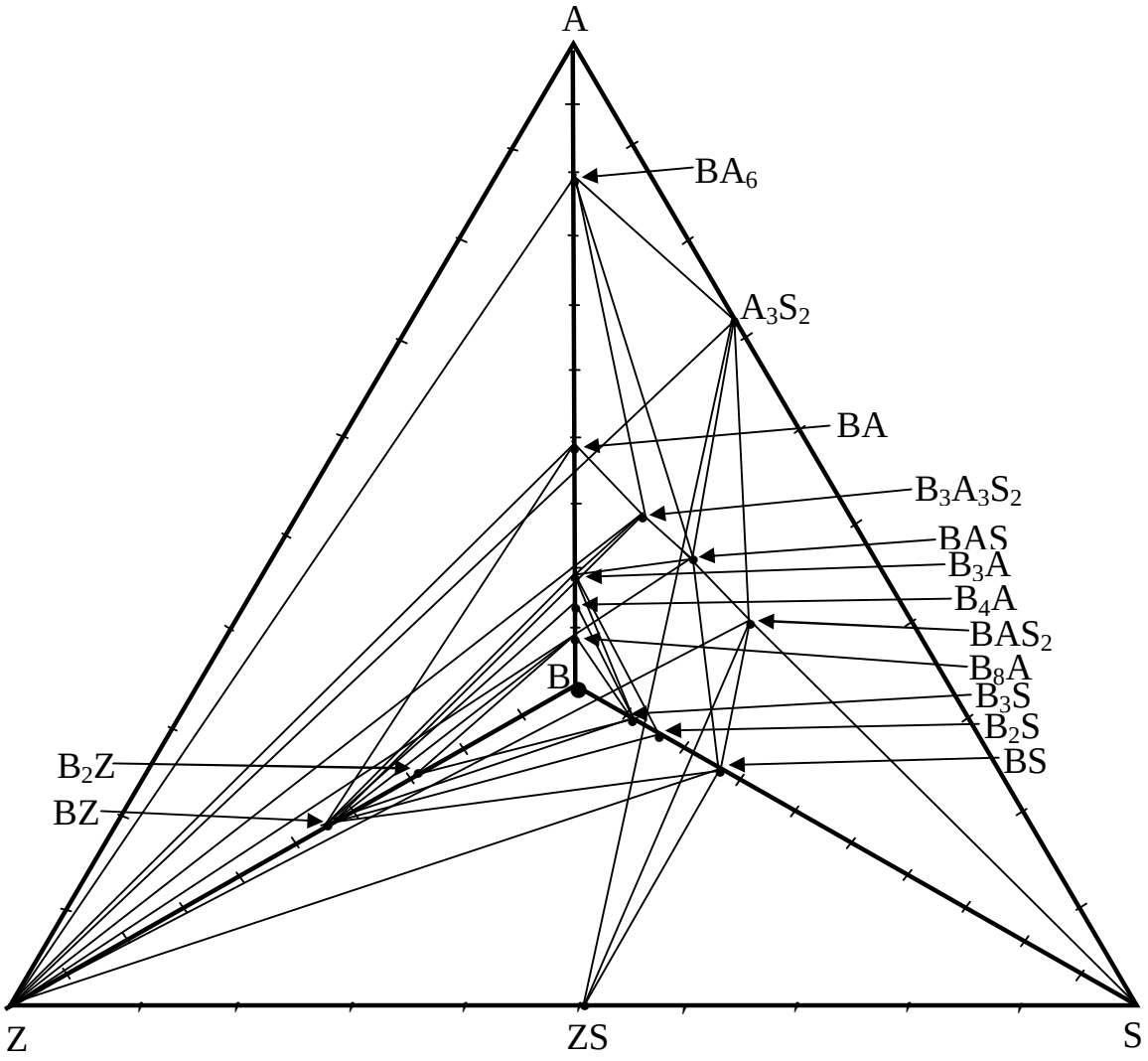
In the article the results of study of subsolidus structure of the system $BaO – Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2$ are resulted in high temperature area (higher 1773 K). Executed it tetraedration and geometro-topological descriptions of the system are certain.
The diagram of the state of the system $BaO – Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2$ is built at a temperature higher 1773 K.

Для проведения теоретических исследований и оценки твердофазных реакций, протекающих в системе $BaO – Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2$, целесообразно проведение термодинамического анализа, который даст возможность обосновать основные технологические параметры целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами.

В литературе не обнаружено сведений о субсолидусном строении четырехкомпонентной системы $BaO – Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2$, что вызывает значительные трудности при синтезе нового класса барийсодержащих полифункциональных цементов заданного фазового состава на основе композиций системы.

Проведенные нами ранее исследования барийсодержащих тройных подсистем, составляющих четырехкомпонентную систему $BaO – Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2$, позволили произвести их триангуляцию, с учетом всех стабильных фаз и определить геометро-топологические характеристики фаз подсистем

По результатам литературных данных [1, 2, 3] и собственных термодинамических расчетов в субсолидусном строении исследуемой системы следует учитывать триангуляции тройных ее подсистем выше 1773 К, представленных на рисунке.



Примечание: B – BaO; A – Al_2O_3; S – SiO_2; Z – ZrO_2

Рис. 1. Субсолидусное строение системы BaO – Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2 в интервале температур 1773 – 1896 К

Объединение триангулированных подсистем в тетраэдр приводит к замыканию следующих элементарных тетраэдров:

1. BaO – Ba_3SiO_5 – $Ba_8Al_2O_{11}$ – Ba_2ZrO_4;

2. $BaZrO_3$ – Ba_3SiO_5 – $Ba_8Al_2O_{11}$ – Ba_2ZrO_4;

3. $BaZrO_3$ – Ba_3SiO_5 – $Ba_8Al_2O_{11}$ – $Ba_8Al_2O_{11}$;

4. $BaZrO_3$ – Ba_3SiO_5 – $Ba_4Al_2O_7$ – $Ba_3Al_2O_6$;

5. $BaZrO_3$ – Ba_3SiO_5 – $Ba_3Al_2O_6$ – Ba_2SiO_4;

6. $BaZrO_3$ – $Ba_3Al_2O_6$ – Ba_2SiO_4 – $BaSiO_3$;

7. Al_2O_3 – ZrO_2 – $Al_6Si_2O_{13}$ – $BaAl_{12}O_{19}$.

Наличие граней $BaAl_2Si_2O_8$ – $Al_6Si_2O_{13}$ – SiO_2 и $Al_6Si_2O_{13}$ – SiO_2 – $ZrSiO_4$, $BaAl_2Si_2O_8$ – SiO_2 – $BaSiO_3$ и $ZrSiO_4$ – SiO_2 – $BaSiO_3$, которые имеют трансцедентные ребра, возможно только коннодой $BaAl_2Si_2O_8$ – $ZrSiO_4$ исходя из геометро-топологических принципов. Этой коннодой возможно замыкание элементарных тетраэдров:

8. $BaAl_2Si_2O_8$ – $ZrSiO_4$ – $BaSiO_3$ – SiO_2;

9. $BaAl_2Si_2O_8$ – $ZrSiO_4$ – $Al_6Si_2O_{13}$ – SiO_2.

Дальнейшая тетраэдрация определяется однозначно по результатам расчета изменений свободной энергии Гиббса (ΔG) для твердофазной обменной реакции (1), при температуре выше 1773 К:

$$3\ BaAl_2Si_2O_8 + 7\ ZrO_2 = 3\ BaZrO_3 + Al_6Si_2O_{13} + 4\ ZrSiO_4 \qquad (1).$$

Расчетное значение $\Delta G_{1800\ к}$ = 37,629 кДж / моль указывает на стабильность конноды $BaAl_2Si_2O_8$ – ZrO_2 до температуры 1896 К, а при температуре выше 1896 К более стабильной является трехфазная комбинация, с $\Delta G_{1900\ к}$ = - 1,395 кДж / моль, которую следует учесть при более высокой температурной тетраэдрации.

Коннодой $BaAl_2Si_2O_8$ – ZrO_2 замыкаются тетраэдры:

10. ZrO_2 – $BaAl_2Si_2O_8$ – $Al_6Si_2O_{13}$ – $ZrSiO_4$;

11. ZrO_2 – $BaAl_2Si_2O_8$ – $ZrSiO_4$ – $BaSiO_3$.

Последующая тетраэдрация безальтернативна по геметро-топологическим принципам замыкания граней с инцедентными ребрами, которые предопределяют сосуществования и ZrO_2, и $BaZrO_3$ со всеми тройными оксидами системы, т.е. установлено наличие коннод $BaZrO_3$ – $BaAl_2Si_2O_8$, $BaZrO_3$ – $BaAl_2SiO_6$, $BaZrO_3$ – $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$ и ZrO_2 – $BaAl_2Si_2O_8$, ZrO_2 – $BaAl_2SiO_6$, ZrO_2 – $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$. Отмеченные конноды полностью завершают тетраэдрацию системы BaO – Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2 с организацией элементарных тетраэдров:

12. $BaZrO_3$ – $BaAl_2Si_2O_8$ – ZrO_2 – $BaSiO_3$;

13. ZrO_2 – $BaAl_2Si_2O_8$ – $BaAl_2SiO_6$ – $Al_6Si_2O_{13}$;

14. $BaZrO_3$ – $BaAl_2SiO_6$ – $BaAl_2Si_2O_8$ – $BaSiO_3$;

15. $BaZrO_3$ – $BaAl_2SiO_6$ – $BaAl_2Si_2O_8$ – ZrO_2;

16. $BaZrO_3$ – $BaAl_2SiO_6$ – $BaSiO_3$ – $Ba_3Al_2O_6$;

17. $BaZrO_3$ – $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$ – $BaAl_2SiO_6$ – $Ba_3Al_2O_6$;

18. $BaZrO_3$ – $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$ – $BaAl_2O_4$ – $Ba_3Al_2O_6$;

19. ZrO_2 – $BaAl_2SiO_6$ – $Al_6Si_2O_{13}$ – $BaAl_{12}O_{19}$;

20. ZrO_2 – $BaAl_2SiO_6$ – $BaZrO_3$ – $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$;

21. ZrO_2 – $BaAl_2O_4$ – $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$ – $BaZrO_3$;

22. ZrO_2 – $BaAl_{12}O_{19}$ – $BaAl_2O_4$ – $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$;

23. ZrO_2 – $Ba_3Al_6Si_2O_{16}$ – $BaAl_{12}O_{19}$ – $BaAl_2SiO_6$.

Высокотемпературная тетраэдрация системы BaO – Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2 с учетом всех стабильных фаз представлена таким образом, что субсолидусное строение системы BaO – Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2 выше 1773 К полностью определяется наличием восьми «внутренних», т.е. проходящих через концентрационное пространство тетраэдра исследуемой системы, которые определяют существование 23 элементарных тетраэдра.

Список литературы: 1. *Шабанова Г.Н.* Термодинамическая оценка взаимных реакций в системе BaO – Al_2O_3 – SiO_2 / *Г.Н. Шабанова, Н.В. Казмина, С.Н. Быканов* // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. – 1999. – № 33. – С. 33 – 37. **2.** *Шабанова Г.Н.* Строение системы BaO – Al_2O_3 – SiO_2 / *Г.Н. Шабанова, В.В. Тараненкова, А.Н. Корогодская, Е.В. Христич* // Стекло и керамика. – 2003. – № 2. – С. 12 – 15. **3.** *Мельник М.Т.* Термодинамические расчеты минералообразования в системе BaO – Al_2O_3 – ZrO_2 / *М.Т. Мельник, Н.Г. Илюха, В.Г. Берштейн* // Вестник ХПИ. – 1973. – Вып. 1, № 83. – С. 36 – 40.

Поступила в редколлегию 17.06.2009

УДК 666.9.015.66

В.Н. ШУМЕЙКО, ***Г.Н. ШАБАНОВА***, докт. техн. наук,
В.Б. ДИСТАНОВ, канд. хим. наук, ***Н.П. БОЛДЫРЕВА***, магистрант,
С.Н. БЫКАНОВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

СИНТЕЗ ПОЛИАКРИЛОВОЙ ДОБАВКИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ГИДРАТАЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Розроблено та синтезовано добавки на основі поліакрилової кислоти за удосконаленою методикою для покращення властивостей цементних систем. Наведено та проаналізовано експериментальні дані щодо впливу на гідратаційну активність зразків цементного каменю з розробленими добавками.

The additives based on polyacrylic acid in an improved method for improving the properties of cement systems were developed and synthesized. The experimental data of the effect on the hydration activity of samples of cement stone with the developed additives are presented and analyzed.

Технология производства строительных материалов постоянно усовершенствуется. На современном этапе развития производства является необходимым снижение использования дорогостоящих цементов и одновременно повышение эксплуатационных свойств материалов.

В современных источниках научно обоснованы и проверены на практике способы и технологии, которые обеспечивают экономию цемента и повышение физико-механических свойств готовых изделий. Поставленную цель возможно достичь с использованием различных видов добавок. При этом следует учитывать, что каждый вид таких добавок имеет свою определенную экономическую и техническую рациональную область применения.

В последнее время успехи развития высокомолекулярной химии способствовали массовому использованию полимерных дисперсий в строительстве, позволяя ввести в строительную практику целенаправленное применение разных полимеров и сополимеров, разработанных специально для получения необходимых эксплуатационных свойств.

Из литературных источников видно, что в качестве ненасыщенных мономеров могут использоваться следующие кислоты: акриловая, метакриловая, этилакриловая, версатиковая и др. Учитывая, с одной стороны доступность мономеров, их реакционную возможность, свойства, которые можно

получить, как пластифицирующей добавки, а с другой стороны, возможность организации промышленного производства более дешевого пластификатора.

В ранних работах представлены синтез и исследования разных видов пластифицирующих добавок [1 – 6].

Целью данной работы является синтез водорастворимых полимеров на основе акриловой кислоты совместно с другими ненасыщенными кислотами и их производными с последующей экспериментальной проверкой эффективности действия полученной добавки на гидратационную активность портландцемента.

В лабораторных условиях по разработанной методике получения полиакриловой добавки, которая предусматривает наибольшую технологичность, проведен синтез полиакриловой кислоты, переводя ее в натриевую соль, обработкой бикарбонатом натрия, который является более дешевым и доступным сырьем. Такой подход дает возможность получения полиакрилатов, как водный раствор.

Для получения полиакриловой кислоты при интенсивном перемешивании акриловой кислоты в дистиллированной воде в присутствии инициатора полимеризации – персульфата калия и небольшого количества эмульгатора реакционную смесь выдерживали при температуре 90 ºС на протяжении 3 часов.

Для перевода полученного полимера в водорастворимое состояние в реакционную смесь добавляли кальцинированную соду до достижения нейтральной реакции (контроль проводился с помощью универсальной индикаторной бумаги, pH = 7).

При взаимодействии акриловой кислоты с другими ненасыщенными мономерами были получены сополимеры, которые имеют меньшую растворимость в воде, чем полиакриловая кислота, но их натриевые соли имеют достаточную растворимость и дают возможность применения их в виде добавки. В качестве дополнительного мономера использовался малеиновый ангидрид.

Эмульсийной полимеризацией получены натриевые соли на основе полиакриловой кислоты следующих превращений (рис. 1 и рис. 2):

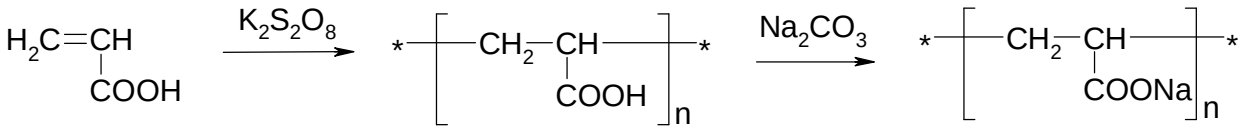


Рис. 1. Схема получения натриевой соли полиакриловой кислоты

Для экспериментальной проверки эффективности действия полученных видов добавок на гидратационную активность цемента применялся бездобавочный портландцемент ПЦ I-500-Н (ДСТУ Б В.2.7-46-90, ДСТУ Б В.2.7-112-2002), выпущенный ОАО “БалЦем ”.

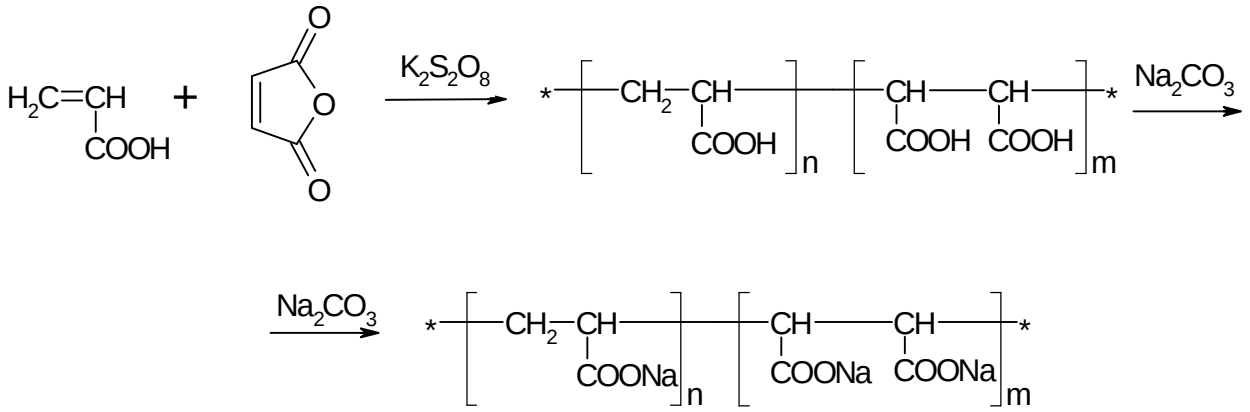


Рис. 2. Схема получения натриевой соли сополимера полиакриловой кислоты с малеиновым ангидридом

При сопоставительном анализе исследования физико-механических свойств цементного камня сравнивались образцы из бездобавочного портландцемента и образцы с разработанными пластифицирующими добавками в виде полиакриловой кислоты (ПАК), полиакрилата натрия (ПАН) и натриевой соли продукта сополимиризации акриловой кислоты и малеинового ангидрида (НСАКМА) в различных концентрациях, вводимые с водой затворения.

Предел прочности при сжатии образцов определяли в соответствии с ГОСТ 310.3-92. Результаты полученных экспериментальных данных представлены в виде графических зависимостей (рис. 3 – 6).

Для бездобавочного портландцемента характерны показания предела прочности при сжатии через 2, 7, 28 суток – 35, 50, 75 МПа соответственно.

Как видно из представленных результатов экспериментальная добавка в виде полиакриловой кислоты повышает прочность цементного камня лишь при введении в количестве 0,01 масс. %, причем конечная прочность цементного камня составляет 90 МПа (рис. 4), а также наблюдается более существенное повышение прочности у образцов в ранние сроки твердения, значения которых равно 60 и 70 МПа к 2 и 7 суткам соответственно, что составляет 50 – 60 % марочности цемента.

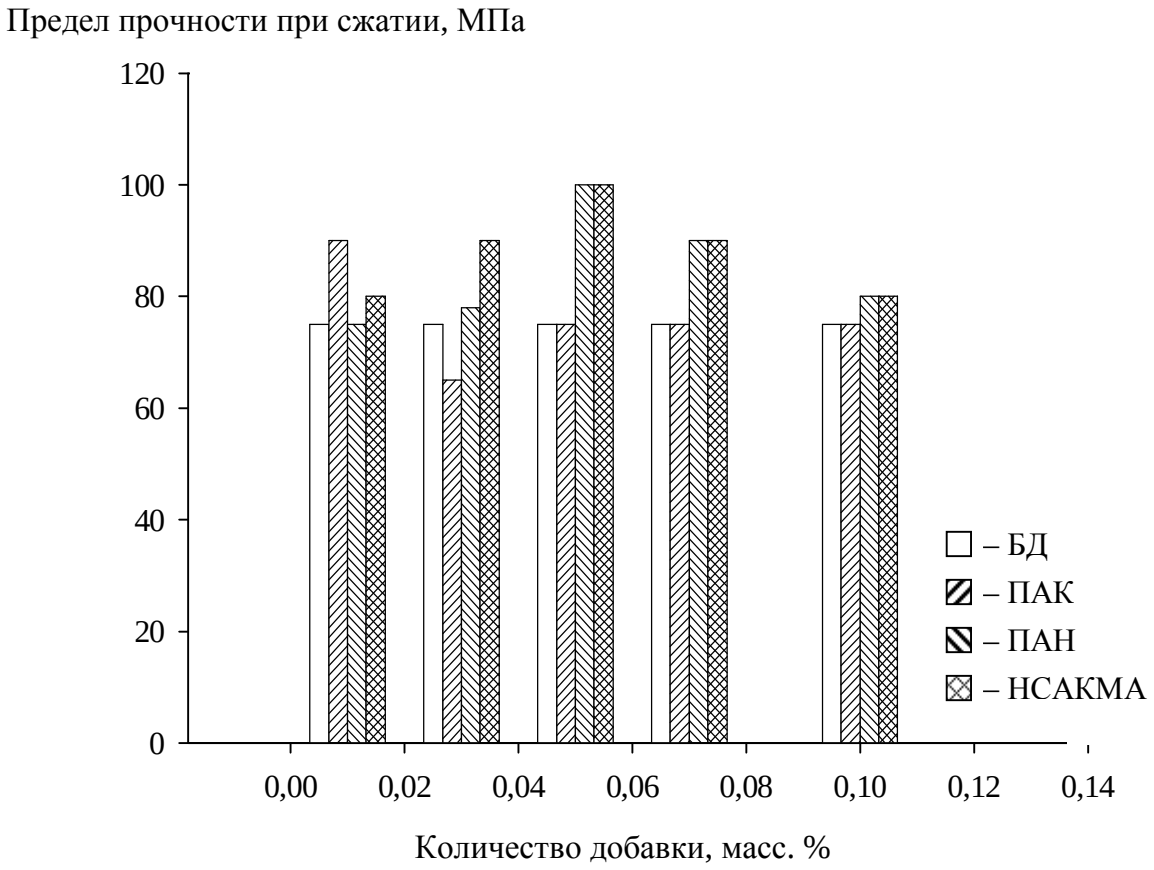


Рис. 3. Зависимость предела прочности при сжатии от вида добавки

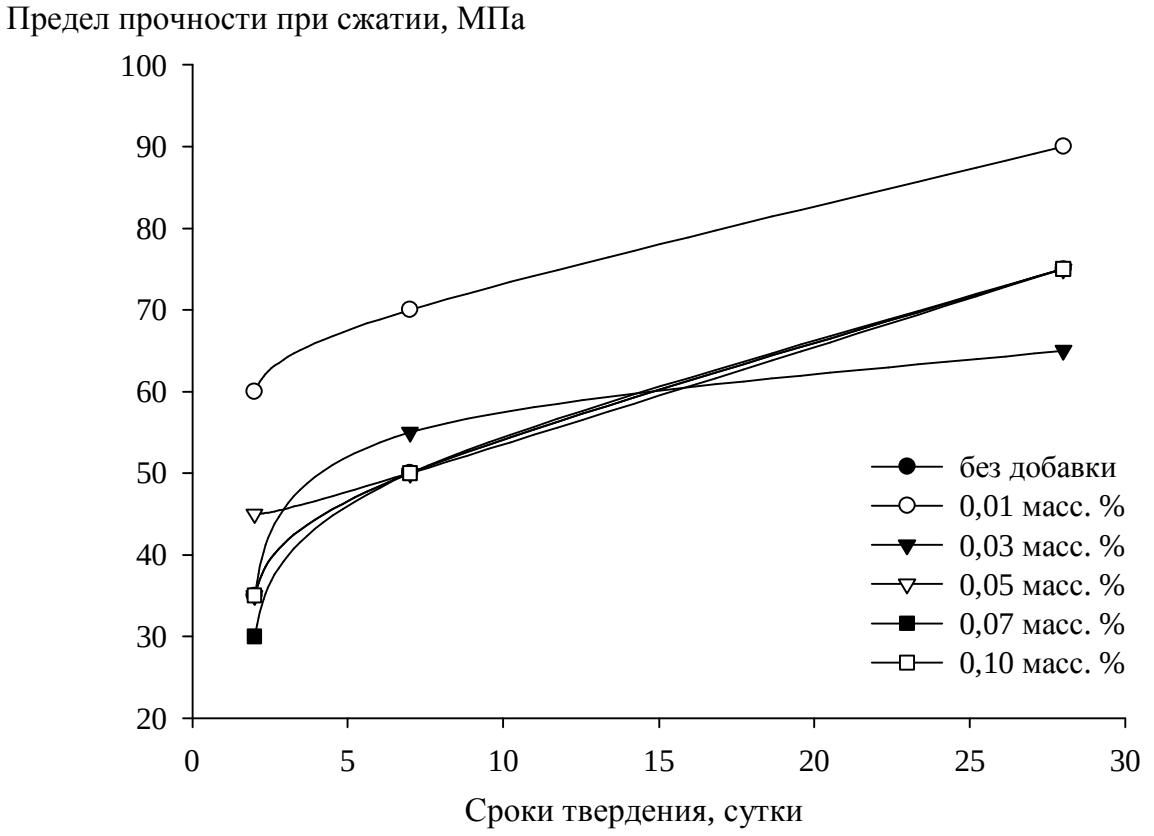


Рис. 4. Зависимость предела прочности при сжатии от срока твердения для цемента с добавкой ПАК

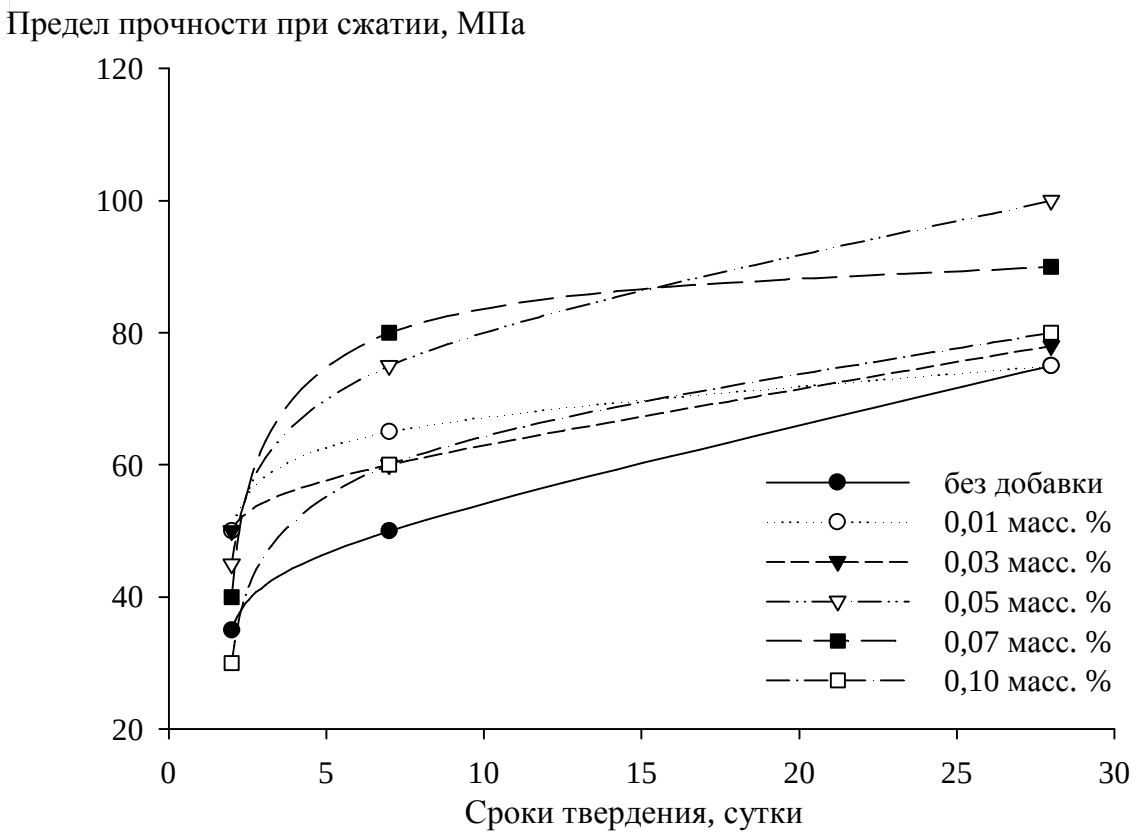


Рис. 5. Зависимость предела прочности при сжатии от срока твердения для цемента с добавкой ПАН

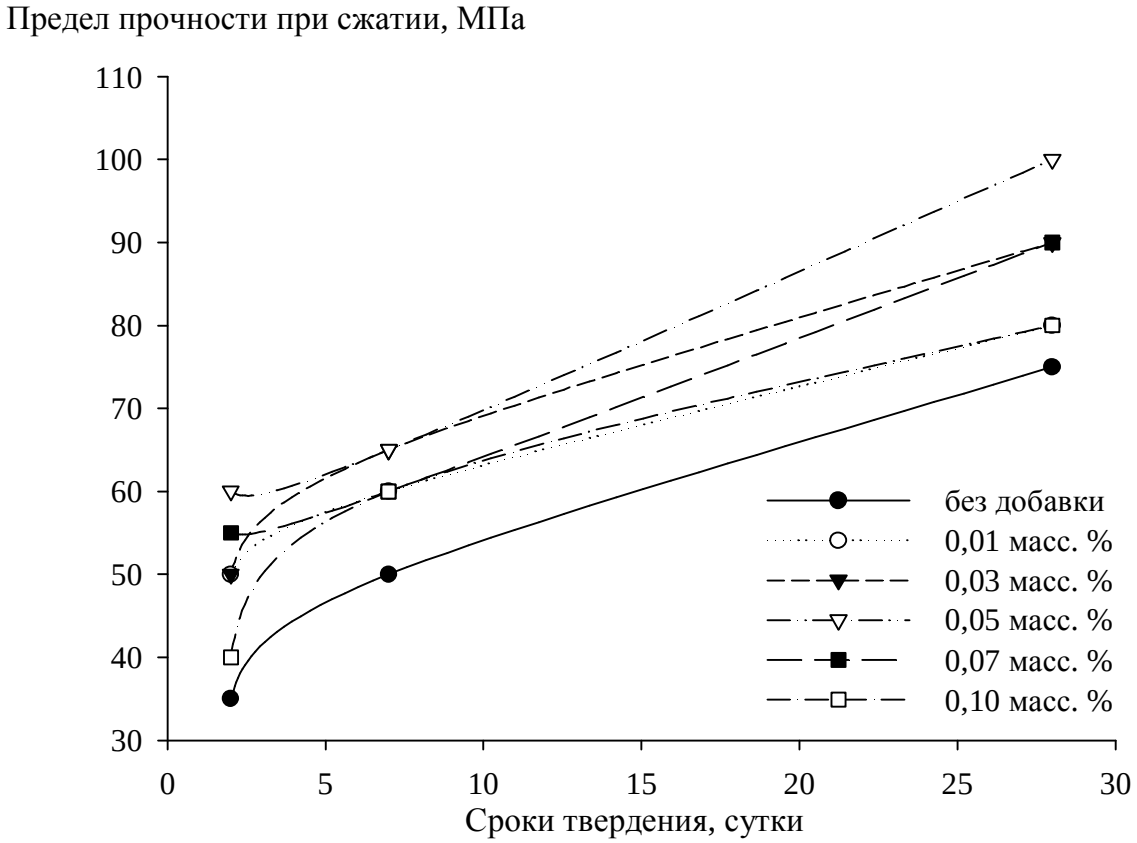


Рис. 6. Зависимость предела прочности при сжатии от срока твердения для цемента с добавкой НСАКМА

Повышение количества введения ПАК не дает положительных результатов, оставляя механическую прочность на первоначальном уровне, который соответствует значению бездобавочного цемента.

Зависимость предела прочности при сжатии от количества вводимых добавок нелинейна.

При добавлении добавки в количестве 0,03 масс. % наблюдается незначительное снижение прочности образцов по сравнению с цементом без добавки, что свидетельствует о несбалансированном фазовом составе продуктов его гидратации.

Для образцов из цемента с добавками ПАН и НСАКМА с увеличением концентрации прочностные характеристики повышаются лишь до определенной границы (не более 0,05 масс. %), при переходе через которую прочность при сжатии начинает падать (рис. 5 и рис. 6).

В процессе твердения цементный камень набирает прочность к 28 суткам при введении экспериментальных добавок в виде ПАН и НСАКМА в количестве 0,05 масс. % наиболее высокую, чем все другие исследованные образцы. К 7 суткам твердения цемент с добавкой ПАН при концентрации 0,05 масс. % достигает значений, характерных для образцов из бездобавочного аналога в возрасте 28 суток.

Проанализовав все результаты исследований можно сделать вывод о том, что количество вводимых добавок больше, чем 0,05 масс. % не целесообразно, следовательно, оптимальная концентрация для добавок ПАН и НСАКМА является 0,05 масс. %, а для ПАК – 0,01 масс. %.

Разработанные добавки на основе полиакриловой кислоты эффективно регулируют физико-механические свойства портландцемента в процессе его гидратации.

Оптимальное количество добавок обеспечивает увеличение прочности цементного камня на 20 – 30 % по сравнению с бездобавочным цементом, что дает возможность использования их в строительной индустрии, как суперпластифицирующие добавки, при этом снижая их себестоимость по отношению к известным, применяемых в настоящее время суперпластификаторов.

Список литературы: **1.** *Шумейко В.Н.* Синтез и исследование гидрофильных сополимеров для улучшения реологических свойств цементов / *В.Н. Шумейко* // Тез. доп. IX конф. молодих учених та студентів-хіміків південного регіону України, (Одеса, 16 – 17 жовт. 2006 р.). – Одеса: ПНЦ НАНУ ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України, 2006. – С. 75. **2.** *Шумейко В.Н.* Синтез и исследо-

вание сульфированного полистирола для использования в качестве суперпластификатора строительных материалов / *В.Н. Шумейко, Е.С. Лисовая* // Тез. доп. Х конф. молодих учених та студентів-хіміків південного регіону України, (Одеса, 16 – 17 жовт. 2007 р.). – Одеса: ПНЦ НАНУ ФХІ ім. О.В. Богатського НАН України, 2007. – С. 62. **3.** *Лісова О.С.* Синтез та дослідження водорозчинних суперпластифікаторів / [*О.С. Лісова, В.Б. Дістанов, Г.М. Шабанова та ін.*] // Тез. доп. II Університетської студентської конференції магістрантів НТУ "ХПІ", (Харків, 25 – 27 бер. 2008 р.). – Харків: НТУ "ХПІ", 2008. – Т. 2. – С. 178. **4.** *Шумейко В.Н.* Влияние акрилостирольных добавок на физико-механические свойства портландцемента / [*В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков и др.*] // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". – Збірник наукових праць. – Харків: НТУ "ХПІ", 2008. – № 41. – С. 129 – 135. **5.** *Пастух О.В.* Исследование влияния сульфированных акрилостирольных добавок на прочностные характеристики цемента / [*О.В. Пастух, В.Н. Шумейко, Г.Н. Шабанова и др.*] // Материалы I Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых ["Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов"], (НТУ "ХПИ", 23 – 24 марта 2009 г.). – Харьков: НТУ "ХПИ", 2009. – С. 55. **6.** *Шумейко В.М.* До питання про отримання пластифікуючої добавки на основі поліакрилової кислоти / *В.М. Шумейко, Г.М. Шабанова, Н.П. Болдирєва* // Матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції ["Інформаційні технології: наука, техніка, освіта, здоров'я"], (НТУ "ХПІ", 20 – 22 травня 2009 р.). – Харків: НТУ "ХПІ", 2009. – Ч. 1. – С. 601.

Поступила в редколлегию 19.06.09

УДК 666.5; 620.186

О.Ю. ФЕДОРЕНКО, канд. техн. наук, ***М.А. ЧИРКІНА***, аспірант,
К.Б. ДАЙНЕКО, магістрант, НТУ «ХПІ»

ВИКОРИСТАННЯ РЕГІОНАЛЬНИХ ДЖЕРЕЛ СИРОВИНИ В ТЕХНОЛОГІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФАРФОРУ

Показана перспективність використання продуктів збагачення пегматитів Лозуватського родовища для отримання низькотемпературного фарфору господарчо-побутового призначення. Розроблено склади мас для виготовлення виробів з високими експлуатаційними та декоративними властивостями за умов інтенсифікованої термообробки.

The perspective of pegmatite enrichment products use of the Lozovatsk deposit for the receipt of low temperature home porcelain is shown. The compositions of the masses for production of wares with the high operating and decorative properties are developed.

Вступ.

Встановлено, що найбільші витрати енергії (92 %) у виробництві фарфору приходяться на процес його випалу [1]. Однією з першочергових задач виробництва на сучасному етапі є зниження енергетичних витрат. Перспективним напрямком для вирішення цієї задачі є розробка складів мас для отримання низькотемпературного фарфору, які в результаті випалу при температурі 1150 – 1200 °С забезпечать отримання щільноспеченого напівпросвічуваного матеріалу білого кольору та за якісними показниками відповідатимуть вимогам, що висуваються до фарфорових виробів, виготовлених за звичайною технологією.

Результати досліджень в цій області протягом останніх десятиліть дозволили знизити температуру термообробки побутового фарфору до 1250 °С за рахунок збільшення долі плавнів [2 – 3]. З цією метою проводились заходи з модернізації технологічного парку галузі, спрямовані на покращення системи контролю роботи печей, зменшення теплових витрат теплоагрегатів, впровадження нових технологій, заснованих на швидкому спалюванні енергоносія, а також оптимізацію використання палива та тепла, що відходить для внутрішньозаводських потреб.

Проте на сьогодні залишається проблема рівномірності температурного поля у просторі випалу печі, внаслідок чого спостерігаються недопалювання, перепалювання, деформація виробів, знижується вихід якісної продукції, що позначається на її собівартості. Актуальною є задача зниження температури випалу низькотемпературного фарфору нижче 1250 °С, що дозволить зменшити перепад температури по об’єму печі, стабілізувати усадку та властивості фарфору.

До складу мас низькотемпературного фарфору зазвичай вводиться від 42 до 46 % пегматиту [4], вартість якого збільшує собівартість виробів, оскільки високоякісні флюсуючі компоненти (з низьким вмістом забарвлюючих оксидів) заводи вимушені імпортувати. Звідси витікає необхідність розробки складів мас низькотемпературного фарфору на основі вітчизняної кварц-польовошпатової сировини – пегматитів, гранітів, лужних каолінів, тощо.

Експериментальна частина.

В якості флюсуючих матеріалів при розробці фарфорових мас використовувались продукти збагачення пегматитів Лозуватського родовища з ме-

тою подальшого використання цих матеріалів в технології фарфорових виробів господарчо-побутового призначення.

Родовище пегматитів розташоване поблизу с. Лозуватка Компаніївського району Кіровоградської області і розробляється ТОВ “Георесурс”, яке також здійснює збагачення пегматитів методом сухої електромагнітної сепарації. Продуктами збагачення є польовошпатовий концентрат (ПШМ), кварц-польовошпатовий концентрат (КПШМ) та кварцовий продукт. Відходом збагачення представлений тонкою фракцією, яка утворюється при попередньому подрібненні пегматитів.

Аналіз класифікаційний ознак дослідних кварц-польовошпатових порід свідчить про те, що ПШМ та КПШМ відповідають вимогам діючого стандарту (ГОСТ 7030-75) [5] щодо якості кварц-польовошпатової сировини у виробництві господарчо-побутового фарфору (таблиця).

На етапі попереднього вивчення ефективності використання дослідних матеріалів в якості плавнів у складі фарфорових мас проведено теоретичну оцінку їх флюсуючої здатності. Для цього з використанням трикомпонентних діаграм породоутворюючих оксидів та урахуванням положення моделей дослідних порід були побудовані діаграми плавління в потрійних підсистемах чотирикомпонентної системи Na_2O – K_2O – Al_2O_3 – SiO_2, за якими визначали температуру початку та повного плавління матеріалів, а також кількість розплаву, що утворюється при термообробці порід в інтервалі температур 1100 – 1200 °С.

Таблиця

Класифікаційні ознаки дослідної кварц-польовошпатової сировини

Дослідні породи	$K_2O + Na_2O$, мас. %	K_2O/Na_2O	$CaO + MgO$, мас. %	Fe_2O_3, мас. %	Вільний кварц, %
ГОСТ 7030-75	≥ 8	≥ 2	≤ 2	≤ 0,20	≤ 30
Пегматит незбагачений	8,34	**1,31**	0,84	**1,11**	**35,0**
ПШМ	12,21	2,09	0,85	0,1	11,3
КПШМ	10,9	**1,65**	0,94	0,13	18,4
Відходи (пил)	8,87	**0,98**	0,70	**0,74**	29,7
Кварцовий продукт	**5,47**	**0,68**	0,87	0,11	**53,7**

Встановлено, що вже при 1150 °С кількість розплаву, що утворюють дослідні матеріали досягає 90 – 98 % (рис. 1).

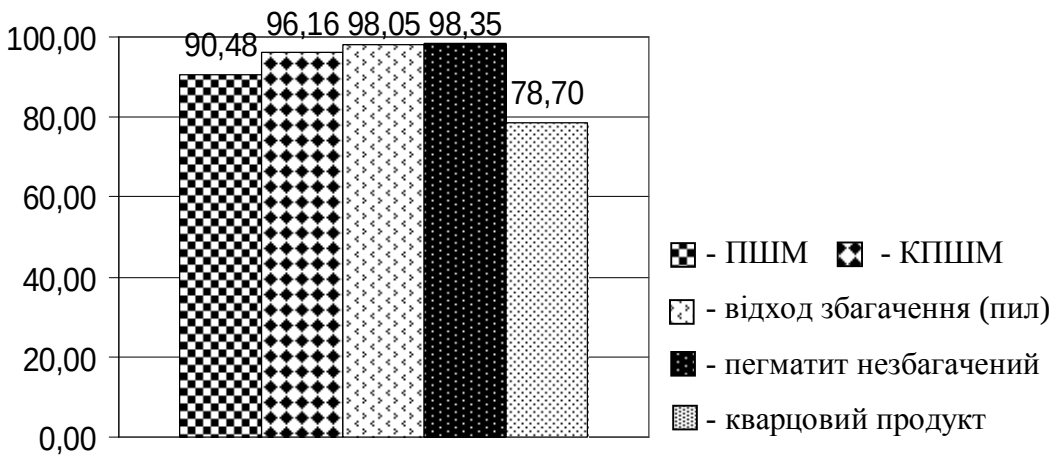


Рис. 1. Кількість розплаву при термообробці дослідних матеріалів (1150 °С)

Спікання керамічного черепка визначається також складом, структурою та властивостями розплаву, основними з яких є в'язкість, поверхневий натяг, активність розплаву та ТКЛР склофази після охолодження розплаву. Хімічний склад розплавів, що утворюються при термообробці дослідної кварц-польовошпатової сировини в межах обраних температур, та їх властивості були розраховані з використанням розроблених комп'ютерних програм.

На діаграмах (рис. 2) проілюстровано динаміку змін властивостей розплавів в інтервалі температур 1100 – 1200 °С. Порівняльна оцінка властивостей розплавів дослідних матеріалів, що утворюються при заданих температурах показала, що продукти збагачення пегматитів ПШМ та КПШМ характеризуються мінімальною в'язкістю ($\lg \eta$ = 3,63 – 3,65 Па·с), максимальною активністю (0,141 – 0,149 відн. од.), та незначно відрізняються за показниками поверхневого натягу (278,85 – 280,66 мН/м). За показниками ТКЛР склофази (6,4 – 6,65)·10^{-6} град$^{-1}$), що утворюватиметься при охолодженні розплавів, можна прогнозувати отримання виробів з досить високою термостійкістю. Саме тому ці матеріали використовувались в подальшому для розробки фарфорових мас.

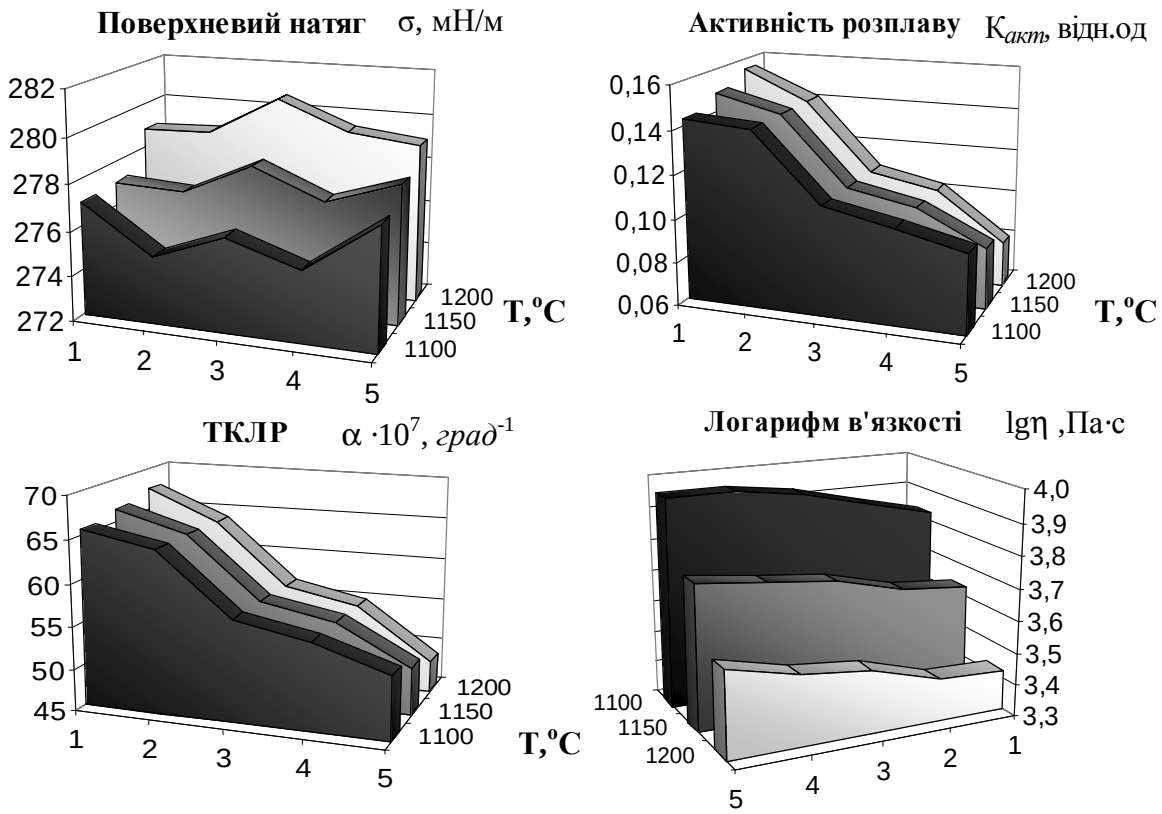
Роботами, проведеними в УНДІСП [4], встановлено, що маси низькотемпературного фарфору повинні містити мінімальну кількість кварцу, оскільки введення великої кількості кварцу, який не встигає добре оплавитись при температурі випалу 1200 °С, і створює небажані термічні напруження в керамічній масі, перешкоджає швидкісному режиму випалу.

В ході досліджень розроблено дві серії мас, які відрізнялись видом флюсуючого матеріалу.

Вміст компонентів розроблених мас знаходиться в наступних межах:

- глина Веско-Екстра 32 %,
- каолін Полозький 15 – 19 %,
- кварцовий пісок 15 %,
- доломіт Новотроїцький 3 – 9 %,
- глинозем технічний 5 %.

В якості плавнів використовували КПШМ 35 – 45 %; ПШМ 20 – 30 %.



1 – ПШМ; 2 – КПШМ; 3 – відход збагачення (пил);
4 – пегматит незбагачений; 5 – кварцовий продукт

Рис. 2. Властивості розплавів, які утворюються при нагріванні дослідних порід в інтервалі температур 1100 – 1200 °С

Фарфорові маси отримували шлікерним способом, з наступним частковим зневодненням до вологості 22 %.

Зразки виготовляли пластичним формуванням і після підв'ялки висушували до залишкової вологості 1 % та випалювали в лабораторній муфельній печі при максимальних температурах 1100 – 1200 °С з кроком 50 °С за умови нейтральної атмосфери. Швидкість набору температури становила 2,5 °С/хв.

Після охолодження визначали експлуатаційні та естетичні властивості зразків фарфору згідно ДСТУ 3889-99 [6].

Білизну визначали на спектроколориметрі Chroma meter CR-410, при роботі якого використовується кольорова система $L^* A^* B^*$.

Просвічуваність фарфору залежить від вмісту склофази, вмісту забарвлюючих оксидів у складі черепку, його поруватості, а також співвідношення склофази та кристалічних фаз [7]. Цей показник визначався як максимальна товщина просвічуваного шару.

На основі аналізу результатів досліджень за комплексом властивостей були вибрані оптимальні склади мас, що дозволили отримати при температурі випалу 1150 °С зразки з високими експлуатаційними та декоративними властивостями.

Отримані результати свідчать про те, що досягнення необхідного рівня спікання матеріалу для зразків (W ≤ 0,5 %) відбувається при температурі випалу 1150 °С. Водопоглинання цих зразків складає 0,15 – 0,18 %. При цьому досягається максимальна просвічуваність черепка, яка склала 4,0 мм.

Світлота зразків *L* досягає 87,58 – 88,07 % при значеннях координати *A** в межах – 0,285 ÷ 0,203 та координати *B** в межах 7,65 ÷ 8,90.

Високі значення координати *B** пояснюються умовами випалу. При випалі зразків в муфельній печі зберігається нейтральна атмосфера, тоді як при випалі заводських зразків фарфору в зоні температур 900 – 1300 °С підтримується відновлювальна атмосфера, яка забезпечує перехід $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, що супроводжується зменшенням жовтизни виробів).

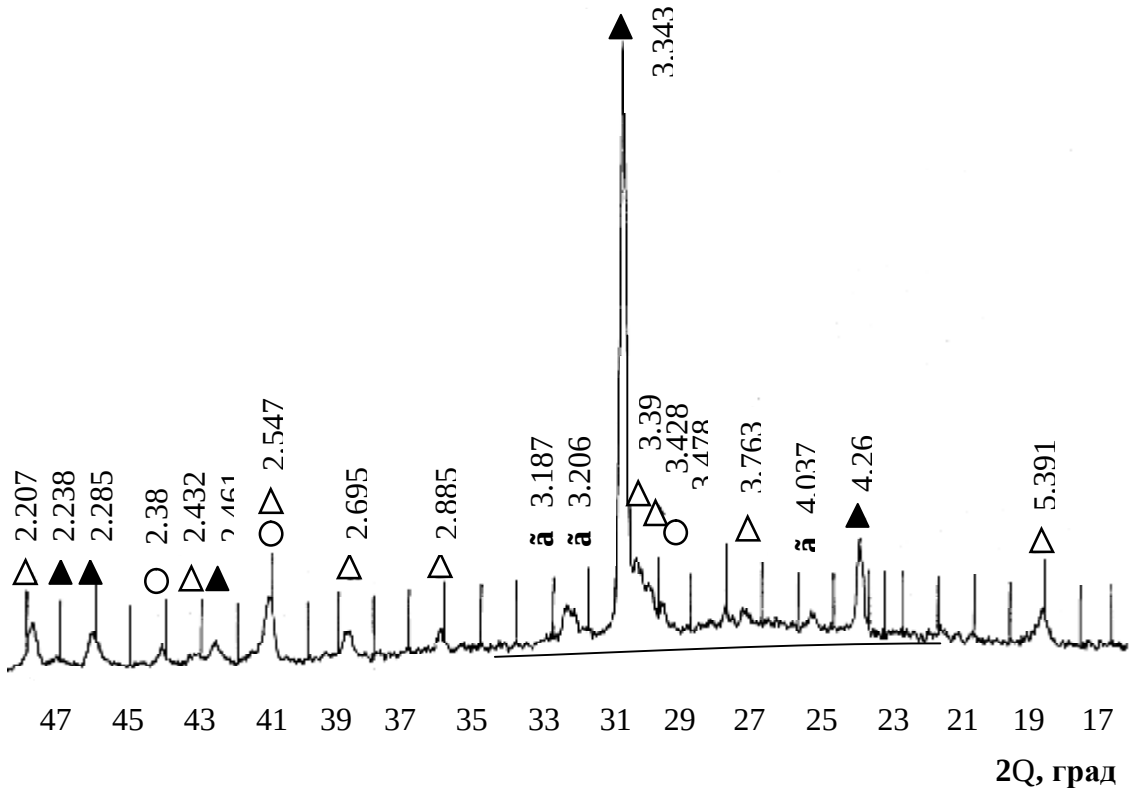
За даними авторів [8, 9] при випалі у відновлювальному середовищі білизна виробів збільшується в залежності від вмісту залізовміщуючих домішок на 3 – 10 %. Це дозволяє припустити, що при випалі дослідних мас в умовах відновлювальної атмосфери, показники білизни отриманих матеріалів можна значно покращити.

Необхідний рівень спікання та естетичних властивостей матеріалів при температурі 1150 °С забезпечується за рахунок вмісту ПШМ в кількості 25 – 30 мас. % або КПШМ в кількості 35 – 45 мас. %.

Для зразків оптимальних складів методом РФА був вивчений фазовий склад продуктів випалу при 1150 °С.

Рентгендифрактограми знімали на дифрактометрі ДРОН-3М. Приклад рентгенограми для одного з оптимальних зразків наведено на рис. 3.

Фазовий склад матеріалу представлений рентгеноаморфною склофазою (гало на рентгенограмі) та великою кількістю криптокристалічних новоутворень муліту (d = 2,207; 2,432; 2,547; 2,695; 2,885; 3,39; 3,428; 3,763; Å).



р – кварц; r – муліт; **š** – α-Al_2O_3; **ã** – кристобаліт

Рис. 3. Рентгенограма зразка, випаленого при температурі 1150 °С

Утворення найдрібніших голчастих кристалів муліту розміром 1,5 – 3,5 мкм сприяють отриманню дисперсно-зміцнених матеріалів.

Окрім цього у складі зразків присутні кристали реліктового кварцу (d = 2,238; 2,285; 2,461; 3,343; 4,26 Å) та незначна кількість α-Al_2O_3 (d = 2,38; 2,547; 3,478 Å), що виник внаслідок поліморфних перетворень глинозему, який входить до складу мас.

Зерна залишкового кварцу, в основному, мають розмір від 6 ÷ 10 мкм до 10 ÷ 25 мкм.

Порівняння інтенсивності характеристичних рефлексів корунду (d_{100} = 2.09 Å) показало, що процес зв'язування вільного кварцу з утворенням муліту відбувається максимально ефективно для зразків, які місять КПШМ в кількості 40 мас. % або ПШМ в кількості 25 мас. %.

Результати та їх обговорення.

В результаті досліджень показана перспективність використання пегматитів Лозуватського родовища, зокрема продуктів їх збагачення для отримання низькотемпературного фарфору.

Встановлено, що ПШМ та КПШМ мають оптимальні властивості

розплавів: при температурі 1150 °С вони характеризуються високою здатністю до утворення розплавів (Q = 90,48 – 96,16 %) з високою активністю (0,141– 0,149 від. од.), яка характеризує здатність розплавів розчиняти тверді рештки руйнування глинистих компонентів маси.

Поверхневий натяг роз-плавів ПШМ, КПШМ становить 276,9 – 277,04 мН/м, а логарифм в'язкості 3,631 – 3,649 Па·с.

Розроблені композиції з використанням продуктів збагачення Лозуватських пегматитів (ПШМ та КПШМ) дозволяють отримати при температурі 1150 °С низькотемпературний фарфор з водопоглинанням до 0,2 %, високою просвічуваністю та білизною.

Проведені дослідження фазового складу отриманого низькотемпературного фарфору дозволили пояснити високі показники властивостей зразків оптимального складу, які містять 25 мас. % ПШМ та 40 мас. % КПШМ.

Визначено, що на кількісний та якісний фазовий склад впливає не лише кількість, а й вид флюсуючої складової фарфорових мас.

Так, використання в якості плавня ПШМ викликає необхідність додавання до маси спіснюючого компоненту у вигляді кварцу, що обумовлює наявність підвищеної кількості напівзруйнованих реліктових кварцових зерен, які зазнали кристобалітизації.

Використання КПШМ в якості флюсуючої складової мас сприяє утворенню великої кількості дрібнокристалічного муліту та незначної кількості кристобаліту.

Збільшення долі плавня у складі мас до вищевказаних меж призводить до уповільнення кристобалітізації залишкового кристалічного кварцу внаслідок його інтенсивного розчинення в розплаві.

Оскільки у складі усіх дослідних зразків спостерігається наявність α–Al_2O_3, можна зробити висновок, що введення до складу мас глинозему з метою інтенсифікації мулітоутворення не є доцільною.

В той же час відомим є позитивний вплив добавок Al_2O_3, які сприяють збільшенню показників міцності, білизни, термостійкості виробів.

Тому більш ефективною добавкою до складу мас з точки зору збільшення інтенсивності утворення муліту, на наш погляд, є каоліновий шамот, бій фарфорових виробів або синтетичний муліт.

Висновки.

Проведеними дослідженнями доведена можливість отримання низько-

температурного фарфору з використанням продуктів збагачення пегматитів Лозуватського родовища (ПШМ та КПШМ).

Розроблено склади мас, які забезпечують отримання фарфорових виробів господарчо-побутового призначення з високими фізико-механічними та естетичними властивостями при температурі випалу 1150 °С.

Впровадження розроблених мас оптимальних складів дозволить зменшити температуру випалу виробів на 150 – 250 °С та розширити сировинну базу фарфоро-фаянсової промисловості за рахунок використання регіональних джерел кварц-польовошпатових матеріалів.

Список літератури: **1.** *Мороз И.И.* Совершенствование производства фарфоро-фаянсовых изделий / *И.И. Мороз.* – К.: Техника, 1988. – 272 с. **2.** Производство низкотемпературного фарфора : Материалы 5-й студенческой научно-технической конференции [“Химическая технология неорганических веществ и материалов”], (Казань, Казанский государственный технологический университет. – Казань: КГТУ, 2006. – С. 41 – 46. **3.** Физико-химические основы технологии «мягкого» фарфора для различного сырья: Сб. статей по материалам 55-й науч.-техн. конф. ЮРГТУ (НПИ). – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2006. – С. 86 – 89. **4.** *Порядкова З.С.* Повышение качества и эксплуатационных свойств фарфоровой и фаянсовой посуды / *З.С. Порядкова.* – М.: Легкая индустрия, 1975. – 101 с. **5.** Материалы полевошпатовые и кварц-польовошпатовые для тонкой керамики. Технические условия : ГОСТ 7030-75. – [Действует с 1977-01-01.].– М.: Издательство стандартов, 1989. – 9 с. – (Государственный стандарт СССР). **6.** Изделия декоративные фарфоровые и фаянсовые. Общие технические условия : ДСТУ 3889-99. – [Действует с 2000-01-01]. – К.: Минпромполитики Украины, 1999. – 12 с. – (Государственный стандарт Украины). **7.** *Августиник А.И.* Керамика / *А.И. Августиник*. – Л.: Стройиздат , 1975. – 592 с. **8.** *Букия О.Б.* Современные требования к керамической посуде / *О.Б. Букия* // Партнеры и конкуренты. – 2005. – № 12. – С. 4 – 6. **9.** *Масленникова Г.Н.* Белизна фарфора / *Г.Н.Масленникова, Ю.Т Платов, Р.А Халлилулова* // Стекло и керамика. – 1994. – № 2. – С.13 – 16.

Надійшла до редколегії 15.06.09

УДК 665.383:577.152.31

П.О. НЕКРАСОВ, канд. техн. наук, ***О.В. ПОДЛІСНА***, аспірант,
Ю.М. ПЛАХОТНА, аспірант, НТУ «ХПІ»

ОКИСНЮВАЛЬНА СТІЙКІСТЬ ЖИРІВ, ЗБАГАЧЕНИХ ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНАМИ

Дослідженнями останніх років встановлено, що жири, збагачені діацилгліцеринами (ДАГ) в організмі людини засвоюються як джерело енергії і не залишаються у вигляді жирових відкладень. Проте бракує інформації про стійкість до окиснення жирів, збагачених ДАГ, що є важливим фактором для термінів їх придатності. На вирішення цього питання було спрямовано представлену роботу. Здійсненими дослідженнями встановлено, що окиснювальна стійкість жирів, збагачених ДАГ, знаходиться не тільки на рівні з показниками традиційних жирів, а й незначно перевищує їх. Це надає можливість розробляти нові жиромісткі харчові продукти лікувально-профілактичного та функціонального призначення з підвищеним терміном зберігання.

Up-to-date researches proved that diacylglycerol (DAG) fats are utilized as energy source in human organism and prevent fat accumulation. However there is lack of information concerning DAG fats oxidation stability which is the important factor for shelf life. The present work was aimed at the solution of this question. The fulfilled investigations ascertained that DAG fats oxidation stability was not only equal to conventional fats characteristics but was a bit higher. These results make possible to develop novel medioprophylactic and functional fat-and-oil products with longer shelf life.

Концепція державної політики в області здорового харчування населення визначає, що покращення структури харчування та контроль за безпекою харчових продуктів є основними пріоритетами збереження здоров’я населення та профілактики аліментарно-залежних захворювань.

За останні десятиріччя з огляду на зріст числа хронічних захворювань та встановлення їх причинного зв’язку з незбалансованим харчуванням, до харчових продуктів стали відноситися як до ефективного засобу підтримки фізичного та психічного здоров’я та зниження ризику виникнення різноманітних захворювань. На сьогодні харчова індустрія усього світу намагається створити нові функціональні продукти третього тисячоліття, які стали б важливим фактором у боротьбі з різноманітними захворюваннями, серед яких найпоширенішими є проблеми пов’язані з надлишковою вагою, серцево-судинні хвороби, діабет та рак.

Збільшення споживання жирів вважається основною причиною ожиріння. Останнім часом широко досліджується залежність між гіпертригліцеридемією та коронарною хворобою серця. Одними з факторів ризику розвитку

коронарної хвороби серця вважаються ліпопротеїни низької густини та збагачені триацилгліцеринами, зокрема хіломікрони [1].

Через те, що харчові жири посилюють смакову привабливість їжі, важко дотримуватися раціону з низьким вмістом жиру протягом тривалого часу. Однією з інновацій у цьому напрямку є жирові продукти, збагачені діацилгліцеринами (ДАГ), які допомагають регулювати вагу та є прийнятними замінниками традиційних олій у повсякденному харчуванні. За органолептичними властивостями та показниками безпеки ДАГ олія не відрізняється від традиційної олії, і може використовуватися як харчовий компонент продуктів масложирової галузі [2].

Завдяки тому, що діацилгліцерини містять у собі два залишки жирних кислот, на відміну від головного компоненту звичайної традиційної олії – триацилгліцеринів (ТАГ), перші головним чином засвоюються як джерело енергії і не залишаються в організмі у вигляді жирових відкладень. ДАГ-олія легко перетравлюється, приймає активну участь у метаболізмі та не впливає на абсорбцію жиророзчинних вітамінів, таких як A, D, E або K [3].

Було досліджено механізм дії ДАГ на рівень хіломікронів в організмі людини після вживання їжі та встановлено, що головні продукти травлення ДАГ олії 1(3)-моноацилгліцерини (МАГ) перетворюються в ТАГ в незначній кількості у слизовій тонкого кишківнику. Збільшення рівня хіломікронів після вживання ДАГ олії є меншим у порівнянні з традиційною олією. Тому тривале використання ДАГ олії у харчовому раціоні дозволяє знизити масу жиру, а також підвищити ступінь споживання кисню, ензимну активність β-окиснення у печінці та зменшити секрецію лімфи. Біологічна роль ДАГ полягає у зменшенні транспортування неетерифікованих жирних кислот через печінкову та воротню вену і концентрації ліпідів в артеріальній плазмі після прийому їжі [3].

Встановлено, що повсякденне споживання людиною функціональної ДАГ-олії зменшує накопичення жиру в організмі за рахунок збереження чутливості до інсуліну та толерантності до глюкози. Прискорення окиснення жиру у скелетних м’язах одночасно з пригніченням глюконеогенезу є молекулярними перетвореннями, що лежать в основі сприятливого впливу ДАГ [4].

Вищезазначені властивості ДАГ-олії доводять її значну біологічну та фізіологічну роль для організму людини у попередженні виникнення багатьох захворювань.

У теперішній час вивченню процесів окиснення ТАГ приділяється значна увага [5]. Проте бракує інформації про стійкість до окиснення жирів, збагачених ДАГ, що є важливим фактором для термінів придатності сконструйованих на їх основі харчових продуктів лікувально-профілактичного та функціонального призначення. На вирішення цього питання було спрямовано дану роботу.

Здійснювався комплексний порівняльний аналіз стійкості до окиснення збагачених ДАГ твердих та рідких рослинних жирів, зокрема пальмової та соняшникової олій. Як зразки зіставлення було обрано вказані жири, які в своєму складі не мали ДАГ.

Для одержання жирів, збагачених ДАГ було використано метод ферментативного гліцеролізу під дією ферментативного препарату Novozym 435 («Novozymes», Данія). Novozym 435 являє собою іммобілізовану термостабільну В-ліпазу Candida antarctica. Ліпаза була отримана за допомогою глибинного бродіння продуцента Aspergillus oryzae, в ДНК якого було впроваджено ген мікроорганізму Candida antarctica, що відповідає за синтез вказаного ферменту. Носієм для іммобілізації ліпази є поперечно-зшиті ефіри метакрилової кислоти.

Порядок дій при здійсненні біокаталітичних процесів був наступним. Вихідний жир та гліцерин у мольному співвідношенні 1 : 1 вносили в тригорлу колбу. Колбу поміщали на баню з реґульованою температурою та включали перемішуванням зі швидкістю 200 обертів за хвилину під шаром азоту. Коли температура суміші досягала 60 °С у реакційну колбу вносився ферментний препарат у кількості 10 % від маси реакційної суміші і швидкість перемішування підіймалась до 450 об/хв. Реакцію при вказаній температури проводили протягом 2 годин. Після закінчення реакції суміш декантували і ферментний препарат відокремлювали шляхом центрифугування.

Гліцерин, жирні кислоти і моноацилгліцерини відділяли від цільового продукту шляхом молекулярної дистиляції на спеціально створеній оригінальній установці.

Вміст ДАГ в отриманих жирах було визначено у відповідністі із AOCS Official Method Cd 11b-91. Використовувався хроматограф Clarus 500 Gas Chromatography (Perkin-Elmer), оснащений полум’яно-іонізаційним детектором (ПІД). Колонка Restek Rtx-65TG, капілярна; її геометричні параметри: довжина 30 м, 0,25 мм внутрішній діаметр, 0,2 мкм товщина нерухомої фази. Стаціонарна фаза Crossbond 35 % діметил – 65 % діфенилполісилоксан.

Температурна програма 80 °С (0 хв.), 10 °С/хв. до 320 °С (0 хв.), 5 °С/хв. до 360 °С (15 хв.) Температура інжектора – 320 °С, температура детектора – 370 °С . Газ-носій – гелій. Швидкість газу-носія 3 $см^3$/хв. Спліт 1 : 50. Витрата повітря для ПІД – 450 $см^3$/хв., витрата водню для ПІД – 45 $см^3$/хв. Обсяг проби, що вводився, – 0,5 мкл. Було встановлено, що отримані жири містять 82 – 84 % ДАГ.

Стійкість до окиснення досліджуваних жирів визначали за допомогою прибору 743 Rancimat (Metrohm AG, Швейцарія), робота якого базується на визначенні питомої електропровідності, обумовленою дисоціацією летучих кислот (в основному мурашиної), які утворюються при окислюванні жиру киснем повітря при підвищеній температурі.

Жири піддавались обробці потоком повітря, що мало швидкість 20 літрів на годину, при температурі 120 °С у реакційній пробірці. Леткі продукти окиснення переносились з потоком повітря у вимірювальну комірку, де вони абсорбувались дистильованою водою. При безперервній реєстрації питомої електропровідності вмісту комірки були отримані криві окиснення, за точками перегину яких за допомогою програмного забезпечення прибору 743 Rancimat були оцінені показники окисної стабільності – час індукції.

Статистично оброблені результати 3-х паралельних вимірювань за кожним зразком представлено на рис. 1 та рис. 2.

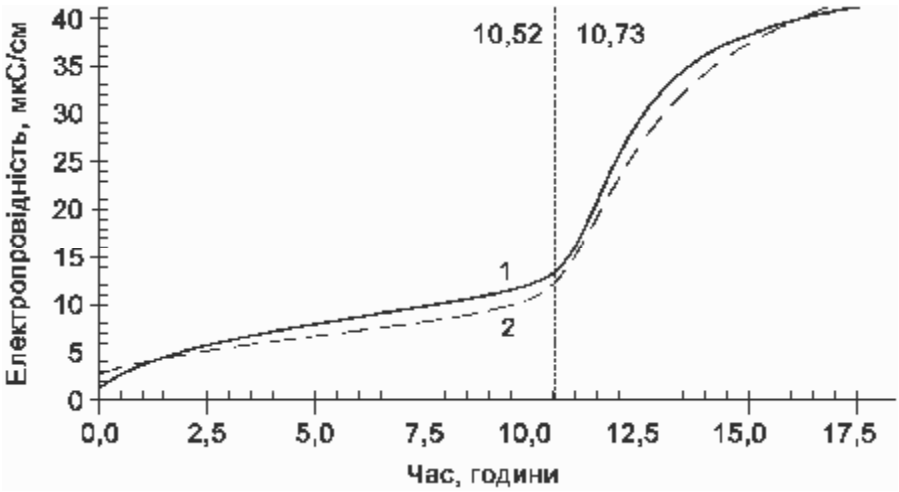


Рис. 1. Результати дослідження окиснювальної стійкості твердих жирів за методом 743 Rancimat:
1– пальмова олія, збагачена ДАГ; 2 – вихідна пальмова олія

Як свідчать дані рис. 1 час індукції для вихідної пальмової олії становить 10,52 години, а для цієї ж олії, збагаченої ДАГ, –10,73 години. Для рід-

ких жирів час індукції зменшується (рис. 2), зокрема для вихідної соняшникової олії він становить 6,5 годин, а для збагаченої ДАГ олії – 7,18 години.

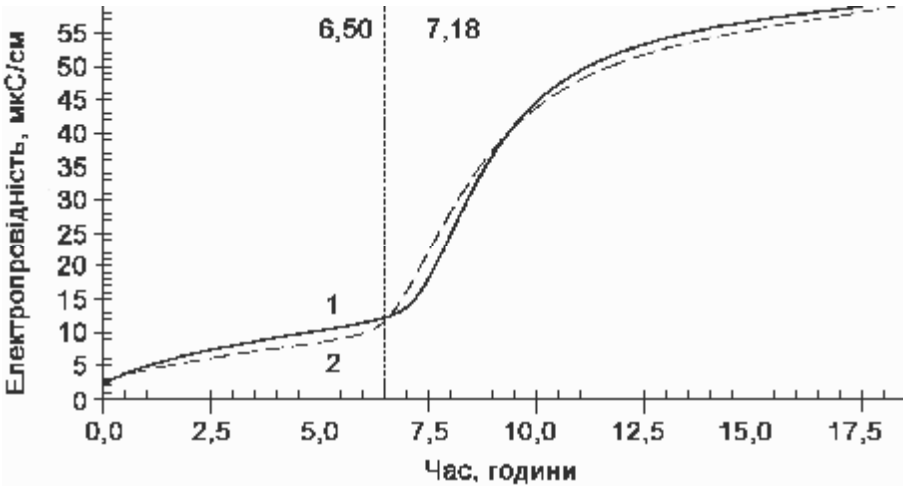


Рис. 2. Результати дослідження окиснювальної стійкості рідких жирів за методом 743 Rancimat:
1– соняшникова олія, збагачена ДАГ; 2 – вихідна соняшникова олія

Таким чином, окиснювальна стійкість жирів, збагачених ДАГ, знаходиться не тільки на рівні з показниками вихідних жирів, а й незначно перевищує їх. Цей факт може пояснюватись наявністю вільної гідроксильної групи у складі діацилгліцеринів, яка діє як антиоксидант аналогічно зі спиртовою групою цукрів або поліолів, і є фактором підвищення окиснювальної стабільності жирів, збагачених ДАГ. Це надає можливість розробляти нові жиромісткі харчові продукти лікувально-профілактичного та функціонального призначення з підвищеним терміном зберігання.

Список літератури: **1.** Remnant-like particle (RLP) cholesterol is an independent cardiovascular disease risk factor in women: results from the Framingham Heart Study / [*J. R. McNamara, P. K. Shah , K. Nakajima et al.*]. // Atherosclerosis. – 2001. – Vol. 154, № 1. – P. 229 – 236. **2.** *Flickinger B. D.* Nutritional characteristics of DAG oil / *B. D. Flickinger, N. Matsuo* // Lipids. – 2003. – Vol. 38. – P. 129 –132. **3.** *Matsuo N.* Nutritional characteristics and health benefits of diacylglycerol in foods / *N. Matsuo* // Food Sci. Technol. Res. – 2004. – Vol. 10, № 2. – P. 103 – 110. 5. **4.** *Saito S.* Dietary 1,3-diacylglycerol protects against diet-induced obesity and insulin resistance / *S. Saito, A. Hernandez-Ono, H. N. Ginsberg* // Metabolism Clinical and Experimental. – 2007. – Vol. 56, № 11. – P. 1566 – 1575. **5.** *Wijesundera C.* The influence of triacylglycerol structure on the oxidative stability of polyunsaturated oils / *C. Wijesundera* // Lipid Technology. – 2008. – Vol. 20, № 9. – P. 199 – 202.

Надійшла до редколегії 14.05.09

УДК 504.001.01

С.Р. АРТЕМЬЕВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

СОВРЕМЕННЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КРИЗИС. ПУТИ ПРЕОДОЛЕНИЯ

У статті проведено загальний аналіз груп екологічних проблем, пов'язаних виключно з чинником антропогенної діяльності людини на навколишнє природне середовище. Показано можливі шляхи зниження рівня антропогеннго впливу людини на природу з позиції корінних змін в його екологічній культурі і свідомості.

The global analysis of existing on Ukraine groups of ecological problems, related exceptionally to the factor of anthropogenic activity of man is conducted in the article. The possible ways of decline of level of anthropogenic influence of man are rotined on nature from position of drastic alternations in his ecological culture and consciousness.

Постановка проблемы.

Триста лет тому назад человек жил гораздо ближе к природе. Большей частью ему не грозили им же созданные изменения всемирной окружающей среды, как это происходит сегодня. Промышленная революция в то время еще не началась. Не было электростанций, фабрик, автомобилей или других источников современного глобального загрязнения. Тому человеку, человеку того времени, вероятно, было трудно представить себе, что именно он, человек, будет губить всю землю.

В современных условиях одним из направлений выхода из экологического кризиса и решения Украиной глобальных экологических проблем есть движение по эколого-просветительскому пути. Суть этого движения заключается в развитии экологического образования в Украине, перестройке экологического мышления людей и их ритма жизни что, тем самым, приведет к уменьшению до минимума последствий собственного антропогенного воздействия человека на окружающую среду. А групп антропогенного воздействия на Украине в современных условиях более, чем предостаточно.

«Все экологические, социальные и экономические проблемы современной цивилизации находятся непосредственно в самом человеке – в его уме, познании, духовности» [1, с. 195]. Экологическое познание, в первую очередь, характеризует отношение человека к окружающей среде. Именно поэтому, переход к устойчивому и стабильному развитию – это есть не только

научно-техническая, или экологическая проблема, а, прежде всего, проблема социальная, которая связана с формированием нового экологического познания человека, а оно, в свою очередь, основано на гармонии человека и природы.

Анализ публикаций. Общественно-экологическое познание существовало всегда, на всех этапах исторического развития человечества, объективно отражая взаимоотношения человека и природы в конкретный промежуток времени. Поведение человека по отношению к природе основано на парадигме «Исключительности человека», который, по мнению широкого круга ученых, является основной причиной экологического кризиса планеты и наличия существующих глобальных проблем современности [2].

На современном этапе развития общества деятельность человека стала главным антропогенным экологическим фактором. Но, распространяя сферу своей деятельности, человек, тем самым, распространяет пределы ее влияния на биосферу. При этом в биосфере нарушаются скорости биохимических циклов, изменяется климат, ухудшается структура и состав генофонда, значительно уменьшается толщина озонового слоя, то есть, происходит именно то, что приводит к глобальным экологическим проблемам современности.

Выход из данного положения был предложен ученым В. Вернадским. Этот выход заключался в создании ноосферы. Ноосфера – это новый этап в истории биосферы, где ее развитие будет иметь переход от стихийных естественных процессов антропогенной деятельности человека к гармоническому развитию природы и общества [3, с. 7].

Развитие природы и человека будет проходить в тесной связи, причем по единственныму пути – коэволюцией природы и общества, где не будет кто-то главенстствовать и где не будет победителей и побежденных.

Ноосфера – это сфера ума, где должна, в первую очередь, быть идея гуманизации отношений, умное отношение к природе, бережливое отношение к ее ресурсам [3, с. 8].

Академиком М. Моисеевым, в частности была сформулирована концепция некоего «устойчивого развития» [4, с. 36]. Ее сущность заключается в том, что в современных условиях человек должен действовать в интересах обеспечения коэволюционного развития самого человека и природы. Биосфера планеты в современных условиях уже дошла до экологического дисбалланса и ее нестабильное состояние продолжает только ухудшаться.

Современный экологический кризис как никогда раньше не имел такого

мощного давления антропогенных факторов деятельности человека на биосферу. Именно сегодня он может привести к коллапсу, то есть к стремительному ухудшению экологической обстановки и гибели всего человечества.

Экологический кризис современности – не временное явление. Это порождение основ человеческой жизни, разрушение экологической ниши человеческого существования.

Глобальная экология, как совокупность теоретических идей и практических действий для оптимизации отношений человека и природы, должна сегодня быть приоритетом всех политиков и экономистов. В другом случае – это лишь ожидание экологического «судного дня» [5, с. 33].

Но, к сожалению, данная идея не понятна сегодня нашим политикам, не понятна в полной мере нашему сознанию, она не стала сегодня заданием № 1 для общества и каждого его члена. Экологический императив не сформулирован в современных условиях с той силой, чтобы он смог стать регулятором реальной жизнедеятельности общества.

Вывод из вышеизложенного лишь один: нужно с природой говорить на понятном ей языке. Прошел час, когда в прежнем, могучем и сильном СССР действовал принцип селекционера И. Мичурина: «Мы не можем ожидать милостей от природы, взять их у нее – наше задание» [6, с. 547].

Этот девиз в современных условиях может иметь с частицей иронии лишь следующий вид: «Мы не можем ожидать милостей от природы после того, что мы с ней сделали» [6, с. 547].

Постановка задачи.

В статье проведен общий анализ существующих на Украине групп экологических проблем, связанных исключительно с фактором антропогенной деятельности человека. Показаны возможные пути снижения уровня антропогенного воздействия человека на природу с позиции коренных изменений в его экологической культуре и сознании.

Изложение основного материала.

На всех этапах своего развития человек всегда был тесно связан с окружающей средой. Но с тех времен, когда возникло полностью индустриальное общество, антропогенное влияние на окружающую среду резко повысилось. Человек все больше и больше вмешивается в биосферу и наиболее

масштабными проявлениями его вмешательства в современных условиях есть ниже указанные группы экологических проблем.

1. Загрязнение воздуха. Именно данная проблема стала достаточно большой социальной и экологической проблемой для многих развитых стран, особенно для больших городов, промышленных агломераций. В городах уровень загрязнения воздуха в 15 раз выше, чем в сельской местности и в 150 раз выше, чем над океаном. В промышленных районах за сутки выпадает свыше 1 тонны пыли на 1 км^2 [7, с. 267].

Медицинские исследования свидетельствуют, что загрязненный химическими загрязнителями атмосферный воздух, стал одним из ведущих факторов в возникновении респираторных заболеваний, бронхитов, бронхиальной астмы, эмфиземы легких, злокачественных новообразований органов дыхательной системы.

Настоящей бедой для городов стали автомобили. Ученые подсчитали, что одновременно ездящие в мире 300 млн. автомашин ежедневно выбрасывают в воздух 800 тыс. тонн окиси углерода [8, с. 64], 1 тыс. тонн свинца [8, с. 64] и окружающая среда помимо этого активно загрязняется многими токсичными соединениями тяжелых металлов. Большинство из 200 компонентов выхлопных газов автомобилей негативно влияют и на человеческий организм.

В 2007 г. в городах Украины было выброшено автотранспортом 2706,7 тыс. тонн загрязняющих веществ [9, с. 129]. Более 51 % окиси углерода и углеводородов и более 21 % окиси азота от общего количества этих веществ поступают именно от автотранспортных средств. Во многих городах Украины, таких как, например, Винница, Луцк, Ужгород, Ивано-Франковск, Львов, Тернополь, Черновцы, – выбросы автотранспорта составляют 60 – 90 % от общего количества выбросов.

2. Глобальная проблема загрязнения гидросферы. Воды земли также играют важную роль в очистке атмосферы, а антропогенное воздействие человека губит их. Океаны абсорбируют огромное количество двуокиси углерода. В свою очередь, фитопланктон абсорбирует двуокись углерода и выделяет кислород. Американский ученый Джордж Смол объясняет значение этого жизненного цикла следующими словами: «70 процентов ежегодно добавляемого атмосфере кислорода происходит из планктона в море» [10]. Но некоторые ученые предупреждают [10], что из-за уменьшения количества озона в

атмосфере, которое, по мнению ученых, связано тоже с человеком, фитопланктон может быть истощен до крайне опасной степени.

К тому же, человек выливает нефть и даже ядовитые отходы в моря и океаны. В то время как некоторые страны согласны ограничить тоннаж отходов, которые можно сбрасывать в море, другие отказываются от этого. Одна западная нация даже резервирует право сбрасывать в море отходы атомной промышленности. Знаменитый исследователь океанов Жак Кусто предупреждал: «Нам надо спасти океаны, если мы хотим спасти человечество» [11].

3. Проблема недостатка питьевой воды. Человек загрязняет даже свою питьевую воду! В бедных странах миллионы людей умирают от загрязненной воды. В более богатых странах источники воды загрязнены, в основном, удобрениями и пестицидами, которые смываются в реки и просачиваются в грунтовую воду. В 2007 году продукция пестицидов составляла 2,3 миллиона тонн, и считается, что размер ее ежегодного прироста равен 12 % [12].

Химические свалки являются еще одним источником загрязнения. «Содержащие химикалии металлические бочки, – объясняется в журнале «Scientific American», – являются ни чем иным, как бомбами замедленного действия, которые взорвутся, когда проржавеют». Такой вид загрязнения можно встретить, согласно [12], «по всему миру на тысячах свалках для химических отбросов». Проблема эта актуальна и для нашего государства.

В современных условиях по всей земле чистые реки имеют все шансы превратиться в индустриальные стоки. Предполагается, что 20 миллионов европейцев пьют воду из Рейна, но эта река настолько загрязнена, что вычерпанный из ее русла ил слишком опасный даже для засыпки на землю [12].

Проблемой из проблем для Украины является обеспечение населения водой, этот показатель, в стране в 10 раз ниже по сравнению с другими государствами СНГ. Дефицит воды ежегодно составляет 4 $м^3$ на душу населения. Сегодняшнее состояние водных артерий городов Украины вызывает тревогу. Пренебрежение в течение последних десятилетий всех правил и принципов рационального природопользования привело к нарушению экологического равновесия больших и практически полного высыхания малых рек и озер.

Так, например, из Днепра ежегодно для народнохозяйственных потребностей отбирается 15 млрд. $м^3$ воды, а сбрасывается в него и его водохранилища около 500 тыс. тонн азотных соединений, более 40 тыс. тонн фосфорных соединений, более 20 тыс. тонн калийных соединений,

около 1 тыс. тонн железа, около 40 тыс. тонн никеля, 2 тонны цинка, 1 тонна меди и др. [13].

В государстве сложилась неудовлетворительная ситуация с водоснабжением населения. Удельное водоснабжение, то есть, суточный объем воды на одного жителя, например, во Львове и Ивано-Франковске составляет 230 литров на сутки, в Ужгороде – 305, Луганске – 500, Киеве – 616 л, в то время, как в Москве и Нью-Йорке – в среднем 600 литров в сутки [13, с. 331].

Причинами такой ситуации в Украине является стойкая диспропорция в развитии водопроводных и канализационных сетей, их неудовлетворительное техническое состояние, отсутствие надлежащего учета воды. Не удовлетворяет гигиеническим нормам 33,9 % водопроводов централизованного водоснабжения, которым обеспечивается 70 % населения Украины [13, с. 357].

Ввиду крайне затруднительного состояния в обеспечении питьевой водой, во многих городах, особенно в южных районах Украины, на объектах проходит нерациональное использование питьевой воды, которая используется в технических целях и неэкономно тратится для хозяйственных нужд.

4. Проблема ядерных реакторов. К началу независимости Украины (1992 год) в мирных целях, то есть для производства электроэнергии в мире работало 420 ядерных реакторов, а еще 76 строились. Между тем вот уже на протяжении ряда последних лет все чаще и чаще сообщается об увеличении числа болезней, выкидышей и врожденных пороков в результате аварий на реакторах. В одном сообщении говорится, что инциденты, происходившие до 1967 года на одном советском плутониевом заводе, привели к выбросу радиации, который в три раза превысил выброс, произошедший во время чернобыльской катастрофы.

Конечно же, наша печальная практика, имевшая место в апреле 1986 года в Чернобыле, широко освещалась в печати. Григорий Медведев, который в 1970-е годы работал заместителем главного инженера по ядерной энергетике чернобыльской электростанции, рассказывает, что «гигантская масса долгоживущего радиоактивного вещества», выброшенная в атмосферу, «сравнима с десятью хиросимскими бомбами, если говорить о далеко идущих последствиях» [14].

В своей книге [14] Медведев перечисляет 11 наиболее серьезных случаев, происшедших до середины 1980-х годов на ядерных реакторах бывшего

Советского Союза, и 12, имевших место в Соединенных Штатах. Среди последних была ужаснувшая всех авария, которая произошла в 1979 году на станции «Тримайл айленд». Медведев отмечает [14] относительно этого случая: «Это был первый серьезный довод против использования ядерной энергии, и он рассеял иллюзии о безопасности атомных электростанций в умах многих – но не всех».

Это объясняет, почему несчастья продолжают происходить. За 1992 год их число, например, в России увеличилось почти на 20 %. После одного из этих инцидентов, происшедшего в марте 1992 года на российской атомной электростанции, расположенной в городе Сосновый Бор (возле Санкт-Петербурга), на северо-востоке Англии на 50 % подскочил уровень радиации, а в Эстонии и на юге Финляндии радиация достигла уровня, в два раза превышающего предельно допустимый. Профессор Ньюкаслского университета (Великобритания) Джон Эркарт признается: «Я не могу доказать, что увеличение вызвал именно Сосновый Бор, но если не Сосновый Бор, то что тогда?»[14].

Некоторые авторитетные лица утверждают, что в самой конструкции реакторов типа чернобыльских заложен изъян, и они просто слишком опасны, чтобы ими пользоваться. Однако, для того чтобы удовлетворять огромные потребности в электроэнергии, в эксплуатации по-прежнему находятся десятки таких реакторов. Некоторых работников реакторов даже обвиняли в том, что они отключают системы блокировки, обеспечивающие безопасность, с тем чтобы увеличить выходную мощность. Подобные сообщения пугают такие страны, как Франция, в которой на атомных станциях производится 70 % всей электроэнергии. Еще один «Чернобыль» – и многие электростанции Франции, возможно, вообще придется остановить.

Даже «безопасные» реакторы, видимо, становятся со временем небезопасными. В начале 1993 года во время плановой проверки безопасности на одном из старейших немецких реакторов в городе Брюнсбюттель в стальных трубах реактора было обнаружено свыше сотни трещин. Подобные трещины были также обнаружены в реакторах Франции и Швейцарии. Первая серьезная авария на одной из японских атомных электростанций произошла в 1991 году. Происшедшему, возможно, способствовал длительный срок эксплуатации. Но практически во всех странах приблизительно две трети промышленных реакторов работает уже свыше десяти лет [14] .

Аварии на ядерных реакторах могут произойти где и когда угодно.

Чем больше реакторов, тем больше угроза, чем старее реактор, тем больше опасность. Поэтому реакторы небезосновательно называют бомбами замедленного действия и радиоактивными ловушками.

5. Проблема уничтожения лесов. Леса украшают землю и предоставляют пищу и защиту для людей и многих миллионов видов организмов. Вырастая и производя пищу, деревья оказывают еще и другие важные функции, усваивая, например, двуокись углерода и выделяя ценный кислород. Как сказано в [12], они этим «предоставляют противоядие против всемирного согревания, угрожающего жизни на земле». Но человек губит лесное наследство. Североамериканские и европейские леса гибнут от загрязнения. А спросы промышленных наций сильно сокращают тропические леса. Согласно [15], только в 2006 году «66 миллионов кубических метров тропического дерева были экспортированы – 48 % в Японию, 40 % в Европу».

Кроме того, в некоторых странах фермеры сжигают леса, чтобы создать землю для фермы. При этом чувствительная лесная почва становится неплодородной и фермерам приходится сжигать еще больше леса. Только в 20 веке исчезла почти половина лесов мира [15]. В нашей стране проблемы наводнений в Закарпатье имеют прямой аспект, связанный с вырубкой лесов.

6. Проблема хранения и утилизации отходов. Летом 2008 года одна прибрежная зона отдыха во французских Альпах была перекрыта и взята под охрану полиции. Газета «Юропиэн» (англ.) [16] писала: «Плановые проверки, которые было приказано провести после того, как два месяца назад одна местная жительница умерла от отравления бериллием, выявили, что уровень радиации в зоне отдыха в 100 раз превышает таковой в соседней округе».

Бериллий, удивительно легкий металл, который в чистом виде получают на производстве с помощью различных процессов, используется в самолетостроении, а также, после процесса облучения, на атомных электростанциях. Очевидно, завод, производящий бериллий, «захоронил» отходы опасного процесса облучения в зоне отдыха или рядом с ней. «Даже не облученная, бериллиевая пыль,– отмечалось в [16], – это один из самых токсичных из известных видов производственных отходов».

На протяжении 40 лет в прибрежных водах Новой Земли, которая в начале 1950-х годов использовалась Советским Союзом как полигон для ядерных испытаний, было «захоронено» в общей сложности приблизительно 17 000 контейнеров с радиоактивными отходами. Кроме того, на этой удоб-

ной «мусорной свалке» были затоплены радиоактивные отсеки атомных подводных лодок и отдельные части, по меньшей мере, 12 реакторов [17].

Умышленное или нет, но ядерное загрязнение опасно. В [17] говорилось о подводной лодке, затонувшей у побережья Норвегии в 1989 году: «Затонувшая лодка уже источает цезий-137 – онкогенный изотоп. Пока утечка считается слишком небольшой, чтобы влиять на морскую жизнь и здоровье людей. Но на «Комсомольце» были также две атомные торпеды с 13 килограммами плутония, период полураспада которого составляет 24 000 лет, а токсичность столь высока, что смертельна даже пылинка.

Безусловно, удаление радиоактивных отходов – проблема не только Франции и России, после аварии на Чернобыльской атомной станции и того количества химического арсенала, доставшегося Украине от бывшего СССР необходимо четкое финансирование соответствующих экологических программ.

Экологически опасным фактором для городов является процесс утилизации промышленных отходов, размещение данных отходов требует привлечения больших площадей земель. На Украине для хранения данных видов отходов есть 2754 полигона, но лишь 37 % из них отвечают установленным требованиям [18, с. 126].

Данные проблемы указаны далеко не все. Каждая из них требует своего анализа не только с точки зрения изменения сознания и культуры человека с позиции их экологизации. Каждая проблема должна рассматриваться и будет рассмотрена в отдельных последующих публикациях и с точки зрения влияния государства на их решение. Однако определенные выводы можно сделать уже сейчас – природе невозможно относиться лишь с позиции потребления.

В 21 столетии человечество пришло к отсутствию единства научно - технического, социального и морального прогресса. Атомные, электронные, биотехнологические реалии выходят из-под контроля человека, несут потенциальную опасность. Человечество, наконец, начало понимать, что конфронтация природы и человека, природы и культуры, биосферы и техносферы, несет в себе глобальную катастрофу для планеты. Эта конфронтация при этом умножается на противостояние глобализма и регионализма, общечеловеческого и партикулярного, пафоса и безответственности, личного и общественного.

В современных условиях отношения «человек – природа» по своему

значению уже превосходит экономические проблемы, политические надежды и теоретические положения. Экологическая ориентация познания должна стать доминантой современности. Именно экологическая ориентация должна быть первой парадигмой политики, главной чертой экономических усилий, главным объектом внимания идеологов и теоретиков.

Мощность человека сегодня обернулась против самого человека. Именно в этом заключается зерно экологических проблем. Экологический вызов природы сегодня стал опаснее, чем экономический и политический, в первую очередь, по своим последствиям. Дать ответ на данный вызов невозможно без радикальных перемен в экономике, политике, сознании людей.

Именно сегодня материалистичное общество создает антропогенные факторы волнующим, если не шокирующим, темпом. Вот некоторые из свершившихся уже ужасов: кислотные дожди, глобальное потепление, дыры в озоновом слое, избыток отходов, ядовитые свалки, опасные гербициды и пестициды, радиоактивное загрязнение, утечки нефти, дэмпинг неочищенных сточных вод, угроза исчезновения разных видов животных, мертвые озера, загрязненные грунтовые воды, уничтожение лесов, загрязненная почва, потеря пахотного слоя, смог, причиняющий вред деревьям и урожаю, а также здоровью людей.

Профессор Барри Коммонер высказывается [18] по этому поводу так: «Я думаю, что если продолжающееся загрязнение земли не будет остановлено, в конце концов будет разрушена пригодность планеты как места для человеческой жизни. Здесь загвоздка не в невежестве науки, а в умышленной жадности».

Выводы.

Природа не только создала нас, она обеспечивает материальные условия нашей жизни. Нельзя не оценить то эстетичное и эмоциональное влияние, которое испытывает каждый человек во время общения с природой. И, возможно, благодаря именно этому влиянию природы, к человеку придет решение о необходимости принятия экологической морали общества, экологической и биосферной культуры, как этической нормы для страны и ее граждан в целом.

Поэтому, лишь положение философской концепции биоцентризма, которое говорит, что ни один и даже не несколько видов, а все живущее на Земле имеет право на существование, и что именно вся биота, а не просто че-

ловек должен быть в центре внимания, дадут возможность сформировать стратегию поведения человека в биосфере, адекватную требованиям настоящего времени.

Лишь при таком подходе мы сможем осознать себя неотъемлемой частицей природы – могучего и чрезвычайно сложного механизма, который работает согласованно. Ведь согласно эволюционного ряда систем, если составляющая системы работает не по общим законам соответствующей системы, то в ней включаются механизмы устранения такой составляющей.

Носителем экологической культуры должен быть каждый человек, а формирование этой культуры необходимо начинать еще с самого детства. Экологическая культура перед всеми нами и перед каждым из нас отдельно выдвинула основное моральное требование – действуй так, чтобы тот огромный и разнообразный мир природы, который мы видим ежедневно и носителями которого мы есть, был для нас безусловной целью.

Никакие достижения науки и техники нельзя назвать высоконравственными, если они наносят вред миллионам людей. Поэтому, нам крайне необходима новая экологическая культура и экологическая мораль.

Именно экологическая культура и сознание человека является одной из главных составляющих безопасного будущего нашей уникальной планеты, одной из основ национального прогресса и выхода Украины из кризиса.

Список литературы: **1.** *Коробкин В.И.* Екология. Конспект лекций / *В.И. Коробкин, Л.В. Передельский.* – Ростов на Дону: Феникс, 2004. – 240 с. **2.** *Бачинський Г.О.* Основи соціоекології / *Г.О. Бачинський.* – К.: Вища школа, 1993. – 190 с. **3.** *Бровдій В.М., Гаца О.О.* Екологічні проблеми України (проблеми ноогеніки) / *В.М. Бровдій, О.О. Гаца.* – К.: НПУ, 2000. – 342 с. **4.** *Моисеев М.М.* Судьба цивилизации / *М.М. Моисеев.* – М.: Академия Наук, 2000. – 270 с. **5.** *Уткин А.И.* Американская стратегия для 21 столетия / *А.И. Уткин.* – М.: Академия наук, 2000. – 475 с. **6.** *Кохановский В.П.* Философия / *В.П. Кохановский.* – Ростов на Дону: Феникс, 2004. – 620 с. **7.** *Панарин А.С.* Глобальное политическое прогнозирование / *А.С. Панарин.* – М.: Академия наук, 2000. – 320 с. **8.** *Крисаченко В.С.* Людина і біосфера: основи екологічної антропології / *В.С. Крисаченко.* – К.: Заповіт, 1998. – 118 с. **9.** *Назарук М.М.* Основи екології та соціоекології / *М.М. Назарук.* – Львів: Афіша, 2008.– 148 с. **10.** *Уткин А.И.* Философия глобальных проблем / *А.И. Уткин.* – М.: Академия наук, 1998. – 155 с. **11.** *Чумаков А.М.* Философия глобальных проблем / *А.М. Чумаков.* – М.: Академия наукк, 1994. – 168 с. **12.** Журнал «Scientific American», 2008. **13.** *Дерій С.І.* Екологія / *С.І. Дерій, В.О. Шульга.* – К.: Фітосоціоцентр, 2007. – 415 с. **14.** *Медведев Г.Н.* Чернобыльская хроника / *Г.Н. Медведев.* – К.: Госкомиздат, 1994. – 224 с. **15.** *Царенко О.М.* Навколишнє середовище та економіка природокористування / *О.М. Царенко, Ю.А. Злобін.* – К.: Вища школа, 2007. – 228 с. **16.** Газета «Юропиэн», сентябрь 2008 г. **17.** *Моисеев М.М.* Новая постиндустриальная волна на Западе. Антология / *М.М. Моисеев.* – М.: Трибуна, 1999. – 190 с. **18.** *Хилько М.І.* Екологічна політика / *М.І. Хилько.* – К.: Абрис, 1999. – 164 с.

УДК 541.127.4.54-383

Б.И. МЕЛЬНИКОВ, канд. техн. наук, ***И.А. ВАСИЛЕНКО***, аспирант,
С.А. КУМАНЕВ, аспирант, ГВУЗ «УГХТУ»

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПРИ ГОМОГЕННОМ И ГЕТЕРОГЕННОМ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ОКСИГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Запропонована математична модель кінетики утворення твердої фази при хімічному осадженні оксигідроксидів заліза із залізовмісних розчинів. Чисельним моделюванням проведенний порівняльний аналіз гетерогенного та гомогенного осадження, показані переваги останнього та можливість при цьому керувати дисперсністю утворенної твердої фази.

The mathematical model of the kinetics of the forming the hard phase is offered under chemical reagent and ferric oxihydroxide from ferrics contains solution. The numerical modeling is organized analysis geterodeneous and homogeneous hydrolysis. They are shown advantage of homogeneous hydrolysis and possibility to control the dispersion of the hard phase.

Введение. Оксигидроксиды и оксиды железа являются одними из наиболее распространенных дисперсных материалов, широко используемых при производстве неорганических пигментов и наполнителей, магнитных носителей информации, катализаторов и сорбентов [1, 2]. Для их получения в основном применяется методы химическое осаждение из растворов железосодержащих солей. Осаждение дисперсных порошков из кислых железосодержащих растворов осуществляют нейтрализацией раствора и последующим осаждением ионов железа щелочными реагентами, как гетерогенными, так и гомогенными методами. При гетерогенных методах в качестве осадителя используют водные растворы щелочей или газообразный аммиак, а при гомогенном осаждении – карбамид. Условия осаждения в этих методах различны и существенно влияют на свойства полученных материалов и в первую очередь на их дисперсность и однородность состава, которые зависят от кинетики образования твердой фазы [3]. При получении дисперсных материалов технологического назначения к их качеству предъявляются высокие требования, особенно к дисперсности частиц и однородности состава. Однако в настоящее время в литературе отсутствуют данные о кинетике образования

твердой фазы в процессе гидролиза солей железа.

Задачей данной работы является разработка математической модели кинетики образования твердой фазы железа гидроксида на примере его осаждения из растворов железа сульфата с целью получения кинетических характеристик и проведение сравнительного анализа гетерогенного и гомогенного методов осаждения. Полученные материалы дадут возможность прогнозировать и регулировать дисперсный состав твердой фазы для получения высококачественных пигментов и других железосодержащих дисперсных материалов.

Математическая модель. Для составления математической модели было принято, что процесс образования твердой фазы представляет собой коагуляцию молекул малорастворимого оксигидроксида железа, образовавшегося в результате химических реакций гидролиза железа сульфата, в двоичные, троичные, четвертичные и т.д. частицы. В результате коагуляции образуются агрегаты с разным количеством молекул гидроксида, представляющие собой твердую фазу.

В принятой математической модели используется теория быстрой коагуляции Смолуховского, в которой образование твердой фазы представляется как бимолекулярные реакции взаимодействия частиц, образующих дисперсную фазу [4]. При этом все соударения частиц эффективны, а константа скорости реакции быстрой коагуляции частиц определяется их диффузией. В качестве исходных одиночных частиц, образующих твердую фазу, приняты молекулы оксигидроксида железа, образование которых лимитируется химической реакцией гидролиза железа сульфата.

Для описания кинетики образования твердой фазы были составлены дифференциальные кинетические уравнения коагуляционного взаимодействия для первых 100 частиц по примеру образования трех видов частиц:

$$\frac{dC_1}{dt} = -K \cdot C_1 \cdot C_1 - K \cdot C_1 \cdot C_2 \ldots\ldots; \quad (1)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = K \cdot C_1 \cdot C_1 - K \cdot C_1 \cdot C_2 \ldots\ldots; \quad (2)$$

$$\frac{dC_3}{dt} = K \cdot C_1 \cdot C_2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

где $\frac{dC_1}{dt}$, $\frac{dC_2}{dt}$, $\frac{dC_3}{dt}$ – изменение во времени (t) концентрации одиночной, двоичной и троичной частиц в системе, соответственно; К – значение константы скорости быстрой коагуляции частиц, *моль/л·с*; C_1, C_2, C_2– концентрации одиночной, двоичной и троичной частиц, *моль/л*.

Для анализа методов осаждения было выбрано два варианта расчета: для условий гетерогенного осаждения и гомогенного. При расчете гетерогенного осаждения было принято допущение, что раствор осадителя в стехиометрическом соотношении мгновенно вводиться в раствор соли и сразу образуется малорастворимый продукт гидролиза. Поэтому начальная концентрация одиночных частиц перед образованием твердой фазы равна стехиометрической концентрации железа сульфата.

При расчете гомогенного осаждения, когда в качестве осадителя применяется карбамид, использованы результаты проведенных ранее исследований кинетики гомогенного гидролиза солей железа с карбамидом [5]. Исследованиями был установлено, что гидролиз железа сульфата в присутствии карбамида лимитируется гидролизом последнего по реакции первого порядка с константой скорости:

$$K_r = 2.7 \cdot 10^{10} e^{-11289.3/T} \text{ мин.}^{-1} \qquad (4)$$

Исходя из этого, было принято, что концентрация гидроксида железа, образовавшегося в результате гидролиза железа сульфата, равна стехиометрической концентрации гидролизовавшегося карбамида, а в дифференциальное уравнение (1) было добавлено кинетическая составляющая реакции гидролиза карбамида с соответствующей константой скорости:

$$\frac{dC_1}{dt} = -K \cdot C_1 \cdot C_1 - K \cdot C_1 \cdot C_2 \ldots\ldots\ldots + K_r \cdot C_r \ ; \qquad (5)$$

где C_r – концентрация карбамида, *моль/л*.

Для расчетов были выбраны параметры процесса осаждения соответствующие реальным технологическим условиям: концентрация сульфата железа – 0,863*моль/л*, карбамида – 0,863 моль/л, температура 80 °С. Для этих условий константа скорости быстрой коагуляции К, рассчитанная через

коэффициент диффузии [4], составила 10^8 *моль/л·*, а константа скорости разложения карбамида, K_r = 0,12 c^{-1}.

Расчеты кинетических уравнений (1) – (3) и (5) выполнялись численным интегрированием методом Эйлера с автоматическим выбором шага интегрирования с точность до 10^{-7}, который широко используется для решения кинетических задач [6]. Программа расчета кинетики образования твердой фазы была запрограммирована в среде Delphi 7.0 со стандартными графическими элементами управления операционной системы Windows.

Результаты и их обсуждение. В результате расчетов были получены характерные кинетические зависимости изменения во времени концентраций коагулирующих частиц с различной степенью агрегации, пример одной из которых представлен на рис. 1

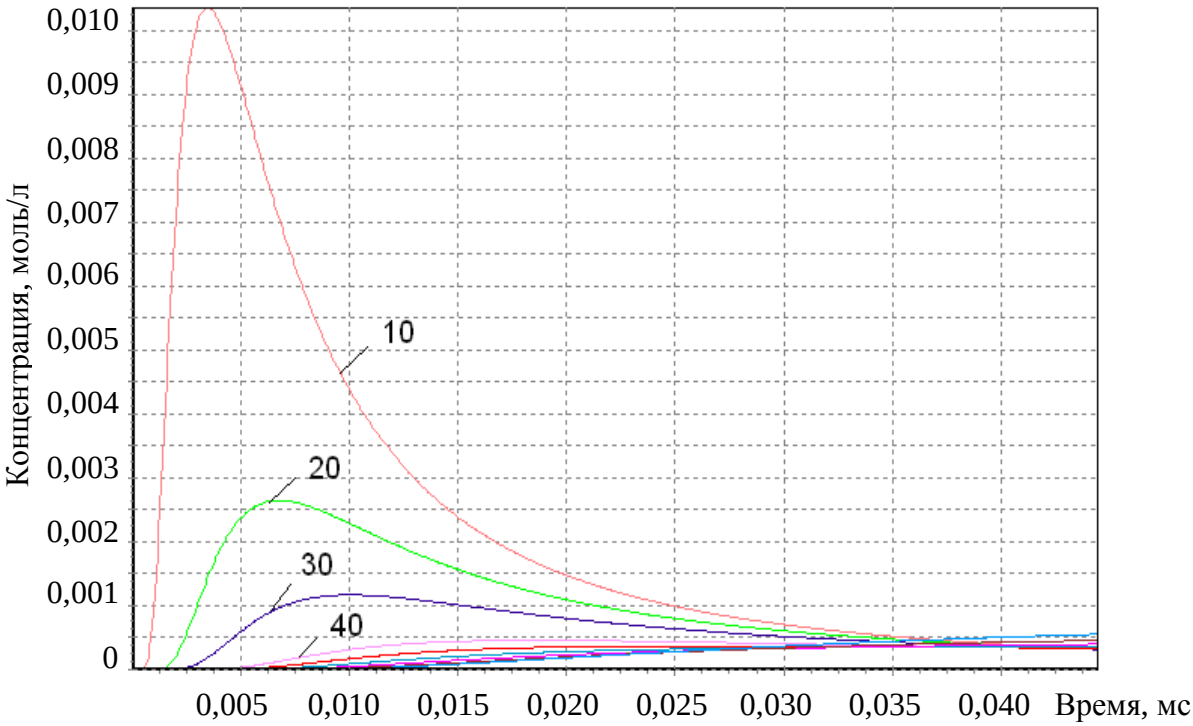


Рис. 1. Зависимость изменения во времени концентрации агломератов коагулирующих частиц с различным количеством первичных одиночных частиц:
10 – десять частиц, 20 – частиц, и т.д.

Для интерпретации полученных зависимостей в качестве характерных кинетических параметров образования твердой фазы были выбраны изменение во времени: суммарной концентрации агломератов коагулирующих

частиц ($\sum C_i$) и среднее число одиночных частиц в агрегатах (N_{cp}), определяемое отношением: $N_{cp} = C_1^0/\sum C_i$, где C_1^0 – начальное число одиночных частиц, т.е. молекул гидроксида. По изменению N_{cp}, которое характеризует средний размер образовавшихся агломератов, можно судить о кинетике образования твердой фазы.

Пробными расчетами было установлено, что константы скорости быстрой коагуляции и гидролиза карбамида отличаются своим значением на несколько порядков и численное интегрирование совместных кинетических уравнений для второго варианта расчета практически не возможно. Для преодоления этого, во втором варианте расчета был использован метод конечных разностей, основанный на замене переменных функции $C_i = f$ (□их дискретными значениями.

Метод расчета заключается в двойном численном интегрировании сначала кинетического уравнения гидролиза карбамида, а затем кинетических уравнений образования твердой фазы (1) – (3).

Интегрирование процесса гидролиза карбамида проводилось до полного его разложения как показано на рис. 2.

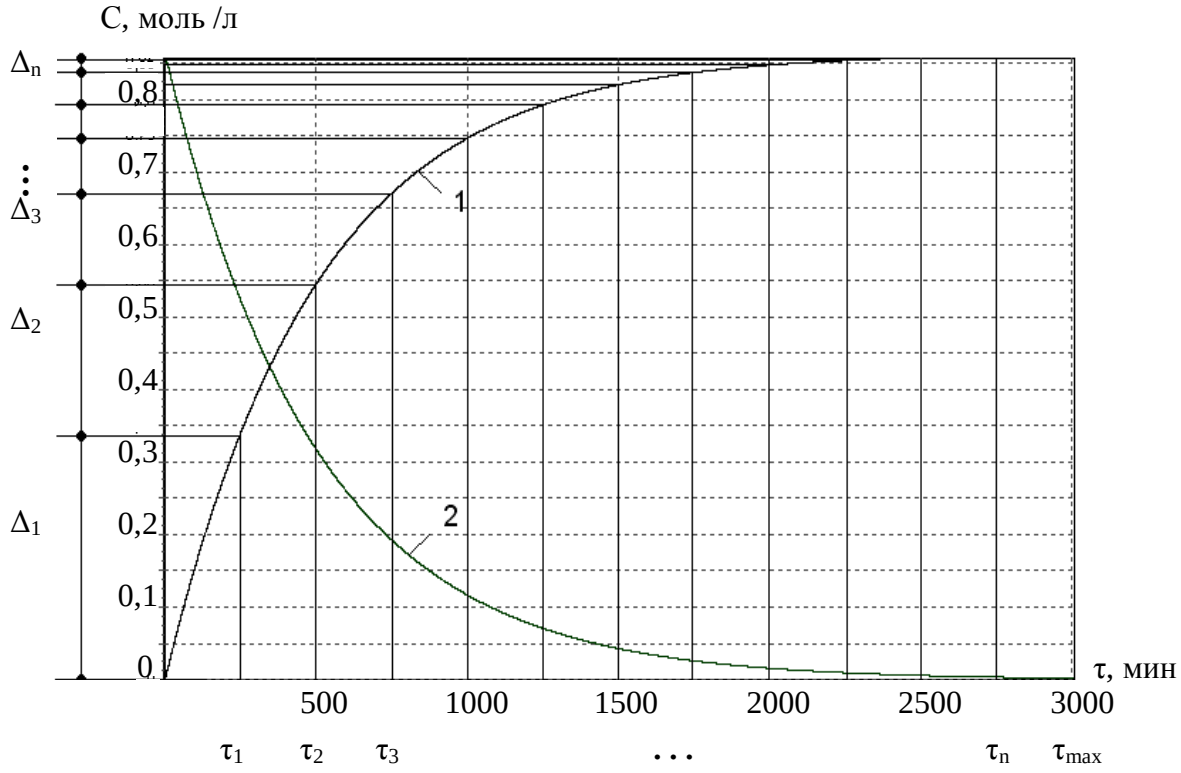


Рис. 2. Кинетические зависимости изменения концентраций карбамида и оксигидроксида железа во времени при гидролизе карбамида:
1 – концентрация оксигидроксида железа (С1); 2 – концентрация карбамида (Ск).

Затем полученный интервал времени полного разложени карбамида τ_{max} делился на n равных отрезков с соответствующими изменениями образовавшегося гидроксида железа Δ_n и проводилось интегрирования уравнений (1) – (3) на каждом интервале времени $\Delta\tau$ считая, что концентрация образовавщегося оксигидроксида изменяется ступенчато через очень малые промежутки времени. При этом после каждого этапа интегрирования конечные концентрации образовавшихся агрегатов принимались как начальные для интегрирования на следующем отрезке $\Delta\tau_n$. Начальный ход такого расчета показан на рис. 3.

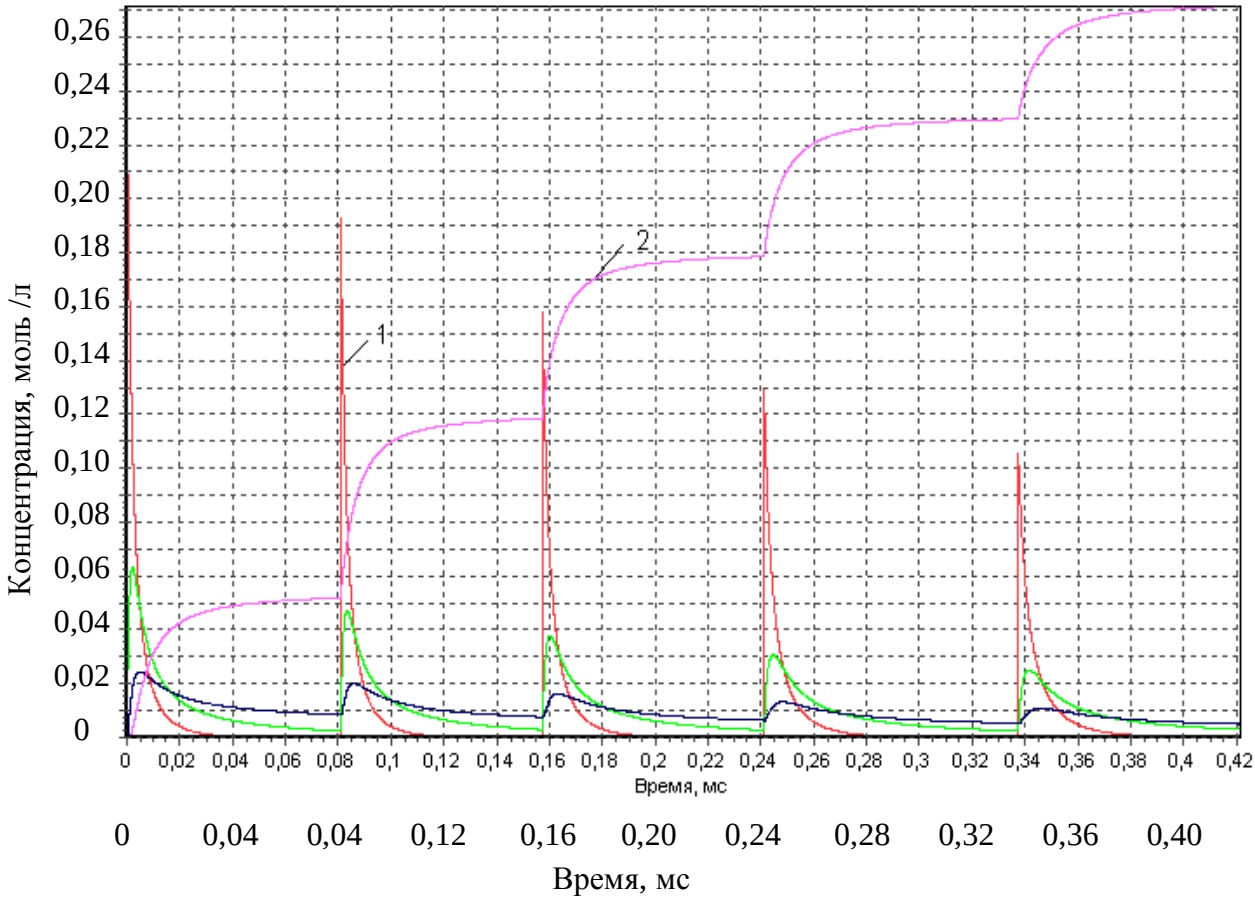


Рис. 3. Кинетические зависимости изменения концентраций агломератов коагулирующих частиц с различным количеством первичных одиночных частиц на первых пяти шагах численном интегрировании метод конечных разностей:
1 – первичная частица; 2 – агрегат с 5 частиц.

В результате расчета были получены зависимости изменения среднего числа в агрегате (N_{cp}) во времени для двух вариантов расчета гетерогенного и гомогенного методов осаждения, представленные на рис. 4. и рис. 5.

При этом время окончания выполнения расчетов определялось динамически, когда значение ($N_{ср}$) приближались к асимптоте.

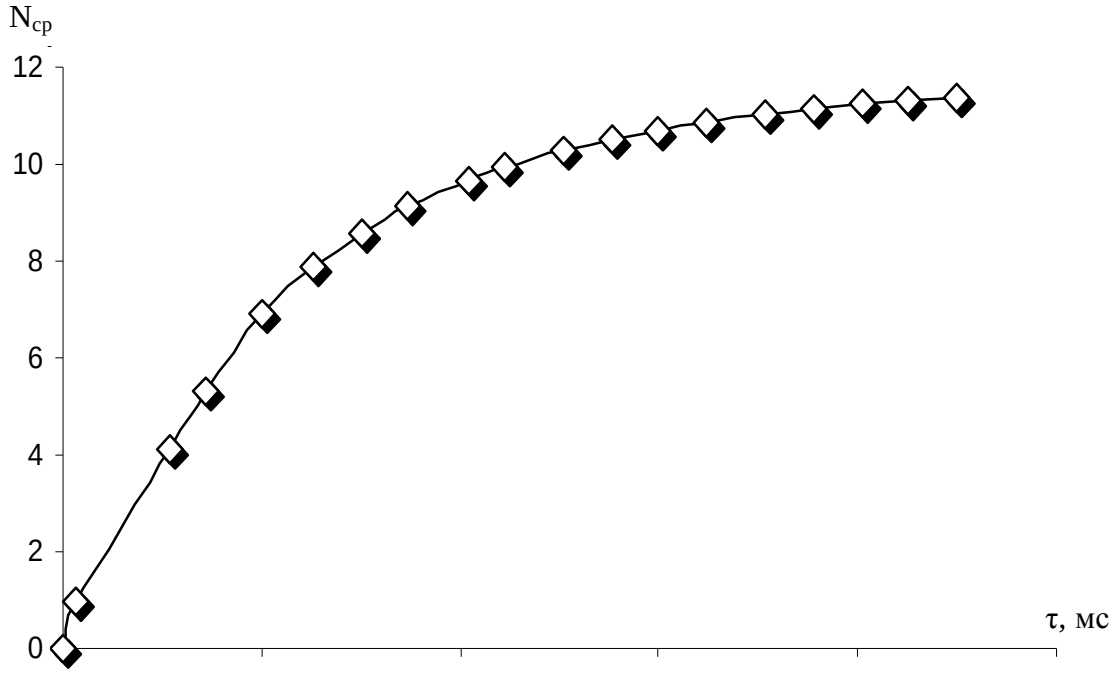


Рис. 4. Зависимость изменения среднего числа частиц дисперсной фазы в агрегате ($N_{ср}$) от времени при гетерогенном гидролизе

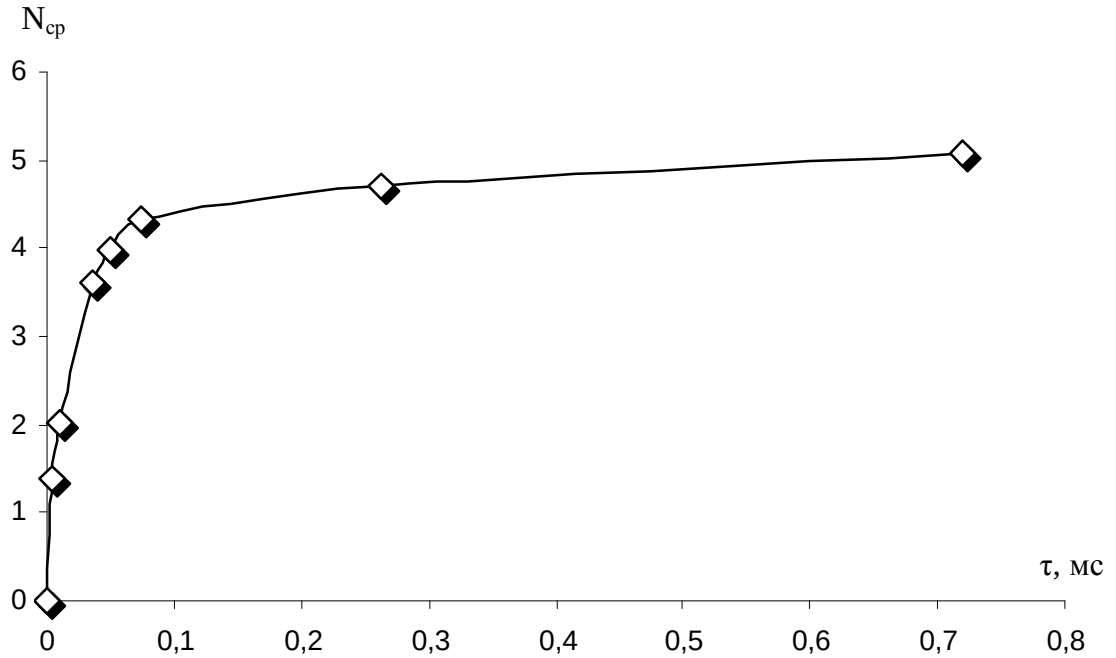


Рис. 5. Зависимость изменения среднего числа частиц дисперсной фазы в агрегатах ($N_{ср}$) от времени при гомогенном гидролизе

Как видно из рис. 4 и рис. 5 изменение среднего числа частиц в агрегатах ($N_{ср}$) при гомогенном гидролизе с карбамидом более медленное и растя-

нутое во времени, чем при гетерогенном гидролизе, что дает возможность управлять размерами образующихся агрегатов твердой фазы. Кроме того, при гомогенном гидролизе конечное значение ($N_{ср}$) значительно меньше, чем при гетерогенном, т. е. твердая фаза образуется более дисперсной, с меньшими размерами частиц.

Анализ распределения образовавшихся в конце расчетов агрегатов по размерам, т. е. по количеству в них исходных первичных частиц, представлен на рис. 6.

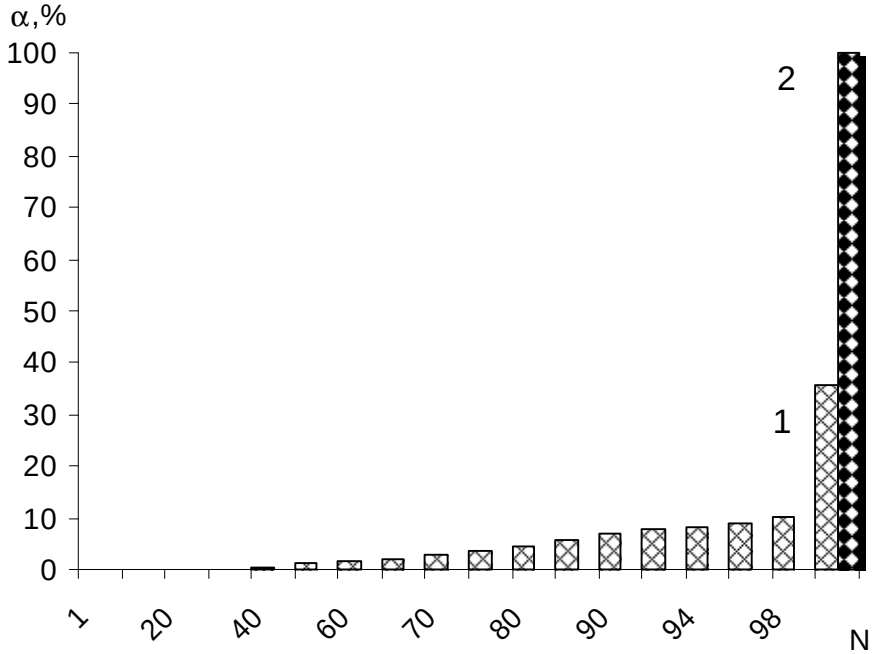


Рис. 6. Распределение образовавшихся частиц по размерам в конце расчетов при гетерогенном (1) и гомогенном (2) методах гидролиза.

Из рис. 6 видно, что при гомогенном осаждении образуются частицы более монодисперсными с меньшей полидисперсностью.

Выводы. Таким образом результаты математического моделирования качественно показали преимущество гомогенного метода осаждения над гетерогенным, а разработанная математическая модель осаждения может быть использована для прогнозирования и регулирования дисперсного состав твердой фазы с цель получения высококачественных пигментов и других железосодержащих дисперсных материалов.

Список литературы: 1. *Ермилов П.И.* Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / *П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев.* – Л.: Химия,1987. – 200 с. **2.** *Дзесь-*

ко В.А. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов / *В.А. Дзесько, А.П. Карнаухов, Д.В. Тарасова.* – Новосибирск: «Наука», 1978. – 384 с. **3.** *Вассерман И.А.* Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия,1980. 208 с. **4.** *Фролов Ю.Г.* Коллоидная химия : [Учебник для вузов] / *Ю.Г. Фролов.* – [3-е изд.]. – М.: Альянс, 2004. – 464 с. **5.** *Мельников Б.І.* Дослідження кінетики гомогенного гідролізу заліза сульфату (II) при наявності карбаміду / *Б.І. Мельников, І.А. Василенко, І.М. Астрелін* // Наукові вісті. – 2008. – № 3(59). – С. 130 – 134. **6.** *Васильков Ю.В.* Компьютерные технологии вычеслений в метематическос моделировании / *Ю.В. Васильков, Н.Н. Василькова.* – М.: Финансы и статистика, 2004. – 255 с.

Поступила в редакцию 18.06.09

УДК 536.2:518.12

С.А. КУМАНЕВ, аспирант, ***М.П. СУХОЙ***, канд. техн. наук,
В.В. БУЛЫЧЕВ, канд. техн. наук, ГВУЗ «УГХТУ»

РАСЧЕТ КИНЕТИКИ ГОРЕНИЯ МЕТАНА С РАССМОТРЕНИЕМ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ

Розроблена математична модель розрахунку горіння метану на основі детального механізму кинетики, що включає в себе основні реакції горіння палива, реакції утоворення азотовмісних сполучень та реакції іоноутворення. Отримані графіки змінення концентрацій основних хімічних сполучень, що приймають участь в процесі горіння,азотовмісних сполучень, а також основних іонів, що утворюються в процесі горіння метану.

The mathematical model of calculation of process of burning of methane on the basis of the detailed mechanism kinetics, burning of fuel including the basic reaction, reactions of formation nitrogen of containing connections and reaction a formation ion is developed. Schedules of change of concentration of the basic chemical compounds participating in process of burning, the cores nitrogen of containing connections and also the ions formed in the course of burning of methane are received

Введение. Горение используется человечеством на протяжении более миллиона лет и является одной из древнейших технологий. В настоящее время около 90 % всей энергии, потребляемой нашей цивилизацией (выработка электроенергии, получение тепла, транспорт и т. д.), обеспечивается именно

процессами горения. Это обстоятельство и определяет важность и актуальность исследования процессов горения.

Одним из главных методов изучения процессов горения является детальное рассмотрение механизма горения топлива, причем немаловажную роль играют процессы ионообразования.

Нами разработана математическая модель расчета процесса горения метана, включающая 415 реакций и 72 химических соединения. Механизм включает реакции горения топлива [1], реакции образования азотосодержащих соединений [2] и реакции ионообразования [3].

Математическая модель. Химические процессы в пламени моделируются с помощью набора элементарных реакций.

Эти реакции – в отличии от глобальных реакций – характеризуют протекания в газовой фазе на молекулярном уровне. Все реакции считаются обратимыми. Интенсивность всех обратных реакций вычисляется из прямых интенсивностей с помощью термодинамических констант равновесия.

Согласно основной химической реакции, где S_i – символы соединения, v^e_{ir} и v^p_{ir} количество молей реагирующих веществ и продуктов для реакции r соответственно:

$$\sum_i u_{ir}^{e} S_i \rightarrow \sum_i u_{ir}^{p} S_i$$

Общая интенсивность получения или поглощения соединения r_i получается в результате суммирования всех интенсивностей всех реакций включая обратные:

$$r_i = \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{chem} = \sum_r \left(u_{ir}^{p} - u_{ir}^{e} \right) \cdot k_t(T) \prod_j c_j^{u_{ir}^{e}} ,$$

где C_i означает концентрацию вида.

При расчете применяется измененный закон Аррениуса для термозависимых коэффициентов реакции k_t :

$$k_t(T) = A_r T^{n_r} \exp\left(-\frac{E_{a,r}}{RT} \right)$$

Три параметра A_r, n_r, и энергия активации $E_{a,r}$ предусматриваются для всех прямых реакций в базе данных программы.

Константы скоростей для обратных реакций k_r^{-1} вычисляются из термодинамических констант равновесия $K_{c,r}$:

$$k_r^{-1}(T) = \frac{1}{K_{c,r}(T)} k_r(T).$$

Эти константы могут быть получены из стандартной молярной свободной энтальпии реакции и стандартного давления в одну атмосферу:

$$K_{c,r}(T) = \left(\frac{p_0}{RT}\right)^{\sum_i u_{ir}^p - u_{ir}^e} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_r \overline{G}^0(T)}{RT}\right).$$

Энтальпии свободных реакций могут быть вычислены из стандартных значений молярных энтальпий реакции и энтропий:

$$\Delta_r \overline{G}^0(T) = \Delta_r \overline{H}^0(T) - T\Delta_r \overline{S}^0(T).$$

Оказалось удобным не рассматривать при анализе прямые и соответствующие обратные реакции как независимые. Вместо этого, их кинетические величины складываются и рассматриваются как одиночная реакция.

Теплоемкости, энтальпии и энтропии заданы как полиномы четвертого порядка по стандартной формулировке NASA [3]. Эти семь параметров a_1, a_2, . . . , a_7 заданы для двух температурных интервалов для лучшего соответствия точным данным. Из этих коэффициентов, теплоемкости, энтальпии и энтропии для всех соединений можно вычислить следующим способом:

$$\frac{c_p}{R} = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4;$$

$$\frac{H}{R} = a_1 T + \frac{a_2}{2} T^2 + \frac{a_3}{3} T^3 + \frac{a_4}{4} T^4 + \frac{a_5}{5} T^5 + a_6;$$

$$\frac{S}{R} = a_1 \ln T + a_2 T^2 + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7,$$

где R – газовая константа.

Основная сложность при расчете кинетики, заключается в том, что некоторые реакции, особенно реакции ионизации, требуют очень маленького шага по времени, иногда доходящего до $1*10^{-19}$ - $1*10^{-21}$ с. Иначе в процессе расчета возникают скачки концентраций и возможно получение отрицательных значений концентраций. Учитывая большое количество элементов и реакций, суммарное время расчета занимает очень значительное время.

Поэтому нами разработана методика динамического изменения шага по времени. Она заключается в том, что шаг по времени не является постоянным, а рассчитывается в зависимости от текущих требований расчета.

Это позволяет ускорить процесс расчета на несколько порядков без изменения точности конечного результата.

Результаты расчета. На рис. 1 приведен график изменения основных составляющих процесса горения метана: CH_4, воздух, H_2O, H_2O_2, CO_2 и CO.

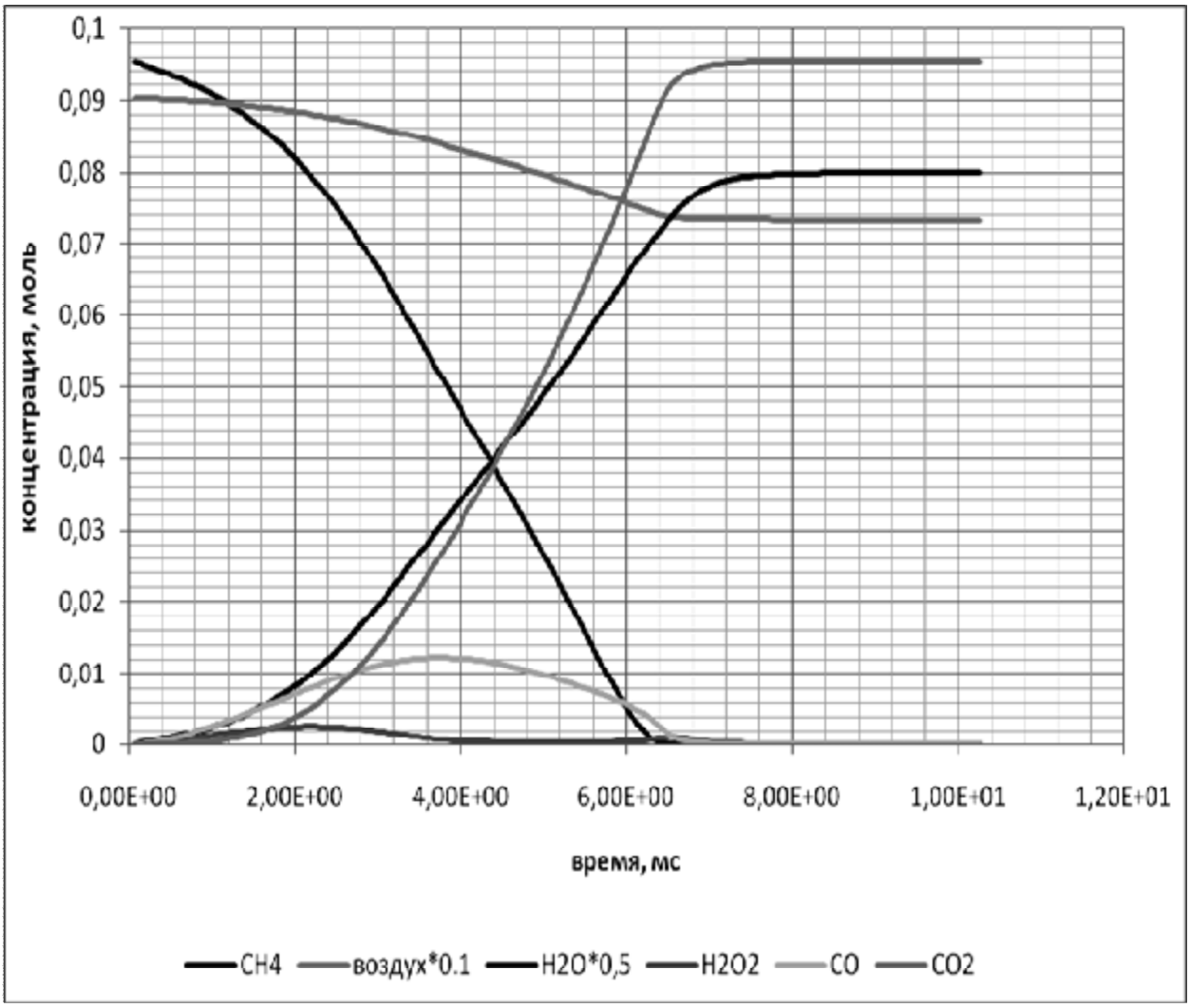


Рис. 1. График изменения концентраций основных элементов при горении метана

На рис. 2. приведен график изменения концентраций азотсодержащих соединений.

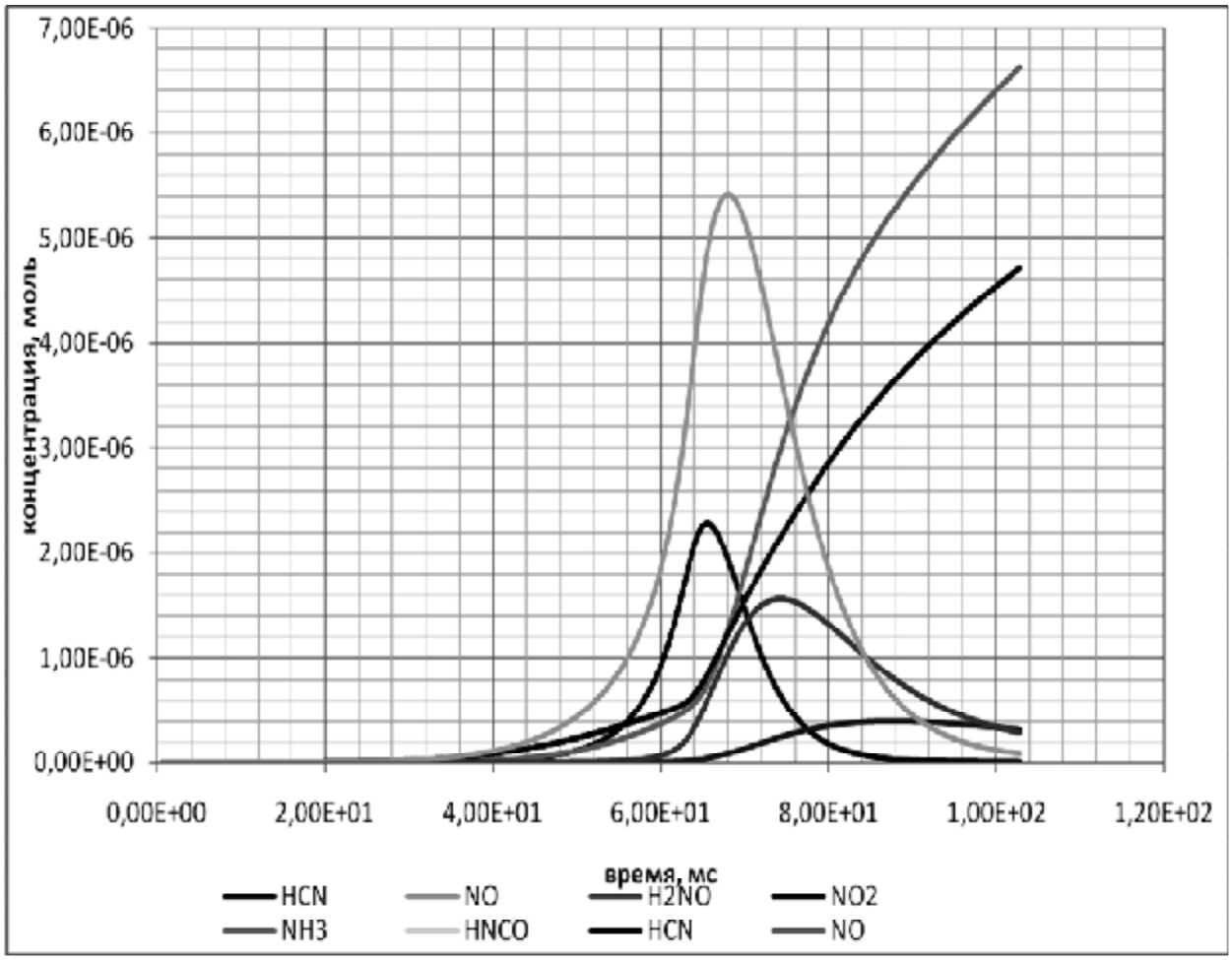


Рис. 2. График изменения концентраций основных азотосодержащих соединений при горении метана.

Как видно из графика, в процессе горения образуются различные азотсодержащие соединения, которые имеют вредное влияние на окружающую среду. Однако, кроме стойких соединений NO и NO_2, остальные образуются только в процессе интенсивной реакции горения, после чего разлагаются.

На рис. 3 рассматривается изменение концентраций основных ионов и электронов, образующихся в процессе горения метана.

Выводы.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что ионообразование является важной составляющей процесса горения, и надежным источником информации о качестве протекания горения.

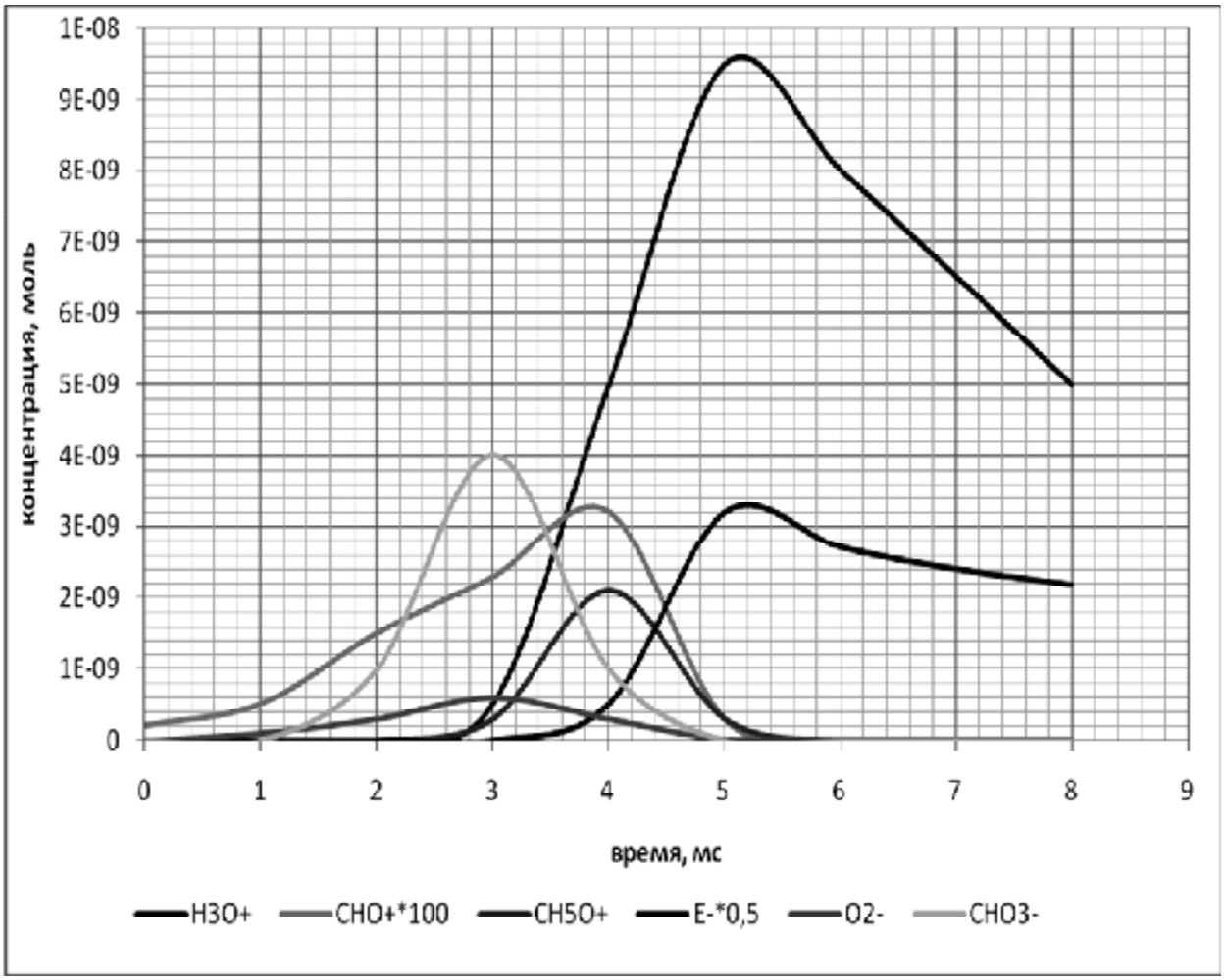


Рис. 3. График изменения концентраций основных ионов при горении метана.

Использование данного подхода находит применение, когда знание концентраций всех химических соединений (молекул, атомов, радикалов и ионов) играет решающее значение: например при изучении проводимости факела или рассмотрении влияния наложения магнитных полей.

Список литературы: 1. *Варнатц Ю.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / *Ю. Варнатц, У. Маас, Р. Диббл* ; пер. с англ. Г. Л. Агафонова ; под ред. П. А. Власова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 352 с. **2.** *Burcat.* 1997 Ideal Thermodynamics Data for Combustion and Air-Pollution Use / *Burcat, McBride* // Technion Aerospace Report TAE804. – June 1997. – 123 с. **3**. *Selle S.* Transportkoeffizienten ionisierter Spezies in reaktiven Str. omungen / *S. Selle* // PhD thesis Universit. at Heidelberg. – 2002. – 267 с.

Поступила в редакцию 11.06.09

УДК 661.632:658.691

Д.Н. ДЕЙНЕКА, канд. техн. наук,
Г.И. ГРИНЬ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»
А.В. ПРИСЯЖНЫЙ,
А.В. ШАПКА, докт. техн. наук, УкрГАЖД
Л.В. МУХИНА, канд. техн. наук,
А.А. ЛАВРЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ МЕДИ

Проведено аналіз існуючих даних та методик визначення стандартних термодинамічних величин для метал-органічних сполук. Запропоновано методику визначення теплоємності, ентропії та ентальпії для органічних солей міді, які знаходяться в рідкому та твердому стані. Зроблено висновок про можливість використання запропонованої методики для визначення стандартних термодинамічних величин янтарату, адипінату та глутарату міді.

The analysis of existent data and techniques for determination of standard thermodynamic cinstans of metal-organic compounds is carried out. The technique for determination of heat capacity, entropy and enthalpy for organic salts of cuprum, which are in solid and liquid state, is proposed. The possibility of its using for determination of standard thermodynamic constants of dicarboxylic salts of cuprum is conculated.

Постановка задачи. Одним из крупнотоннажных синтетических производств низших дикарбоновых кислот является производство адипиновой кислоты, которое включает введение в процесс катализаторов на основе меди и ванадия. Это ведет за собой загрязнения продукта и влечет появление отходов производства (смеси НДК), содержащих соединения этих металлов.

Основным отходом производства адипиновой кислоты является сухая смесь НДК, которая включает в себя смесь адипиновой, глутаровой и янтарной дикарбоновых кислот с примесью остатка катализаторов, вводимых в процесс производства.

Смесь НДК является достаточно ценным продуктом, но содержание ионов тяжелых металлов (меди и ванадия) делает продукт токсичным. Кроме того, наличие ванадиевого катализатора оказывает влияние на реакцию полимеризации, которая является основной реакцией, реагентом которой выступает смесь НДК. Соединения ванадия способствуют ослаблению стойко-

сти продукта к воздействиям окружающей среды. Указанные недостатки резко снижают потребительскую стоимость, как смеси НДК, так и конечного продукта. В связи с этим возник вопрос о выделении токсичных ионов из смеси НДК и их повторного использования.

В настоящее время является актуальным вопрос извлечения и возврат в технологический цикл медно-ванадиевого катализатора, который выводится в производстве адипиновой кислоты вместе со смесью НДК. Ненадежность и сложность предлагаемых методов, затраты, связанные с извлечением и возвратом меди и ванадия, пока что превышают эффект от повторного использования данного катализатора.

Для разработки технологии извлечения отходов производства адипиновой кислоты необходимо было сначала провести химический анализ этих отходов, определить в виде каких соединений присутствуют медь и ванадий, а также установить механизм их образования и провести термодинамический анализ возможных реакций с их участием.

Для термодинамического анализа реакций образования янтарата, глутарата и адипината меди, необходимо было сформировать базу их стандартных термодинамических характеристик. Объектами поиска являлись показатели энтальпии ΔH^0_{298}, энтропии S^0_{298} и теплоемкости C_p^{298} (или уравнение зависимости теплоемкости от температуры) веществ в стандартных условиях (при температуре 298 К). Проведенный литературный анализ [1 – 6] позволил установить отсутствие каких-либо данных по соединениям меди с органическими кислотами.

В работах разных авторов [7 – 10] предлагается использовать различные методы расчета стандартных термодинамических свойств веществ по известным их физико-химическим свойствам. Однако, принимая во внимание, малоизученность янтарата, глутарата и адипината меди, не представлялось возможным нахождение по литературным данным [1, 2, 11] каких-либо физико-химических свойств этих соединений. Поэтому необходимо было разработать новую методику, которая позволила бы с достаточной степенью точности определять термодинамические параметры этих веществ.

Предлагаемая методика определения. Для нахождения теплоемкости при стандартных условиях воспользуемся правилом аддитивности в соответствии с замечанием Киреева [10]. В соединениях меди с карбоновыми кислотами, а именно в глутаратах, янтаратах и адипинатах, присоединение атома меди происходит за счет замещения атома водорода в гидроксильной группе

–OH. Поэтому для определения теплоемкости вышеуказанных соединений достаточно определить долю теплоемкости приходящуюся на атом меди в его кислородном соединении (CuO). Из литературы [1] известно, что теплоемкость оксида меди в твердом состоянии составляет 44,78 Дж/(моль·град), тогда теплоемкость Cu^{2+} будет соответственно равна:

$$\tilde{N}_{Ð}^{0}\left(Cu^{2+}\right)=\tilde{N}_{Ð}^{0}\left(CuÎ\ \ (òâ)\right)-\tilde{N}_{Ð}^{0}\left(Î\ \ \right)=44,78-16,74=28,04\ \frac{Äæ}{ì\ î\ ëü\cdot ãðàä}.$$

где $\tilde{N}_{Ð}^{0}\left(Î\ \ \right)$ атомная теплоемкость кислорода (табл. 1) [1].

Таблица 1

Значение атомных теплоемкостей по элементам, Дж/(моль·град)

C_P^0	Элементы										
	C	H	N	B	Be	O	Si	F	S	P	остальные элементы
для твердых веществ	7,53	9,62	11,3	11,72	15,9	16,74	20,08	20,92	22,59	23,01	25,94 – 26,78
для жидких веществ	11,72	17,99	-	19,66	-	25,10	24,27	29,29	30,96	29,29	33,47

Соответственно, теплоемкость янтарата меди будет равна:

$$\tilde{N}_{Ð}^{0}\left(Cu\left(\left(ÑÍ\ \ _2\right)_2\left(ÑÎ\ Î\ Í\ \ \right)_2\right)_2\right)=2\cdot\tilde{N}_{Ð}^{0}\left(Í\ Î\ Î\ Ñ\left(ÑÍ\ \ _2\right)_2ÑÎ\ Î^{-}\right)+\tilde{N}_{Ð}^{0}\left(Ñu^{2+}\right)=$$

$$=2\cdot 152,92+28,04=333,88\ \frac{Äæ}{ì\ î\ ëü\cdot ãðàä}.$$

Откуда:

$$\tilde{N}_{Ð}^{0}\left(Í\ Î\ Î\ Ñ\left(ÑÍ\ \ _2\right)_2ÑÎ\ Î^{-}\right)=\tilde{N}_{Ð}^{0}\left(Í\ Î\ Î\ Ñ\left(ÑÍ\ \ _2\right)_2ÑÎ\ Î\ Í\ \ \right)-\tilde{N}_{Ð}^{0}\left(Í\ \ \right)=$$

$$=162,54-9,62=152,92\ \frac{Äæ}{ì\ î\ ëü\cdot ãðàä};$$

где $\tilde{N}_{Ð}^{0}\left(Í\ \ \right)$ - атомная теплоемкость водорода (табл. 1).

Аналогично рассчитываем теплоемкости для остальных солей меди (табл. 2), находящихся в твердом и в жидком состоянии, используя атомные теплоемкости водорода и кислорода для жидких веществ (табл. 1) и значение теплоемкости для жидкого оксида меди (92 Дж/(моль·град [12]).

Таблица 2

Рассчитанные значение теплоемкости для органических солей меди, Дж/(моль·град)

	для твердых веществ			для жидких веществ		
Соль	янтарат	глутарат	адипинат	янтарат	глутарат	адипинат
Значение теплоемкости	333,88	387,42	440,96	463,62	518,22	572,82

Расчет энтропии для органических солей меди находящихся в твердом и жидком состоянии рассчитываем по уравнениям (1) и (2), соответственно (табл. 3):

$$S^0_{298} = 1{,}1 \cdot \tilde{N}^0_{Ð}, \frac{Äæ}{ì\ î\ ëü \cdot ãðàä}. \qquad (1)$$

$$S^0_{298} = 1{,}4 \cdot \tilde{N}^0_{Ð}, \frac{Äæ}{ì\ î\ ëü \cdot ãðàä}. \qquad (2)$$

Таблица 3

Рассчитанные значение энтропии для органических солей меди, Дж/(моль·град)

	для твердых веществ			для жидких веществ		
Соль	янтарат	глутарат	адипинат	янтарат	глутарат	адипинат
Значение энтропии	367,27	426,16	485,06	649,07	725,51	801,95

Для расчета энтальпии составим реакции образования янтарата, глутарата и адипината меди, соответственно:

$$2\left(\tilde{N}Í_{\ 2}\right)_2\left(\tilde{N}Î\ Î\ Í\ \right)_2 + CuO = \tilde{N}u\left(\tilde{N}Î\ Î\ Í\ \left(\tilde{N}Í_{\ 2}\right)_2\tilde{N}Î\ Î\ \right)_2 + Í_{\ 2}Î\ ; \qquad (3)$$

$$2\left(\tilde{N}Í_{\ 2}\right)_3\left(\tilde{N}Î\ Î\ Í\ \right)_2 + CuO = \tilde{N}u\left(\tilde{N}Î\ Î\ Í\ \left(\tilde{N}Í_{\ 2}\right)_3\tilde{N}Î\ Î\ \right)_2 + Í_{\ 2}Î\ ; \qquad (4)$$

$$2\left(\tilde{N}Í_{\ 2}\right)_4\left(\tilde{N}Î\ Î\ Í\ \right)_2 + CuO = \tilde{N}u\left(\tilde{N}Î\ Î\ Í\ \left(\tilde{N}Í_{\ 2}\right)_4\tilde{N}Î\ Î\ \right)_2 + Í_{\ 2}Î\ . \qquad (5)$$

Энтальпию органических солей меди при температуре 298 К будем определять как разницу суммы энтальпий исходных веществ и энтальпии воды (принимая, что тепловой эффект реакции при 298 К равен 0). При определении энтальпии для твердых солей используем значение энтальпии остальных соединений в этом же агрегатном состоянии и, наоборот, при определении энтальпии для жидких солей используем значение энтальпии других соединений в жидком состоянии (табл. 4).

Таблица 4

Рассчитанные значение энтальпии органических солей меди, кДж/(моль·град)

Соединение	Янтарная кислота	Янтарат меди	Глутаровая кислота	Глутарат меди	Адипиновая кислота	Адипинат меди
для твердых веществ	-940,35 [4]	- 1754,15	- 1001,84	- 1877,48	- 1063,32	- 2000,44
для жидких веществ	- 919,82	- 1751,85	- 991,19	- 1857,52	- 1046,62	- 1969,02

Выводы. Таким образом, в ходе работы был проведен анализ существующих методик определения энтальпии, энтропии и теплоемкости для органических солей меди. Установлено отсутствие в литературе методик по определению стандартных термодинамических величин и, соответственно, значений самих этих величин для адипината, глутарата и янтарата меди. 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.** *Наумов Г.Б.* Справочник термодинамических величин / *Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, Н.А. Ходаковский.* – М.: Атомиздат, 1971. – 541 с. **3.** *Рябин В.А.* Термодинамические свойства веществ / *В.А. Рябин*. – Л: Химия, 1977. – 392 с. **4.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник в 4 т. / под. *ред. В.П. Глушко*. – М.: Наука, 1978. – Т. 1 – 4. **5.** *Сычев В.В.* Сложные термодинамические системы / *В.В. Сычев*. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 207 с. **6.** *Сейдж Б.Х.* Термодинамика многокомпонентных систем / *Б.Х. Сейдж*. – М.: Химия, 1969. – 156 с. **7.** *Венер Р.* Термохимические расчеты / *Р. Венер*. – М.: Издатинлит, 1950. – 556 с. **8.** *Морачевский А.Г.* Термодинамические расчеты в металлургии / *А. Морачевский, И. Сладков*. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с. **9.** *Годнев И.Н.* Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным / *И.Н. Годнев*. – М.: Гостехтеориздат, 1956. – 419 с. **10.** *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / *В.А. Киреев*. – М.: Химия, 1975. – 535 с. **11.** *Карапетьянц М.Х.* Химическая термодинамика / *М.Х. Карапетьянц*. – М.: Химия, 1975. – 342 с. **12.** Термодинамические свойства неорганических веществ / под ред. *А.П. Зефиров*. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.

УДК 678.652

Г.І. ГУРІНА, канд. хім. наук, ***О.О. СМІРНОВА***, НТУ “ХПІ”

ПІГМЕНТОВАНІ УРАЛКІДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ МЕТАЛЕВИХ ПОВЕРХОНЬ

Розроблена система уралкідних пігментованих матеріалів: грунт-емалі, емалі та грунтівки з прогнозованим комплексом захисних, фізико-хімічних, механічних, технологічних та декоративних властивостей для швидкого тверднення на металевих поверхнях на основі синтезованих уралкідних лаків. Проведені прискорені кліматичні випробування та визначений термін придатності покриттів.

The system of uralcyd pigmented materials was work out: primer – enamel and enamel with assignement complex of defender physical – chemistry, technological and decorative property for the fast solided on metallic coatings. Materials was work out from uralkyd warnishes.The speed up climatic test was work out and determined the dates exploitation of coatings.

Для української лакофарбової промисловості актуальними є питання забезпечення ресурсозбереження та скорочення енергоспоживання. Шляхами вирішення цих питань є запровадження технологій по використанню вторинної сировини для модифікації лакофарбових матеріалів [1] та розробка лакофарбових матеріалів, що здатні до тверднення при низьких температурах [2]. Традиційно для швидкого тверднення лакофарбових покриттів використовують пігментовані матеріали на основі відносно недорогих розчинів полімерізаційних смол: нітроцелюлозних та перхлорвінілових [3]. До недоліків таких матеріалів слід віднести низький вміст нелетких речовин [4], що у зв’язку з останніми Директивами Европейської Ради вимагає віднесення матеріалів з високим вмістом органічних розчинників до категорії шкідливих для довкілля [5]. Підвищення вмісту нелетких речовин досягають шляхом модифікації нітроцелюлозних та перхлорвінілових матеріалів алкідними смолами [3]. Час тверднення алкідів до ступеня 3 при температурі 20 ± 2 °С складає 12 – 24 години [4], що, безумовно, не дозволяє віднести їх до матеріалів, що швидко тверднуть. Прискорення тверднення покриттів можливе унаслідок заміни частини фталевого ангідрида у складі алкідних смол на діізоцианати та отримання уралкідних олігомерів [6]. Модифікація уралкідної основи відходами поліетилентерефталата дозволяє не тільки знизити собівартість продукції, а й розширити шляхи утилізації вторинного поліетилентерефталату

при збереженні комплекса експлуатаційних властивостей модифікованих матеріалів та покриттів на їх основі.

Експериментальні результати та їх аналіз. З метою створення пігментованих уралкідних матеріалів зі скороченним часом тверднення та одночасним покращенням плівкотвірних властивостей алкідних лакофарбних матеріалів розроблені рецептури [6], відпрацьована технологія виробництва та визначені фізико-хімічні та фізико-механічні й технологічні властивості одержаних матеріалів, що наведені у таблиці. Усі випробування проведені у відповідності до ТУ У 24.3-00204234-007-2004.

Таблиця

Фізико–технічні показники уралкідних матеріалів

Назва показника	Норма				
	Грунт УРФ-0101	Емаль УРФ-7101	Емаль УРФ-1128	Грунт-емаль УРФ-1101	Шпатлівка УРФ-001
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
1. Колір покриття	Повинен бути у межах припустимих відхилень від еталонних зразків кольору				
2. Зовнішній вигляд покриття	Після висихання плівка повинна бути однорідною, без механічних включень				
3. Умовна в'язкість за віскозиметром ВЗ-246 з діаметром сопла 4мм при температурі (20±0,5)°С, с, в межах	50-120	50-220	50-90	50-110	50-110
4. Масова частка нелетких речовин %, не менше	62±2	37	58±4	59±4	75
5. Ступінь перетиру, мкм, не більше	30	30	20	20	90
6. Укривність в перерахунку на суху плівку г/м², не більше	100	100	100	-	-
7. Час висихання при температурі (20±2)°С, год, не більше	1,5	0,5	3	1,0	1
8. Твердість плівки по маятниковому приладу М-3, умовні одиниці, не менше по приладу ТМЛ (маятник Б), умовні одиниці, не менше	0,1 0,05	- 0,3	0,1 0,05	0,1 0,05	- -

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6
9. Міцність плівки при ударі по приладу типу У-1, см, не менше	50	50	50	50	20
10. Еластичність плівки при згинанні, мм, не більше	1	1	1	1	100
11. Адгезія, бали, не більше	1	1	1	1	-
12. Стійкість плівки до статичної дії мінерального мастила при температурі (20 ± 2)°С, діб, не менше	5	10	-	-	-
13. Стійкість плівки до статичної дії води при температурі (20±2)°С, діб, не менше	5	10	-	1	-
14. Стійкість плівки до дії 3 % розчина хлористого натра, діб, не менше	-	10	-	1	-
15. Здатність покриття до шліфування	-	-	-	-	Шліфується з водою
16. Стікання шпатлівки з вертикальної поверхні	-	-	-	-	Не стікає
17. Пенетрація при температурі (25 ± 0.5)°С, 0,1мм	-	-	-	-	250-350

Показано, що використання грунт-емалей з товщиною одного шару покриття 40 – 45 мкм замість існуючих систем покриттів, наприклад, на основі грунтівки ГФ-021 або ГФ-0119 та емалі ХВ-16 або ПФ-115 технологіно виправдано та економічно доцільно.

Використання грунт-емалей дозволяє не тільки забезпечити антикорозійний захист металу, але й надати виробам необхідні декоративні властивості, тому що грунт-емалі мають широкий спектр кольорів і ступенів блиску. Для захисно-декоративного фарбування металевих виробів розроблені емалі і грунт-емалі з молотковим ефектом. Для випадків фарбування металевих поверхонь, що пошкоджені іржею, були розроблені грунтівка УРФ-0101 та грунт-емаль УРФ-1101 з перетворювачем іржі «Феррокор».

Грунт–емалі, емалі та грунтівки не потребують проведення додаткових операцій на стадії підготовки поверхні, крім знежирення. Розроблені матеріали малотоксичні, тому що у їх складі відсутні токсичні хром- та цинквмісні пігменти [5], а у якості розчинника використаний уайт-спірит.

Грунтівки, емалі та грунт-емалі наносять на поверхні найбільш поширеними для індустріальних лакофарбових матеріалів методами безповітряного розпилення та пневморозпилення.

За даними прискорених кліматичних випробувань уралкідні грунт-емалі в умовах помірного та холодного клімату зберігають захисні властивості на протязі 8 – 10 років, а в умовах тропічного клімату – 3-х років.

Отримані грунт-емалі, грунтівки та емалі різних кольорів були рекомендовані та використані для фарбування пересувного складу залізничного та наземного міського транспорту, вагонів метрополітену, дорожньої та сільськогосподарської техніки та інших об'єктів у випадках, коли окрім атмосферостійкості вимагається висока твердість, зносостійкість покриттів до дії таких агресивних середовищ, як миючі засоби, палива, мінеральні мастила, розчини солей, кислі та лужні грунти.

Висновки.Таким чином, розроблені уралкідні лакофарбові матеріали та оптимальні комплексні системи уралкідних лакофарбових покриттів, що враховують умови фарбування, метод нанесення, тип поверхні, що фарбується, підготовку поверхні перед фарбуванням, кліматичні умови експлуатації.

Список літератури: 1. Пат. 2285705 Российская Федерация. МПК C 08 J 11/04. C 08 G 63/49. C 09 D 167/08. Способ получения алкидных олигомеров и алкидный лак, содержащий алкидный олигомер / [Цейтлин Г.М., Казакова Е.Е., Казенков И.В., Утробин А.Н., Кобзев Ю.П., Клубникин М.В.]; заявитель и патентообладатель ОАО «Пигмент». № 2005117785/04; заявл. 06.09.05; опубл. 20.10.06, Бюл. № 21 (II ч.). **2.** *Брок Т.* Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / *Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке.* – М.: Пэйнт-Медиа, 2004. – 458 с. **3.** *Фрейтаг В.* Краски, покрытия и растворители / *В. Фрейтаг, Д. Стойе.* – С-Пб.: Профессия, 2007. – 528 с. **4.** *Лебедев В. П.* Справочник по противокоррозионным лакокрасочным покрытиям : справочник / *В.П. Лебедев, Р.Э. Калдма, В.Л. Авраменко.* – Харьков: Прапор, 1988. – 231 с. **5.** *Кузнецова О.Л.* Противокоррозионные свойства пигментного фосфоната кальция / *О.Л. Кузнецова, А.П. Светлаков, И.В. Усманов* // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 5. – С. 14 – 18. **6.** *Мюллер Б.* Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / *Б. Мюллер, У. Пот.* – М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. – 237 с.

Надійшла до редколегії 19.05.09

УДК 678.048

И.Н. ДЕМИДОВ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина,
В.А. ГУСАК, ЗАО «Креатив», г. Кировоград, Украина

ПОЛУЧЕНИЕ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЕРОКСИДОВ

Стаття присвячена пошуку шляхів зниження вмісту пероксидів в рослинних оліях, на прикладі соняшникової. Показано, що гідропероксиди соняшникової олії ефективно і швидко руйнуються у присутності кислот та карбонілвмісних сполук. Показано також, що соняшникова макуха та шрот містять у своєму складі речовини, що володіють антиоксидантними властивостями і ці речовини можна вилучити і сконцентрувати за допомогою водно-спиртового розчину.

The article is devoted to the search of ways of decline of content of suroxides in vegetable oils, on the example of sunflower. It shows that hydrosuroxides of sunflower-seed oil effectively and quickly collapse in presence of acids and carbonyl substances. It shows also that the sunflower mill cake and shrot contain in their composition matters which have antioksidative properties and these matters can be withdrawn and concentrate by hydroalcoholic solution.

Проблема получения масел и жиров с низким содержанием пероксидов давно и прочно занимает внимание исследователей во всем мире, так данный показатель качества особенно важен для получения салатных масел и процессов химической или энзимной переэтерификаций.

Решение данной проблемы ведется, как правило, по двум направлениям:

- первое – это защита масел от окисления путем применения антиоксидантов (синтетических или натуральных), и применения технологических приемов исключающих контакт масел с кислородом;
- второй – это снижение перекисного числа уже окисленных масел, но существующие процессы требуют высокой температуры, достаточного вакуума и применения отбельных глин.

Для решения проблемы по первому направлению объектами исследования были выбраны экстракты шрота и жмыха подсолнечника, они являются побочными продуктами масложировой промышленности, и благодаря этому дешевы и легкодоступны. О наличии в них природных антиоксидантов известно из литературы [1].

Экстракты растений представляют собой сложную смесь многих веществ обладающих различными свойствами. Очевидно, что та часть веществ, которые обеспечивают антиоксидантную активность экстракта, может изме-

няться в зависимости от условий проведения экстракции и состава экстрагента. Как показали предварительные исследования и многочисленные литературные данные, например [2] к факторам, влияющим на свойства экстрактов, в первую очередь следует отнести:

- температуру экстракции;
- время проведения экстракции;
- отношение количества экстрагента и растительного сырья;
- состав экстрагента.

В процессе ранее проведенных исследований были определены оптимальные условия экстракции биоактивных веществ из сырья растительного происхождения:

- температура экстракции 358 К;
- время проведения процесса 80 минут;
- количество растительного сырья 10 масс. %.

Для определения оптимального состава экстрагента был реализован ортогональный план второго порядка (ЦКОП). Факторами эксперимента являлись: концентрация спирта X_1, с интервалом варьирования от 2,64 до 93,6 масс. %; количество уксусной кислоты X_2, с интервалом варьирования от 0,98 до 6,02 мл. Функцией отклика являлся период индукции инициированного окисления подсолнечного масла с добавлением экстрактов, определенный на волюметрической установке [3] и отражающий антиокислительную стабильность данной смеси. Концентрация экстрактов составляла 0,1 масс. % от количества модельной смеси использованной для окисление.

По данным эксперимента были получены следующие уравнения регрессии:

Для шрота:

$$У = 64,57 + 4,48X_1 – 0,29X_1^2 + 2,04X_2 – 0,29X_2^2;$$

Для жмыха:

$$У = 67,29 – 3,29X_1 + 1,14X_2 – 0,39X_1^2 – 0,49X_2^2.$$

По уравнениям регрессии были определены оптимальные условия проведения экстракции и проведены контрольные опыты.

Период индукции для чистого масла составил 47 минут, данные контрольных опытов представлены в таблице 1.

Увеличение периода индукции, инициированного окисления образцов

масла с содержанием экстрактов жмыха и шрота по отношению к чистому маслу, составило соответственно 36 и 38 %. Таким образом, использование экстракта из подсолнечного шроты или жмыха позволяет более чем на треть увеличить срок хранения масла подсолнечного.

Таблица 1

Результаты проверочных экспериментов

Сырье для экстракции	Концентрация спирта, % масс.	Количество уксусной кислоты, мл	Период индукции, мин.
Шрот	93,6	6,02	64
Жмых	2,64	4,16	65

Для решения проблемы по второму направлению, предлагается проведение процесса разрушения пероксидных соединений совместно с процессами рафинации масла, а именно на стадиях нейтрализации или водной гидратации. Аппаратурная реализация данных процессов имеется практически на всех масложировых предприятиях, что в свою очередь делает данный способ разложения перекисных соединений легкодоступным.

Об антисептических свойствах меда известно издревле, это нас и натолкнуло на мысль проверки его на антиоксидантную способность, так же были проведены опыты с веществами, содержащими основной углевод меда – фруктозу (до 60 %): инвертным сиропом (содержание фруктозы до 40 %) и кристаллической фруктозой (до 99 %).

Эксперимент по разложению пероксидных соединений в подсолнечном масле проводился в круглодонной стеклянной колбе, снабженной мешалкой и регулируемым обогревом, температура реакции 75 °С. Контроль пероксидного числа (ПЧ), проводился через 15 минут, общая продолжительность реакции 100 минут. Результаты эксперимента представлены в таблице 2 и на рисунке.

Таблица 2

Результаты контрольного опыта

Фруктоза, г	H_3PO_4 (80 %), мл	Вода, мл	ПЧ, моль 1/2 O_2/кг		Снижение ПЧ, %	
X_1	X_2	X_3	исх.	кон.	У теор.	У эксп.
0,15	0,3	0,0	34,3	0,32	100,2	99,07

Из приведенных результатов эксперимента разрушения пероксидных соединений видно, что основным действующим веществом данной реакции является фруктоза, так как степень разрушения пероксидных соединений воз-

растает с ее концентрацией в масле.

По всей видимости, механизм реакции таков: вследствие протонного катализа фруктозы, находящейся в кето-форме, происходит реакция Байера-Виллигера – разрушения гидропероксидов кетонами с образованием сложных эфиров и спиртов [4].

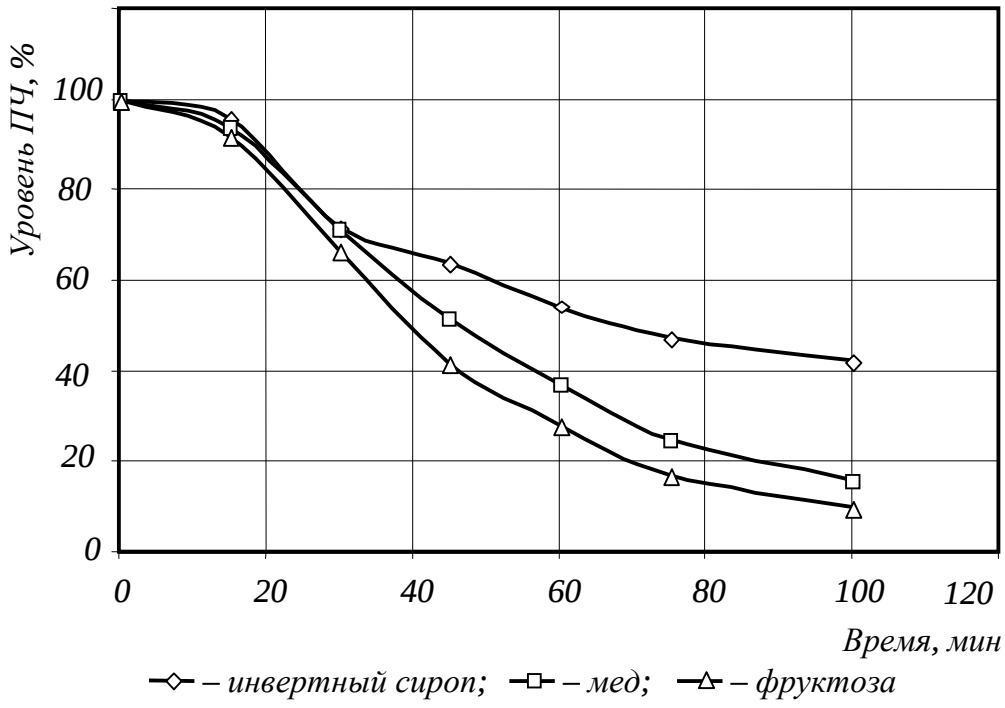


Рисунок – Снижения ПЧ подсолнечного масла в присутствии предложенных добавок:

X_1 – ввод фруктозы, г	0,10 – 0,20;
X_2 – ввод 80 %-й фосфорной кислоты, мл	0,27 – 0,30;
X_3 – ввод воды, мл	0,00 – 0,25.

Для определения оптимального состава вводимых для проведения реакции компонентов был реализован ортогональный план второго порядка (ЦКОП). Факторами эксперимента являлись: масса введенной фруктозы X_1, с интервалом варьирования от 0,1 до 1,0 г; количество введенной 80 % фосфорной кислоты X_2, с интервалом варьирования от 0,0 до 0,3 мл; количество прилитой воды X_3, с интервалом варьирования от 0,0 до 0,5 мл. Функцией отклика был выбран процент снижения пероксидногоного числа подсолнечного масла за равный промежуток времени, отражающий эффективность процесса разрушения пероксидных соединений.

Експеримент проводился при следующих условиях:

– температура реакции 70 ± 5 °С;
– время реакции 100 минут.

По данным эксперимента было получено следующие уравнения регрессии:

$$У = 51,5 – 14,4X_! + 19,9X_2 – 13,4X_3 – 6,14X_1X_2 – 5,7X_1X_3 + 3,9X_2X_3 + 5,38X_1^2 – 6,68X_2^2$$

По уравнению регрессии были определены оптимальные нормы ввода ингредиентов исходя из заданного уровня функции отклика $У_{min}$ = 95 %.

В точке оптимума был проведен контрольный опыт, результаты которого представлены в таблице 2, подтверждающий правильность выбранной математической модели.

Следовательно, в предложенных условиях, используя достаточно несложную дополнительную стадию обработки подсолнечного масла, можно снизить содержание пероксидных соединений в нём более чем на 90 %. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что наряду с реакцией пероксидов с кето-группой фруктозы по механизму кислотного катализа, по всей видимости, происходят процессы свойственные антиоксидантам (фенольной природы), а именно обрыв цепей за счет отрыва протона гидроксильной группы, связанной с сопряженным атомом углерода.

Такая сопряженная с карбонильной группой гидроксильная группа есть в составе молекулы фруктозы, и при кислотном катализе возможен переход из гидрокси-карбонильной в енольную форму.

Подтверждение предложенного гипотетического механизма требует проведения ряда исследований на модельных смесях, по определению кинетических зависимостей реакции окисления масел и жиров, а именно определения периода индукции и констант скорости отдельных элементарных стадий реакции окисления.

Вывод. Таким образом, оптимизированы условия одной из стадий обработки для получения масел и жиров с низким пероксидным числом, с использованием дешевых и безвредных ингредиентов природного происхождения и с ведением процесса на типовом оборудовании.

Список литературы: 1. *Демидов И.Н.* Исследование антиоксидантных свойств этанольных и водно-этанольных экстрактов подсолнечного жмыха / *И.Н. Демидов, С.Н. Маркелова, В. А. Ткаченко* // Зб. наукових праць інституту олійних культур. – Запоріжжя, 1997. – С. 21 – 27. **2**. *Демидов И.Н.* Антиоксидантные свойства и содержание фенольных соединений в растительных экстрактах / *И. Н. Демидов, Л. А. Данилова, Л. А. Чернова* // Пищевая промышленность. – 1992. – № 10. – С. 7 – 8. **3.** *Эммануэль Н. М.* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / *Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус.* – М.: Наука, 1965. – 374 с. **4.** *Сайкс П.* Механизмы реакций в органической химии / *П. Сайкс.* – М.: Химия, 1991. – С. 142 – 144.

УДК 622.324

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

ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕЯКИХ АЗОТОВМІСНИХ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ

Проведено випробування нових азотовмісних інгібіторів корозії, отриманих за реакцією амідування натуральної сировини амінами, у мінералізованому середовищі, яке моделює підтоварну воду Охтирського НГПУ. Визначено швидкості корозії сталевих пластин масометричним методом на карусельній установці, за якими оцінено захисний ефект.

The tests of new nitrogen-containing corrosion inhibitors, that produced by amidation reaction of natural raw materials by amines have been carried out in mineralized medium that models the under-product water of Okhtyrka OGPA. The corrosion rate of steel plates has been determined by massmetric method on carrousel equipment according ones the protective effect has been evaluated.

Катіонні поверхнево-активні речовини використовують як інгібітори корозії в різних галузях промисловості. Їх використання як антикорозійних засобів базується на властивостях адсорбуватися на твердих негативно заряджених поверхнях з водних або вуглеводневих систем. Тривалий час для одержання інгібіторів корозії металів використовували продукти переробки нафти і природного газу. За результатами міжнародного енергетичного агентства світовий попит на нафту до 2020 р. збільшиться приблизно до 18,3 млн. м^3 на добу, а газу на 26 % в рік. Це, з одного боку, збільшить попит на реагенти для видобування нафти і газу, зокрема інгібітори корозії, а з іншого – збільшить витрати нафти на виробництво цих самих реагентів. Однак постійне видобування нафти і газу може привести до глобальної енергетичної кризи, так як їх запаси з кожним роком знижуються. До того ж використання нафти для виробництва хімічної продукції супроводжується великою кількістю відходів. А тому сьогодні треба проводити дослідження по заміні сировинної бази для отримання реагентів різного призначення у нафтогазовій, зокрема інгібіторів корозії, хімічній та інших галузях. В Україні альтернативною заміною може стати вітчизняна відновлювальна оліє-жирова сировина. Використання відновлювальних джерел сировини у теперішній час має не тільки техніко-економічне значення, але й соціальне значення.

Корозія у процесі видобутку нафти та газу пов'язана з наявністю агресивних агентів (сильно мінералізована вода, підвищена кислотність, високий вміст хлоридів, іони заліза) і може посилюватися підвищеними тисками і температурами. Більшість реагентів, які застосовують на вітчизняних газоконденсатних родовищах для запобігання корозії, імпортного походження і тільки деякі з них виробляють на Україні. Це пов'язано насамперед з відсутністю необхідної сировини.

Тому вивчення адсорбційних властивостей нових інгібіторів корозії, які отримані на основі відновлювальної вітчизняної сировини в умовах кислого середовища і високої мінералізації вод вітчизняних родовищ, є актуальним.

Виходячи з актуальності, мета роботи полягає у порівняльних випробуваннях адсорбційних властивостей ряду нових азотопохідних інгібіторів корозії.

Об'єктом дослідження є нові інгібітори корозії, які отримані на основі оліє-жирової сировини: Інко-К, Інко-С, Інко-2НХІ, предмет дослідження полягає у визначенні швидкості корозії і захисного ефекту в моделі підтоварної води Охтирського НГПУ при різних відношеннях вода : газовий конденсат.

Для проведення випробувань інгібіторів було виготовлено модельні розчини підтоварної води. Компонентний склад модельної підтоварної води з загальною мінералізацією 146,04 г/л і величиною pH = 6,39 наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Компонентний склад модельного розчину підтоварної води

Назва компоненту	Концентрація, г/л
NaCl	109,4
$CaCl_2$	18,1
$MgCl_2 \cdot H_2O$	18,0
$NaHCO_3$	0,24
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	0,3

Швидкість корозії визначено впродовж 4 годин на карусельній установці в ізотермічному режимі з автоматичним підтримуванням заданої температури 40 °С при швидкості 0,5 $с^{-1}$.

Для визначення швидкості корозії використано стандартні зразки 30 мм × 15 мм × 2 мм, які виготовлені з трубної сталі та сталі 20 і підготовлено згідно [1]. Захисний ефект (Z) визначено масометричним методом згід-

но [2]. Для випробування в усіх випадках використано концентрацію інгібіторів, яка дорівнювала 200 мг/л. Паралельно проведено холості випробування у тому ж середовищі без додавання інгібітору. Кожне випробування проведено три рази. Результати оброблено статистично за методом найменших квадратів [1]. Одержані результати наведено в табл. 2, 3 і 4.

Аналіз одержаних результатів свідчить про те, що зі збільшенням концентрації водної фази у рідинній фазі і у відсутності інгібітору корозії швидкість корозії в основному зростає. У присутності інгібіторів корозії швидкість корозії у всіх випадках зменшується. При збільшенні концентрації мінералізованої води в рідинній фазі спостерігається максимум швидкості корозії, який припадає на співвідношення вода:конденсат 40 ÷ 60 : 60 ÷ 40, а у присутності інгібітору Інко-К – на відношення 80 : 20. Наявність таких максимумів може вказувати на те, що при вказаних співвідношеннях відбувається більший доступ водної фази до поверхні металу.

Таблиця 2

Швидкість корозії і захисний ефект вуглеводно-розчиненого інгібітору Інко-2НХІ в моделі підтоварної води у присутності газового конденсату (ГК)

Модель пластової води, % об.	ГК, % об.	Середня швидкість корозії, мм/рік		Z, %
		без інгібітору	з інгібітором	
5	95	0,153	0,064	58,2
20	80	0,318	0,051	84,0
40	60	0,636	0,102	84,0
60	40	0,28	0,153	45,4
80	20	0,471	0,089	81,1
95	5	0,356	0,025	93,0

Таблиця 3

Швидкість корозії і захисний ефект водо-вуглеводне-розчинного інгібітору Інко-С в моделі підтоварної води у присутності газового конденсату (ГК)

Модель пластової води, % об.	ГК, % об.	Середня швидкість корозії, мм/рік		Z, %
		без інгібітору	з інгібітором	
5	95	0,242	0,038	84,3
20	80	0,573	0,038	93,4
40	60	0,675	0,038	94,4
60	40	0,687	0,115	83,3
80	20	0,471	0,038	91,9
95	5	0,815	0,064	92,1

Таблиця 4

Швидкість корозії і захисний ефект водо-розчинного інгібітору Інко-К в моделі підтоварної води у присутності газового конденсату (ГК)

Модель пластової води, % об.	ГК, % об.	Середня швидкість корозії, мм/рік		Z, %
		без інгібітору	з інгібітором	
5	95	0,216	0,127	41,2
20	80	1,01	0,140	86,1
40	60	0,916	0,165	82,0
60	40	0,522	0,344	34,1
80	20	1,11	0,471	57,6
95	5	0,878	0,242	72,4

Співставлення величин швидкостей корозії свідчить про те, що менша швидкість корозії, в основному спостерігається у присутності інгібітору корозії Інко-С, а більша – у присутності інгібітору Інко-К. Разом з тим необхідно відмітити і те, що при максимальній концентрації води 95 об. % найменша швидкість корозії спостерігається при використанні інгібітору Інко-2НХІ. Такі властивості інгібіторів можуть бути зумовлені, як впливом їх розчинності в тій чи іншій фазі, так і різною адгезією до металу. Очевидно, що рівновага в системі інгібітор + поверхня металу ↔ інгібітор · поверхня металу для водорозчинного інгібітору більше зміщена вліво порівняно з водо-вуглеводне-розчинним і вуглеводне-розчинним (особливо при переваженій концентрації води) інгібіторами. За величинами швидкості, які, в основному, ≤ 0,1 мм/рік, корозії інгібітори Інко-2НХІ і Інко-С можна використовувати для захисту від корозії під впливом води Охтирського родовища при різних співвідношеннях водо:вуглеводні, за винятком співвідношення 60 : 40. Аналіз зміни захисних ефектів вказує на те, що в широкому діапазоні співвідношень вода:вуглеводні в умовах дослідження інгібітор Інко-С проявляє найбільшу ефективність. Дещо менша ефективність спостерігається у присутності інгібітору Інко-2НХІ і особливо в умовах значного надлишку вуглеводнів і найвищу ефективність – при недостачі вуглеводнів, що зумовлено його розчинністю у вуглеводнях. Інгібітор Інко-К проявляє достатню ефективність тільки при співвідношеннях вода:конденсат в межах 20 ÷ 40 : 80 ÷ 60.

Висновки:

1. Встановлено. що швидкість корозії у присутності різних за розчинністю інгібіторів в сумішах мінералізованої води з газовим конденсатом при

зміні співвідношень між ними змінюється не за адитивним законом.

2. В широкому діапазоні співвідношень вода:конденсат при температурі 40 °С менша швидкість корозії спостерігається при використанні водо-вуглеводне-розчинного інгібітору, а найменша – у присутності вуглеводне-розчинного інгібітору при значному надлишку водної фази.

3. За абсолютними величинами швидкостей корозії і захисним ефектом інгібітори корозії Інко-С і Інко-2НХІ можуть бути використані для захисту від корозії обладнання у присутності сумішей мінералізована вода : вуглеводні.

Список літератури: 1. *Мельник А.П.* Практикум з хімії та технології повернево-активних похідних вуглеводневої сировини / *Мельник А.П, Чумак О.П, Березка Т.О.* – Харків: Курсор, 2004. – 277 с. **2.** Оцінка ефективності ряду інгібіторів корозії електрохімічним методом поляризаційного опору для умов газоконденсатних родовищ / [*А.П. Мельник, Я.І. Сенишин, О.П. Чумак та ін.*] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2003. – № 13. – С. 112 – 115.

Надійшла до редколегії 27.04.09

УДК 668.395

Л.Ф. ПОДГОРНАЯ, канд. техн. наук; ***Д.И. БУЛАНОВ***, НТУ “ХПИ”

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНО-ПОЛИЭФИРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Досліджені діелектричні і фізико-механічні властивості склопластикових стержнів , отриманих методом пултрузії, що застосовуються у виробництві полімерних ізоляторів для електротехніки. Розроблені оптимальні склади та режими твердіння склопластиків на основі епоксидних зв’язуючих, модифікованих ненасиченими поліестерами на основі ортофталевої і терефталевої кислот.

Dielectric and physical-mechanical properties glass-reinforced plastics rods gained by a method pultrision applied in production of glass-fibre insulators for electrical engineers are investigated. Optimum compositions and regimes of hardening of glass-reinforced plastics on the basis of epoxy binding, inoculated by unsaturated polyesters on a basis orthophthalic and terephthalic acids are developed.

Объем мирового производства армированных пластиков непрерывно возрастает. Они широко применяются, например, в электротехнике, где фар-

форовые изоляторы заменяются на полимерные. Основным элементом в полимерном изоляторе является стеклопластиковый стержень, который получают методом пултрузии (протяжкой непрерывного армирующего наполнителя, пропитанного связующим, через формующую фильеру).

К получаемому стеклопластиковому профилю предъявляются высокие требования по диэлектрическим показателям (пробивное напряжение), механической прочности, химической стойкости.

В настоящее время на ряде предприятий такие профили изготавливают на основе эпоксидных связующих горячего отверждения, которые, в основном, обеспечивают достижение требуемых свойств. Однако недавно Международной Електротехнической Комиссией (МЭК) введены дополнительные требования по испытанию изделий на проницаемость 1 %-ного спиртового раствора фуксина после выдержки их в растворе в течение 15 мин, а также на степень изменения диэлектрических и механических показателей изделий после кипячения в 0,1 %-ном растворе хлористого натрия в течение 100 часов. Стеклопластики, изготовленные на чистом эпоксидном связующем горячего отверждения, эти испытания не всегда выдерживают, так как они характеризуются достаточной жесткостью, что приводит к возникновению остаточных напряжений при отверждении и образованию микротрещин на поверхности при действии жидких сред, которые проявляются в виде цветного окрашивания при действии раствора фуксина. Кроме того, после длительного кипячения значительно ухудшаются диэлектрические свойства стеклопластиков.

С целью устранения отмеченных недостатков в работе проводилась модификация эпоксидного связующего горячего отверждения на основе эпоксидного олигомера марки CHS-Epoxy-520, отвердителя метилтетрагидрофталевого ангидрида (МТГФА) и аминного ускорителя марки ТБАХ с помощью ненасыщенных полиэфирных смол на основе ортофталевой и терефталевой кислот марок Chromoplast-120 и Palatal-190 соответственно, отверждающихся в присутствии инициатора марки Luperox.

В качестве армирующего наполнителя использовали стеклоровинг марки ЕС 13-4800. Формующая фильера имела прямоугольное сечение размером 10×15 мм.

Варьировали состав связующего и режимы отверждения его в фильере. Изучали изменение показателя пробивного напряжения ($E_{пр}$), ударной вязкости (a), разрушающего напряжения при изгибе ($\sigma_и$) непосредственно после

получения профиля и после кипячения в течение 100 часов в 0,1 %-ном растворе хлористого натрия. Кроме того, в соответствии со стандартом МЭК 1109-92 исследовали проникновение красителя в поверхность изделий после выдержки их в 1 %-ном спиртовом растворе фуксина в течение 15 мин и проводили испытание напряжением в течение 1 мин при токе 1 мА после кипячения образцов в течение 100 часов в 0,1 %-ном растворе хлористого натрия. В соответствии с последними требованиями МЭК изделия должны выдерживать напряжение 12 кВ.

В таблице представлены результаты исследований указанных показателей, из которых следует, что лучшими показателями диэлектрических свойств, как до кипячения образцов стеклопластиков, так и после кипячения, характеризуются композиты на основе гибридного связующего, содержащего 70 масс.ч. эпоксидного олигомера и 30 масс.ч. полиэфирного.

Таблица

Изменение диэлектрических и физико-механических показателей стеклопластиков после кипячения в 0,1 %-ном растворе хлористого натрия в течение 100 ч

Соотношение эпоксидного и полиэфирного связующего, мас.ч.	$E_{пр}$, МВ/м		a, кДж/м^2		$\sigma_и$, МПа		Испытания напряжением при токе 1мА, кВ
	После изготовления	После кипячения	После изготовления	После кипячения	После изготовления	После кипячения	
100:0	33,0	15,3	1021	700	1209	800	5,5
30:70	38,6 40,6	20,4 25,6	795 790	600 600	900 895	700 700	7,5 9,0
50:50	40,0 52,0	25,3 30,3	830 800	700 690	1100 1095	900 890	8 12
70:30	50,0 70,2	33,3 44,3	920 900	750 720	1140 1130	900 900	12 12

Примечание: в числителе даны показатели для стеклопластика с модификатором Chromoplast-A-120, в знаменателе – с модификатором Palatal-190.

Причем с введением ненасыщенного полиэфира на основе терефталевой кислоты марки Palatal-190 достигаются более высокие показатели диэлектрических свойств. Образцы стеклопластиковых профилей, полученные на гибридном связующем горячего отверждения указанного состава выдерживают испытания напряжением 12 кВ в течение 1 мин при токе 1 мА после кипячения в течение 100 часов в 0,1 %-ном растворе хлористого натрия (в соот-

ветствии со стандартом МЭК 1109-92), в то время как стеклопластики, полученные на чистом эпоксидном связующем горячего отверждения и на гибридном связующем других составов, эти испытания не выдерживают.

Кроме того, на изделиях, полученных на основе данного гибридного связующего, не наблюдается проникновение раствора красителя, они не окрашиваются после выдержки их в 1 %-ном спиртовом растворе фуксина в течение 15 мин (в соответствии со стандартом МЭК 1109-92), в то время как на образцах, полученных на эпоксидном связующем, наблюдается проявление окраски уже через 5 минут контакта с раствором фуксина.

Следует также отметить, что с использованием полиэфирных модификаторов в составе эпоксидного связующего улучшаются технологические свойства связующих: снижается вязкость, повышается смачивающая способность, наблюдается хорошая совместимость всех компонентов системы, повышается скорость протяжки пултрузионной установки.

Что касается физико-механических показателей, то из результатов испытаний следует, что их значения несколько ниже у стеклопластиков, полученных на гибридном связующем, чем на чистом эпоксидном связующем, однако в целом они находятся на достаточно высоком уровне, соответствующем предъявляемым к данным изделиям требованиям. Следует отметить, что высокие показатели прочностных и диэлектрических свойств у стеклопластиков, полученных на гибридном связующем горячего отверждения оптимального состава, сохраняются и после жестких испытаний на кипячение в течение 100 часов в 0,1 %-ном растворе хлористого натрия.

Одновременно изучали водопоглощение пултрузионных стеклопластиков и стойкость к действию 0,1 %-ного раствора хлористого натрия при комнатной температуре и после кипячения в течение 100 часов.

Результаты показали, что материалы оптимального состава характеризуются хорошей гидролитической и химической стойкостью. Водопоглощение их составляет 0,02 %, а поглощение 0,1 %-ного раствора хлористого натрия – 0,03 % при выдержке в течение 24 ч при 23 ^{o}C и 0,75 % после кипячения в течение 100 ч.

Таким образом установлены оптимальные составы гибридных связующих горячего отверждения и режимы их отверждения для получения стеклопластиковых профилей методом пултрузии, которые имеют более высокие и более стабильные показатели диэлектрических свойств, характеризуются хорошей гидролитической и химической стойкостью, повышенной стойкостью

к трещинообразованию, выдерживают требования стандарта МЭК 1109-92 и практически сохраняют высокие физико-механические показатели стеклопластиков на основе эпоксидных связующих.

По рекомендациям полученных результатов выпускаются промышленные партии стеклопластиковых стержней для полимерных изоляторов на предприятиях ООО «Компласт» и ООО «Укрэлектроизолит».

Поступила в редколлегию 10.05.09.

УДК 622.61: 537.533

В.В. СОЛОВЕЙ, докт. техн. наук, ***П.М. КАНИЛО***, докт. техн. наук,
А.В. КОШЕЛЬНИК, канд. техн. наук, ИПМаш НАН Украины
В.Е. КОСТЮК, канд. техн. наук, Национальный аэрокосмический университет «ХАИ»

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ ВЫСОКОЗОЛЬНОГО УГЛЯ ПУТЕМ ЕГО НАГРЕВА ПРОДУКТАМИ СГОРАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ВОДОРОДА В ОБОГАЩЕННОМ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХЕ

Представлено математичну модель процесів, що відбуваються в реакторі термохімічної підготовки високозольного вугілля при його нагріванні продуктами згоряння природного газу й водню в збагаченому киснем повітрі. Проаналізовано результати чисельного моделювання для різних варіантів запитки реактора реагентами.

The mathematical model of the processes occurring in a reactor for thermochemical preparation of high-ash coal during its heating by products of natural gas and hydrogen combustion in the oxygen enriched air is presented. The results of numerical modeling for various variants of the reactor feeding by reagents are analysed.

Постановка проблемы. Современное состояние экономики Украины требует существенным образом сократить использование природного газа и мазута как вспомогательного топлива на твердотопливных электростанциях. Поэтому в данное время актуальной является задача поиска технических решений, которые позволяют решать проблему стабилизации горения пыле-

угольного топлива высокой зольности, имеющих малый выход летучих. Эта проблема может быть решена путем применения так называемой технологии "кипящего слоя" [1]. Но ее использование требует общей реконструкции существующего оборудования тепловых электростанций, что связано со значительными финансовыми затратами.

Одним из перспективных путей решения проблемы сжигания угольной пыли с низким содержанием летучих (антрациты, тощие угли) является применения плазмотермической подготовки пылевидного топлива перед сжиганием [2].

Целью настоящего исследования является оценка с помощью методов вычислительной аэрогидродинамики эффективности термохимической подготовки (ТХП) высокозольного угля при его нагреве продуктами сгорания природного газа и водорода в обогащенном кислородом воздухе.

Постановка задачи и методы решения. Реактор ТХП представлял собой круглую трубу с внезапным расширением длиной 1500 мм, через которую продувалась полидисперсная пылеугольная аэросмесь донецкого антрацита марки АШ с воздухом, содержащим различное количество кислорода (предполагалось, что кислород предварительно смешан с воздухом на молекулярном уровне). В центре входного отверстия установлен капилляр диаметром 8 мм, через который внутрь реактора вводился метан или водород.

При математическом описании физико-химических процессов в реакторе ТХП принимались следующие основные допущения: течение несущей газовой среды квазистационарное, турбулентное, несжимаемое, многокомпонентное, химически реагирующее; скорость газофазных химических реакций бесконечно велика; газовая смесь находится в состоянии термодинамического равновесия; плавучестью, объемной вязкостью, вязким нагревом и лучистым теплообменом пренебрегаем; угольные частицы сферические; объемом, занимаемым частицами, пренебрегаем; горение угольных частиц включает процессы выхода и воспламенения летучих, газификации и выгорания коксового остатка; турбулентность изотропная; турбулентное рассеивание частиц отсутствует; частицы и теплопотери не оказывают влияния на параметры турбулентности.

Пылеугольная аэросмесь моделировалась как двухфазная смесь с эйлеровым описанием газовой фазы (сплошная среда) и лагранжевым описанием движения угольных частиц (траекторная модель). Взаимодействие фаз учитывалось на основе модели «частица-источник в ячейке» [3], в соответствии с

которой присутствие частицы в потоке проявляется через дополнительные источники в уравнениях сохранения сплошной фазы. Полагалось, что мгновенное термохимическое состояние потока однозначно определяется консервативной скалярной величиной – безразмерной функцией Шваба-Зельдовича, которая имеет смысл массовой доли восстановленного топлива. Взаимодействие химических процессов и турбулентности описывалось статистически с помощью функции плотности распределения вероятности (ПРВ).

При сделанных допущениях поведение газовой фазы описывается системой дифференциальных уравнений в частных производных, состоящей из осредненных по Рейнольдсу уравнений Навье-Стокса, двух уравнений дифференциальной модели турбулентности k-ε типа [4], уравнений сохранения для безразмерных функций Шваба-Зельдовича f_n и для пульсаций этих функций $g_n = f_n'^2$ [5, 6] вида:

$$\rho \frac{\partial u_j}{\partial x_j} = S_n; \tag{1}$$

$$\rho \frac{\partial u_j u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial p}{\partial x_i} - \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} = S_{fi},\ j = 1,\ 2; \tag{2}$$

$$\rho \frac{\partial u_j h}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\mu}{\mathrm{Pr}} + \frac{\mu_T}{\mathrm{Pr}_T}\right)\frac{\partial h}{\partial x_j} = S_q,\ j = 1,\ 2; \tag{3}$$

$$\rho \frac{\partial u_j k}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k}\right)\frac{\partial k}{\partial x_j} - \rho(G - \varepsilon) = 0,\ j = 1,\ 2; \tag{4}$$

$$\rho \frac{\partial u_j \varepsilon}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon}\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} - \rho(C_{\varepsilon 1} G - C_{\varepsilon 2}\varepsilon)\frac{\varepsilon}{k} = 0,\ j = 1,\ 2; \tag{5}$$

$$\rho \frac{\partial(\vec{u} f_n)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\mu_T}{\sigma_T}\frac{\partial f_n}{\partial x_j}\right) + S_n,\ j = 1,\ 2,\ n = 1,\ 2; \tag{6}$$

$$\rho \frac{\partial(\vec{u} g_n)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\mu_T}{\sigma_T}\frac{\partial g_n}{\partial x_j}\right) + C_g \mu_T \left(\frac{\partial f_n}{\partial x_i}\right)^2 - C_d \rho \frac{\varepsilon}{k} g_n,\ j = 1,\ 2,\ n = 1,\ 2, \tag{7}$$

где u_j – декартовы компоненты вектора осредненной скорости газа; x_j – декартовы координаты; S_n – источник массы, соответствующий переносу массы

в газовую фазу от реагирующих частиц (при n = 1), S_n = 0 при n = 2; ρ – плотность газа; p – давление газа; $\tau_{ij} = (\mu + \mu_T)\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)$ – компоненты тензора напряжений. Здесь μ – динамическая вязкость; μ_T – турбулентная вязкость, определяемая по формуле Колмогорова-Прандтля [7]; C_μ – эмпирический коэффициент; $k = \frac{1}{2}u'_j u'_i$ – кинетическая энергия турбулентности; u'_i – возмущения скорости газа относительно осредненного значения; ν – коэффициент кинематической вязкости; S_{fj} – источник количества движения, обусловленный межфазным взаимодействием; $\varepsilon = \frac{1}{2}\nu\left(\frac{\partial u'_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u'_i}{\partial x_j}\right)^2$ – удельная скорость диссипации кинетической энергии турбулентности; $h = \sum_i Y_i\left(\Delta h^0_{fi} + \int_{T^0}^{T} c_{pi}(T)dT\right)$ – удельная энтальпия: Y_i – массовая доля химического компонента i; Δh^0_{fi} – удельная энтальпия образования химического компонента i; T и T^0 – температура газа и стандартная температура соответственно; c_{pi} – удельная теплоемкость химического компонента i при постоянном давлении; Pr – число Прандтля; $Pr_т$ – турбулентное число Прандтля; S_q – источник теплоты, обусловленный межфазным взаимодействием с частицами; σ_k, σ_ε, $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$ – эмпирические коэффициенты; $G = \mu_т \frac{\partial u_i}{\partial x_j}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)$ – член, характеризующий генерацию кинетической энергии турбулентности за счет сдвиговых напряжений; σ_T, C_g и C_d – эмпирические коэффициенты.

Для первичного топлива (продуктов газификации угля) – n = 1, для вторичного топлива (метана или водорода) – n = 2.

Безразмерная функция Шваба-Зельдовича определяется выражением:

$$f_n = \frac{Z_q - Z_{q.O}}{Z_{q.F_1} - Z_{q.O}}; \tag{8}$$

$$f_1 + f_2 + f_O = 1, \tag{9}$$

где Z_q – массовая доля элемента q. Индексы «F_1» и «O» относятся к первичному топливу (продуктам газификации угля) и окислителю (кислороду) соот-

ветственно.

Все термохимические скаляры φ_i (массовые доли химических компонентов, плотность и температура) зависят исключительно от f_n:

$$\varphi_i = \int_0^1 \int_0^1 \varphi_i(f_1, f_2, h) P_1(f_1) P_2(f_2) df_1 df_2 , \qquad (10)$$

где h – мгновенная энтальпия; $P_n(f_n)$ – функция ПРВ, описывающая вероятность того, что значение переменной φ_i находится между φ и $(\varphi + \Delta\varphi)$ и аппроксимируемая β-фунцией.

Система уравнений (1) – (7) является незамкнутой. Необходимая для ее замыкания связь между термодинамическими переменными p, T и ρ устанавливается уравнением состояния смеси идеальных газов:

$$p = R\rho T \sum_i \frac{Y_i}{M_i}, \qquad (11)$$

где R – универсальная газовая постоянная; M_i – молекулярная масса химического компонента i.

Для определения источниковых членов S_n в уравнениях (1) и (6), S_{fi} – в уравнении (2) и S_q – в уравнении (3) использовалась модель межфазного взаимодействия, реализуемая поочередным решением уравнений дисперсной и непрерывной фаз до тех пор, пока решения обеих фаз не установятся.

Весь диапазон начальных размеров угольных частиц делился на конечное число дискретных интервалов, каждый из них представляется средним диаметром, для которого выполнялся расчет траектории и тепломассообмена. При этом каждая моделируемая частица представляла собой «пакет» частиц с одинаковыми траекториями. Распределение частиц по размерам описывалось формулой Розина-Раммлера:

$$Y_d = e^{-(d/\bar{d})^n} , \qquad (12)$$

где Y_d – массовая доля частиц с диаметром, большим d; $\bar{d}$ – медианный диаметр частиц; n – параметр распределения.

Траектории частиц моделировались путем интегрирования уравнения баланса сил, действующих на частицу, которое уравнивает инерцию частицы с силой аэродинамического сопротивления:

$$\frac{du_{pj}}{dt} = -\frac{3\rho C_R}{4\rho_p d_p}(u_{pj} - u_j)\sqrt{\sum_j (u_{pj} - u_j)^2}\ , j = 1, 2, 3, \qquad (13)$$

где u_{pj} – декартовы компоненты вектора скорости частицы; t – время; C_R – коэффициент аэродинамического сопротивления частицы; $\mathrm{Re_p}$– относительное число Рейнольдса частицы; ρ_p – плотность частицы; d_p – диаметр частицы.

Для вычисления C_R использовалась эмпирическая зависимость $C_R = f(\mathrm{Re_p})$ для одиночной сферы.

Тепломассообмен угольных частиц описывался тремя моделями: моделью теплообмена инертной частицы; моделью выхода летучих и моделью выгорания коксового остатка.

Модель теплообмена инертной частицы применялась до тех пор, пока температура частицы T_p не превышала температуру выхода летучих T_v. При этом температура частицы полагалась постоянной по объему и изменялась в соответствии с балансом тепла, определяемым уравнением:

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = \alpha S_p (T_\infty - T_p), \qquad (14)$$

где m_p – масса частицы; c_p – удельная теплоемкость частицы; T_p – температура частицы; α – коэффициент теплоотдачи; S_p – площадь поверхности частицы; T_∞ – локальная температура газа.

Модель выхода летучих использовалась, когда температура угольной частицы достигала температуры начала выхода летучих T_v и оставалась в силе до тех пор, пока масса частицы m_p превышала начальную массу нелетучих компонентов в частице $T_p \geq T_v$ и $m_p > (1 - f_{v,0})m_{p,0}$, где $f_{v,0}$ – массовая доля летучих, изначально присутствующих в частице.

Тепломассообмен частицы во время выхода летучих описывался системой уравнений:

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = \alpha S_p (T_\infty - T_p) + \frac{dm_p}{dt} h_v, \quad (15)$$

$$\frac{dm_p}{dt} = -f_{v,0} m_{p,0} k_w \ , \quad (16)$$

где h_v – удельная теплота образования летучих; $m_{p,0}$ – начальная масса частицы; $k_w = A_1 e^{-(E/RT_p)}$ – кинетическая скорость, определяемая уравнением Аррениуса (A_1 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации).

Данная модель выхода летучих предполагает, что скорость выхода летучих в первую очередь зависит от количества летучих, оставшихся в частице [7].

Модель выгорания коксового остатка применялась по окончании выхода летучих и до тех пор, пока не выгорит весь коксовый остаток, т.е. $(1 - f_{v,0} - f_к) m_{p,0} < m_p < (1 - f_{v,0}) m_{p,0}$, где $f_к$ – массовая доля кокса, изначально присутствующего в частице.

Данная модель выгорания кокса предполагает, что скорость поверхностной реакции определяется как кинетической, так и диффузионной составляющими. Тепломассообмен частицы при выгорании коксового остатка описывался системой уравнений:

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = \alpha S_p (T_\infty - T_p) - f_h \frac{dm_p}{dt} H_u, \quad (17)$$

$$\frac{dm_p}{dt} = -S_p p_{O_2} \frac{D_0 R_w}{D_0 + R_w}, \quad (18)$$

где f_h – эмпирический коэффициент; H_u – удельная теплота сгорания кокса; p_{O_2} – парциальное давление кислорода в газе; $D_0 = C_1 \frac{\left[(T_p + T_\infty)/2\right]^{0,75}}{d_p}$ – коэффициент диффузионной скорости. Здесь C_1 – эмпирический коэффициент; d_p – диаметр частицы; $R_w = C_2 e^{-(E/RT_p)}$ – коэффициент кинетической скорости (C_2 – предэкспоненциальный множитель).

После того, как весь коксовый остаток выгорит, частица состоит из

зольного остатка, и для нее справедлива модель теплообмена инертной частицы, описываемая уравнением (14).

Дискретизация исходных дифференциальных уравнений в частных производных (1) – (7) производилась методом контрольных объемов с применением схемы первого порядка точности для аппроксимации конвективных членов. Решение получающихся в результате систем линейных алгебраических уравнений, выполнялось методом Гаусса-Зейделя с использованием алгоритма SIMPLE [8]. Интегрирование системы обыкновенных дифференциальных уравнений (14) – (18) осуществлялось методом Рунге-Кутта. Для расчета условий химического равновесия использовался алгоритм, основанный на минимизации свободной энергии Гиббса. Решение отыскивалось в осесимметричной расчетной области, соответствующей проточной части реактора ТХП.

Расчетная область покрывалась неравномерной прямоугольной сеткой, включавшей 6525 контрольных ячеек. На границах расчетной области задавались следующие граничные условия непрерывной фазы: на входных границах – значения независимых переменных; на стенках – условия прилипания; на выходной границе – «мягкие» граничные условия. Для описания турбулентного пограничного слоя использовались функции стенки.

При моделировании дискретной фазы задавались начальные условия для каждого «пакета» частиц: положение частицы (координаты x_j), ее скорость (компоненты u_{pj}), диаметр, температура и массовый расход частиц, следующих вдоль траектории. Полагалось, что при столкновении со стенкой частица упруго отражается от нее.

Были подготовлены исходные данные для расчетов шести вариантов запитки реактора ТХП реагентами: воздух + уголь; воздух + уголь + водород; воздух + уголь + метан; воздух + уголь + водород + кислород; воздух + уголь + метан + кислород; воздух + уголь + кислород. Для всех вариантов коэффициент избытка воздуха составлял $\alpha = 0{,}2$; массовый расход воздуха – $G_в = 8$ г/с. Начальная температура всех реагентов полагалась равной 500 К. Начальная скорость частиц угля принималась равной местной скорости воздуха на входе в реактор. Ниже приведены исходные данные численного моделирования реактора ТХП: расходы топлив, кислорода, массовые и мольные доли компонентов воздуха (табл. 1); элементарный состав угля и мольные доли компонентов горючей смеси первичного топлива (табл. 2); теплотехнические характеристики угля и дисперсный состав угольной пыли (табл. 3).

Для задания состава угля использовались мольные доли компонентов горючей массы. Поэтому элементарный состав угля от рабочей массы к горючей был приведен с помощью обычной пропорции (табл. 2). Для задания доли горючих компонентов (табл. 3) было выполнено приведение рабочей массы углерода к сухой массе аналогичным способом.

Таблица 1

Расходы топлив, кислорода, массовые и мольные доли компонентов воздуха

Вариант	1	2	3	4	5	6
Топливо	АШ	АШ + H_2	АШ + CH_4	АШ + H_2 + O_2	АШ + CH_4 + O_2	АШ + O_2
Расходы, кг/с:						
$G_{АШ}$	6,431	6,08	6,03	6,436	6,354	6,796
G_{H2}	–	0,061	–	0,061	–	–
G_{CH4}	–	–	0,142	–	0,1496	–
G_{O2}	–	–	–	0,488	0,4887	0,515
Массовые доли компонентов воздуха:						
g_{O2}	0,232	0,232	0,232	0,27615	0,2762	0,27845
g_{N2}	0,768	0,768	0,768	0,72385	0,7238	0,72155
Мольные доли компонентов воздуха:						
r_{O2}	0,2091	0,2091	0,2091	0,25027	0,25032	0,25243
r_{N2}	0,7909	0,7909	0,7909	0,74973	0,74968	0,74757

Таблица 2

Элементарный состав угля и мольные доли компонентов продуктов газификации угля

Элементы	C	H	S	O	N	W	A	V (летучие)
Рабочая масса, %	49,06	1,55	1,5	2,88	0,55	3,09	41,3	7,8
Сухая масса, %	50,66	–	–	–	–	–	–	–
Горючая масса, %	88,33	2,79	2,7	5,19	0,99	–	–	–
Мольные доли компонентов	0,6924	0,2625	0,0079	0,0305	0,0067	–	–	–

Полнота сгорания угля вычислялась по формуле:

$$\eta = \frac{(V_{in} - V_{fin}) + (C_{in} - C_{fin})}{V_{in} + C_{in}}, \qquad (19)$$

где V_{in} и V_{fin} – начальный и конечный выход летучих соответственно, кг/с; C_{in} и C_{fin} – начальный и конечный выход продуктов газификации кокса соответственно, кг/с.

Таблица 3

Основные теплотехнические характеристики угля и дисперсный состав угольной пыли

Показатель	Величина
Плотность, кг/м^3	1550
Теплоемкость, Дж/(кг·К)	1680
Теплопроводность, Вт/(м·К)	202,4
Низшая теплота сгорания (горючая), кДж/кг	32386,4
Доля горючих компонентов, %	50,66
Доля летучих компонентов, %	7,8
Температура начала выхода летучих, К	700
Скрытая теплота образования летучих, кДж/кг	$1{,}1\cdot10^4$
Стехиометрический коэффициент продуктов газификации кокса	2,67
Минимальный начальный диаметр частиц угля, мкм	10
Максимальный начальный диаметр частиц угля, мкм	250
Медианный начальный диаметр частиц угля, мкм	57

Результаты численных расчетов вариантов 2 – 5 приведены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты расчетов процессов в реакторе ТХП

Вариант	2	3	4	5
Подпитка	H_2	CH_4	H_2+O_2	CH_4+O_2
Параметры на выходе реактора				
Скорость газа, м/с	3,12	3,31	3,73	4,09
Среднее время пребывания угольных частиц, с	0,357	0,339	0,301	0,276
Полнота сгорания летучих, %	100	100	100	100
Полнота сгорания кокса, %	9,26	8,28	14,2	15,6
Полнота сгорания угля, %	21,4	20,5	25,7	26,9
Температура газа, К	1382	1514	1594	1754
Массовая доля O_2	$2{,}7542\cdot10^{-5}$	$7{,}0328\cdot10^{-5}$	$1{,}8847\cdot10^{-6}$	$2{,}2863\cdot10^{-5}$
Массовая доля CO_2	0,16135	0,17346	0,20358	0,19077
Массовая доля CO	0,073114	0,08586	0,07894	0,11966
Массовая доля H_2O	0,063289	0,043658	0,06655	0,047466
Массовая доля H_2	0,002094	0,0014397	0,0017225	0,001496
Массовая доля CH_4	0,0010585	$3{,}258225\cdot10^{-5}$	0,00068132	0,0001296

Численные расчеты вариантов 1 и 6 показали, что без предварительного подогрева продуктами сгорания метана или водорода угольная пыль в преде-

лах реактора не выгорает. Это обусловлено тем, что температура начала выхода летучих (700 К) выше начальной температуры реагентов (500 К), а модель выгорания коксового остатка включается только по окончании выхода летучих.

На рис. 1 – 10 представлены результаты расчетов для второго варианта.

Рис. 1. Линии тока газа

Рис. 2. Температура газа:
минимальная – 500 К (белый), максимальная – 1845,5 К (черный)

Рис. 3. Траектории угольных частиц, окрашенные в соответствии с их температурой:
минимальная – 500 К (белый), максимальная – 1750,344 К (черный)

Рис. 4. Массовая доля подсветочного топлива (CH_4):
минимальная – 0 (белый), максимальная – 1 (черный)

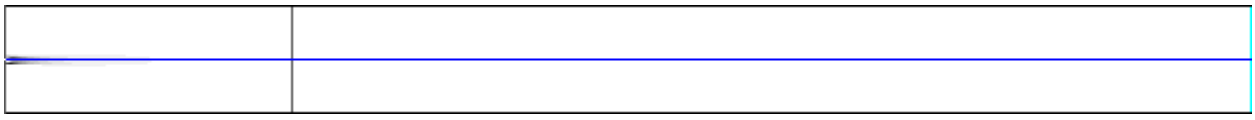


Рис. 5. Дисперсия массовой доли подсветочного топлива (CH_4):
минимальная – 0 (белый), максимальная – 0,0513 (черный)

Рис. 6. Скорость выхода летучих:
минимальная – 0 (белый), максимальная – $1{,}0564 \cdot 10^{-6}$ кг/с (черный)

Рис. 7. Скорость выгорания кокса:
минимальная – 0 (белый), максимальная – $1{,}1721 \cdot 10^{-6}$ кг/с (черный)

Рис. 8. Массовая доля продуктов газификации угля:
минимальная – 0 (белый), максимальная – 0,08396 (черный)

Рис. 9. Дисперсия массовой доли продуктов газификации угля:
минимальная – 0 (белый), максимальная – 0,000544 (черный)

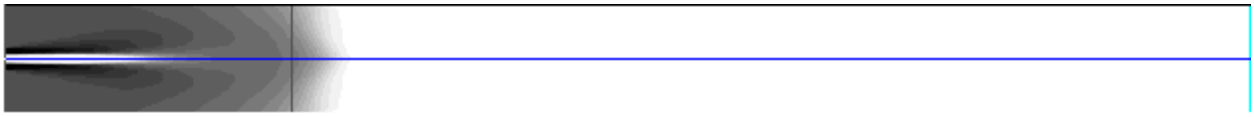


Рис. 10. Массовая доля O_2:
минимальная – 0 (белый), максимальная – 0,232 (черный)

Выводы.

При нагреве угля продуктами сгорания водорода температура газа на выходе из реактора ниже, чем при нагреве угля продуктами сгорания метана (в необогащенном кислородом воздухе – на 132 К, в обогащенном кислородом воздухе – на 160 К).

При нагреве угля продуктами сгорания водорода и при нагреве угля продуктами сгорания метана в обогащенном кислородом воздухе температура газа на выходе из реактора выше, чем при использовании необогащенного кислородом воздуха на 212 К и на 240 К соответственно.

Полнота сгорания угля в реакторе выше, чем при нагреве угля продуктами сгорания водорода и при нагреве угля продуктами сгорания метана в необогащенном кислородом воздухе на 4,3 % и 6,4 % соответственно.

Во всех случаях структура течения в реакторе характеризуется наличием тороидальной зоны обратных токов за внезапным расширением поперечного сечения реактора, которая отклоняет траектории угольных частиц к перифе-

рии. В слое смешения круглой струи, поступающей из центрального капилляра, происходит химическая реакция горения водорода или метана с образованием продуктов сгорания, часть которых вовлекается в зону обратных токов и обеспечивает стабилизацию пламени газообразного топлива. Угольные частицы, пролетая через высокотемпературную область, нагреваются до температуры начала выхода летучих. Участок прогрева частиц занимает примерно ¼ часть длины реактора. По окончании выхода летучих газифицируется и выгорает кокс, после чего частицы золы выносятся газовым потоком из реактора. Зоны выхода летучих, газификации и выгорания кокса локализованы в конце участка прогрева ближе к оси реактора. Максимальная температуры газа достигается ниже по течению от этого участка в периферийной зоне, непосредственно примыкающей к стенке трубы. На оставшейся длине реактора температура и состав газовой смеси изменяются незначительно, кислород практически отсутствует. На выходе из реактора наряду с продуктами полного сгорания CO_2 (16…20 %) и H_2O (4…7 %) имеется значительное количество CO (7…11 %) и заметное количество H_2 (0,15…0,2 %), что обеспечивает высокую реакционную способность смеси.

Список литературы: 1. *Мацевитый Ю.М.* Инновационные технологии модернизации энергоблоков ТЭС – эффективный путь обеспечения устойчивого функционирования энергетического комплекса Украины / [*Ю.М. Мацевитый, Н.Г. Шульженко, В.Н. Голощапов и др.*]. // Проблемы машиностроения. – 2007. – Т. 10, № 4 – С. 9 – 15. **2.** *Мацевитый Ю.М.* Применение водородных технологий для повышения энергоэффективности энергоблоков ТЭС в условиях дефицита природного газа / *Ю.М. Мацевитый, В.В. Соловей, П.М. Канило.* // Вестник инженерной академии Украины. – 2007. – № 2. – С. 148 – 152. **3.** *Кроу Д.* Численные модели течений газа с небольшим содержанием частиц / *Д. Кроу.* // Теоретические основы инженерных расчетов. – 1982. – № 32. – С. 114 – 122. **4.** *Launder B. E.* Lectures in Mathematical Models of Turbulence / *B.E. Launder, D.B. Spalding.* – London: Academic Press, 1972. **5.** *Jones M.* Calculation Methods for Reacting Turbulent Flows / *M. Jones, J.H. Whitelaw.* // A Review Combust. Flame. – 1982. – V. 48. – P. 2 – 26. **6.** *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкости и газа / *Л.Г. Лойцянский.* – М.: Наука, 1978. – 736 с. **7.** *Badzioch S.* Kinetics of Thermal Decomposition of Pulverized Coal Particles / *S. Badzioch, P.G.W. Hawksley.* // Ind. Eng. Chem. Process Design and Development. – 1970. – № 9. – P. 521 – 530. **8.** *Vandoormaal J.P.* Enhancements of the SIMPLE Method for Predicting Incompressible Fluid Flows / *J.P. Vandoormaal, G.D. Raithby.* // Numer. Heat Transfer. – 1984. – № 7. – P. 147 – 163.

Поступила в редколлегию 23.03.09

УДК 66.011-52.661.185

М.О. ПОДУСТОВ, докт. техн. наук;
І.І. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук;
О.М. ДЗЕВОЧКО, канд. техн. наук;
Р.С. ЧОРНОНОГ, студент, НТУ “ХПІ”.

СИСТЕМА АВТОМАТИЗАЦІЇ ПРОЦЕСА НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ПРОДУКТІВ СУЛЬФАТУВАННЯ

Показані сучасні тенденції в технології нейтралізації продуктів сульфатування. Приведений перелік основних контурів контролю і регулювання процесу нейтралізації. Наведена функціональна схема автоматизації.

Modern tendencies are rotined in technology of neutralization of products of sulfating. The list of basic contours of control and adjusting of process of neutralization is resulted. The functional diagram of automation is resulted.

Постановка проблеми. У виробництві поверхнево-активних речовин (ПАР) кислі продукти сульфатування нейтралізують водними розчинами лугів, отримуючи концентровані розчини готового продукту (до 40 мас. %), які характеризуються високою в’язкістю і піноутворенням [1]. Для збереження отриманого ступеня сульфатування необхідно створити умови, що виключають протікання гідролізу в кислому середовищі. Як показали літературні дані [2, 4], процес нейтралізації недостатньо освітлений. Ще менше даних по зіставленню апаратурно-технологічного оформлення і системам автоматизації даного процесу.

Основний матеріал. Необхідно відзначити, що процес нейтралізації у виробництві ПАР не є одним з основних. Проте на даній стадії закріплюються позитивні ефекти, які були отримані на попередніх стадіях.

Основна реакція процесу на прикладі нейтралізації продуктів сульфатування вищих спиртів

$$RCH_2OSO_3H + NaOH \rightarrow RCH_2OSO_3Na + H_2O.$$

Реакція проходить з великим виділенням тепла (40 кДж/моль). Процес нейтралізації, як правило проводиться в апаратах з мішалками, оскільки тіль-

ки інтенсивне перемішування дозволяє отримати продукти високої якості. Перемішування – один з найбільш поширених процесів в хімічній технології. У зв'язку з різноманіттям цілей, для яких застосовується перемішування і широким діапазоном зміни властивостей рухомих середовищ на практиці використовується велике число перемішуючих пристроїв, що розрізняються за принципом дії і конструкції. Основного поширення набуло механічне перемішування. Механічні мішалки встановлюються усередині апарату і при обертанні викликають складний рух рідини. Найчастіше використовують пропелерні та турбінні мішалки. Робочим органом пропелерної мішалки є втулка з закріпленими на ній лопатями зі змінним кутом нахилу. Турбінні мішалки являють собою прямі чи наклонні лопаті, закріплені на ступеці або горизонтальному диску. Одночасно з утворенням раідіально-аксіальних потоків такі мішалки сообщают рідині обертальний рух, за рахунок якого в центрі утворюється запас зниженого тиску. В результаті в центральній частині апарату утворюється воронка, яка при більших частотах обертання, може досягти мішалки. Щоб зменшити обертання рідини на корпус апарату по утворюючим становлюють перегородки. Вони забезпечують додаткову турбулізацію рідини. У літературі [2] приведена схема процесу нейтралізації з турбінною мішалкою. У нейтралізатор безперервно подаються продукти сульфатування і розчин гідрооксиду натрію. Щоб зняти тепло екзотермічній реакції і створити оптимальні температурні умови паста з нейтралізатора прокачується насосом через теплообмінник, в який подається вода, що охолоджує. Дана схема отримала дуже широке застосування в промислових умовах. Якщо говорити про інші схеми, то вони відрізняються одна від однієї типами перемішуючих пристроїв.

Структура потоків, що створюються мішалкою, залежить не тільки від конструкції мішалки, але і від способу її установки в апараті, а також від конструкції апарату. Чим ближче до дна апарату встановлена турбінна або пропелерна мішалка, тим менше нижня циркуляційна зона. Рідина, що відкидається мішалкою в радіальному напрямі, поблизу стінок апарату міняє напрям руху на аксіальне, рухається вгору, а поблизу рівня рідини повертає і рухається вниз по центральній частині апарату. При цьому створюється циркуляційний потік з переважним радиально-аксиальным рухом.

Пропелерні і турбінні мішалки – швидкохідні. Окружна швидкість кінців їх лопаток порядка 10 м/с. Вони застосовуються для рідких середовищ з відносно невеликою в'язкістю. Велика в'язкість рідини перешкоджає розвит-

ку циркуляційних потоків, і перемішування локалізується в невеликому об'ємі поблизу мішалки.

Коли виникає необхідність створення інтенсивних аксіальних потоків, застосовують пропелерні мішалки з внутрішнім дифузором, що є циліндровою обичайкою, внутрішній діаметр якої трохи більше діаметру пропелера. Мішалка і дифузор працюють як осьовий насос.

Певний інтерес представляють схеми з шнековою мішалкою [5]. В цьому випадку реактор з внутрішнім теплообмінником, по осі якого встановлений шнек. Зверху подаються продукти сульфатування і розчин гідрооксиду натрію. Отримуваний готовий продукт (паста) шнеком прямує вниз, охолоджується в теплообміннику при русі вгору і виходить з реактора. Проте на практиці важко проводити порівняння різних схем не знаючи особливостей продуктів сульфатування, що поступають. Лише у однакових умовах можна зробити висновок про можливість застосування тієї або іншої схеми. Тому для цілей автоматизації була вибрана схема, описана в [2]. Основними контурами регулювання є:

– контур регулювання витрати продуктів сульфатування що поступають на нейтралізацію;

– контур регулювання температури в нейтралізаторі 2 і дозрівачі 5 розчином води, що охолоджує;

– контур регулювання температури після теплообмінника 3 витратою води, що охолоджує;

– контур регулювання величини pH готового продукту в нейтралізаторі 2 і дозрівачі 5 витратою розчину гідрооксиду натрію з ємкості 1;

– система контролю рівня в ємкості 1 розчину гідрооксиду натрію.

Функціональна схема автоматизації процесу нейтралізації продуктів сульфатування у виробництві поверхнево-активних речовин приведена на рисунку. У схемі використані електричні регулятори приладового типу.

В контурі регулювання витрати продуктів сульфатування в якості первинного перетворювача використана діафрагма камерна (поз. 1-1), сигнал перепаду тиску поступає на мембранний дифманометр (поз. 1-2), далі на вторинний прилад з електричним регулюючим пристроєм (поз. 1-3), з якого сигнал поступає на блок управління (поз. 1-4), пускач (поз. 1-5) і на електричний виконавчий механізм з регулюючим органом (поз. 1-6), який встановлений на лінії подачі продуктів сульфатування в нейтралізатор.

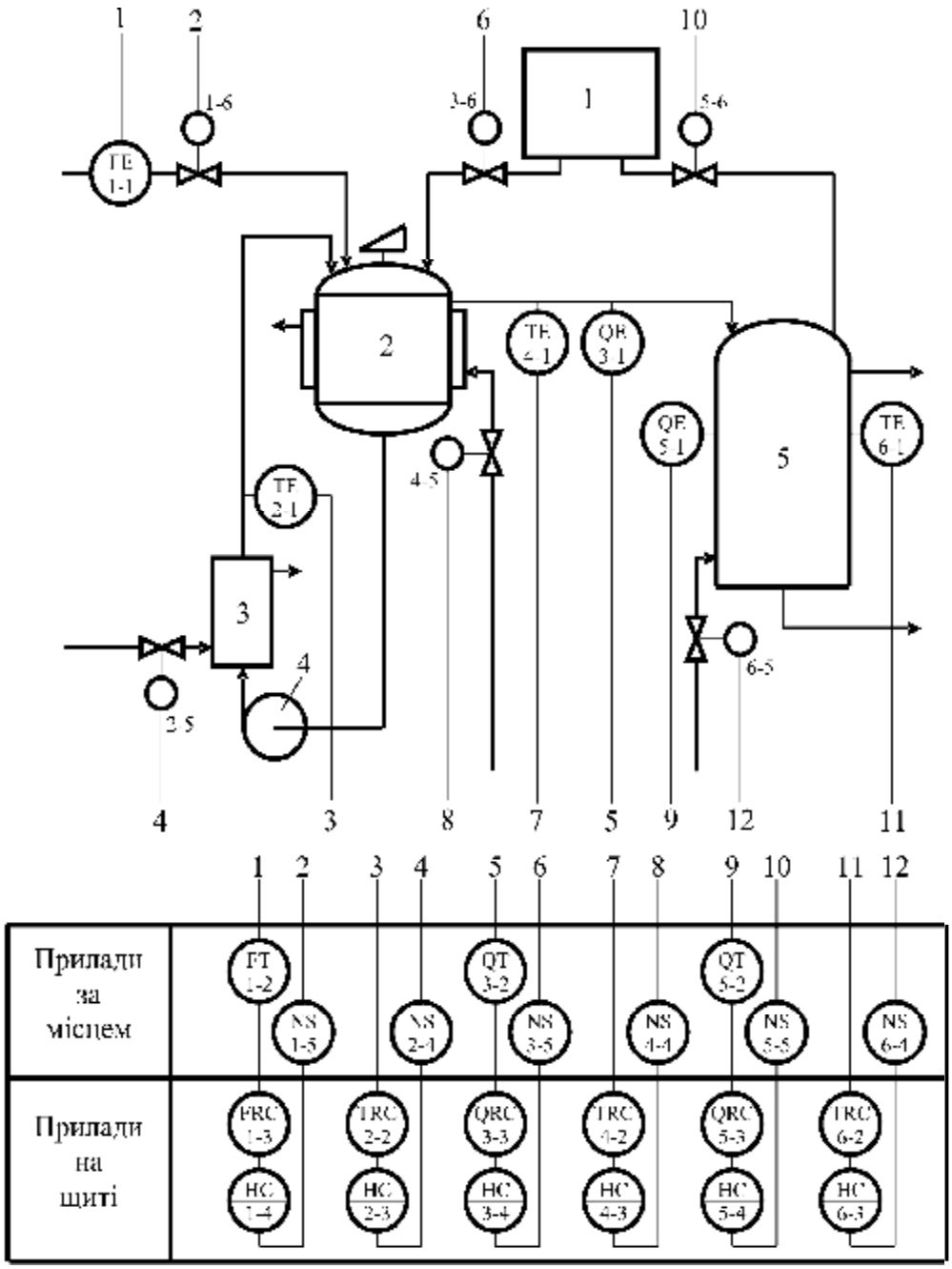


Рисунок – Функціональна схема автоматизації процесу нейтралізації продуктів сульфатування у виробництві ПАР.

У контурах регулювання температури у якості первинного перетворювача використовується термометр опору (поз. 2-1 та поз. 4-1) сигнал з якого подається на вторинний прилад з електричним регулюючим пристроєм (поз. 2-2 та поз. 4-2), далі на блок управління (поз. 2-3 та поз. 4-3), пускач (поз. 2-4 та поз. 4-4) і на електричний виконавчий механізм з регулюючим органом (поз. 2-5 та поз. 4-5), які встановлені на лінії подачі охолоджуючої води.

У контурах регулювання величини pH у якості первинного перетворювача використовується проточний датчик pH (поз. 3-1 та поз. 5-1) далі на проміжний перетворювач (поз. 3-2 та поз. 5-2), вторинний прилад з електричним регулюючим пристроєм (поз. 3-3 та поз. 5-3), далі на блок управління (поз. 3-4 та поз. 5-4), пускач (поз. 3-5 та поз. 5-5) і на електричний виконавчий механізм з регулюючим органом (поз. 3-6 та поз. 5-6), встановленими на лінії подачі розчину гідроксиду натрію. Можливе застосування приладових засобів і інших гілок ГСП.

Висновки. Проаналізовано апаратурно-технічне оформлення процесу нейтралізації. Показано, що найбільшого поширення набули схеми з турбінними мішалками. Приведений перелік параметрів контролю і регулювання. Розроблена функціональна схема автоматизації процесу нейтралізації.

Для розрахунку окремих контурів автоматичного регулювання необхідне вивчення даного процесу як об'єкту автоматизації, що і планується виконати в подальших дослідженнях.

Список літератури: **1.** *Щукин Е.Д.* Поверхностно-активные вещества - состояние и перспективы развития производства / *Е.Д. Щукин, А.И. Гершенович* // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – М.: 1980, № 5. – С. 573 – 580. **2.** *Бухштаб З.И.* Технологич синтетических моющих средств / *З.И. Бухштаб, А.П. Мельник, В.М. Ковалев.* – М.: Легпромиздат, 1988. – 320 с. **3.** *Миголь В.И.* Производство анионных поверхностно-активных веществ в Украине: есть ли шансы / *В.И. Миголь, В.М. Ковалев* // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 2. – С. 4 – 8. **4.** *Флонцев И.Ф.* Состояние производства СМС и товаров бытовой химии в России / *И.Ф. Флонцев , Ю.С. Ветошкин* // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 2. – С. 9 – 11. **5.** Процеси та апарати хімічної технології: у 2 ч. / [*Товажнянський Л.Л., Готлинська А.П., Лещенко В.О. та інші.*]; під загальною редакцією *Товажнянського Л.Л.* – Харків: НТУ "ХПІ", 2004. – Ч.1. – 632 с.

Надійшла до редколегії 14.05.09

УДК 681.128.6

О.М. ДУБОВЕЦЬ, канд. техн. наук; ***М.К. КРАВЦОВ***, канд. техн. наук;
Б.Г. ЛЯХ, канд. техн. наук, УІПА, м. Харків;
І.І. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук;
В.І. ТОШИНСЬКИЙ, докт. техн. наук;
О.М. ДЗЕВОЧКО, канд. техн. наук, НТУ “ХПІ”.

ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ПРАЦЕЗДАТНОСТІ ОМІЧНИХ СИГНАЛІЗАТОРІВ РІВНЯ НА ДИСПЕРСНИХ СЕРЕДОВИЩАХ (ШЛАМАХ, ПУЛЬПАХ, СУСПЕНЗІЯХ)

У статті представлений аналіз використання омічних сигналізаторів на підприємствах будівельної, горно-збагачувальної та ін. промисловості. Наведено результати експериментальних досліджень різних методів очищення чутливих елементів сигналізаторів і запропоновані способи їхньої практичної реалізації.

The report presents an analysis of ohmic detectors using in the construction, mining and other industries. The results of studies eksperitentalnyh various cleaning methods sensitive elements of detectors, and suggested ways for their implementation.

Омічні сигналізатори використовують головним чином для сигналізації і підтримки в заданих межах рівня електропровідних рідин (води, розчинів, кислот, лугів). Принцип дії омічних сигналізаторів заснований на замиканні електричного ланцюга джерела живлення через контрольоване середовище, що є ділянкою електричною, ланцюги з певним омічним опором. Практично омічні сигналізатори рівня можна застосовувати для середовищ з провідністю від 0,002 См/см і більш. «Чутливими» елементами омічних сигналізаторів є електроди (металеві стрижні або труби, вугільні стрижні) [1].

Гідністю омічних сигналізаторів є простота конструкції і висока точність (у момент зіткнення електроду з середовищем) спрацьовування, похибка, як правило, складає не більше 1 мм.

Основний недолік всіх електродних приладів – неможливість їх застосування в середовищах в'язких, таких, що кристалізуються, утворюючих тверді осідання і електродів, що налипають на поверхню [2] .

Представляє значний практичний інтерес застосування омічних сигналізаторів на підприємствах будівельної, хімічної, гірничо-збагачувальної промисловості, де потрібно вимірювати і сигналізувати граничні верхні рівні в

ємкостях і басейнах. При використанні вказані сигналізатори досить часто спостерігаються відмови, що приводить до заповнення ємкостей (басейнів) і створення аварійних ситуацій.

Одній з причин неспрацьовування омічних сигналізаторів на дисперсних середовищах рахують їх налипання на поверхню електроду і освіту на вказаній поверхні після висихання міцної «плівки», що володіє недостатньою електропровідністю. В результаті при зіткненні дисперсного середовища (на верхньому граничному рівні) з електродом електричний ланцюг не замикається і не відбувається ні формування сигналу на сигналізацію, ні відключення насоса, що подає середовище в басейн.

Метою даної роботи була розробка конструкції омічного сигналізатора рівня дисперсних середовищ, що забезпечує високу надійність при експлуатації і можливості неспрацьовування сигналізатора, що повністю виключає, при виникненні контакту контрольованого середовища з електродом.

Беручи до уваги, що найбільшою адгезійною здатністю і максимальним опором у висохлому стані володіють шлами цементного виробництва, експериментальні дослідження проводилися (у лабораторних умовах) на вказаних шламах.

Дослідження залежності електропровідності шламу, налиплого на електрод, від ступеня його висихання показали, що:

– шлам стає не електропровідним тільки після повного висихання і утворення плівки важко руйнованою за допомогою механічної дії (така плівка утворюється у випадку, якщо шлам знаходиться на електроді більш 3-ої доби);

– шлам, що міцно закріпився на електроді, після приміщення електроду у воду приблизно через 30 с стає електропровідним, тобто шлам у воді «розмокає», при цьому подібне спостерігається і при приміщенні електроду в шлам, але за триваліший проміжок часу;

– при частих заповненнях шламбассейна, коли електрод кілька разів в добу контактує з «новим» шламом, омічні сигналізатори не втрачають працездатності.

На основі експериментів був зроблений вивід, що високу працездатність омічних сигналізаторів на шламах цементного виробництва можна забезпечити або підтримуючи шлам на електроді безперервно у вологому стані, або безперервно видаляючи шлам з електроду після контакту електроду з поверхнею шламу, або не допускаючи контакту електроду з шламом, але забезпе-

чуючи при цьому замикання ланцюга, при досягненні шламом сигнализируемой відмітки.

Перше може бути практично реалізоване, наприклад, періодичною «промивкою» електроду технічною водою. По суті це постійне зволоження висохлого на електроді шламу через певні проміжки часу, значення яких залежать від чинників, сприяючих висиханню шламу. Експерименти показали, що в лабораторних умовах, коли спеціально створювалися «оптимальні» умови для висихання шламу, його зволоження на електроді через кожних 30 хвилин повністю виключало неспрацьовування сигналізатора при повторних заповненнях ємкості.

Робилися спроби видаляти висохлий шлам з поверхні електроду механічним шляхом. Для цього використовувалася металева щітка, що приводиться в обертання малопотужним двигуном. Було встановлено, що:

– шлам раціонально видаляти з поверхні електроду після його достатнього висихання (у вказаному випадку щітка не забивається вологим шламом і не вимагає подальшого очищення після декількох використань);

– щітка повинна розташовуватися (при стаціонарній установці) так, щоб вона знаходилася на 5 мм нижче за зону контакту електроду з шламом і одночасно «охоплювала» поверхню електроду, розташовану на 20 – 25 мм вищий за зону контакту; у вказаному випадку ефективно очищається і нижній край електроду, що спочатку контактує з шламом, і вище розташована зона електроду, з якою контактує шлам в результаті його короткочасного надходження в ємність після відключення насоса;

– стаціонарне розташування щітки нижче за електрод (і навіть на одному рівні з електродом) приводить до занурення її в шлам при заповненні ємкості, унаслідок чого щітка забивається шламом;

– варіант розташування щітки над робочою зоною електроду і переміщення її у вищеописаний стан у момент використання за допомогою електромагніту істотно ускладнює конструкцію очисного пристрою.

На основі вищенаведеної інформації був зроблений вивід, що механічні пристрої ефективно очищають поверхню електродів від шламу, відновлюючи їх електропровідність, але не можуть бути рекомендовані для широкого використання з причини засмічення їх очисного елементу шламом або твердими частинками.

Експериментально випробувалися для очищення поверхні електродів від шламу дії, що створюються вібраційними і відцентровими полями.

Для створення вібраційного поля використовувалася промислова частота. Створювалися в процесі експериментів подовжні і поперечні коливання електроду, при цьому було встановлено:

– вібрація достатньо ефективно очищає поверхню електроду від шламу при вологому стані останнього;

– максимальна ефективність очищення досягається при – поперечній вібрації електроду і зростає при збільшенні амплітуди коливання;

раціонально приводити електрод у вібруючий стан за мінімальний проміжок часу до його зіткнення з шламом і відключати вібрацію (системою управління) у момент відключення насоса, що подає шлам в ємність;

– приведення електроду у вібруючий стан повинне здійснюватися у момент спорожнення ємкості від шламу і продовжуватися не менше 5 хвилин;

– у разі відсутності датчика, що визначає момент приведення електроду у вібруючий стан (при заповненні ємкості шламом), у вказаний стан електрод повинен приводитися при кожному подальшому заповненні ємкості.

На основі експериментальних досліджень «вібраційних» електродів були зроблені наступні виводи:

– вібрація може використовуватися для очищення поверхні електродів від шламу;

– для здійснення вібрації може використовуватися промислова частота;

– вібраційне очищення поверхні електродів від шламу достатньо ефективне і переважно механічного очищення з позицій мінімізації габаритів і управління.

Експериментально досліджувалася можливість очищення поверхні електроду від шламу за допомогою його обертання. Для цього як електрод використовувався вал слабкострумового двигуна (вал повинен виступати з кожного боку корпусу двигуна на довжину не менше 50 мм). Двигун встановлювався стаціонарно у вертикальному положенні. На верхньому кінці валу зміцнювалося графітове кільце, на нижньому кінці – циліндрова насадка з неіржавіючої сталі, на рівні графітового кільця встановлювався токоз'ємний елемент, контакт якого стикався з поверхнею графітового кільця і вільно ковзав по ньому в процесі обертання валу двигуна.

При заповненні ємкості шламом останній контактує (на заданому рівні) з електродом, що обертається, відбувається замикання ланцюга сигналізатора, що приводить до спрацьовування сигналізуючого елементу і відключення двигуна насоса, що подає шлам в ємність. Система управління обертанням

електроду спроектована так, що після припинення подачі шламу в ємність відбувається відключення двигуна, вал якого є електродом, але його повторне включення здійснюється на 3 – 5 хвилин після початку спорожнення ємкості від шламу.

Експерименти показали:

– використання електроду, що обертається, виконаного у вигляді валу слабкострумового двигуна, забезпечує надійний електричний контакт шламу з електродом, що дозволяє здійснювати і сигналізацію граничного рівня шламу в ємності, і відключення двигуна насоса, що подає шлам в ємність;

– при малих швидкостях обертання і діаметрах валу до 8 мм ефективного очищення поверхні електроду від шламу не спостерігається (шлам повністю не віддаляється з поверхні електроду), після зупинки двигуна на електроді залишається тонкий шар шламу, що перетворюється після висихання в міцну плівку, яка не руйнується при обертанні валу-електроду (в повітрі);

– при значних швидкостях обертання (більше 500 об/хв) навколо валу-електроду починає утворюватися воронка, ефективність видалення шламу з поверхні електроду зростає, але повне видалення шламу не забезпечується;

– наявність стумонепроводячюї плівки на поверхні циліндрових електродів з діаметром до 8 мм приводить в деяких випадках до неспрацьовування системи сигналізації у момент контакту електроду, що обертається, з шламом;

– неспрацьовування системи сигналізації при зіткненні електроду, що обертається, з шламом є слідством, по-перше, значного опору плівки висохлого шламу і, по-друге, недостатності для її руйнування зусиль, що виникають у момент контакту електроду з шламом (сил тертя, що виникають між поверхнею електроду і шламом).

Для збільшення сил тертя, що виникають при контакті електроду з шламом, і сил, сприяючих видаленню шламу з поверхні електроду, останній виконувався з діаметрами до 20 мм і у вигляді конуса. Проте помітних позитивних змін вказані конструктивні рішення не забезпечили.

Роботи із створення електроду, що обертається, з мінімальними габаритами (з мінімальною металоємністю), з максимальною здібністю до самоочищення (за рахунок збільшення сил тертя, що виникають при зіткненні електроду з шламом і сприяючих руйнуванню плівки висохлого шламу на поверхні електроду), привели до розробки дугоподібної плоскої (пластина з неі-

ржавіючої сталі шириною 10 мм) насадки, жорстко закріпленої на валу двигуна.

У даному випадку:

– з поверхнею шламу контактує при обертанні валу двигуна кінець плоскої пластини з неіржавіючої сталі (списоподібної форми або у вигляді півкола), віддалений від центру валу на 50 мм;

– вал обертається з швидкістю не більше 200 об/хв;

– після спрацьовування системи сигналізації і блокування двигун обертає пластину декілька хвилин, внаслідок чого шлам активно віддаляється з поверхні пластини за рахунок дії на нього відцентрової сили;

– після зупинки двигуна на пластині залишається мінімальна кількість шламу, яка після висихання не утворює токонепровідної плівки по всій поверхні списоподібної частини пластини;

– у момент зіткнення пластини, що обертається, з поверхнею шламу (при заповненні шламом ємкості) створюються значні сили тертя, сприяючі видаленню залишків плівки висохлого шламу з поверхні пластини і забезпеченню надійного контакту електроду з шламом, що приводить до гарантованого спрацьовування систем сигналізації і блокування.

Одночасно слід зазначити, що використання і вібрації, і обертання електроду пов'язане з певними труднощами при розробці систем управління вібрацією і обертанням. Річ у тому, що при сигналізації граничного верхнього рівня шламу в ємкості контакт шламу з електродом є «кінцевою» операцією, виконання якої забезпечує сповіщення оперативного персоналу про заповнення ємкості шламом і формування сигналу на відключення насоса. Очевидно, що для її гарантованого здійснення необхідне, щоб електрод починав обертатися за декілька секунд до зіткнення з шламом і потім зупинявся і повторно починав обертатися при втраті контакту електроду з шламом (при спорожненні ємкості) протягом 3 – 5 хвилин з подальшою зупинкою. Отже, електрод повинен обертатися, щоб забезпечити гарантований контакт з шламом і «самоочищення» від шламу не більше 5 хвилин, що можливо здійснити тільки після розробки відповідної системи управління двигуном, що приводить електрод в обертання. Система управління обертанням електроду істотно «ускладнює» його використання і обслуговування. При цьому доводиться вибирати один з двох варіантів: або електрод обертається безперервно, або застосовувати систему управління обертанням, що відрізняється простотою і високою надійністю.

Заслуговує уваги варіант здійснення контакту електроду з шламом через «рідинний прошарок», що створюється, наприклад, краплею технічної води, що знаходиться між електродом і шламом. Для цього електрод виконується порожнистим (у вигляді капілярної трубки), над яким встановлюється постійно заповнена водою до заданої висоти напірна ємкість. В результаті з капілярної трубки через приблизно рівні проміжки часу (3 – 5 с) витікають краплі рідини, при цьому кожна крапля «зростає» до певного об'єму і потім відривається. Завдяки цьому між електродом і шламом (при його наближенні до електроду) завжди є рідинний прошарок, що забезпечує гарантоване спрацьовування системи сигналізації.

Експерименти показали, що капілярний електрод ефективно працює на шламах у тому випадку, коли після контакту електроду з шламом забезпечується відключення насоса і рівень шламу в ємкості не збільшується (електрод не занурюється в шлам). Інакше на електрод із зовнішнього боку поступово налипає шлам, подовжуючи електрод. Налиплий шлам весь час знаходиться у вологому стані, оскільки краплі води проникають в нього, унаслідок чого при зіткненні вологого шламу, що знаходиться на поверхні електроду, і шламу, що заповнює ємкість, ланцюг сигналізації замикається. Проте виникає похибка спрацьовування (2 – 5 мм) і не виключається можливість засмічення капіляра твердими частинками шламу.

Кількість шламу, що налипає на електрод, гранично мінімізується (змивається з поверхні краплями води), якщо капіляр і зона контакту електроду з шламом розділені. Для цього до зовнішньої сторони капіляра кріпиться пластина з титану, кінець якої заломлений під кутом 45 – 50 градусів до горизонту і розташований так, що краплі, витікаючі з капіляра вільно падаючи, потрапляють на похилий майданчик пластини.

У вказаному випадку з шламом контактує майданчик похилої пластини, поверхня якої постійно волога і з якою безперервно змивається шлам під впливом ударів крапель. В процесі експериментів частина похилої пластини спеціально занурювалася в шлам на деякий час і потім встановлювалася в «робоче» положення. Під дією крапель майданчик похилої очищався від шламу протягом 15 – 20 с зовнішнього боку і від більшої частини шламу (через 60 с) з внутрішньої сторони, що дозволяє затверджувати про ефективність очищення поверхні похилої частини електроду під дією вільно падаючих крапель, що формуються капіляром, сполученим з напірною ємкістю.

ВИСНОВКИ.

1. Омічні сигналізатори рівня рідких середовищ можуть використовуватися для сигналізації граничного рівня шламу в ємкостях у випадках, коли електроди сигналізаторів забезпечені пристроями, що забезпечують очищення їх поверхні від вологого і висохлого шламу.

2. Для очищення електродів від шламу можуть використовуватися механічна дія, вібрація, відцентрова сила і гідравлічна дія.

3. Максимальний ефект при очищенні електроду від шламу досягається за допомогою використання відцентрової сили, коли електрод виконується у вигляді дугоподібної пластини, закріпленої на валу вертикально встановленого двигуна, а її кінець загострений або у вигляді дуги

розташований під кутом 45 градусів до горизонту (при швидкості обертання валу двигуна 200 об/хв).

4. Достатній ефект при очищенні поверхні електроду від шламу досягається за допомогою його виконання у вигляді вертикальної розташованої пластини, нижній кінець якої заломлений під кутом 45 – 50 градусів до горизонту і на зовнішню поверхню якої (з капілярної приставки) прямують з дискретністю 3 – 5 с краплі рідини.

5. При використанні вібраційного і відцентрового методів очищення поверхні електроду від вологого і «сухого» шламу доцільно розробити ефективну і одночасно просту схему управління, що забезпечує використання допоміжної енергії тільки перед контактом електроду з шламом і в процесі його очищення від вологого шламу і непровідної плівки, що утворюється при висиханні шламу.

Список літератури: 1. *Кулаков М.В.* Технологические измерения и приборы для химических производств / *М.В. Кулаков.* – [3-е изд.]. – М.: Машиностроение, 1983. – 424 с. **2.** *Фарзане Н.Г.* Технологические измерения и приборы / *Н.Г. Фарзане , Л.В. Илясов , А.Ю. Азим-заде.* – М.: Высшая школа, 1989. – 469 с.

Надійшла до редколегії 14.05.09

УДК 621.926

А.В. БАБИНЦЕВ, ХГТУСА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СУШИЛКИ-ГРОХОТА

У статті приводяться результати експериментальних досліджень сушарки-грохоту, розробленої на кафедрі механізації будівельних процесів ХДТУБА. Наведено поверхні, які відбивають залежності параметра оптимізації - кінцевої вологості піску - від кута нахилу, амплітуди й частоти коливань грохоту; всі досліди були проведені на піску з вологістю 3% і 8%. Зроблено висновки про найбільш ефективні значення параметрів роботи сушарки-гуркоту.

In the article are the results of experimental researches of a screen-dryer, which was designed at the department of mechanization of building processes at KSTUCA. The given surfaces shows relations between optimization parameter - final humidity of sand – and angle of lean, amplitude and oscillation frequency of a screen; all experiments were made on sand with humidity 3 % and 8 %. The conclusions about most efficient parameters' values of a screen-dryer's work are made.

Для проведения эксперимента была создана экспериментальная установка (рис. 1) сушилка-грохот и разработан план проведения экспериментов.

Рис. 1. Сушилка – грохот

Во время экспериментов частота колебаний принимала три значения: 15, 20, 25 Гц; амплитуда колебаний 1.0, 2.4, 3.6 мм; угол наклона 10º, 15º, 20º. Также варьировалась влажность песка: были выбраны значения W = 3 % и W = 8 %. Значения следующих факторов были постоянными: температуры в зоне грохочения – 350 ± 25 °С, температура в зоне загрузки сырья в шахте – 150 ± 25 °С.

При подаче песка влажностью 3 % в большинстве случаев он высушивался до конечной влажности не болем 0,5 %, в ряде случаев – при большой амплитуде – песок недослушивался: конечная влажность составляла 0,5 – 0,9 %.

При подаче песка влажностью 8 % в большинстве случаев он высушивался до конечной влажности 0,3 – 0,65%; в ряде случаев – при большой амплитуде и угле наклона грохота 20° – влажность достигала 1 – 2 %, реже – 2,5 – 3 %.

На рис. 2 – 3, отображены зависимости конечной влажности песка от частоты и амплитуды колебаний грохота – для разных углов и влажностей песка в виде нормализованных интерполированных поверхностей.

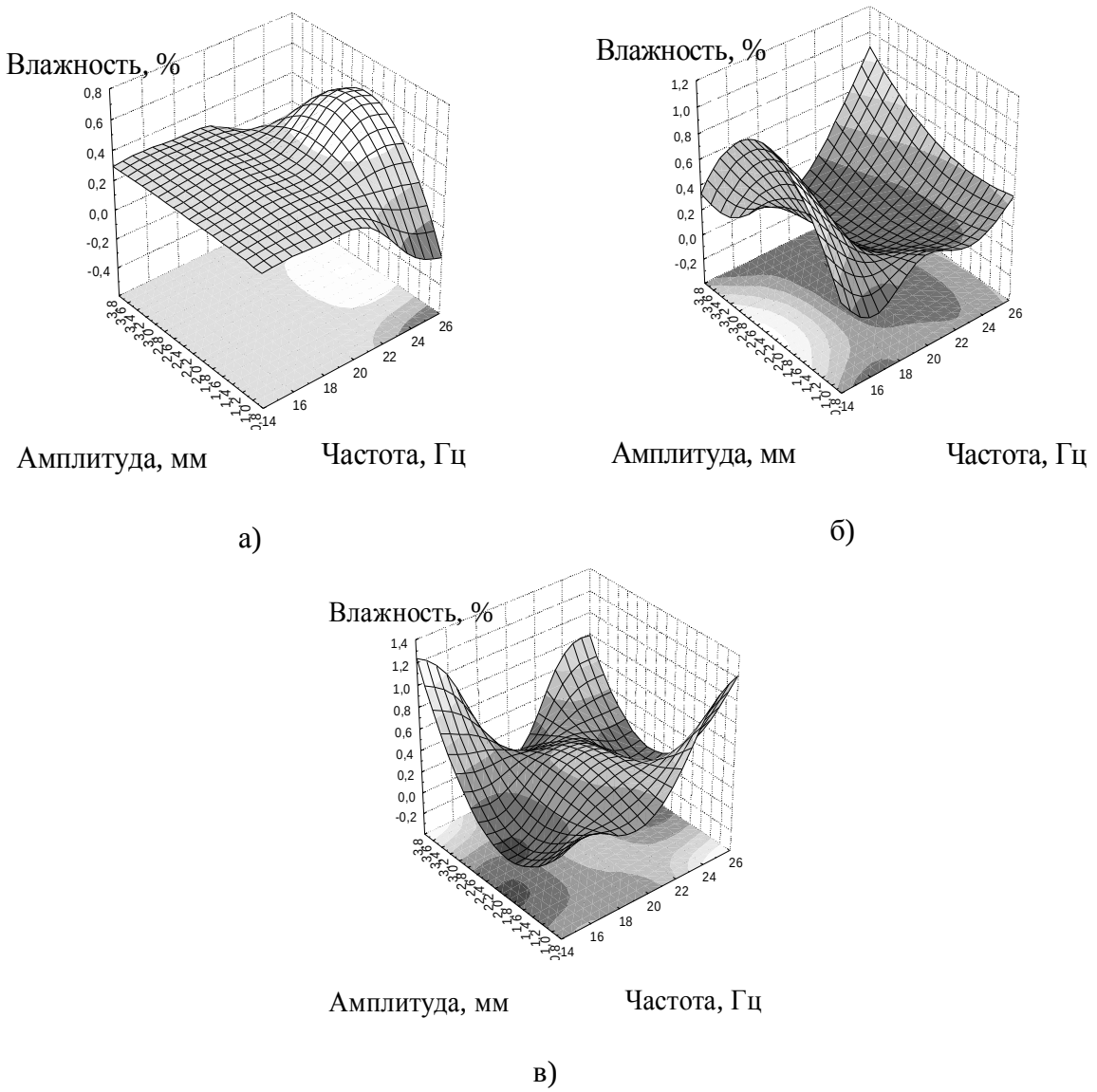


Рис. 2. Зависимость конечной влажности песка от частоты и амплитуды колебаний грохота: а) W = 3 %, α = 10°; б) W = 3 %, α = 15°; в) W = 3 %, α = 20°

График 2а свидетельствует о том, что угол сушки 10° позволяет высушивать песок с влажностью 3 % до необходимой влажности практически на всех частотах и амплитудах кроме региона, когда амплитуды равны 1,5 – 3 мм, а частоты достигают 20 – 26 Гц – это зона менее эффективна, однако допустима – значение конечной влажности песка не превышают значение 0,6 %.

На графике 2б можно наблюдать другой результат:

- при амплитуде 1 мм на всем опытном частотном диапазоне сушка эффективна: конечная влажность не превышает 0.3 %;

- при амплитуде от 1.2 до 3 мм график принимает более экстремальные значения: при частоте колебаний 15 Гц конечная влажность составляет примерно 1% – в два раза превышая допустимое значение, при частоте 20 Гц материал высушивается полностью и при частоте колебаний 25 Гц влажность несколько повышается – до 0.3 % – в допустимых пределах;

- при значениях амплитуд от 3 мм наблюдается похожая зависимость: сначала – при 15 Гц – песок высушивается до влажности 0.3 %, затем – при частоте 20 Гц – высушивается почти полностью и при частоте 25 Гц конечная влажность песка составляет 0.62 %.

Таким образом, при угле наклона грохота 15° для песка влажностью 3 % эффективный диапазон частот с 19 – 25 Гц, амплитуда 1 мм. При A = 2,4 мм и n = 14 – 19 Гц, A = 2,8 мм и n = 23 – 26 Гц конечная влажность песка превышает 0,6 %, эффективность сушки заметно снижается.

График 2в имеет схожую характеристику с предыдущим рисунком.

- при амплитуде 1 мм в диапазоне частот 15 – 22 Гц сушка эффективна: конечная влажность не превышает 0.3 %, при частоте 25 Гц конечная влажность песка равна 0.93 %;

- при амплитуде от 1.8 до 2.8 мм график принимает другие значения: лишь при частотах от 18 до 22 Гц конечная влажность составляет 0.63 %, при других частотах исследуемого диапазона песок высушивается полностью;

- при амплитуде колебаний от 3 мм песок высушивается полностью лишь при частоте 20 Гц, остальные частоты не дают удовлетворительного результата.

Рис. За свидетельствует о том, что угол сушки 10° позволяет высушивать и просеивать песок с исходной влажностью 8 % до 0,3 % – 0,6 %. Таким образом, самые эффективные параметры: A = 1 – 3 мм, n = 18 – 22 Гц. Начи-

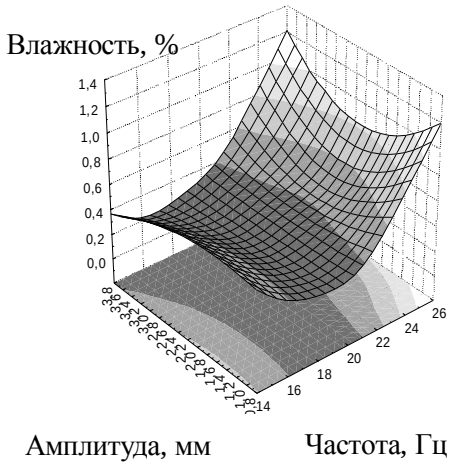
ная с 22 Гц, при увеличении частоты эффективность заметно снижается.

На графике 3б можно наблюдать другой результат:

- при амплитуде 1 мм в диапазоне частот 15 – 22 Гц сушка эффективна: конечная влажность не превышает 0.3 %, при частоте 25 Гц конечная влажность песка приближается к 1 %;

- при амплитуде от 1.8 до 2.8 мм график принимает такие значения: лишь при частотах 15 и 20 Гц конечная влажность составляет 0.63 % и 0.5 % соответственно, при частоте 25 Гц влажность 0.3 %;

- при амплитуде 3 мм в диапазоне частот 15 – 22 Гц сушка эффективна: конечная влажность не превышает 0.35 %, при частоте 25 Гц конечная влажность песка приближается к 0.8 %.



а)

б)

в)

Рис. 3. Зависимость конечной влажности песка от частоты и амплитуды колебаний грохота: а) W = 8 %, α = 10°; б) W = 8 %, α = 15°; в) W = 8 %, α = 20°

Таким образом, при угле наклона грохота 15° и влажности песка 8 % поверхность имеет три наиболее эффективных точки: при амплитуде A = 1 – 1,5 мм и частоте n = 14 – 22 Гц; при амплитуде A ≥ 3,2 мм и частоте n = 14 – 22 Гц; при A = 1,8 – 2,6 мм и n = 22 – 26 Гц.

Поверхность графика 3в обладает следующими свойствами:

- при амплитуде 1 мм во всем диапазоне частот сушка эффективна: конечная влажность не превышает 0.3 %;

- при амплитуде 2.4 мм и частотах 14 – 16 и 24 – 26 песок сушится до влажности 0.3 %, при частотах 16 – 24 до 0.6 %;

- при амплитуде колебаний от 3 мм песок высушивается до 1 % в диапазоне от 14 до 22 Гц и до 2 % на частотах выше 22 Гц.

График 3в явно свидетельствует о том, что по мере увеличения амплитуды колебаний и угла наклона грохота эффективность сушки падает. Эффективная зона наблюдается в диапазоне частот 14 – 15 и 22 – 26 Гц при амплитуде до 2 мм: средний диапазон частот оказывается неэффективным. В таблице приведены рекомендуемые параметры грохота, полученные в результате эксперимента.

Таблица 1

Рекомендуемые параметры работы грохота

α, град	W = 3 %		W = 8 %	
	A, мм	n, Гц	A, мм	n, Гц
10	1	14; 19 – 26	1	14; 23 – 26
	2,4	14; 19 – 20	2,4	14; 23 – 26
	3,6	14; 19 – 26	3,6	20
15	1	14; 19 – 25	1	– нет –
	2,4	19 – 25	2,4	19 – 26
	3,6	19 – 22	3,6	19 – 20
20	1	14; 19 – 21	1	14; 20 – 24
	2,4	14; 19; 23 – 26	2,4	20-21
	3,6	19 – 22	3,6	– нет –

Выводы. Экспериментально определены рациональные параметры амплитуды и частоты колебаний грохота. При влажности песка 3 – 4 % (летний период) амплитуда составляет 1 – 2.4 мм, частота 23 – 26 Гц. При влажности песка 7 – 8 % (осенне-зимний период) амплитуда составляет 1 – 2.4 мм, частота 19 – 26 Гц.

УДК 666.91:621.351

Т.Г. ИВАЩЕНКО, ООО «Экология-Днепр 2004», Днепродзержинск
В.И. ВИННИЧЕНКО, докт. техн. наук; ***В.В. КОТЛЯРЕНКО***,
Д.В. ЛИСИН, аспирант, ХГТУСА

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ФОСФОГИПСА ВО ВЗВЕШЕННОМ СОСТОЯНИИ

У статті наведені результати експериментальних досліджень по визначенню залежності якості гіпсового в'яжучого від таких параметрів нового обладнання для випалу фосфогіпсу у зваженому стані, як тривалість термічної обробки та температура теплоносія. Встановлено, що нове обладнання надає можливість управління якісними показниками продукту.

In a article results of experimental researches by definition dependences of quality of the plaster from such parameters of new equipment for phosphogypsum calcination in suspended state are showed: duration of heat treatment and heat-transfer agent temperature. New equipment allows to control of product quality indicators.

Для обжига гипсового сырья сегодня используется тепловое оборудование, у которого практический расход энергии на получение продукта значительно превышает теоретически необходимый для этого расход. Связано это с тем, что в существующих установках для обжига гипса термическая обработка материала имеет большую продолжительность: от 45 мин до 3 ч [1, 2, 3, 4, 5]. Это приводит к снижению производительности производства и увеличению затрат топлива [1, 2, 6, 7]. Выход из этой проблемы находится в усовершенствовании существующих технологий и разработке новых, более экономных, с уменьшенной продолжительностью тепловой обработки.

С целью решения этой проблемы нами было разработано новое оборудование для обжига гипсового сырья с короткой продолжительностью термической обработки – дегидратор. Обжиг гипса в дегидраторе происходит в потоке теплоносителя во взвешенном состоянии и длится всего несколько секунд.

Возникает необходимость исследовать влияние, в первую очередь, продолжительности термической обработки и температуры теплоносителя в дегидраторе на качество получаемого продукта. Для этого были проведены экспериментальные исследования на лабораторной установке дегидратора, результаты которых приведены ниже на рис. 1, 2, 3 и 4. В исследованиях оп-

ределялись такие показатели качества гипсового вяжущего, как прочность на сжатие и сроки схватывания.

В качестве сырья в экспериментальных исследованиях использовался фосфогипс отвальный из апатитового сырья (г. Днепродзержинск). Как известно, фосфогипс сегодня является наиболее массовым отходом химической промышленности, занимая своими отвалами большие территории и загрязняя окружающую среду. Поэтому в экспериментальных исследованиях проверялась возможность утилизации фосфогипса путём получения из него в дегидраторе строительного гипса.

Влияние продолжительности термической обработки на прочность гипсового вяжущего приведено на рис. 1. Температура теплоносителя составляла 350 °С.

Как видно из рис. 1, прочность на сжатие гипсовых образцов возрастает от 2 МПа при 2,0 секундах обработки до 5 МПа при 3,0 секундах. Это можно объяснить тем, что с увеличением продолжительности термической обработки процесс дегидратации гипса проходит полнее, что и улучшает прочность образцов. Наилучшей является продолжительность термической обработки 2,5 ÷ 3 секунды.

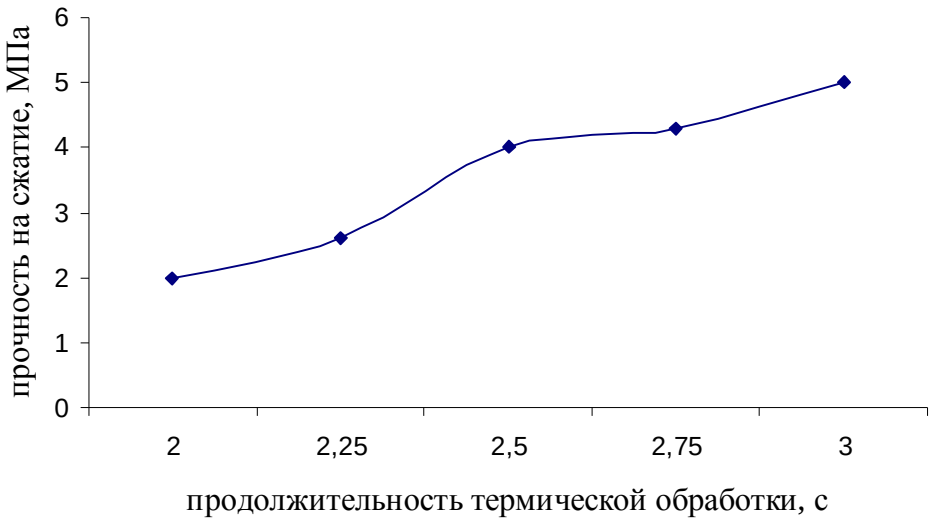


Рис. 1. Зависимость прочности на сжатие вяжущего от продолжительности термической обработки

Влияние продолжительности термической обработки на сроки схватывания вяжущего приведено на рис. 2.

Как видно из рис. 2, начало схватывания вяжущего при 2,0 секундах обработки и дальше с увеличением времени обработки до 2,5 секунд остаётся

постоянным на уровне 6 мин, а потом снижается до 3 мин с увеличением продолжительности обработки до 3,0 секунд.

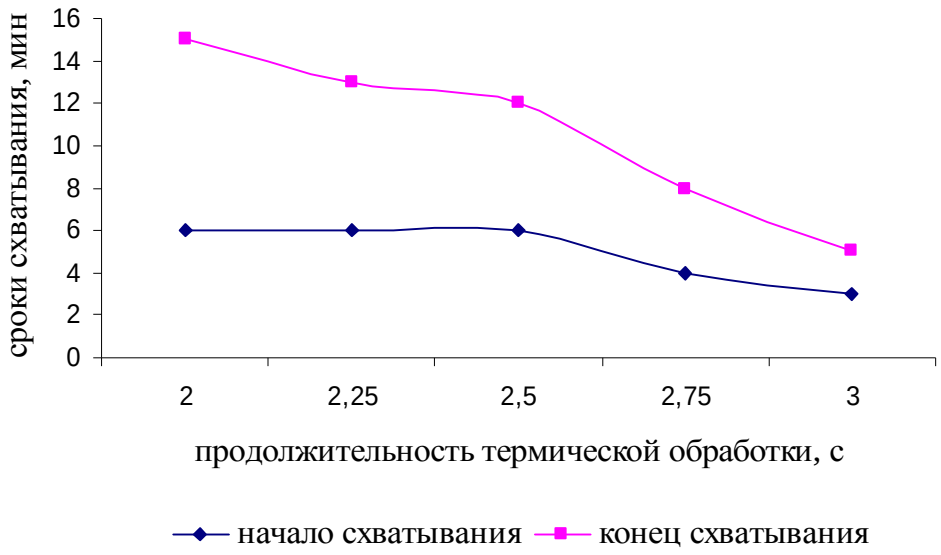


Рис. 2. Зависимость сроков схватывания вяжущего от продолжительности термической обработки

Конец схватывания вяжущего снижается на всём диапазоне продолжительности термической обработки от 15 мин при 2,0 секундах обработки до 5 мин при 3,0 секундах обработки.

Это говорит о том, что сроки схватывания при обжиге в дегидраторе можно регулировать. Наилучшие показатели сроков схватывания наблюдаются при 2,0 ÷ 2,5 секундах тепловой обработки.

Влияние температуры теплоносителя на прочность гипсового вяжущего приведено на рис. 3. Температура теплоносителя в экспериментах варьировалась от 250 °С до 430 °С, а температура материала на выходе из дегидратора составляла 100 ÷ 105 °С.

Как видно из рис. 3, прочность на сжатие вяжущего снижается с 4,5 МПа при температуре теплоносителя 250 °С до 3 МПа при температуре теплоносителя 430 °С.

Влияние температуры теплоносителя на сроки схватывания вяжущего приведено на рис. 4.

Как видно из рис. 4, начало схватывания вяжущего полого возрастает с 2 мин при температуре теплоносителя 250 °С до 7 мин при температуре теплоносителя 430 °С. Конец схватывания вяжущего возрастает более круто с 4 мин при температуре теплоносителя 250 °С до 18 мин при температуре те-

плоносителя 430 °С. Наилучшие показатели сроков схватывания наблюдаются в диапазоне температур теплоносителя 350 ÷ 430 °С.

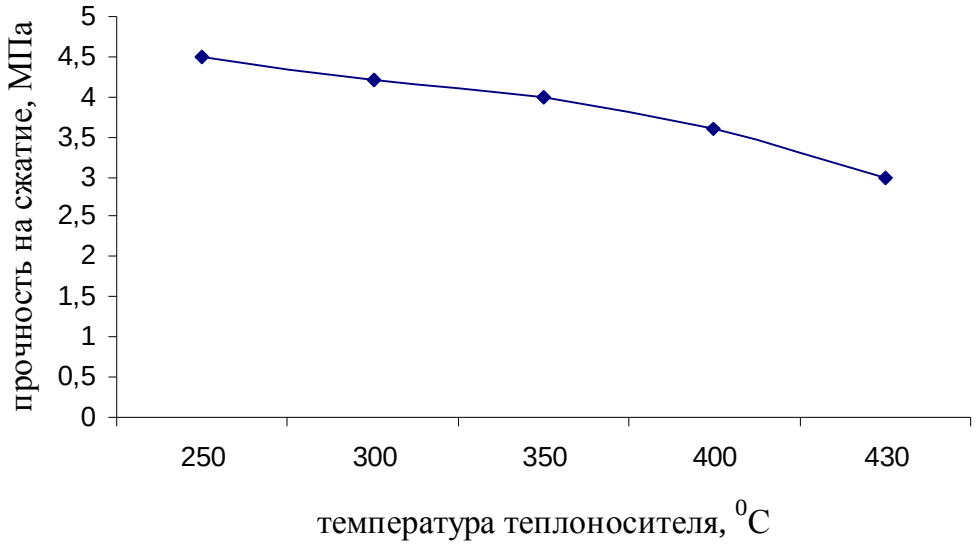


Рис. 3. Зависимость прочности на сжатие гипсовых образцов от температуры теплоносителя

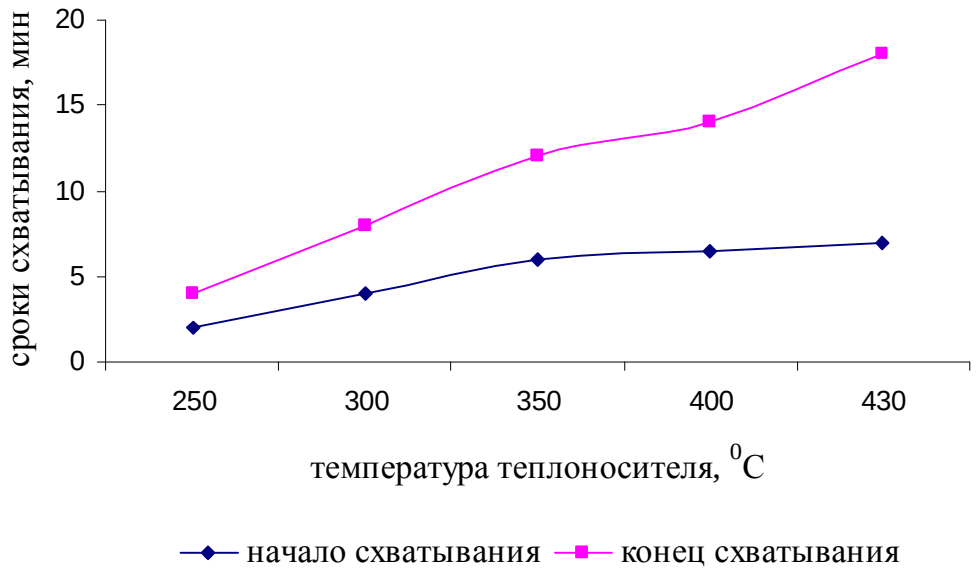


Рис. 4. Зависимость сроков схватывания вяжущего от температуры теплоносителя

Таким образом, изменяя температуру теплоносителя в дегидраторе, можно регулировать сроки схватывания гипсового вяжущего.

В целом экспериментальные исследования показали, что обжиг фосфогипса в дегидраторе, длящийся всего нескольких секунд, позволяет получать строительный гипс вполне удовлетворительного качества.

Выводы.

Проведены экспериментальные исследования по обжигу фосфогипса в новом оборудовании (дегидраторе) во взвешенном состоянии.

Результаты исследований показали, что утилизация фосфогипса путём обжига в дегидраторе позволяет получать гипсовое вяжущее удовлетворительного качества, которое соответствует марке строительного Г-3 ÷ Г-7, сроки схватывания: начало – 2 ÷ 6 минуты, конец – 4 ÷ 18 минут.

Дегидратор даёт возможность управления процессом обжига и качественными показателями продукта.

Продолжительность термической обработки составляет всего 2 ÷ 3 секунды, что позволит значительно снизить расход энергии на обжиг гипсового сырья по сравнению с существующим оборудованием для обжига гипса.

Список литературы: **1.** *Воробьёв Х.С.* Гипсовые вяжущие и изделия: (Зарубежный опыт) / *Х.С. Воробьёв.* – М.: Стройиздат, 1983. – 200 с. **2.** *Балдин В.П.* Производство гипсовых вяжущих материалов / *В.П. Балдин.* – М.: Высш. шк., 1988. – 167 с.: ил. **3.** *Вихтер Я.И.* Производство гипсовых вяжущих веществ / *Я.И. Вихтер.* – М.: Высшая школа, 1974. **4.** Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): Справочник / [Под общей ред. А.В. Ферронской]. – М.: АСВ, 2004. – 488 с. **5.** *Волженский А.В.* Гипсовые вяжущие и изделия (технология, свойства, применение) / *А.В. Волженский, А.В. Ферронская.* – М.: Стройиздат, 1974. – 328 с. **6.** *Назаренко І.І.* Машини і устаткування підприємств будівельних матеріалів: Конструкції та основи експлуатації / *І.І. Назаренко, О.В. Туманська.* – К.: Вища школа, 2004. – 590 с. **7.** *Пащенко О.О.* В'яжучі матеріали / *О.О. Пащенко, В.П. Сербін, О.О. Старчевська.* – К.: Вища шк., 1995. – 416 с.

Поступила в редколлегию 21.04.09

УДК 621.926.5

А.Н. ИВАНОВ, докт. техн. наук,
А.Ю. ЧУДНЫЙ, канд. техн. наук, ХГТУСА

СТРУКТУРЫ ПОТОКОВ ПРИ ПОДАЧЕ КРУПКИ В ТРУБНЫЕ МЕЛЬНИЦЫ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА

Наведені результати теоретичних досліджень руху двофазових супутних потоків при пневмотранспорті крупної фракції матеріалу після сепаратора на задані ділянки першої камери трубних цементних млинів з метою подальшого створення математичної моделі для розрахунку основних параметрів польоту крупки у вільному від мелючого завантаження просторі трубного млина.

The results of theoretical researches of motion of diphasic passing streams are given at air lift of large faction of material after a separator on the set areas of the first chamber of tube cement mills of the reserved cycle with the purpose of subsequent creation of mathematical model for the calculation of basic parameters of flight of grit in free of the grinding loading space of tube mill.

Ранее была доказана целесообразность и возможность вдува крупки после сепаратора на тот участок первой камеры трубной мельницы, где согласно диаграмме помола находится наибольшее количество материала той же крупности, что и крупка [1 – 3].

Струя крупки является двухфазным турбулентным потоком, спутным двухфазному аспирационному потоку.

Кроме этих двух воздушных потоков в мельнице ещё имеются два поперечных втречных циркуляционных потока от вращения барабана мельницы и от движения мелющей загрузки.

В результате взаимодействия всех этих потоков в свободном от мелющей загрузки пространстве мельницы получается сложная аэродинамическая обстановка, от которой во многом зависит эффективность работы мельницы.

Цель статьи – рассмотреть эти потоки для дальнейшего определения их влияния на форму и траекторию струи крупки.

О циркуляционных турбулентных течениях известно очень мало.

Считая течение плоским, выбираем систему координат в плоскости циркуляции.

С целью упрощения рассмотрим каскадный режим работы шаров, который имеет место на участке, равном длине загрузочной крышки. В силу того, что поперечное сечение барабана заполнено загрузкой на $j = 25 - 30\%$, то

свободным остается сегмент, площадь которого можно определить по известным формулам.

Высоту сегмента h (рис. 1) можно определить как $h = \frac{2jR + 27R}{127}$. Для водопадного режима работы определение площади свободного от мелющей загрузки поперечного сечения мельницы дано в работе [3].

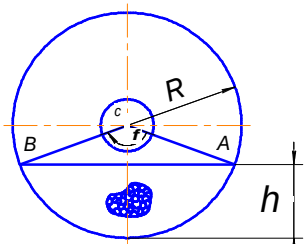


Рис. 1. Расчётная схема для каскадного режима

Рассмотрим циркуляционное течение, которое реализуется в области, имеющей форму сегмента с высотой $\tilde{h} \approx 0{,}75D$ при $j = 0{,}25$, где D – диаметр барабана и вообще $\tilde{h} = D - h$. Это течение является турбулентным. Оно должно удовлетворять граничным условиям и условию равенства нулю расхода, а также уровнениям турбулентного движения в форме Рейнольдса.

При наличии условий на границах и для расхода профиль средних значений скорости мало чувствителен к виду уравнений течения; т.е., в основном, профиль средней скорости определяется условиями, а не уравнением. Преимуществом такого подхода является отсутствие необходимости привлечения гипотез замыкания цепочки уравнений движения.

Исходя из сказанного, выберем простейший профиль циркуляционного течения для прямоугольной области, которой мы заменили сегмент. Будем считать, что на верхней границе задана скорость $V_{в1}$, а на нижней – скорость $V_{в2}$. Ситуация представлена на рис. 2.

Простейший профиль, описывающий двухвихревую структуру в поперечном течении имеет вид: $w_x(j) = ay^2 + by + c$; $w_x(0) = V_{в1}$; $w_x(\tilde{h}) = V_{в2}$.

Условие равенства расхода (условие замкнутости циркуляции): $\int_0^{\tilde{h}} w_x(j)dy = 0$, где $\tilde{h}$ – высота прямоугольника, эквивалентного сегменту.

Определение постоянных a, b, c тривиально; поэтому, опуская детали,

запишем результат в таком виде:

$$w_x(j) = 3(V_{в1} + V_{в2})x^2 - 2(V_{в2} + 2V_{в1})x + V_{в1}, \qquad (1)$$

где $x \equiv \frac{y}{\tilde{h}}$.

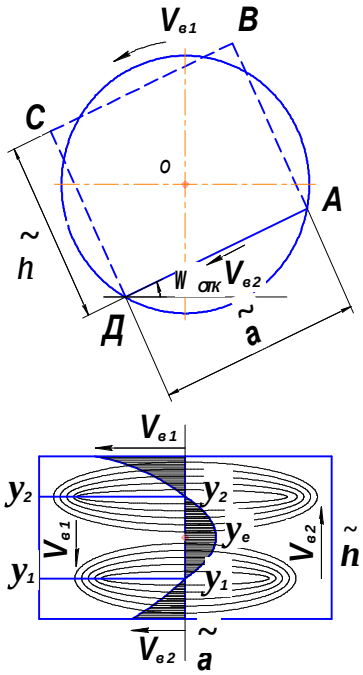


Рис. 2. Схема профиля циркуляционных потоков

Аналогичный вид будет иметь и профиль скорости $w_y(x)$ для пары вертикальных границ прямоугольника (рис. 2), но с другими граничными условиями. Эти условия следующие: $w_y(x=0)=0$; $w_y(x=\tilde{a})=0$;

$$\int_0^{\frac{\tilde{a}}{2}} w_y dx = \int_{y_2}^{\tilde{h}} w_x dy; \qquad \int_0^{\frac{\tilde{a}}{2}} w_y dx = \int_0^{y_1} w_x dy \ , \qquad (2)$$

где $\tilde{a}$ – длина прямоугольника, эквивалентного сегменту.

Таким образом, для определения профиля $w_y(x)$ необходимо знать величины y_1, y_2 и y_m - положение нулей и экстремума профиля $w_x(j)$. Их легко найти из выражения (1). Будем иметь для y_1, y_2 и y_m такие выражения:

$$x_{1,2} = \frac{1}{3}\frac{V_{в2} + 2V_{в1}}{V_{в1} + V_{в2}} \pm \sqrt{\frac{1}{9}\left(\frac{V_{в2} + 2V_{в1}}{V_{в1} + V_{в2}}\right)^2 - \frac{V_{в1}}{3(V_{в1} + V_{в2})}};$$

$$x_m = \frac{1}{3}\frac{V_{в2} + 2V_{в1}}{V_{в1} + V_{в2}}; \qquad x_1 < x_m < x_2. \tag{3}$$

Теперь следует определиться с величинами $\tilde{h}$, $\tilde{a}$, $V_{в1}$ и $V_{в2}$. Для сторон прямоугольника, эквивалентного сегменту h можно потребовать таких условий: длина эквивалентного прямоугольника равна длине верхнего слоя шаров (хорде сегмента, заполненного шарами); высота прямоугольника равна длине дуги сечения области свободного пространства минус половину длины хорды. Это объясняется тем, что если известна одна из сторон прямоугольника и нужно найти вторую сторону, то мы можем поступить двумя способами: площадь прямоугольника должна быть равна площади свободного сечения $S_D = a \cdot X$, отсюда $X = \frac{S_D}{a}$.

Периметр прямоугольника должен быть равен периметру свободного пространства. $2(\tilde{a} + X) = P_D$; откуда $X = \frac{P_D}{2} - \tilde{a}$; $X = \tilde{h}$.

Выбираем второй вариант потому, что в гидроаэродинамике длина границ области течения сильнее влияет на формирование потока, чем площадь поперечного сечения области течения. Длина дуги равна:

$$l_D = 2pR - 2R\arccos\frac{R-h}{R}, \tag{4}$$

а периметр сечения равен сумме длин хорды и дуги, т.е.:

$$P_D = 2pR - 2R\arccos\frac{R-h}{R} + 2\sqrt{2Rh - h^2} \tag{5}$$

Отсюда для величин $\tilde{h}$ и $\tilde{a}$ получаем такие соотношения:

$$\tilde{a} = 2\sqrt{2Rh - h^2}; \qquad \tilde{h} = pR - R\arccos\frac{R-h}{R}, \tag{6}$$

решение которых приводит к таким значениям $\tilde{a}$ и $\tilde{h}$: после подстановки $h = 0{,}5R$ имеем $\tilde{a} = 1{,}7R$, $\tilde{h} = 1{,}15R$. Перейдём к определению скоростей $V_{в1}$ и $V_{в2}$. Для $V_{в1}$ справедливо выражение: $V_{в1} = pDn$, где n – частота вращения барабана. Определение скорости $V_{в2}$ связано с усреднением по времени скатывания верхнего слоя шаров при превышении их засыпкой угла естественного откоса. Если этот угол естественного откоса обозначить через $j_{отк}$, то ускорение шаров при скатывании их будет равно величине $g \sin j_{отк} - fg \cos j_{отк}$. Учитывая, что длина пути скатывания составляет величину, равную $2\sqrt{2Rh - h^2}$, а f и g – коэффициент трения в слое шаров и ускорение свободного падения соответственно, получим для значения скорости $V_{в2}$ такое выражение:

$$V_{в2} = \sqrt{3{,}5R\left(g \sin j_{отк} - fg \cos j_{отк}\right)}$$

В случае водопадного режима работы задача несколько усложняется из за того, что траектория падения шаров представляет параболу и связанные с этим особенности оформления эквивалентной площади надо рассматривать с учётом приведенных в работе [4] зависимостей.

Трубошнек, через который проходит аспирационный воздух имеет размер свободного пространства по величине близкий к одной трети величины характерного размера свободного пространства барабана. Следовательно, входную цапфу, свободное пространство барабана и выходную цапфу можно заменить системой в виде трубопровода, показанной на рис. 3.

Длина широкого участка трубопровода равна длине барабана. При движении потока в таком трубопроводе возникает ситуация с расширением и сужением потока, как показано на рис. 3. В углах возникают вихревые зоны. Размеры этих вихревых зон плохо поддаются расчету. По данным ряда авторов соотношение длины отрывной зоны L к высоте расширения при больших значениях числа Re равно:

$$\frac{L}{H_1} \approx 1{,}3\frac{H_2}{H_1 - 1} \ . \qquad (8)$$

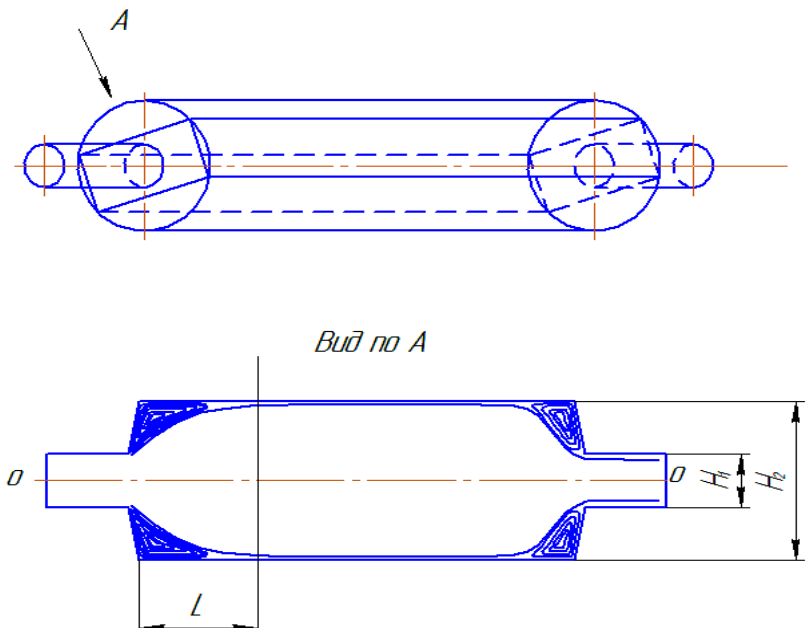


Рис. 3. Схема продольного течения аспирационного потока

Проведенный анализ имеющихся в трубной мельнице циркуляционных поперечных потоков и продольного аспирационного потока позволит определить их влияние на изменение формы и траектории полёта двухфазной струи крупки после сепаратора на заданные участки первой камеры трубных цементных мельниц замкнутого цикла с целью последующего создания математической модели для расчёта основных параметров полёта крупки в свободном от мелющей загрузки пространстве трубной мельницы, чему и будут посвящены последующие наши работы.

Список литератури: **1**. А.с. 1079288 SU, B02C 19/00. Способ помола цемента. / [*А.А. Молодцов, В.А. Чурюмов, К.Ф. Матвиенко и др.* (СССР)] – № 3556489/29-33; Заявл. 22.02.83; Опубл. 15.03.84, Бюл. № 10. – 4 с. **2.** *Иванов А.Н.* Интенсификация работы трубных мельниц замкнутого цикла / *А.Н. Иванов, А.Ю. Чудный.* // Вестник НТУ “ХПИ”. – Харьков: 2004, № 29. – С. 104 – 112. **3**. *Іванов А.М.* Теоретичне обґрунтування можливості пневмоподачі крупки у трубні млини / *А.М. Іванов, О.Ю. Чудний.* // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: 2007, – № 1. – С. 63 – 70. **4.** *Иванов А.Н.* К расчету аэродинамики барабанных мельниц. / *А.Н. Иванов.* // Науковий Вісник ХДТУБА. – Харків: 2002, № 19. – С. 136 – 140.

Поступила в редколлегию 21.04.09

УДК 666.9.022.3+691.33

В.О. БУЦЬКИЙ, аспірант, ***О.Ю. КРОТ***, канд. тех. наук,
О.Г. САВЧЕНКО, канд. техн. наук, ***Д.В. СУПРЯГА***, Харківський державний технічний університет будівництва та архітектури

ПОРІВНЯННЯ АКТИВАТОРІВ БАРАБАННО-ВАЛКОВОГО ТИПУ ЦИКЛІЧНОЇ ТА БЕЗПЕРЕРВНОЇ ДІЇ

Із метою ресурсозбереження у виробництві дрібноштучних стінових виробів доцільне використання активаторів барабанно-валкового типу безперервної або циклічної дії. Доведена можливість оцінки ефективності активації за допомогою показника інтенсивності для порівняння машин валкового типу різного конструктивного виконання.

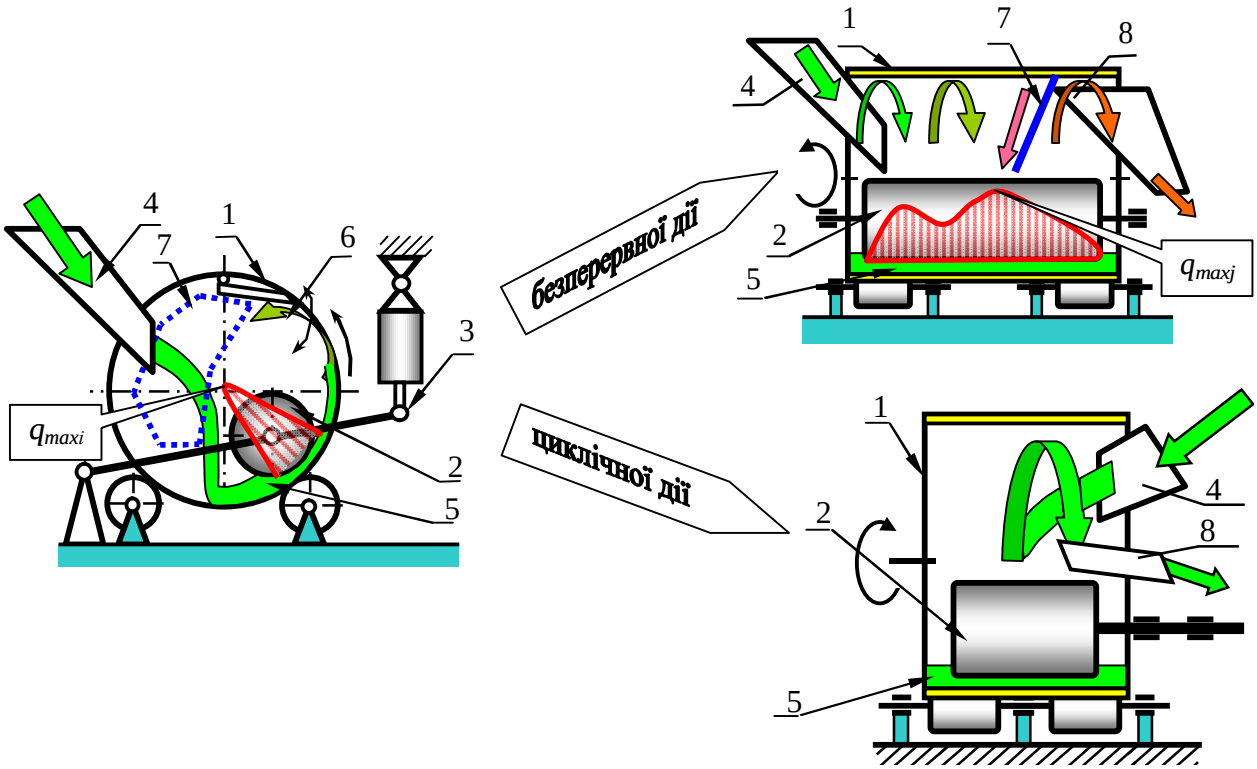
With the purpose of resource saving at the production of brick of wall wares application of activators of drum-roll type of continuous or cyclic action is expedient. Possibility of estimation of efficiency of activating through the index of intensity is well-proven for comparison of machines of roll type of different structural execution.

Постановка проблеми. У сучасному виробництві дрібноштучних будівельних виробів із метою ресурсозбереження все більш широко на стадії підготовки сировини до формування використовуються активатори, зокрема, агрегати барабанно-валкового типу (АБВТ) циклічної або безперервної дії, схеми яких наведено на рис. 1 [1].

Принцип дії такого агрегату полягає у багатократному ущільненні товстого зволоженого шару матеріалу 5 прокатуванням між поверхнями валка 2 і барабана 1 та наступному рихленні ножем 6. Необхідне зусилля притискання валка 2 до шару матеріалу 5 забезпечується пневмоциліндром 3. В агрегаті циклічної дії (АБВТ ЦД) розвантаження суміші виконується уведенням у барабан розвантажувального лотка 8, в агрегаті безперервної дії (АБВТ БД) для регулювання товщини шару і, відповідно, кількості циклів ущільнень – рихлень, передбачений напрямний елемент 7.

В АБВТ ЦД густина шару матеріалу по довжині барабана залишається постійною, рівень максимального тиску під валком q_{max} (МПа) у подовжньому перерізі барабані – сталим, а кількість циклів ущільнень-рихлень Z визначається частотою обертання барабана та n (об/с) та тривалістю процесу t, c. Тому такий агрегат зручно використовувати для проведення регламентних іспитів конкретних сировинних компонентів із метою визначення раціональ

них режимних параметрів процесу активації (q_{max}, Z) для отримування виробів потрібної міцності. Треба мати на увазі, що нарощування вказаних параметрів у певних межах веде до збільшення міцності.



1 – барабан; 2 – валок; 3 – притискний пристрій; 4 – завантажувальний лоток; 5 – шар матеріалу; 6 – ніж-розпушувач; 7 – напрямний елемент; 8 – розвантажувальний лоток.

Рис. 1. Принципові схеми АБВТ циклічної та безперервної дії

В АБВТ БД в зонах завантаження та розташування напрямних елементів густина оброблюваного шару матеріалу і, відповідно, рівень максимального тиску – підвищені, а швидкість просування шару вздовж барабана – зменшена. Розподіл тиску в подовжньому перерізі L – $q_{max} = f(L)$ – має вигляд, наприклад, як зображено на рис. 1. Призначення раціональних параметрів активатора безперервної дії по результатах регламентних іспитів на активаторі циклічної дії потребує розробки спеціальної методики.

Численними дослідниками процесу механічної активації встановлено, що ефективність процесу залежить від рівня напружень (тиску) в оброблюваному матеріалі [2]. Стосовно дрібноштучних виробів наші вимірювання свідчать, що міцність R (*МПа*) виробів із активованої суміші в певному інтервалі майже пропорційна тиску: $R = f(q_{max})$.

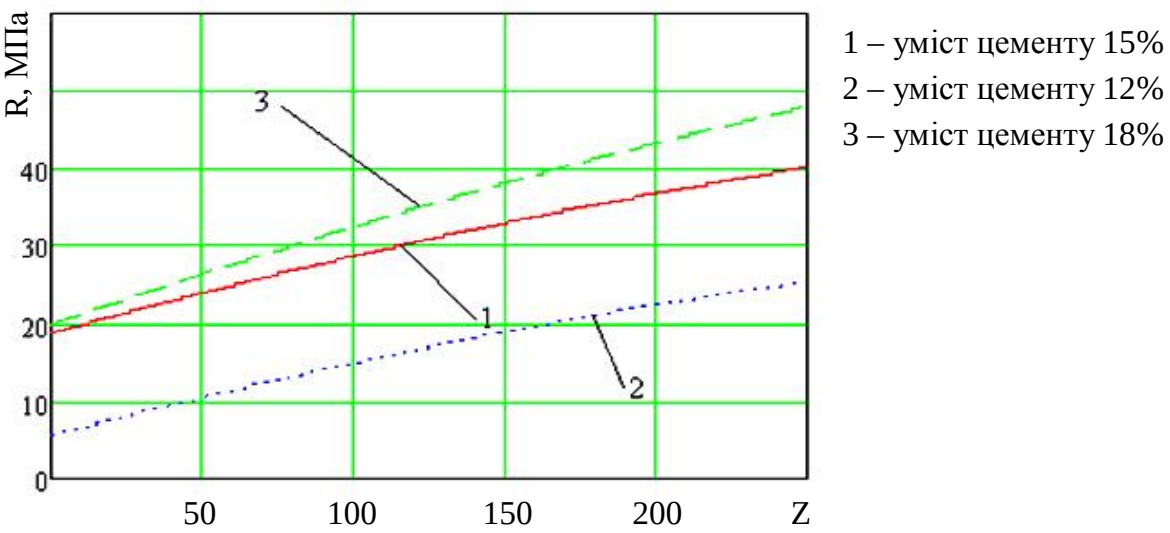


Рис. 2. Уплив кількості циклів на міцність зразків після переробки у АБВТ ЦД (витяг з багатофакторного експерименту).

Результати досліджень на лабораторному зразку АБВТ ЦД свідчать про аналогічний вплив на міцність зразків кількості циклів ущільнень-рихлень (рис. 2).

Ці й інші отримані результати стали підставою для пропозиції по використанню показника інтенсивності переробки E для порівняння режимів активації у АБВТ різного конструктивного виконання (1).

$$E = q_{\max} \cdot Z \,, \tag{1}$$

Аналогічний показник використовують будівельники доріг для оцінки процесу ущільнення.

Для розрахунку q_{max}, Z та E для АБВТ ЦД розроблений алгоритм, проілюстрований на рис. 3. Величина q_{max} визначається за допомогою залежності тиску під валком від густини, та залежить від сумарного зусилля притискання валка. Алгоритм розрахунків показано на рис. 3.

Для агрегатів безперервної дії визначення кількості циклів та максимального тиску складніше, бо потребує врахування розподілу густини (тиску) та нерівномірності швидкості просунення матеріалу по довжині барабана. Знаходження E таких агрегатів потребує уведення окремого блоку інтегрування для елементарних зон, на які розбито довжину барабана:

$$E = \int_0^L Z_i \cdot q_{\max i} dl \,, \tag{2}$$

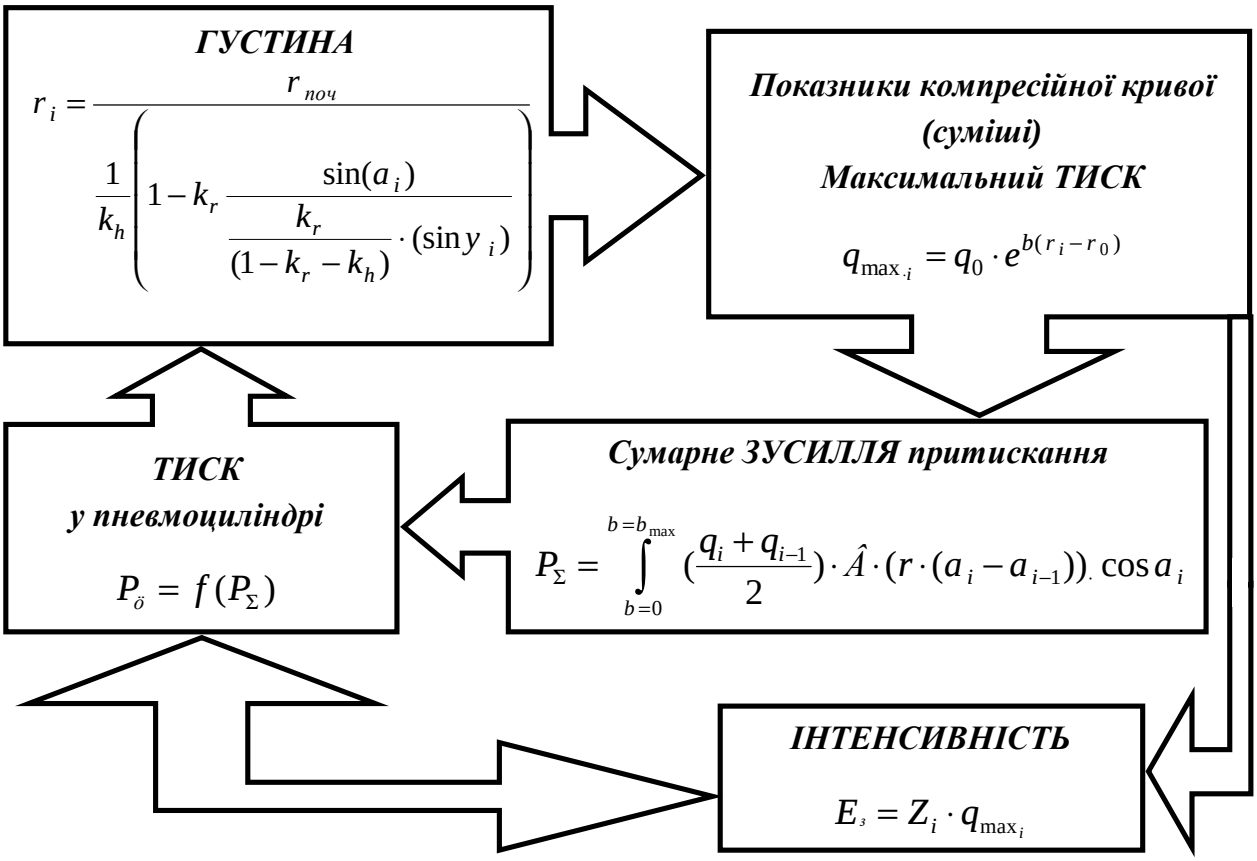


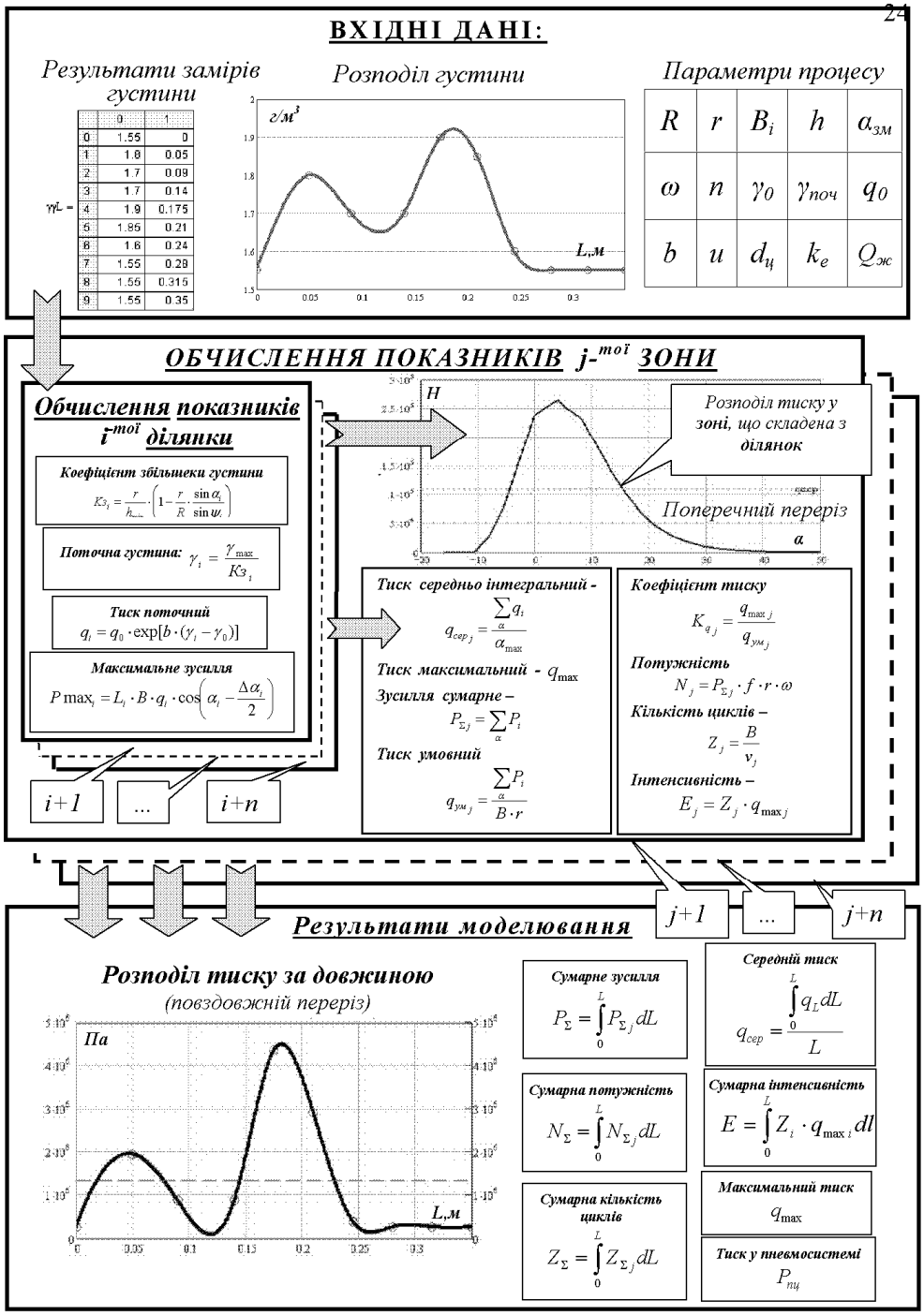
Рис. 3. Блок-схема послідовності розрахунків при визначенні основних параметрів АБВТ ЦД.

Схема математичної моделі з указаним блоком, яка описує процес активації в АБВТ БД, приведено на рис.4.

Результати багатоваріантного моделювання АБВТ БД свідчать, що при заданому зусиллі притискання валка впливом розподілу густини по довжині барабана на показник інтенсивності й споживану потужність можна нехтувати. Приведені на рис. 5 результати експериментів підтверджують наявність зв'язку між запропонованим показником інтенсивності та міцністю зразків як після переробки у машинах циклічної, так і безперервної дії.

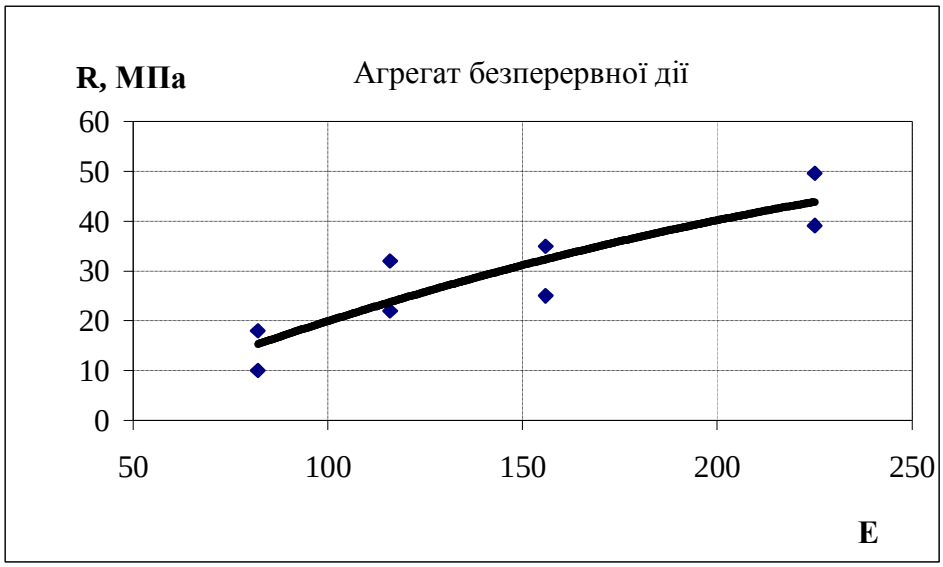
Потрібний рівень "*E*" для конкретної суміші доцільно визначати по результатах (рівнянню регресії) регламентних випробувань (багатофакторного експерименту) на лабораторному зразку АБВТ ЦД. Раціональні рівні зусилля притискання валка та товщини шару оброблюваного матеріалу для промислового активатора слід визначати за допомогою моделі такими, щоб одержувати потрібний рівень "*E*". Для зменшення трудомісткості моделювання без великої похибки можна вважати густину шару сталою по довжині барабана. Однакову інтенсивність активації можна отримати при високому зусиллю

притискання валка й відносно малій товщині оброблюваного матеріалу, або при зменшеному зусиллі, але високій товщині й, відповідно, підвищеній кількості циклів. Вибір раціонального варіанту виконується із урахуванням конструктивних особливостей системи притискання валка.



R, r, B, ω, n, u, $\alpha_{зм}$, $d_ц$ – параметри агрегату; γ_0, $\gamma_{поч}$, q_0, b, – показники суміші; P_Σ – зусилля притискання валка; $Q_ж$ – продуктивність живильника; h – товщина шару матеріалу.

Рис. 4. Схема математичної моделі,що описує процес активації в АБВТ БД.



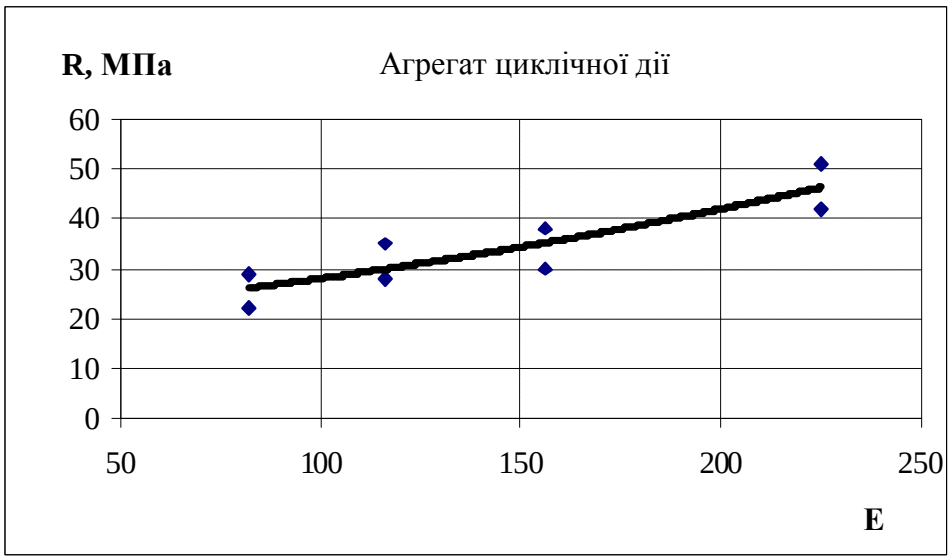


Рис. 5. Вплив показника інтенсивності на міцність зразків з однакової суміші, переробленої в агрегатах безперервної та циклічної дії

Висновки:

Використання запропонованого показника інтенсивності дає можливість призначати раціональні параметри промислових активаторів безперервної дії (зусилля притискання, товщину шару оброблюваного матеріалу, потужність тощо) по результатах регламентних досліджень на лабораторному активаторі циклічної дії.

Список література: 1. *Савченко О.Г.* Обладнання комплексів для виробництва будівельних дрібно штучних стінових виробів : навч. посібн. / *О.Г. Савченко*. – Харків: Тимченко, 2006. – 416 с. ***2.*** *Михеенков М.А.* Особенности механической активации гипса в условиях динамического прессования / *М.А. Михеенков*. // Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». – 2004. – С. 1342 – 1352.

УДК 661.53:66.042.2

А.К. БАБИЧЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ»
В.І.ТОШИНСЬКИЙ, докт. техн. наук, НТУ «ХПІ»

ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОСТІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ АБСОРБЦІЙНО-ХОЛОДИЛЬНИХ УСТАНОВОК БЛОКУ ВТОРИННОЇ КОНДЕНСАЦІЇ АГРЕГАТІВ СИНТЕЗУ АМІАКУ

В статті за результатами досліджень абсорбційно-холодильних установок (АХУ) агрегатів синтезу аміаку запропоноване більш ефективне енерго технологічне оформлення АХУ, що забезпечує збільшення холодопродуктивності майже на 20 % і стабілізацію температури вторинної конденсації на регламентному рівні.

The results of the research of the absorption refrigerator of ammonia synthesis aggregates made it possible to offer more effective power and technological design of the absorption refrigerator, that provides the increase of cool productivity almost on 20% and the stabilization of temperature of the second condensations at regulation level.

Вступ та постановка задачі досліджень. На діючих в Україні агрегатах з виробництва аміаку серії АМ-1360 з середнім тиском синтезу вилучення продукційного аміаку з циркуляційного газу здійснюється шляхом його двохступеневої конденсації. У блоці вторинної конденсації охолодження циркуляційного газу до встановленої технологічним регламентом температури не більше 0ºС відбувається у двох паралельно працюючих випарниках, підключених по потоку холодоагенту (аміаку) до схеми роботи двох абсорбційно-холодильних установок (АХУ) та турбокомпресорного холодильного агрегату (АТК). АХУ характеризуються значно меншими експлуатаційними затратами електроенергії (біля 700 кВт/год) у порівнянні з АТК (біля 4 тис. кВт/год), робота яких забезпечується за рахунок утилізації низькопотенційної теплоти матеріальних потоків у генераторі – ректефікаторі для отримання пари холодоагенту. Тому виключення АТК зі схеми роботи блоку вторинної конденсації та підвищення холодопродуктивності АХУ становить одну з актуальних задач у підвищенні енергоефективності агрегату синтезу в цілому.

Попередніми дослідженнями встановлено, що виключення зі схеми роботи агрегату синтезу АТК може бути здійснено за умови зменшення теплового навантаження з циркуляційним газом на блок вторинної конденсації до температури не більше 36 ÷ 37 ºС [1]. При цьому головним чинником, що ви-

кликає зміну теплового навантаження є температура первинної конденсації, коливання якої обумовлені застосуванням повітряного охолодження циркуляційного газу і суттєвим її зростанням у літній період (понад 36 ºС).

Запропоноване раніше енерготехнологічне оформлення блоку первинної конденсації з використанням пароежекторної холодильної системи (ПХС) дозволяє стабілізувати температуру первинної конденсації, а оптимальний її рівень відповідає 26 ºС [2]. На цьму рівні забезпечуються мінімальні експлуатаційні витрати з дотриманням регламентної температури вторинної конденсації лише за умови виключення зі схеми роботи АТК. Проте за такої температури первинної конденсації на вході випарників АХУ температура циркуляційного газу становить біля 16 ºС, що вимагає збільшення холодопродуктивності АХУ майже на 15 %. Основні напрямки такого збільшення були сформульовані в роботі [3] і передбачають отримання практично чистого холодоагенту за рахунок застосування схеми ректифікації пари частиною рідкого холодоагенту з конденсатора під підвищеним тиском, проведення процесу конденсації і генерації-ректифікації за різних тисків з включенням поміж ними струменевого компресора, додаткового переохолодження рідкого холодоагенту після конденсації у водяному переохолоднику та відмову від схеми дефлегмації пари міцним розчином до його надходження у теплообмінник розчинів.

Аналіз запропонованих технічних рішень свідчить, що реалізація їх обумовлена додатковими енерговитратами для забезпечення роботи конденсатора повітряного охолодження, струменевого компресора робочою парою та рідкого переохолодника охолоджуючою водою. Визначення економічної доцільності запропонованих технічних рішень і становило предмет подальших досліджень.

Методика і результати досліджень. Дослідженнями передбачалося виконання теплових розрахунків холодильних циклів для запропонованого і проектного варіантів схеми АХУ з подальшим порівнянням їх показників та визначенням економічної ефективності запропонованого варіанту АХУ для агрегату синтезу в цілому. Розрахункам передувало встановлення цільових показників для запропонованого варіанту, основним з яких є концентрація холодоагенту з конденсатора. Аналіз експериментальних даних по кенцентрації пари аміаку на виході дефлегматора, а отже і з конденсатора у порівнянні з рівноважними концентраціями [4], свідчить про достатню досконалість реальних процесів тепло- і масообміну між парою і рідиною у ректифі-

каційній колонні, що дозволяє прийняти цю концентрацію на рівні рівноважної.

Підвищення тиску конденсації до величини 1,7 МПа забезпечить збільшення температури конденсації до 42,5 ºС, а також за умови підвищенної температури атмосферного повітря інтенсифікацію процесу конденсації. При цьому, проведення процесів ректифікації і конденсації за різних тисків відповідно на рівні 1,585 МПа (за проектом) і 1,7 МПа на відміну від існуючих схем [5] дозволить здійснювати подачу частини рідкого холодоагенту з конденсатора до ректифікатора без застосування насосу. Вилучення зі схеми дефлегмації пари міцним розчином призведе до зниження температури слабкого розчину на вході абсорбера до рівня не більше 45 ºС (67 ºС за проектом), зменшення теплового навантаження на абсорбер, за рахунок чого з'явиться можливість мати надлишок охолоджуючої води. Остання у зв'язку з підвищенням температури конденсації має бути застосована для переохолодження рідкого холодоагента до температури не більше 33 ºС перед подачою до парового переохолодника з метою збільшення холодопродуктивності. Склад циркуляційного газу був прийнятий у відповідності до оптимальної температури первинної конденсації 26 ºС за продуктивності колони синтезу 20,041 нм^3/с (%об.): H_2 – 56,07; N_2 – 18,65; Ar – 6,92; CH_4 – 8,92; NH_3 – 9,44. Усі інші показники у якості бази порівняння були прийняті у відповідності до проектних. Результати розрахунків циклів АХУ виконаних за загально відомою методикою із застосуванням діаграм Меркеля-Бошняковича [4,7], зведені до табл. 1 і 2. Слід відзначити, що холодопродуктивність АХУ, кількість дренованої флегми з випарника, температури кипіння холодоагенту у випарнику та вторинної конденсації визначались шляхом математичного моделювання з урахуванням реально встановленого за експериментальними даними коефецієнту тепловіддачі з боку циркуляційного газу у відповідності з алгоритмом викладеним у роботі [8].

Обговорення результатів досліджень. Порівнювальний аналіз проектного і запропонованого варіантів згідно даних табл. 1 і 2 свідчить, що за рахунок додаткової ректифікації рідким аміаком з ресиверів повітряних конденсаторів концентрація холодоагенту збільшується з 0,998 до 0,9997 кг/кг, а пероохолодження його у водяному пероохолоднику забезпечує зменшення температурі на вході випарника з 33 до 27 ºС, внаслідок чого збільшується питома холодопродуктивність з 1055,8 до 1122,6 кДж/кг.

Таблиця 1

Параметри абсорбційно- холодильних циклів за проектним та запропонованим варіантами

Стан речовини	Проектний варіант				Запропонований варіант			
	Температура, °С	Тиск, МПа	Концентрація кг/кг	Витрата, т/год	Температура, °С	Тиск, МПа	Концентрація, кг/кг	Витрата, т/год
Міцний розчин на вході генератора	93	1,585	0,42	74,85	93	1,585	0,42	85,27
Міцний розчин на початку кипіння в генераторі	95	1,585	0,42	74,85	95	1,585	0,42	85,27
Міцний розчин після абсорбера	35	0,29	0,42	74,85	35	0,29	0,42	85,27
Слабкий розчин після генератора	115	1,585	0,326	64,35	115	1,585	0,326	73,41
Слабкий розчин після теплообмінника розчинів	67	1,585	0,326	64,35	45	1,585	0,326	73,41
Рідина після конденсатора	40	1,585	0,998	10,5	42,5	1,7	0,9997	11,86
Флегма з конденсатора	–	–	–	–	42,5	1,7	0,9997	3,65
Рідина після водяного переохолодника	–	–	–	–	33	1,7	0,9997	11,86
Рідина після парового переохолодника	33,5	1,585	0,998	10,5	27	1,7	0,9997	11,86
Пара після ректифікатора	99	1,585	0,952	10,5	42,5	1,585	0,9997	15,51
Пара після генератора	102	1,585	0,946	10,5	99	1,585	0,9568	11,86
Пара після дефлегматора	52	1,585	0,998	10,5	–	–	–	–
Пара аміаку після випарника	-10,5	0,29	1	10,41	-10,5	0,29	1	11,82
Пара після парового переохолодника	5	0,29	1	10,41	2	0,29	1	11,82
Флегма з випарника	-2	0,29	0,7617	0,09	-5,4	0,29	0,8361	0,04
Циркуляційний газ з випарника	3	23,49	0,1039*	168,5	0	23,49	0,1071*	168,5

Примітка: * концентрація аміачного конденсату

Таблиця 2

Узагальнені показники теплового розрахунку АХУ за проектним і запропонованим варіантами

Найменування апарату	Кількість теплоти			
	підведеної		відведеної	
	Питома кДж/кг	Загальна МВт*год	Питома кДж/кг	Загальна МВт*год
Проектний варіант				
Генератор-ректифікатор	2434,7	7,1	–	–
Випарник	1055,8	3,05	–	–
Абсорбер	–	–	2384,8	6,95
Конденсатор	–	–	1103,5	3,22
АХУ в цілому	3490,5	10,15	3488,3	10,17
Запропонований варіант				
Генератор-ректифікатор	2155,2	7,1	–	–
Випарник	1122,6	3,68	–	–
Абсорбер	–	–	1808,8	5,69
Конденсатор	–	–	1424,9	4,69
Водяний переохолодник	–	–	44,7	0,15
АХУ в цілому	3277,8	10,78	3278,4	10,8

При цьому зменшення температури пари холодоагенту на виході ректифікатора з 99 ºС до 42,5 ºС обумовлює в основному зменшення і питомої теплоти генератора-ректифікатора з 2434,7 до 2155,2 кДж/кг, а отже сприяє за постійності підводу теплоти з КГ і ПГС до генератора на рівні 7,1 МВт·год збільшення кількості отримуємого холодоагенту з 10,5 т/год до 11,82 т/год, що забезпечує у підсумку підвищення загальної холодопродуктивності з 3,05 МВт·год до 3,68 МВт·год (майже на 20 %) і дозволяє зменшити температуру вторинної конденсації з 3 ºС до 0 ºС, тобто до регламентної норми.

Таке зниження температури, як відомо [9], зменшить навантаження на циркуляційний компресор та компресор стиску свіжої азотно-водневої суміші за постіності продуктивності агрегату синтезу на 95,25 кВт·год і знизить витрати природного газу і глибоко знесоленої води у додатковий поровий котел відповідно на 922 тис. нм і 9 тис. т. на рік, необхідних для приводу турбіни.

Забезпечення такої глибокої ректифікації майже до 100 %-вої концентрації холодоагенту вимагає збільшення загальної теплоти конденсації з 3,22 МВт·год до 4,69 МВт·год за рахунок збільшення навантаження з парою холодоагенту з 10,5 т/год до 15,51 т/год. Проте внаслідок збільшення серед-

ньої різниці температур на 2,5 ºС з підвищенням тиску конденсації до 1,7 МПа при проектному коефіцієнті теплопередачі 35,12 Вт/м^{2}К і поверхні теплообміну 15000 м^2 загальна кількість знімаємої теплоти конденсації складе 35,12·15000·9,5=5 МВт·год (де 9,5 – нова середня різниця температур), що цілком достатньо для конденсації 15,51 т/год пари холодоагенту (табл. 2).

Зменшення теплового навантаження абсорбера з 6,95 МВт·год до 5,96 МВт·год, тобто на 0,99 МВт·год дозволяє використати надлишок охолоджуючої абсорбер води з температурою на вході в літній період 26 ºС у кількості біля 20 т/год для переохолодження холодоагенту з 42,5 ºС до 33 ºС.

Підвищення тиску конденсації з 1,585 МПа до 1,7 МПа забезпечується струменевим компресором. За такої невеликої різниці стиску коефіцієнт інжекції буде достатньо високим і згідно розрахунків за достатньо опробованим у практичних умовах алгоритмом складе 1,8 одиниць, що забезпечує інжекцію 15,51 т/год аміачної пари з генератора-ректифікатора робочою аміачною парою тиском 3 МПа значно меншою кількістю до 8,6 т/год на кожну АХУ.

Це призведе до збільшення робочої пари на конденсатори ПХС з урахуванням двох АХУ до 17,2 т/год, конденсація яких вимагає встановлення додаткових повітряних конденсаторів загальним енергоспоживанням біля 300 кВт·год.

При цьому за рахунок додаткового використання відпрацьованої водяної пари турбіни компресора технологічного повітря в циклі ПХС для отримання робочої пари на струменеві компресори АХУ зменшиться навантаження на повітряні конденсатори з водяною парою 8 т/год, що обумовить зниження споживання електроенергії на привід вентиляторів згідно проектних показників майже на 100 кВт·год.

Висновки.

Таким чином, з реалізацією запропонованою енерготехнологічного оформлення АХУ забезпечується стабілізація температури вторинної конденсації на регламентному рівні навіть при більш високій температурі циркуляційного газу на вході випарника 17 ºС, а не 16 ºС, що відповідає оптимальній температурі первинної конденсації 26 ºС, та підвищується загальна холодопродуктивність на 20 %.

За рахунок такого підвищення відбувається зниження температури вторинної конденсації на 3 ºС і, як наслідок зменшуються витрати природного

газу і глибоко знесоленої води відповідно на 115 нм^3/год і 1,2 т/год та у два рази зменшується кількість дренованої з випарника флегми.

За вартості природного газу для промислового підприємства 1,5 тис. грн. за 1 тис. нм^3, глибоко знесоленої води 6 грн за 1 т та електроенергії 300 грн. за 1 тис. кВт·год і середньорічній роботі агрегату 8 тис. год економічний ефект складе понад 1,2 млн. грн.

Список литературы: **1.** *Бабиченко А.К.* Повышение эффективности работы системы охлаждения циркуляционного газа в агрегатах синтеза аммиака большой единичной мощности / [*А.К. Бабиченко, В.Т. Ефимов, В.П. Василенко и др.*] // Химическая технология. – 1983. – № 3. – С. 17 – 18. **2.** Пат. 34437 Україна, МПК (2006) F25B 15/2, F25B 49/00, C0101/00. Установка для виробництва аміаку / *Бабіченко А.К., Тошинський В.І.,* заявник і патентовласник НТУ «ХПИ». – № 20083380; заявл. 17.03.08; опубл. 11.08.08, Бюл. № 15. **3.** *Бабиченко А.К.* З питання підвищення ефективності експлуатації абсорбційно-холодильних установок агрегатів синтезу аміаку / *А.К. Бабиченко, В.І. Тошинський* // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2009. – № 2/4 (38). – С. 29 – 32. **4.** *Розенфельд Л.М.* Примеры и расчеты холодильных машин и аппаратов / *Л.М. Розенфельд*. – М.: Госторгиздат, 1960. – 238 с. **5.** *Бамбушек Е.М.* Холодильные машины: учебн. для вузов по спец. «Холодильные машины и установки» / [*Е.М. Бамбушек, Н.И. Кошкин, И.А. Сакун и др.*]; под. ред. *И.А. Сакуна*. – Л.: Машиностроение, 1985. – 510 с. **6.** *Бабиченко А.К.* Вплив температури первинної конденсації на ефективність експлуатації великотонажних агрегатів синтезу аміаку / *А.К. Бабиченко, В.І. Тошинський* // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2008. – № 3/4 (33). – С. 23 – 27. **7.** *Бамбушек Е.М.* Тепловые и конструктивные расчеты холодильных машин: учеб. пособие для вузов по специальности «Холодильные и компрессорные машины и установки» / [*Е.М. Бамбушек, Е.Д. Бухарин, В.А. Герасимов и др.*]; под. ред. *И.А. Сакуна*. – Л.: Машиностроение, 1987. – 423 с. **8.** *Бабиченко А.К.* Оптимальне керування процесом охолодження циркуляційного газу у випаровувачах абсорбційних холодильних установок агрегату синтезу аміаку / *А.К. Бабиченко, В.І. Тошинський, Ю.А. Бабиченко* // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2000. – № 3. – С. 105 – 113. **9.** *Бабиченко А.К.* Влияние температуры вторичной конденсации на экономические показатели работы агрегатов синтеза аммиака большой мощности / *А.К. Бабиченко, В.Т. Ефимов //* Вопросы химии и химической технологии. – 1986. – Вып. 80. – С. 113 – 117.

Надійшла до редколегії 12.05.09

УДК 668.395

А.Н. ЧЕРКАШИНА, канд. техн. наук,
Н.Г. ПОПОВА, канд. техн. наук,
И.А. ПОЛИВОДА, студент, НТУ “ХПИ”

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ПВХ

Досліджений вплив модифікуючих компонентів на реологічні властивості ПВХ композицій. На основі проведених досліджень розроблено декілька рецептур ПВХ сумішей, які завдяки поліпшеним реологічним властивостям, рекомендовані для виготовлення гранулята і надалі облицювальних профілів.

Influence of modifying components on reological properties of PVC compositions is explored. On the basis of the conducted researches a few compounding of the PVC mixtures which due to the improved reological properties is developed, is recommended for making of granulate and facing types.

Полимерные смеси на основе ПВХ широко используется для изготовления различных изделий, в том числе и облицовочных профилей.

При производстве ПВХ смесей кроме высокомолекулярного полимера обязательно вводятся модифицирующие добавки, без которых невозможна их переработка и эксплуатация готовых изделий.

К таким добавкам относятся стабилизаторы, модификаторы, наполнители и др. компоненты.

Разработку рецептур ПВХ смесей и технологии производства гранул на их основе проводили с учетом теоретических знаний о влиянии компонентов смеси на конечные характеристики ПВХ гранулята и изделий в целом, а также с учетом практического опыта.

Единой рецептуры, которая могла бы удовлетворить запросы производителей однотипной продукции, производителей тех же облицовочных профилей, не может быть.

Любую рецептуру, которая разработана и опробована известной фирмой для конкретного предприятия, неизбежно приходится адаптировать в новых условиях для другого типа оборудования, формующего инструмента и т.д.

На качество готового изделия из жесткого ПВХ оказывает влияние около 40 переменных величин, в том числе и техническое состояние линии в целом и отдельных узлов и механизмов в частности.

Разработано несколько рецептур ПВХ смесей (масс. ч.):

– рецептура № 1:

- ПВХ – 100;
- мел – 35;
- смесь стабилизаторов – 6;
- модификатор – 1,2;
- двуокись титана – 2;
- смазка – 0,2;
- оптический отбеливатель – 0,02;
- ультрамарин – 0,007;

– рецептура № 2:

ПВХ – 100;

- мел – 40;
- смесь стабилизаторов – 4,61;
- смазка – 150,67;
- двуокись титана – 2;
- модификатор – 1,2;
- оптический отбеливатель – 0,02;
- ультрамарин – 0,007;

– рецептура № 3:

- ПВХ – 100;
- мел – 6 – 8;
- двуокись титана – 4;
- стабилизатор – 4,5;
- модификатор – 6,5;

– рецептура № 4

- ПВХ – 100;
- мел – 40 – 50;
- стабилизатор – 5,6;
- двуокись титана – 1 – 2;
- эпоксидное соевое масло – 1,5;
- оптический отбеливатель – 0,015;
- ультрамарин – 0,025.

Определены показатели текучести расплава (ПТР) для всех 4-х ПВХ композиций на стандартном приборе, при температурах 200 ^{o}C; 210 ^{o}C и

нагрузке 5 кг; 10 кг.

ПТР составил для композиции № 1 – 0,2 г/ 10 мин.; 0,475 г/10 мин; 0,275 г/10 мин; для композиции № 2 – 0,15 г/ 10 мин.; 0,35 г/10 мин; 0,25 г/ 10 мин; для композиции № 3 – 0,125 г/ 10 мин.; 0,275 г/ 10 мин; 0,3 г/ 10 мин; и для композиции № 4– 0,075г/10мин; 0,375 г/ 10 мин; 0,575 г/10 мин.

На основании полученных экспериментальных данных ПТР при различных температурах и нагрузках рассчитали параметры реологического состояния ПВХ композиций.

Кривые течения характеризуют поведение полимерной композиции в широких интервалах изменения параметров формования (скорости деформации, температуры и давления) и определяют влияние влажности перерабатываемой композиции и ее молекулярных характеристик на вязкостные свойства.

По кривым течения определяли вязкостные свойства расплава полимерных композиций в широком диапазоне напряжения сдвига и скорости деформации.

Реологические уравнения в сочетании с уравнением движения и энергии позволяют прогнозировать поведение полимерных ПВХ композиций в разных условиях, при переработке их в изделия.

Далее необходимо было провести грануляцию разработанных ПВХ композиций и для этого разработан технологический процесс грануляции ПВХ смесей.

Технологический процесс выглядит следующим образом: компоненты ПВХ смеси развешивают согласно рецептуре и загружают разовую порцию в приемный бункер загрузчика. далее компоненты смеси подаются в емкость горячего смесителя.

После опорожнения бункера загрузчика подачу отключают и включают сначала первую скорость вращения лопастей горячего смесителя, а потом вторую скорость.

По достижению температуры смеси в горячем смесителе 120 ºС, открывают перепускной клапан горячего смесителя и одновременно с этим включают привод холодного смесителя.

Горячая смесь пересыпается из горячего смесителя – в холодный.

После полного высыпания смеси в холодный смеситель перепускной клапан закрывают. Охлаждение смеси в холодном смесителе ведут до задан-

ной температуры (45 ºС) по достижению которой открывают выпускной клапан холодного смесителя и включают транспортирующий шпек. Смесь ссыпается в приемный бункер транспортирующего шпека и подается в бункер-накопитель смеси.

Из бункера-накопителя, через шиберное устройство, смесь попадает в приемный бункер загрузчика смеси.

После включения загрузчика смесь сначала поступает в просеиватель, где отсеиваются крупные частицы смеси, а потом — в приемный конус, расположенный над экструдером в зоне загрузки.

После предварительного разогрева 4-х зон экструдера, адаптера и фильеры в течение 1 часа при температуре 135 ºС, и выхода на окончательные температуры переработки смеси, включают ножевое устройство, шпеки материального цилиндра и шпек дозатора, постепенно увеличивая скорость вращения до заданных значений, контролируя качество и цвет гранул визуально.

При этом сброс гранул в конус охлаждающего устройства перекрыт, выборка некондиционных гранул осуществляется вручную.

После достижения желаемого качества гранул включают все 4 ступени охлаждающей системы и транспортируют гранулы к 4-му контуру охлаждения, где под накопительным бункером установлен биг-бэг для сбора гранул.

После заполнения биг-бэга гранулами, с помощью шиберного устройства перекрывается подача гранул в биг-бэг.

Заполненный гранулами биг-бэг транспортируют на склад гранулята, а на его место устанавливают очередной биг-бэг для гранул.

Шиберное устройство открывают и процесс затаривания продолжают до полного срабатывания смеси.

После окончания переработки линию останавливают, последовательно снижая обороты вращающихся узлов и механизмов до минимальных значений.

Разработанные ПВХ композиции благодаря улучшенным реологическим свойствам рекомендованы для изготовления гранулята и в дальнейшем облицовочных профилей.

Поступила в редколлегию 10.05.09

УДК 668.395

В.Л. АВРАМЕНКО, канд. техн. наук,
КАРИМИ ЯЗДИ АМИР ЭХСАН, студент, НТУ “ХПИ”

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТРУДНОГОРЮЧИХ ПКМ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Досліджений новий метод зниження горючості ПКМ шляхом іммобілізації антипірену на поверхні наповнювача – синтетичного алюмосиликата - з водного розчину полімеру-носія. Встановлена ефективність зниження горючості епоксидних ПКМ шляхом введення в їх склад наповнювача з іммобілізованим на його поверхні антипіреном – амінополіфосфатом.

The new method of decrease in combustibility PCM by immobilization of fire retardant on a filler surface - synthetic aluminosilicate - from polymer-carrier water solution is investigated. Efficiency of decrease in combustibility epoxy PCM by introduction in their composition of filler with immobilized on its surface fire retardant – amine polyphosphate is positioned.

С расширением областей применения полимерных композиционных материалов в авиации, судостроении, строительстве и других областях, проблема снижения горючести ПКМ остается актуальной [1,2].

Между тем, традиционные способы понижения горючести путём введения в состав ПКМ антипиренов, часто отрицательно сказываются на прочностных характеристиках ПКМ и процессе структурирования, ингибируя его.

Нами исследован новый метод снижения горючести ПКМ путём иммобилизации антипирена на поверхность наполнителя – синтетического алюмосиликата - из водного раствора полимера-носителя.

Полученный наполнитель-антипирен вводили в состав ПКМ на основе эпоксидной смолы "ЭПИКОТ 828-Х-90". В качестве отвердителя исследован аминный отвердитель "ARADUR 2963"

Наполнитель в полимер вводили в количестве 0 – 30 % масс. Кроме приведенных выше ПКМ, исследованы также свойства ПКМ, в которые антипирены вводили традиционным способом в тех же количествах, что и модифицированный наполнитель.

После структурирования для полноты отверждения все образцы подвергали термообработке при 60 °С в течение 24 часов.

В качестве антипиренов исследованы аммония полифосфат $NH_4H_2P_2O_4$ (АПФ) и тригидрат алюминия $Al(OH)_3$(АТГ).

Полученные образцы испытывали на ударную вязкость (ASTM D256) на приборе "Zwick/material prufund". Термогравиметрический анализ проводили на приборе TGA-PL, кислородный индекс определяли по методу ASTM D2863; огнеопасность определяли по стандарту UL-94.

Изменения и процессы, происходящие в ПКМ, определяли дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) на приборе "NETZSCH-DSC 200F3".

В таблице 1 представлены данные определения кислородного индекса, в таблице 2 – огнеопасность исследуемых образцов по ASTM D-635.

Таблица 1

Зависимость изменения кислородного индекса от природы наполнителя и его процентного содержания

наполнитель / КИ	0 %	5 %	10 %	20 %	30 %
Не обротанный цеолит	17	17	20	22	23
Обротанный цеолит	17	24	25	27	28
Амониум фосфат	17	17	17	17	20
Тригидрат алюминия	17	21	23	28	36

Из таблицы 1 видно, что модификация синтетического цеолита водным раствором аминополифосфата при введении его в ПКМ в количестве 30 %, позволяет повысить кислородный индекс с 17 % у исходных образцов до 28 % у образцов, наполненных модифицированным цеолитом.

Следует обратить внимание, что начиная со степени наполнения 10 % модифицированным цеолитом кислородный индекс практически не меняется.

С другой стороны, введение 30 % АТГ увеличивает кислородный индекс до 36 %, однако при наполнении 10 % и выше кислородный индекс растёт с 23 % до 36 %.

При этом огнеопасность наполненных образцов значительно ниже, чем у исходных (таблица 2). Причем введение в ПКМ цеолита с иммобилизированным на его поверхности антипиреном по скорости горения не уступает традиционным способам снижения горючести – введением в состав ПКМ ТГА и АПФ в том же количестве.

Однако в предложенном способе количество антипирена, иммобилизированного на поверхность наполнителя на порядок ниже. Одним из механических показателей, характеризующих наполненные ПКМ является ударная

вязкость, показывающая влияние наличия жесткой неорганической фазы в полимерной матрице.

Таблица 2

Огнеопасность исследуемых образцов по ASTM D-635

№	Наполнитель	Содержание наполнителя, масс %	Скорость горения, см/мин
1	эпоксид	0	7.51
2	Не обротанный цеолит	5	1.87
3	Не обротанный цеолит	10	1.49
4	Не обротанный цеолит	20	1.3
5	Не обротанный цеолит	30	1.17
6	Обротанный цеолит	5	1.53
7	Обротанный цеолит	10	1.2
8	Обротанный цеолит	20	1.03
9	Обротанный цеолит	30	0.83
10	Амониум полифосфат	5	1.88
11	Амониум полифосфат	10	1.30
12	Амониум полифосфат	20	Не горит
13	Амониум полифосфат	30	Не горит
14	Тригидрат алюминия	5	2.22
15	Тригидрат алюминия	10	1.66
16	Тригидрат алюминия	20	1
17	Тригидрат алюминия	30	Не горит

Из рисунка видно, что с увеличением степени наполнения показатель ударной вязкости падает. Падение ударной вязкости незначительное у ПКМ с модифицированным наполнителем.

В остальных случаях снижение ударной вязкости большее, особенно при введении антипиренов традиционным способом.

Незначительное снижение ударной вязкости у ПКМ с модифицированным наполнителем обусловлено наличием на поверхности цеолита полимера-носителя антипирена, что способствует усилению адгизионного взаимодействия полимер-наполнитель.

Этот вывод подтверждают данные термической гравиметрии. У образцов ПКМ наполненных модифицированным наполнителем температура начала потери массы и сама потеря массы примерно на 50 % меньше, чем у остальных ПКМ.

Данные ДСК показывают, что процесс структурирования ПКМ, содержащего модифицированный наполнитель происходит в том же временном интервале, что и у исходных (ненаполненных) образцов, т.е. не ингибирует его.

Физико-механические свойства, в частности ударная вязкость (рисунок), изменяются обычным образом; введение в полимер жёсткой фазы (неорганический наполнитель) способствует увеличению жёсткости образцов и, как следствие, незначительному уменьшению ударной вязкости.

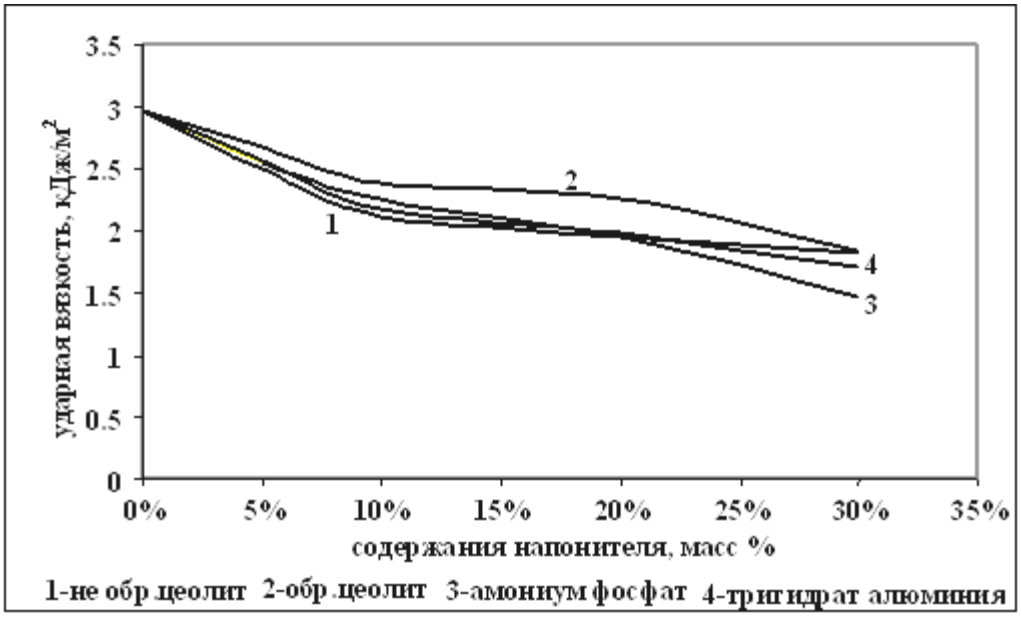


Рисунок – Зависимость ударной вязкости эпоксидных ПКМ от содержания наполнителей и антипиренов

Таким образом, установлена эффективность снижения горючести эпоксидных ПКМ путём введения в их состав наполнителя с иммобилизованным на его поверхность антипиреном – аминополифосфатом.

Список литературы: 1. *Firuzmanesh M.* Composite Materials Through New Metods of Thermal Analysis / *M. Firuzmanesh, S. Yazdanpanah.* – Tehran, 2000. – 300 p. **2.** *Кодолов В.И.* Горючесть и огнестойкость полимерных материалов / *В.И. Кодолов.* – М.: Химия, 1976. – 157 с.

Поступила в редколлегию 10.05.09

УДК 621.926

В.П. ФРАНЧУК, докт. техн. наук; ***Е.Ю. СВЕТКИНА***, канд. хим. наук;
А.В. АНЦИФЕРОВ, канд. техн. наук,
Национальный горный университет, Днепропетровск;
А.И. ЕГУРНОВ, канд. техн. наук, ЗАО «АНА-ТЕМС», Днепропетровск

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ КАРТИНА ПОДГОТОВКИ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА ПРИ ВИБРОУДАРНОЙ ОБРАБОТКЕ МАТЕРИАЛА

Пропонується спосіб поліпшення властивостей водовугільного палива шляхом його активації віброударним вантаженням у вертикальному вібраційному млині. Унаслідок такого характеру дії на оброблюваний матеріал, здійснюється не тільки поверхнева, але й глибинна активація твердого, а також активація рідкої фази палива. Наводяться дані експериментальних досліджень і їх аналіз.

The method of improvement of properties of watercoal fuel is offered by his activating a vibroshock ladening in a vertical oscillation mill. Because of such character of affecting the processed material, not only superficial but also deep activating is carried out hard, and also activating of liquid phase of fuel. Cited data and their analysis experimental researches.

В связи с неутешительными прогнозами относительно запасов жидкого топлива на доступных человечеству глубинах земной коры все более остро стоит вопрос поиска альтернативного топлива. Поднимается вопрос использования биотоплива, но оно истощает плодородные земли, так необходимые для обеспечения продуктами питания человечества. В то же время запасы угля, которые оцениваются при современном потреблении на 400 – 500 лет, могут стать источником энергообеспечения, в том числе и жидким топливом.

При получении водоугольных суспензий (ВУС) в качестве дисперсионной среды используется вода. В упрощенном варианте процесс получения водоугольного топлива состоит из этапов тонкого измельчения угля и смешения его с водой либо мокрый помол суспензии в барабанных мельницах. На определенном этапе добавляют вещества, препятствующие расслоению суспензии и осаждению твердых частиц в процессе транспортирования и хранения на месте потребления. Такой способ приготовления ВУС не всегда приводит к получению качественной горючей смеси. В этом плане перспективным является совершенствование методов подготовки водоугольного топлива и повышение его качества за счет придания ему ряда положительных

свойств. Рассмотрение одного из таких методов и оценка перспектив его применения есть цель данной работы.

Исследования показывают, что характеристики водоугольного топлива могут быть значительно улучшены, если перед сжиганием провести его активацию виброударной обработкой [1]. Для этого можно использовать вертикальную вибрационную мельницу, реализующую данный вид нагружения материала в помольной камере [2].

Вертикальная вибрационная мельница (рисунок) представляет собой два цилиндрических многокамерных помольных блока 1 и 2, установленных вертикально на раме 3 с помощью упругих амортизаторов 4 и связанные между собой жестким двухвальным эксцентриковым вибровозбудителем 5. Вращение каждого вала осуществляется от двух электродвигателей 6 через лепестковые муфты 7. Рама 3 опирает-ся на основание через виброизо-ляторы 8. Такая конструктивная схема обеспечивает противофаз-ное движение помольных камер, что приводит к их динамичес-кой уравновешенности и уменьшает нагрузку на фундамент.

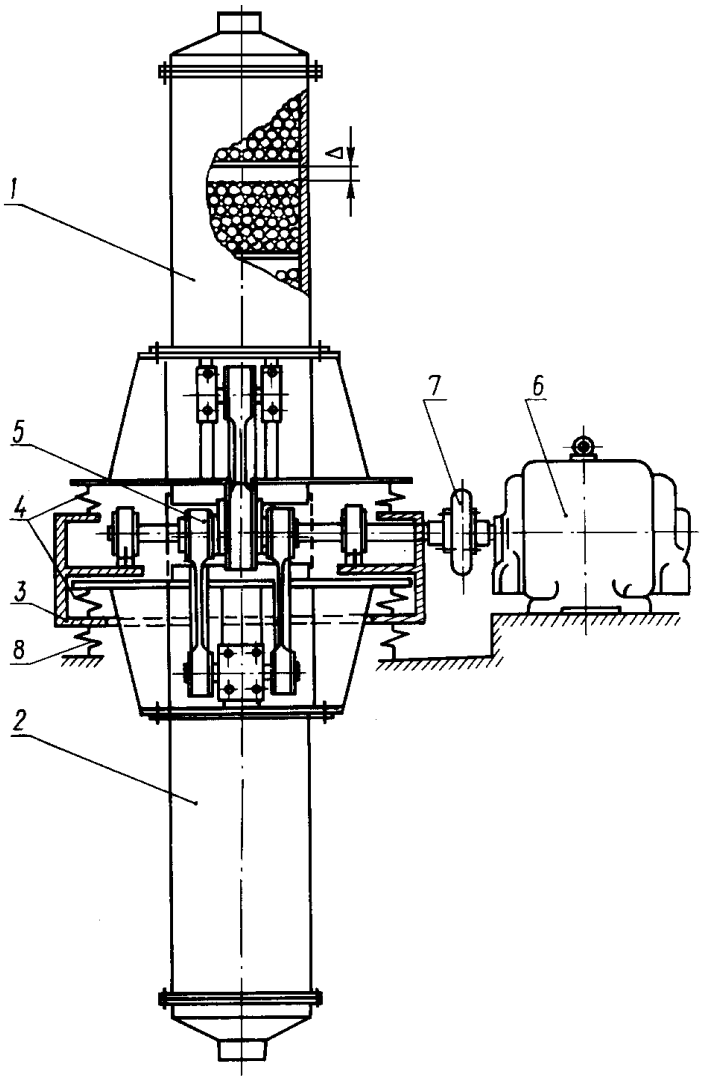


Рисунок – Вертикальная вибрационная мельница непрерывного действия

Помольные камеры состоят из ряда секций, разделенных перфорированными перегородками и заполненных мелющими телами до уровня, определяемого зазором Δ между верхним слоем шаров и перегородкой в статическом положении. При определенном согласовании величины Δ с амплитудой и частотой колебаний камеры реализуется виброударный режим работы [3, 4].

В промышленных условиях такую мельницу непрерывного действия целесообразно устанавливать непосредственно пе-

ред устройством, подающим суспензию в форсунку. Загрузка исходного материала осуществляется в верхней части мельницы. По мере перемещения сквозь слои мелющих тел, материал подвергается высокочастотному ударному нагружению и температурному воздействию в локальной зоне деформирования. Вследствие такого характера воздействия на обрабатываемый материал, осуществляется не только поверхностная, но и глубинная активация твердого, а также активация жидкой фазы топлива.

В результате происходит образование структурных дефектов, которые оказываются центрами локализации для свободного электрона или свободной дырки решетки. Захват свободного носителя заряда таким центром локализации приводит к изменению характера связи между адсорбированной частицей и решеткой адсорбента. В связи с этим при виброударном нагружении возникает особая форма хемосорбции. Эта форма, при которой свободный носитель заряда кристаллической решетки локализован у адсорбированной частицы и, благодаря этому, участвует в поддержании связи этой частицы с решеткой, получила название «прочной». При этом возможно одновременное существование как «прочной» акцепторной, так и «прочной» донорной форм.

При «прочной» хемосорбции электроны молекул жидкой фазы могут вступать во взаимодействие с электронами атомов твердого тела. В результате молекулы кислорода закрепляются на углеродной поверхности и образуется адсорбционный слой. В данном случае действуют химические силы, но это не значит, что уже образовалось обычное химическое соединение: для его образования требуется разрушить связи между атомами адсорбента.

Этому способствует и "температурный эффект", который возникает при виброударном взаимодействии мелющих тел между собой и с обрабатываемым материалом. Как показывают исследования [5], в зоне контакта мелющих тел развивается температура 600 – 800 °С, которая действует наносекунды, не влияет на общий температурный баланс системы, но приводит к физическим и химическим превращениям материала в объеме зоны деформирования. Это способствует образованию промежуточных углерод-кислородных соединений, связанных с процессом химической адсорбции. Такое поведение можно объяснить «мозаичным» характером активированной поверхности угля после виброударного воздействия. Этот «мозаичный» характер заключается в том, что на активированной поверхности чередуются гидрофильные и гидрофобные углеводородные фрагменты.

Интересен тот факт, что неорганические примеси углей (золы) также

подвергаются активации с изменением физико-химических свойств, что приводит к каталитическому эффекту, как для процесса образования структурированных дисперсий, так и процесса горения жидкого топлива. Анализ экспериментальных данных адсорбции некоторых неорганических электролитов (в частности сульфата алюминия, концентрация которого равна 1,0 %) от времени виброударного нагружения показывает, что происходит изменение в его адсорбционной способности.

Образование «активного» кислорода на угольной поверхности в виде карбонильных, карбоксильных и гидроксильных групп приводит к увеличению отрицательного заряда на активированном материале. В связи с этим происходит усиление электростатического взаимодействия между катионом алюминия и «активным» кислородом угольной поверхности, и как результат возрастание адсорбции. Адсорбция сульфата алюминия на активированной поверхности угля приводит к снижению электростатического потенциала. В зависимости от времени виброударного нагружения происходит уменьшение величины ξ-потенциала активированных углей и снижение отрицательного заряда угольной поверхности (табл. 1).

Таблица 1

Значения электростатического потенциала $\Delta\xi_{max}$ от времени виброударного воздействия

Время нагружения, мин	0	10	20	30	40	50	60
$\Delta\xi_{max}$, мВ	-32,40	-20,10	-11,20	-5,09	0	2,45	6,35

Таким образом, результаты экспериментальных данных показывают, что виброударное нагружение приводит к сжатию двойного электрического слоя, т.е. переходом катионов из диффузионного слоя в адсорбционный слой.

Вода является основой ВУС, поэтому важно выяснить влияние виброударного нагружения на особенности связи воды с поверхностью твердой фазы – углем. Одним из основных факторов стабилизации дисперсных систем является образование на поверхности частиц двойного электрического слоя. Регулирование электрокинетическим потенциалом частиц дисперсной фазы за счет различных режимов виброударного нагружения при подготовке угля и в процессе приготовления ВУС позволяет повысить устойчивость и улучшить реологические характеристики конечного продукта. Эффективность виброударного воздействия на свойства поверхности твердой фазы ВУС определяется характеристиками угля (зольность, состав минеральной

части, степень окисления поверхности, стадия метаморфизма) и условиями получения системы (температура, состав воды и др.) [6 – 9].

Было исследовано влияние различных режимов виброударного нагружения на электрокинетический потенциал поверхности частиц твердой фазы ВУС и показана взаимосвязь электрокинетических параметров поверхности с реологическими характеристиками и седиментационной устойчивостью системы. Объектом исследования был выбран уголь марки «Г» со следующими характеристиками: влажность 7 %, зольность 10,4 %, элементный состав (масс. %) C – 68,6; H – 4,9; N –1,5; S – 0,25; O – 14. Также изучали влияние режимов измельчения на электроповерхностные свойства аргиллита, которым представлена минеральная составляющая угля.

При виброударном нагружении электрокинетический потенциал дисперсии определяли по методике, предложенной в [10]. Наблюдение проводили за частицами и микроагрегатами, имеющими приблизительно сферическую форму и размеры порядка 2 – 5 мкм. Так как в полученных данных наблюдался разброс в скорости движения различных частиц, то каждое значение определялось как среднее из 30 измерений.

Введение экспериментальных образцов, активированных методом виброударного нагружения, в ВУС приводит к изменению поверхностного заряда частиц дисперсной фазы как за счет активации, так и за счет агрегации или повышенной адсорбционной способности активированных частиц. В таких случаях разделение различных вкладов ξ-потенциала необходимо проводить исходя из гранулометрического состава и потенциометрических характеристик исследуемых суспензий (табл. 2). Анализ данных показывает, что виброударное воздействие используемых режимов измельчения на уголь и аргиллит различно. Электрокинетический потенциал аргиллита увеличивается с изменением режимов измельчения. Это обусловлено спецификой диспергирования аргиллита при различных режимах виброударного нагружения.

Из табл. 2 также видно, что величина электрокинетического потенциала при измельчении аргиллита изменяется практически одинаково при различных режимах нагружения, однако, при увеличении пути измельчения (L = 2 м – общая высота помольной камеры при измельчении на проход) ξ-потенциал значительно возрастает, что при увеличении времени измельчения (периодический режим) не наблюдается. Это обусловлено образованием координационно положительного кремния при непрерывном режиме, молекулы которого легче проникают в межчастичное пространство агрегатов аргиллита и созда-

ют расклинивающее давление, приводящее к росту удельной поверхности дисперсной фазы. Таким образом, процесс измельчения – это сложный физико-химический процесс увеличения потенциальной энергии вещества и повышения его химической активности. Уменьшение удельной поверхностной энергии минерала тем больше, чем больше сила поверхностного натяжения.

Таблица 2

Влияние виброударного воздействия на уголь и аргиллит

Режим измельчения	Массовая концентрация твердого в ВУС, %	Технологический зазор Δ, м	Скорость соударения $V_{соуд}$, м/с	Скорость прироста $\Delta S/t$, $м^2/(г·с)$	Поверхностное натяжение $\sigma\ 10^3$, Н/м	Структурная вязкость, Па·с	Динамическое напряжение сдвига, Па
Сухое	53	0,025	0,812	$3{,}5·10^{-2}$	249,3	2,71	9
Мокрое	53	0,010	0,555	$2{,}8·10^{-2}$	189,8	2,62	9
Мокрое	55	0,015	0,654	$3{,}1·10^{-2}$	126,7	2,40	11
Мокрое	60	0,020	0,738	$5{,}2·10^{-2}$	80,4	2,13	15
Мокрое	61	0,025	0,812	$8{,}9·10^{-2}$	72,9	1,92	18
Мокрое	60	0,030	0,879	$8{,}7·10^{-2}$	76,9	2,05	15

Корреляцию режимов измельчения с коэффициентом поверхностного натяжения проводили при изготовлении ВУС мокрым способом.

Из табл. 2 видно, что чем меньше σ, тем выше скорость прироста удельной поверхности и динамическое напряжение сдвига. В отличие от аргиллита, ξ-потенциал частиц угля в непрерывном и периодическом режимах измельчения падает, причем действие непрерывного виброударного режима проявляется сильнее. Это обусловлено тем, что при виброударной активации происходит смещение плоскости скольжения вглубь раствора. Также происходит снижение степени диссоциации кислых групп поверхности частиц угля.

Итак, при виброударном нагружении происходит стабилизация водоугольных суспензий со специфической адсорбцией, связанной с изменением функциональных групп в активируемом образце, а также с наличием двойных электрических слоев у поверхности частиц.

Водоугольные суспензии обладают рядом преимуществ: они не подвержены процессам окисления при хранении, хорошо перекачиваются по трубам, распыляются через форсунки, горят ровным и стабильным пламенем. Низкая пожаро- и взрывоопасность. Но они обладают и рядом серьезных не-

достатков: плохая морозоустойчивость, снижение удельной теплоты сгорания и высокая температура горения в центре факела. Виброударная активация угля за счет изменения структуры и механизма горения приводит к понижению температуры замерзания при неизменной температуре горения в центре факела, а также к увеличению удельной теплоты сгорания (табл. 3) [11].

Таблица 3

Влияние виброударной активации на свойства ВУС

Время виброударной активации, мин	0	10	20	40	60
Температура замерзания ВУС, °С	-8,5	-10,9	-16,5	-20,0	-21,9
Температура горения в центре факела, °С	1250	1260	1250	1265	1255
Удельная теплота сгорания, МДж/кг	16,72	20,1	23,7	26,3	29,1

Выводы. Активация водоугольных суспензий способом виброударного нагружения является перспективным и эффективным методом. Его преимущества: чистота процесса, увеличение скорости образования коагуляционных центров, низкие энергозатраты благодаря действию эффекта гидравлического расклинивания, однородность при вибросмешении, снижение температуры воспламенения и повышение теплотворной способности водоугольного топлива.

Список литературы: **1**. *Анциферов А.В.* Влияние виброударной активации на селективную флокуляцию углей / *А.В. Анциферов, Е.Ю. Светкина, В.П. Франчук* // Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2005. – Вип. 22(63). – С. 75 – 81. **2.** *Франчук В.П.* Конструкция и динамический расчет вибрационных мельниц / *В.П. Франчук* // Техника и технология обогащения руд. – М: Недра, 1995. – С. 143 – 160. **3.** *Анциферов А.В.* Симметричная двухмассная модель помольной камеры МВВ / *Анциферов А.В.* // Вибрации в технике и технологиях. – 1998. – № 4 (8). – С. 55 – 57. **4**. *Анциферов А.В.* Экспериментальное исследование поведения многомассной системы внутри камеры с вертикальным направлением вибрации / *А.В. Анциферов* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2006. – № 30. – С. 42 – 49. **5**. *Франчук В.П.* Определение температуры в зоне нагружения при виброударном измельчении: Материалы конференции. [Теория и практика процессов измельчения и разделения]. – Ч.1. – ОГМА, Одесса, 1995. – С. 15 – 23. **6**. *Урьев Н.Б.* Высококонцентрированные дисперсные системы / *Н.Б. Урьев.* – М.: Химия, 1980. – 360 с. **7**. *Урьев Н.Б.* Закономерности структурообразования высококонцентрированных водоугольных суспензий / Н.Б. Урьев // Исследование гидромеханики суспензий в трубопроводном транспорте. – М.: ВНИИПИ гидротрубопровод. – 1985. – С. 8 – 27. **8**. Баран А.А. Полимерсодержашие дисперсные системы / А.А. Баран. – К.: Наукова думка, 1986. – 204 с. **9**. *Аринов Э.А.* Управление структурообразованием минеральных дисперсий с применением водорастворимых полимеров и поверхностно-активных веществ / *Э.А. Аринов, Ф.Л. Глеккель, С.С. Хамраев* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, № 2. – С. 75 – 81. **10**. *Акимова Н.А.* Установка для определения электрофоретической подвижности взвесей / *Н.А. Акимова, Р.А. Карвацкая, В.И. Рябошапка* // Коллоидный журнал. – 1973. – Т. 25, № 6. – С. 1139 – 1140. **11.** *Борзов А.И.* К технологии приготовления ВТУС из бородинского термоугля / *А.И. Борзов, С.П. Детков, Н.В. Гончаров* // Уголь. – 2004. – № 2. – С. 56 – 59.

УДК 666.213

О.В. САВВОВА, канд. техн. наук, ***Л.Л. БРАГІНА***, докт. техн. наук,
О.В. ШАЛИГІНА, канд. техн. наук, ***О.В.БАБІЧ***, магістрант, НТУ «ХПІ»

ВИВЧЕННЯ ВОДОСТІЙКОСТІ МОДЕЛЬНИХ СТЕКОЛ В СИСТЕМІ R_2O – RO – RO_2 – R_2O_3 – P_2O_5 – SiO_2

В статті досліджено вплив хімічного складу та структури модельних стекол в системі R_2O – RO – RO_2 – R_2O_3 – P_2O_5 – SiO_2 на їх водостійкість. Визначено, що найвищою водостійкістю характеризуються опалесцентні та склокристалічні модельні стекла, при втраті маси зразку від 0,08 – 0,1 %, найнижчою – гомогенні стекла, при втраті маси зразку 0,2 %,

In article influence of a chemical composition and structure of modelling glasses in system R_2O – RO – RO_2 – R_2O_3 – P_2O_5 – SiO_2 on their water resistance is investigated. It is defined, that by the highest water resistance are characterised opacity and galss ceramic modelling glasses, at loss of weight of the sample of 0,08 – 0,1 %. The lowest – homogeneous glasses at loss of weight of the sample of 0,2 %.

Вступ. З розвитком емалювальної галузі для одержання захисних покриттів широкого застосування набули силікофосфатні стекла з підвищеними фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями. Так, на основі силікофосфатних стекол розроблені захисні електроізоляційні покриття для високотемпературного захисту металів групи заліза, які використовуються в сучасному машино- та приладобудуванні [1]. На основі стекол силікофосфатної системи розроблені також полив'яні покриття для побутового фарфору, лицювальної плитки, фаянсу зі зниженою температурою випалу [2].

Використання силікофосфатних стекол для розробки температуростійких та хімічностійких покриттів для легованих сталей дозволяє досягнути деяких переваг у порівнянні з силікатними покриттями спеціального призначення [1]. Структура і будова силікофосфатних стекол значно відрізняється від структури і будови силікатних стекол, що і позначається на їх хімічній стійкості.

Успіхам в хімії та медицині сприяло створення біосумісних скломатеріалів з контрольованою активною поверхнею на основі фосфатних стекол. На сьогоднішній час актуальним є використання силікофосфатних стекол у якості основи для створення антибактеріальних склоемалевих покриттів.

Основними вимогами до експлуатаційних характеристик даних покриттів є їх антибактеріальність і водостійкість. В свою чергу дані характеристики

визначаються бактерицидністю і водостійкістю модельних стекол.

Бактерицидність стекол визначається наявністю катіонів бактерицидних металів і структурою скла. Необхідна структура скломатриці залежить від схильності фосфатних стекол до тонкодисперсної об'ємної кристалізації, а саме забезпечення в них стехіометричного співвідношення фазоутворюючих оксидів CaO, P_2O_5 та кристалізації гідроксіапатиту.

Водостійкість стекол визначається за втратами маси в % і відповідає гідролітичному класу [2]. Найвищою водостійкістю характеризуються стекла, які відносяться до першого гідролітичного класу при втраті маси скла від 0 до 0,08 %, для – другого 0,08 – 0,12 %, для – третього 0,12 – 0,22 %, для – четвертого 0,22 – 0,44 %, для п'ятого > 0,44 %.

Відомо, що водостійкість стекол залежить від здатності утворювати плівку кремнегелевої кислоти, властивості якої пов'язані з складом та будовою вихідного скла. Структура силікатних стекол складається з неправильної сітки тетраедрів SiO_4, яка деформована модифікаторами та проміжними іонами. Склоутворювачами фосфатних стекол є B_2O_3 та P_2O_5. Незважаючи на те, що B_2O_3 та P_2O_5 окремо являються легкорозчинними ангідридами, у сполуці між собою вони дають стійку сполуку, причому хімічна стійкість підвищується в певних межах при додаванні Al_2O_3. Це пояснюється тим, що B_2O_3 та P_2O_5 у сполуці утворюють структуру у вигляді тетраедрів по типу SiO_4, яка відрізняється значною хімічною стійкістю $B_2O_3 + P_2O_5 \longrightarrow 2\,BPO_4$. Близькі значення іонних радіусів в P^{5+} – 0,34 нм та B^{3+} – 0,2 нм сприяють формуванню стекол зі стійкою структурою. Роль Al^{3+} при підвищенні хімічної стійкості борофосфатних стекол полягає у тому, що він сприяє переходу $BO_3 \longrightarrow BO_4$ при наявності RO, а Si^{4+} утворює структурні групи, які сприяють послабленню решітки склоподібних фосфатів [1].

Метою даної роботи з'явилось встановлення області склоутворення в системі R_2O – RO – RO_2 – R_2O_3 – P_2O_5 – SiO_2 та вивчення впливу співвідношення оксидів P_2O_5, Al_2O_3, B_2O_3 та SiO_2 на водостійкість модельних стекол

Методика експерименту. Водостійкість модельних стекол визначали зерновим методом за ДОСТ 1034.1-82 [3]. Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу, який проводили на установці «ДРОН-3М».

Експериментальні результати та їх обговорення. В роботі для вивчення водостійкості модельних стекол в системі R_2O – RO – RO_2 – R_2O_3 – P_2O_5 – SiO_2 було обрано 12 складів з постійним вмістом R_2O і варійо-

ваним вмістом SiO_2 від 45 до 50 мол. %, B_2O_3 від 5 до 14 мол. %, Al_2O_3 від 2 до 2,5 мол. %, $\Sigma(ZrO_2 + TiO_2)$ від 4 до 9,5 мол. %, CaO від 5 до 15 мол. %, P_2O_5 від 4 до 6 мол. %, причому співвідношення CaO / P_2O_5 варіювалось від 1,66 до 3. Всі дослідні стекла були зварені в однакових умовах при 1280 °С в корундових тиглях з наступною грануляцією розплаву у воді.

Характер склоутворення стекол системи R_2O – RO – RO_2 – R_2O_3 – P_2O_5 – SiO_2 визначається в першу чергу співвідношенням між P_2O_5, Al_2O_3, B_2O_3 та SiO_2. Дослідні стекла № 1 – 5 та № 9, 10 характеризуються співвідношенням P_2O_5 / Al_2O_3 = 2 і є повністю знепрозореними . Дослідні стекла № 6, 7, 11 та № 12 характеризуються співвідношенням P_2O_5 / Al_2O_3 відповідно 2,5 та 3. Підвищення вмісту P_2O_5 відносно Al_2O_3 створює умови для виділення фосфатів кальцію в даних стеклах, що є необхідною умовою при синтезі покриттів на їх основі. Дослідні модельні стекла характеризуються значеннями $\psi_B > 1$, що свідчить про одночасну присутність [AlO_4] та [BO_4]. В даному випадку утворюється єдиний алюмоборосилікатний каркас, який сприяє збільшенню ступеня зв’язаності структурної сітки скла.

Для визначення впливу хімічного складу модельних стекол на водостійкість всі стекла були розділені на I та II групу. До I групи відносяться стекла, які вміщують 15 мол. % Na_2O та Li_2O 5 мол. % (стекла № 1 – 4). До II групи відносяться стекла з 15 мол. % Na_2O та 2,5 мол. % Li_2O та 2,5 мол. % K_2O (стекла № 5 – 12).

Стекла I групи характеризуються втратами маси зразків після кип’ятіння від 0,05 до 0,07 %, та відносяться до першого гідролітичного класу. Завдяки вмісту оксиду літію втрати маси стекол I групи є значно меншими у порівнянні зі стеклами II групи при однакових співвідношеннях P_2O_5, Al_2O_3, B_2O_3 та SiO_2 та вмісті CaO, ZrO_2 та TiO_2 (рисунок). В стеклах № 1 та №2 реалізується заміна B_2O_3 на RO_2, яка істотно впливає на зміну хімічної стійкості. Скло №2 характеризується вмістом RO_2 10 мол. %, що підвищує водостійкість. В даному склі після варіння кристалізується бадделеіт, який значною мірою впливає на хімічну стійкість (рисунок). Стекла № 3 та 4 з вмістом SiO_2 < мол. % є інвертними і характеризуються підвищеним вмістом CaO від 10 до 15 мол. %. У зв’язку з інтенсивною кристалізацією декілька зменшується водостійкість даних стекол у порівнянні зі стеклами № 1 та № 2.

Заміна Li_2O на K_2O у кількості 2,5 мол. % у стекла II групи знижує водостійкість у порівнянні зі стеклами I групи. Втрати маси дослідних стекол в даній групі складають від 0,08 до 0,2 % належність їх відповідно до другого

та третього гідролітичного класу. В межах стекол II групи зміна маси зразків після кип'ятіння в першу чергу визначається вмістом B_2O_3. Найвищою водостійкістю 0,09 % характеризується скло № 11, яке вміщує 6 мол. % B_2O_3 та 10 мол. % RO_2 і характеризується наявністю гідроксіапатиту, як показано РФА, що є визначальним при синтезі антибактеріальних покриттів. Незначне підвищення вмісту B_2O_3 за рахунок RO_2 у стеклах № 6, 10 та збільшення вмісту CaO за рахунок RO_2 у склі № 12 несуттєво впливає на водостійкість. Скло № 8 є гомогенним і характеризується найнижчою водостійкістю 0,2 % та відноситься до третього гідролітичного класу, що пов'язано з високим вмістом B_2O_3 – 14 мол. %.

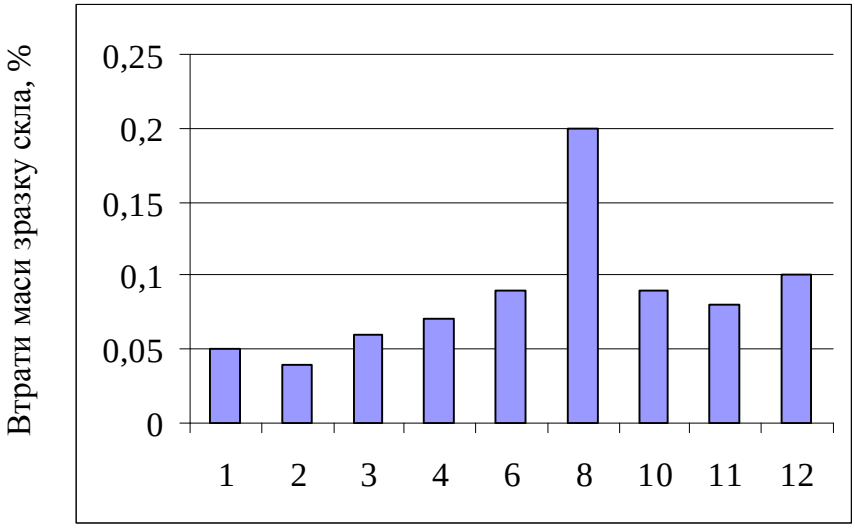


Рисунок – Водостійкість модельних стекол

Висновки. Встановлення області склоутворення в системі R_2O – RO – RO_2 – R_2O_3 – P_2O_5 – SiO_2 та досліджено вплив хімічного складу та структури модельних стекол на їх водостійкість. Визначено, що найвищою водостійкістю характеризуються опалесцентні та склокристалічні модельні стекла, які відносяться відповідно до другого гідролітичного класу.

Список літератури: **1.** *Седмале У.Я.* Стекломатериалы на основе фосфатов / *У.Я. Седмале* // Строение, свойста и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол: междунар. научн.-техн. конф., 25 – 26 апреля 1990 г.: тезисы докл. – Рига, 1990. – С. 4 – 6 **2.** *Ахметов Р.И.* Материалы и покрытия на основе фосфорсодержащих стекол / *Р.И. Ахметов, Х.А. Абдуллаєв, М.Х. Арипова* // Строение, свойста и применение фосфатных, фторидных и халькогенидных стекол: междунар. научн.-техн. конф., 25 – 26 апреля 1990 г.: тезисы докл. – Рига, 1990. – С.120 – 121. **3.** Стекло неорганическое и стеклокристаллические материалы. Методы определения водостойкости при 98° С.: ГОСТ 1034.1-82. – Государственный стандарт СССР, 1982. – 7 с.

Поступила до редколегії 13.04.09

УДК 621.357.7

Л.В. ТРУБНИКОВА, канд. техн. наук, ***Ю.В. ИЛЬЯШЕНКО***,
В.М. АРТЕМЕНКО, канд. техн. наук, ***А.А. МАЙЗЕЛИС***, НТУ «ХПИ»

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА НИКЕЛЕ И ЦИНКЕ В АММИАЧНО-АМИНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ

У доповіді представлені результати дослідження кінетичних закономірностей електродних процесів при електроосадженні нікелю й цинку зі змішаних аміачно-амінокислотних розчинів. Показано, що в електроліті доцільно підтримувати співвідношення концентрацій іонів нікелю й цинку 2 : 1 при зменшенні концентрації амінокислоти.

The results of kinetic laws research of electrode processes occurring during electrodeposition of nickel and zinc from mixed ammonia-aminoacid are presented in the report. It is shown that it is expedient to support a parity of concentration of ions of nickel and zinc 2:1 and to reduce concentration of aminoacid in the electrolyte.

Введение. Легирование защитных цинковых покрытий никелем позволяет увеличить коррозионную стойкость самого покрытия, что продлевает срок эксплуатации изделий [1]. Ранее для осаждения мелкокристаллических коррозионностойких покрытий сплавом цинк-никель нами было предложено совместное использование в электролите аминокислоты и ионов аммония [2]. С целью оптимизации состава электролита исследовали влияние соотношения концентраций как комплексообразователей, так и лигандов на условия получения качественных покрытий.

Методика исследований. Потенциодинамические зависимости в растворах для осаждения сплава цинк-никель получали на Ni, Zn и Zn-Ni электродах с использованием потенциостата ПИ-50.1 при скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Состав покрытий оценивали качественно по анодным поляризационным зависимостям растворения сплава, осажденного на платине. Массу осажденных покрытий определяли гравиметрическим и кулонометрическим методами.

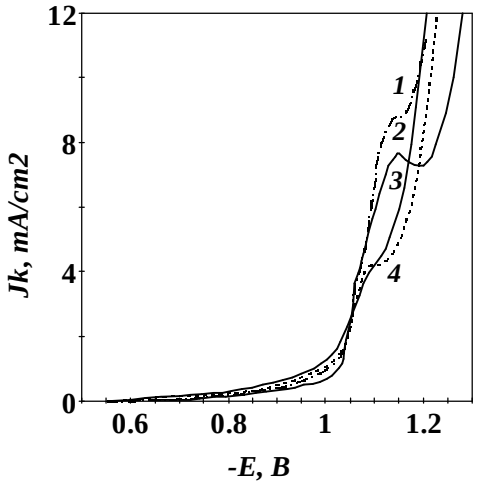
Сплавы получали из растворов трех серий с различным соотношением концентраций лигандов (см. таблицу), но постоянной суммарной концентрацией ионов металлов (0,6 моль/дм^3): серия А – с преимущественным содержанием в растворе ионов цинка, серия Б – с преимущественным содержанием ионов никеля и серия В – с соотношением $[Zn^{2+}] : [Ni^{2+}] = 1 : 2$.

Таблица

Составы растворов

Серия	№ раствора	Концентрация компонентов раствора, М			
		Ni^{2+}	Zn^{2+}	аминокислота	$NH_4^+(NH_3)$
А	1	0,01	0,05	0,12	0,30
	2	0,01	0,05	0,18	0,24
	3	0,01	0,05	0,18	0,18
	4	0,01	0,05	0,27	0,15
Б	5	0,05	0,01	0,12	0,30
	6	0,05	0,01	0,18	0,24
	7	0,05	0,01	0,18	0,18
	8	0,05	0,01	0,27	0,15
В	9	0,04	0,02	0,27	0,15

Результаты исследований. Потенциодинамические зависимости, полученные в растворах серии Б, имеют одну площадку предельного тока, а полученные в растворах серии А – две волны предельного тока. При увеличении концентрации ионов аммония в растворе при условии постоянной концентрации аминокислоты в растворах с преимущественным содержанием ионов цинка (серии А) наблюдается увеличение скорости катодного процесса в области потенциалов выделения никеля, повышение предельной плотности тока осаждения сплава и облегчение выделения водорода, что, по-видимому, связано со снижением затруднений при выделении в сплав никеля (кр. 1 и 2 рис. 1).



Растворы по таблице:
1 – № 2; *2* – № 3; *3* – № 6; *4* – №7.

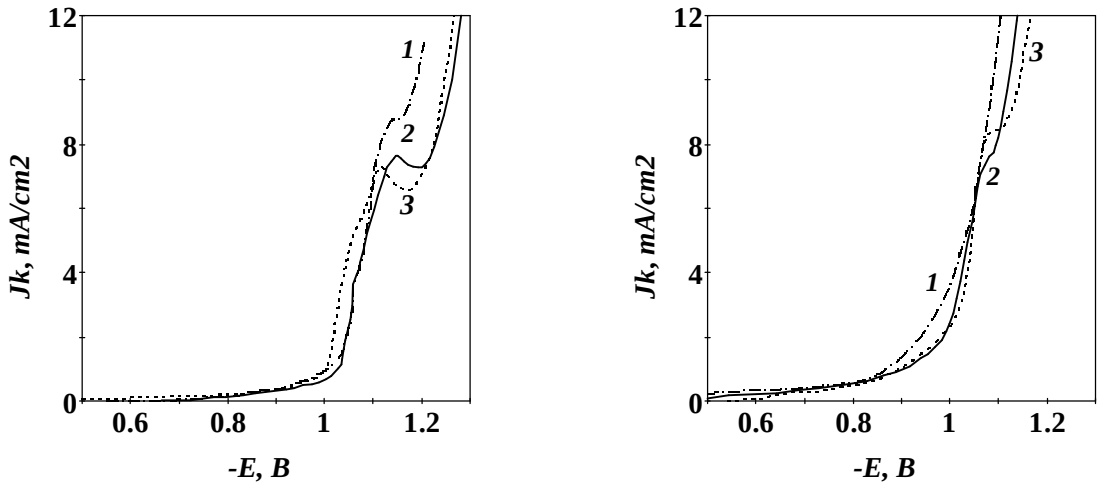
Рис. 1. Влияние $[NH_4^+]$ на поляризационные зависимости выделения сплава

В растворах серии Б высота площадки предельного тока увеличивается незначительно, а выделение водорода несколько затрудняется (кр. 3 и 4).

Различный характер влияния концентраций лигандов в этих сериях растворов проявляется и в значениях выхода сплава по току. Так, при увеличении содержания ионов аммония в серии Б в 1,3 раза выход по току при плотности тока 0,3 А/дм^2 увеличивается в 1,24 раза, а в серии А – практически не изменяется, уменьшаясь в 1,01 раза (при этом в сплаве растет содержание нике-

ля). При увеличении содержания аминокислоты в 1,25 раза наблюдается снижение выхода по току в обеих сериях, но в серии А в 1,33 раза в и только в 1,09 раза – в серии Б (при этом состав сплава существенно не изменяется).

При изменении соотношения концентраций лигандов в пользу аммиака (ионов аммония) в условиях постоянства общего содержания лигандов в растворах серии А наблюдается облегчение выделения сплава (рис. 2*а*) и рост выхода сплава по току до двукратного увеличения соотношения в пользу ионов аммония (кр. 1 рис. 3*а*).



а

Растворы по таблице:
1 – № 2; *2* – № 1; *3* – № 4.

б

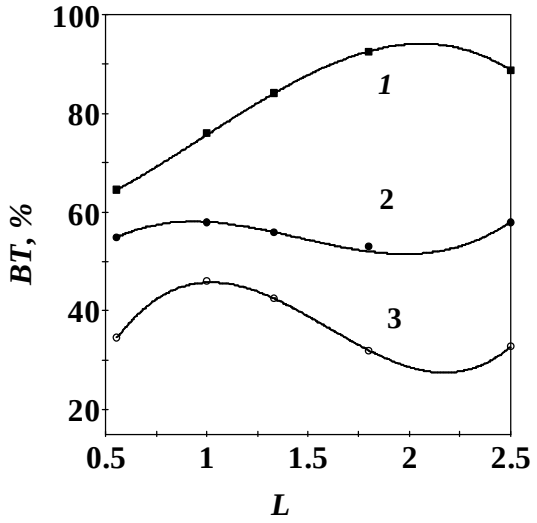
Растворы по таблице:
1 – № 5; *2* – № 8; *3* – № 6.

Рис. 2. Влияние соотношения концентраций лигандов на поляризационные зависимости выделения сплава из растворов серии А (а) и серии Б (б)

В растворах серии Б увеличивается предельный ток выделения сплава при постоянстве области потенциалов выделения (рис. 2*б*). Выход по току во всех растворах значительно ниже, чем в серии А. Зависимость выхода по току от соотношения концентраций лигандов (кр. 3 рис. 3*а*) имеет почти зеркальный, но более сложный характер, обусловленный одновременным изменением состава сплава и условий выделения водорода. В растворах серии В влияние соотношения концентраций металлов нивелируется, и выход по току от соотношения концентраций лигандов зависит незначительно (кр. 2).

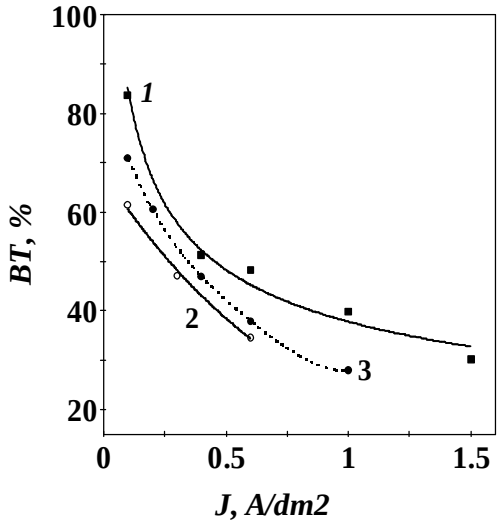
Зависимость выхода по току выделения сплава от плотности тока имеет во всех растворах ниспадающий характер, что предполагает высокую рассеивающую способность электролита. При увеличении концентраций металлов

выход по току повышается во всем диапазоне плотностей тока (рис. 3*б*), однако не прямо пропорционально этому изменению (кр. 1 и 3). При двукратном разбавлении раствора выход по току уменьшается незначительно, но снижается величина допустимой плотности тока, при которой образуется компактное покрытие (кр. 1 и 2).



а

Растворы по табл.:
1 –серия А; *2* – серия В; *3* – серия Б.
J_k= 0,3 А/дм^3.



б

Электролиты:
2 - раствор №12 табл.; *1 – 2* с увеличенным в 1,5 раза содержанием ионов металлов;
3 – 1 с уменьшенным в 1,33 раза содержанием лигандов.

Рис. 3. Выход по току сплава в зависимости от соотношения концентраций лигандов *L*=[NH_3]/[аминокислота] (*а*) и разбавления раствора (*б*)

Выводы. Установлено, что оптимальное соотношение концентраций никеля и цинка в полилигандном аммиачно-аминокислотном электролите для осаждения цинк–никелевого сплава составляет 2 : 1. Показана целесообразность снижения концентрации аминокислоты в электролите.

Список літератури: 1. *Лошкарев Ю. М.* Электролитичское цинкование: Монография / *Ю.М. Лошкарев, В.С. Коваленко.* – Днепропетровск: ДДУ, 1994. – 224 с. **2.** *Ілляшенко Ю. В.* Кінетика сумісного виділення цинку і никелю з розбавлених розчинів / *Ю. В. Ілляшенко., Л. В. Трубнікова., В. М. Артеменко* // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2008. – № 33. – С. 27 – 30.

Поступила в редколлегию 20.05.09

УДК 547.915

О.П. ЧУМАК, канд. техн. наук, ***М.Ю. ШАЛАМІТСЬКИЙ***, НТУ «ХПІ»

ДОСЛІДЖЕННЯ ВИНОГРАДНОЇ ОЛІЇ З КІСТОЧОК ВИНОГРАДУ РКАЦИТЕЛІ ТА РИСЛІНГ

Проведено екстракцію та вивчено фізико-хімічні властивості та жирнокислотний склад виноградної олії з кісточок винограду Ркацителі та Рислінг. Наявність поліненасичених жирних кислот, біофлаваноїдів та вітамінів у виноградній олії з кісточок винограду підтверджує, що цю олію можна вважати однією з найсильніших антиоксидантів.

Extraction of vine oil from vine seeds of Rkhacitely and Risling sorts has been carry out, physical and chemical properties and fatty acids composition of obtained oil have been investigated. The presence of polyunsaturated fatty acids, bioflavonoids, and vitamins in vine oil from vine seeds prove that this oil is one of the most active antioxidants.

Важливим напрямом підвищення ефективності виробництва є створення мало- та безвідходних технологій, більш широке залучення в господарський обіг вторинних сировинних ресурсів. Найбільшою мірою цим вимогам відповідає вторинна переробка відходів виноробства, що передбачає одержання цілого ряду біологічно цінних компонентів (виноградної олії, енобарвника, енатаніну, ферментів, амінокислот та ін.).

Донедавна виноградна олія застосовувалося в основному для технічних цілей у лакофарбовій і хімічній промисловості. Однак все частіше з'являються відомості про виноградну олію як про повноцінний харчовий і дієтичний продукт, а також про його застосування в медицині й парфюмерно-косметичній промисловості.

Виноградна олія це комплекс ліпідів і жирних кислот, має світло-жовтий колір з зеленуватим відливом, з приємним смаком, що відповідає рослинним оліям, без сторонніх присмаків.

Відомо, що при переробці винограду найбільшу частину вторинної сировини складають вичавки (7 – 17 %). Для видобування олії використовуються тільки не зброджуванні вичавки, що не проходили пряму перегонку, або кісточки, що відокремлені від вичавок.

Добування виноградної олії з вичавок здійснюють, як правило, екстракційним способом безпосередньо на великих виноробних і сокових заводах. Вичавки негайно піддаються переробці, щоб уникнути збільшення кислотно-

сті олії за рахунок ферментативного гідролізу. При переробці вичавок продуктивність екстракторів в 4 рази менша, ніж при переробці кісточок, а олія, що виходить, крім великої кислотності, характеризується високим вмістом нежирових екстрактивних речовин і дуже темним кольором, внаслідок чого вона придатна лише для миловаріння.

Більш якісну виноградну олію, придатну після рафінації для харчових продуктів, одержують із кісточок, які виділяють на виноробних заводах з вичавок (після їхнього негайного відмивання від екстрактивних речовин і сушіння до вологості 11 – 12 %).

Виноградні кісточки як олійна сировина характеризуються наступними особливостями:

- високою кислотністю олії, що обумовлена ферментативними процесами при переробці ягід винограду: кислотне число олії зі свіже одержаних кісточок, що недовго зберігалися, коливається в межах 10 – 20 мг КОН, при зберіганні кісточок кислотність виноградної олії різко зростає, досягаючи 40 – 60 мг КОН і більше;

- великою засміченістю сторонніми домішками (до 20 %), переважно мінеральними;

- винятково високим вмістом оболонки (лузги), що досягає 70 – 75 % від ваги кісточок;

- високою механічною міцністю кісточок і дуже твердою структурою оболонки.

Характеристика виноградних кісточок (%): вологість 9 – 20; вміст у насінні: ядра 25 – 30, оболонки 60 – 75; вміст жирної олії : насіння 10 – 15, ядра 30 – 40, оболонки 5 – 6; вміст сирого протеїну 10 – 14; вміст клітковини 35 – 45.

Слід зазначити, що якісний та кількісний склад виноградної олії в кісточках напряму залежить від сорту винограду, ступеня зрілості та висушування, району вирощування.

Виконано дослідження процесу прямої екстракції виноградної олії з кісточок винограду сорту Ркацителі та Рислінг, який було вирощено в Україні.

Процес екстракції складався з наступних операцій:

- очищення кісточок від сміттєвих домішок, щоб уникнути землистого присмаку олії (проводили на ситах з діаметром отворів: підситок 9 – 10 мм; верхнє сито – 7 – 8 мм, нижнє сито 3 мм);

- кондиціювання кісточок (до вологості 10 – 11 %) для одержання млива

потрібної якості й однорідності м’ятки;

- подрібнення кісточок для забезпечення достатнього розкриття клітинної структури;

- екстракція в апараті Сокслета.

Потім з місцели відігнали розчинник, олію висушили при температурі 60 °С під вакуумом. Залишкова олійність шроту становила 1,2 %.

В одержаних екстрактах виноградної олії з насіння винограду сорту Ркацителі та Рислінг було визначено фізико-хімічні показники, а також жирно кислотний склад олії методом газової хроматографії. Результати досліджень наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники виноградної олії

Показники	Виноградна олія (з кісточок)		
	Відомі сорти	Ркацителі	Рислінг
Густина (при 15 °С), г/см^3	0,909 – 0,956	0,921	0,904
Показник переломлення (при 20 °С)	1,470 – 1,480	1,473	1,476
Число омилення, мг КОН	176 – 196	178	182
Йодне число, % йоду	103,6 – 157,0	115,2	132,8
Вміст жирних кислот, %:			
насичені кислоти (сумарно)	8 – 16	9,3	10,8
ненасичені кислоти (сумарно)	80 – 89	82,0	84,5

Більш детально було вивчено жирнокислотний склад виноградної олії, для цього використовувався метод газової хроматографії. У таблиці 2 наведено дані кількісного складу жирних кислот в виноградній олії, що одержана з кісточок винограду Ркацителі й Рислінг.

Слід зазначити, що жирнокислотний склад виноградної олії підтверджує, що вона належить до линолево-олеїнової групи. До цієї ж групи належать такі олії як соняшникова, макова, оріхова. В кислотах таких олій міститься приблизно від 55 до 70 – 77 % линолевої кислоти при 15 – 20 % олеїнової кислоти. В деяких оліях цієї групи, як кунжутна або мигдалева, линолева і олеїнова кислоти знаходяться майже в однаковій кількості (40 – 45 %).

Болгарські виробники констатують, що завдяки наявності поліненасичених жирних кислот виноградна олія регулює клітинну проникність і затримує вологу в клітинах шкіри. Таким чином, відновлюється й поліпшується свіжий вигляд та еластичність шкіри.

Таблиця 2

Жирнокислотний склад виноградної олії з кісточок винограду Ркацителі й Рислінг

Найменування жирної кислоти	Вміст жирної кислоти (%)	
	Ркацителі	Рислінг
Миристинова	до 0,1	до 0,1
Пальмітинова	6,9	8,0
Стеаринова	2,4	2,8
Олеїнова	13,7	14,2
Линолева	68,0	69,8
Ліноленова й арахінова	0,3	0,5

Фірма «Nivea» пропонує денний крем, що регенерує, з вітамінами для старіючої шкіри «Nivea Vital» і молочко, що очищує, для зняття макіяжу з додаванням виноградної олії. Близько 30 % від загальної кількості всіх найменувань продукції московської компанії «Мирра» становлять препарати, що містять виноградну олію. Серед них засоби для очищення шкіри (косметичне молочко «Мирра», живильні креми («Багатоцільовий», «Екзотик», «Мирра де люкс»); профілактичні засоби; гігієнічні засоби; ароматерапевні композиції.

Таким чином, можна зробити висновок, що завдяки наявності комплексу біологічно активних добавок (БАД) (поліненасичених жирних кислот, біофлавоноїдів, а також вітамінів), олію з кісточок винограду можна вважати одним з найсильніших природних антиоксидантів, що повинна зайняти гідне місце у виробництві фармацевтичних препаратів, косметичних засобів, а також як дієтичний продукт і харчова добавка.

Список літератури: 1. Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масло-жировой промышленности: в 5 т. / [Под общей редакцией *В.П. Ржехина* и *А.Г. Сергеева*]. – Л.: 1969, Т. 5. – 502 с. **2.** Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров: в 5 т. / [Под общей редакцией *А.Г. Сергеева*.]. – Л.: 1974. – Т. 1, К. 2. – 591с.

Поступила в редколегію 21.04.09

УДК 664:547.272

О.П. ЧУМАК, канд. техн. наук, ***Ф.Ф. ГЛАДКИЙ***, докт. техн. наук,
О.В. УСІЧЕНКО, магістр, ***К.В. МАРКОВ***, НТУ «ХПІ»

ОДЕРЖАННЯ ЕТИЛОВИХ ЕФІРІВ НАСИЧЕНИХ ТА НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ЗА ДОПОМОГОЮ ФЕРМЕНТНИХ ПРЕПАРАТІВ

Одержано етилові ефіри пальмового стеарину та насичених і ненасичених жирних кислот за участю специфічних ліполітичних ферментних препаратів, що дасть можливість одержання спеціальних кондитерських жирів високої якості.

The ethyl ethers of palmitic stearin, saturated and unsaturated fatty acid by means of specific lipase enzymatic preparation that will give a possibility to receive the special confectionery fats of high quality have been received.

Використання ферментних препаратів у масложировій промисловості України є перспективним та актуальним, бо має низку переваг:

по-перше, знижуються енерговитрати, бо ферментні реакції не потребують високих температур,

по-друге, ферментні технології не використовують шкідливі та отруйні для людини і навколишнього середовища речовини;

по-третє, ферментні препарати легко піддаються біологічному розкладанню, що зменшує проблему їх утилізації.

Ще однією перевагою є те, що використання таких препаратів не потребує для роботи складних апаратів, що спрощує апаратурне оформлення виробництва.

Метою роботи є вивчення ферментативного синтезу етилових ефірів карбонових кислот, які у подальшому будуть використані у синтезі структурованих триацилгліцеринів, та оптимізація умов проведення реакції.

Утворення складних ефірів жирних кислот нагріванням суміші відповідних спиртів і кислот в присутності як сильних кислот так і ферментних препаратів в загальному вигляді можна описати формулою

$$RCOOH + C_2H_5OH \rightarrow RCOOC_2H_5 + H_2O$$

В цій реакції бере участь гідроксил карбоксильної групи жирної кислоти

та водень гидроксилу спирту. Реакція етерифікації рівноважна. Положення встановленої рівноваги залежить від індивідуальних особливостей кислот і спиртів і від відповідної їх кількості. Швидкість встановлення рівноваги визначається складом речовин, що реагують, температурою їх нагрівання, присутністю каталізатора.

Для зрушення рівноваги реакції у бік утворення продукту (ефірів), необхідно видаляти воду, що утворюється в результаті реакції. Це можна здійснити проведенням реакції під вакуумом або за допомогою використання молекулярних сит.

Для синтезу етилових ефірів жирних кислот обрано ферментний препарати Novozym 435 та TL IM (фірми «Novozymes» Данія). Фермент Novozym 435 являє собою ліпазу з Candida Antarctica, яку отримують шляхом глибинного бродіння генетично модифікованого мікроорганізму Aspergillius oryzae, що адсорбована на макропористій смолі. Активність Новозима 435 складає 10 000 в одиницях лауреата пропілу на грам (PLU/g).

Ліпозим TL IM – це харчовий гранульований препарат 1, 3- специфічної ліпази з Thermomyces lanusinosus, що був отриманий глибинною ферментацією від генетично модифікованої культури Aspergsllus oreszac. Ферментна активність Ліпозиму TL IM складає 170 од IUN/g. Одна одиниця IUN еквівалентна кількості ферменту, яка забезпечує перетворення 0,01 % тристеарину за хвилину в стандартних умовах.

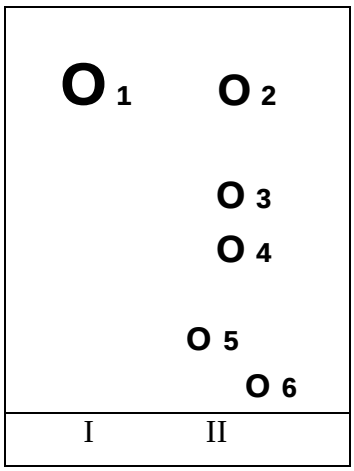
Зважаючи на те, що вихід цільового продукту етанолізу жирів за одну ступінь реакції невеликий, запропонована триступенева схема етанолізу.

Проведено синтез етилових ефірів октадеканової (стеаринової), гексадеканової (пальмітинової) та 9-октадеценової (олеїнової) кислот та пальмового стеарину.

Умови проведення реакції етанолізу: кількість ферменту становила 5 – 10% від маси жирної кислоти; співвідношення жирна кислота (пальмовий стеарин):спирт етиловий дорівнювала 1 : 2; температура процесу 60 °С, що забезпечило температурний оптимум роботи ферменту, та дозволило підтримувати реакційну суміш у рідкому стані; тривалість реакції 9,5 – 10 годин.

Продукт, що був отриманий алкоголізом пальмового стеарину, мав такий же колір, як і вихідний пальмовий стеарин, але при кімнатній температурі мав неоднорідну консистенцію. На рисунку наведено результати тонкошарової хроматографії пальмового стеарину, як вихідної сировини, та етилових

ефірів, як кінцевого продукту, що отримані при використанні ферментного препарату Ліпозим TL IM.



I – пальмовий стеарин;
II – етилові ефіри пальмового стеарину;

1, 2 –триацилгліцерини;
3 – діацилгліцерини;
4 – моноацилгліцерини;
5 – етилові ефіри;
6 – жирні кислоти.

Рисунок – Результати тонкошарової хроматографії пальмового стеарину та етилових ефірів пальмового стеарину

Тонкошарова хроматографія підтвердила утворення цільового продукту, тобто етилових ефірів пальмового стеарину. Для визначення ступеню перетворення пальмового стеарину в етилові ефіри зразки продуктів було проаналізовано за допомогою газорідинної хроматографії в Державному науково-дослідному центрі лікарських засобів. Постадійний вихід етилових ефірів за даними газорідинної хроматографії склав: перша стадія – 21,3 %, друга стадія – 50,8 %, третя стадія – 82,3 %.

Утворення етилових ефірів октадеканової (стеаринової), гексадеканової (пальмітинової) та 9-октадеценової (олеїнової) кислот також підтверджено даними тонкошарової хроматографії та визначенням температури плавлення, яка практично відповідала довідковим даним.

Результати фізико-хімічного аналізу вихідної сировини та етилових ефірів жирних кислот наведено в таблиці.

Як свідчать дані наведені в таблиці, одержані етилові ефіри мають суттєво нижчу температуру плавлення у порівнянні до відповідних жирних кислот.

Наявність кислотного числа в етилових ефірах підкреслює те, що не все жирні кислоти утворили ефіри.

Тому було проведено нейтралізацію жирних кислот за спеціальною технологією, що дозволила не тільки знизити кислотне число етилових ефірів до 0,3 мг КОН/г, а й розділити суміш досить просто.

Таблиця

Фізико-хімічного показники вихідної сировини
та продуктів етерифікації жирних кислот

Назва речовини	Фізико-хімічні показники			
	Число нейтралізації, мг КОН/г	Кислотне число, мг КОН/г	Температура плавлення, °С	Колір (консистенція)
Кислота стеаринова	197	—	57	білий (у твердому стані)
Кислота пальмітинова	218	—	54	білий (у твердому стані)
Кислота олеїнова	199	—	—	жовтий (у рідкому стані)
Етилові ефіри стеаринової кислоти	—	23,8	38	білий (у твердому стані)
Етилові ефіри пальмітинової кислоти	—	72,0	25	білий (у твердому стані)
Етилові ефіри олеїнової кислоти	—	79,13	—	жовтий (у рідкому стані)

Висновок: Доведено можливість отримання етилових ефірів жирних кислот з високим виходом продукту; оптимізовано умови проведення реакції. Практична цінність виконаних досліджень полягає в тому, що доцільно впровадити в промисловість нову енерго- та ресурсозберігаючу технологію виробництва етилових ефірів жирних кислот, як харчових добавок та вихідних компонентів для одержання кондитерських жирів певного складу.

Список літератури: **1**. *Тютюнников Б.Н.* Химия жиров / [*Б.Н. Тютюнников, З.И. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий и др.*]. – М.: Колос, 1992. – 448 с. **2.** Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масло-жировой промышленности: в 5 т. / [Под общей редакцией *В.П. Ржехина* и *А.Г. Сергеева*]. – Л.: 1969, Т. 5. – 502 с.

Надійшла до редколегії 21.04.09

УДК 667.621.632

В.М. ВОЛОСЮК, канд. техн. наук, ***Л.В. ПАНТЕЛЕЄВА***,
Ю.К. ШЕВЧЕНКО, НТУ «ХПІ»

НОВІ ПОЛІУРЕТАНОВІ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ПОКРИТТІВ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ НЕЛЕТКИХ РЕЧОВИН

У статті повідомляється про розробку поліуретанових пігментованих композицій для покриттів з високим вмістом нелетких речовин (~ 85 %). Визначені основні фізико-механічні властивості покриттів (твердість, адгезія, міцність при ударі, еластичність), а також паропроникність і водопоглинання плівок.. Методом вимірювання електродного імпедансу досліджені захисні властивості покриттів.

The information about the formulation of high solid (~ 85 %) pigmented polyurethane compositions for coatings is given in this paper. The basic physico-mechanical properties of coatings (e.g. hardness, adhesion, impact resistance, flexibility) as well as water vapour permeability and water absorption of films have been measured. Protective properties of coatings have been investigated by means of electrode impedance measurement.

У зв'язку з підвищенням вимог до охорони навколишнього середовища з 1 січня 2008 р. у країнах Євросоюзу почали діяти більш жорсткі нормативи викидів ЛОС (летких органічних сполук) щодо виробництва лакофарбових матеріалів (ЛФМ): максимальний вміст ЛОС в ЛФМ на основі органічних розчинників повинен бути у межах від 100 г / л (для внутрішніх покриттів стін та стелі) до 750 г / л (для ґрунтовок) [1]. Ця проблема може бути вирішена розробкою нового покоління ЛФМ без розчинників або з високим вмістом нелетких речовин.

Поліуретани (ПУ) – найбільше перспективні плівкотвірні матеріали для ЛФМ із високим вмістом нелетких речовин. Вони мають гарні й легко регульовані технологічні властивості: низьку в'язкість, достатню життєздатність й здатність тужавіти на холоду з утворенням високоміцних і стійких до абразивного зносу покриттів, що не поступаються по властивостях традиційним ПУ ЛФМ [2], при цьому практично відсутня емісія в довкілля летких органічних розчинників, зменшується вибухо – й пожежонебезпека, знижуються енерговитрати при формуванні покриттів. Їх можна наносити методом безповітряного розпилення одразу завтовшки до 300 мкм, навіть у закритих приміщеннях і всередині ємностей та резервуарів [3, 4].

Основною метою даної роботи була розробка ПУ композиції з високим вмістом нелетких речовин (~ 85 %) для захисних покриттів з оптимальними експлуатаційними властивостями, внаслідок чого були досліджені двоком-

понентні ПУ композиції на основі поліолів – нових синтезованих поліестерів (ПЕ), модифікованих олією:

– ПЕ 1 – середня молекулярна маса (М.м.$_{сер.}$) = 439; еквівалентна молекулярна маса (М.м.$_{екв}$).= 175; середня функціональність ($f_{сер.}$) = 2,5 ;

– ПЕ 2 – М.м.$_{сер.}$ = 638; М.м.$_{екв.}$ = 269; $f_{сер.}$ = 2,375;

– ПЕ 3 – М.м.$_{сер.}$ = 854; М.м.$_{екв.}$ = 366; $f_{сер.}$ = 2,33;

– ПЕ 4 – М.м.$_{сер.}$ = 900; М.м.$_{екв.}$ = 300; $f_{сер.}$ = 3,

і поліізоціанату ПІЦ (товарного продукту). Як каталізатори тужавіння застосовували діазобіциклооктан (DABCO) – від 0,01 до 0,05 мас. % по основі (ПЕ + ПІЦ) і сикатив СО – 1 – від 0,05 до 0,5 мас. % по основі (ПЕ + ПІЦ).

У ході дослідження фізико-механічних властивостей покриттів:

– часу висихання до ступеня 3 при температурі (20 ± 2) °С (ГОСТ 19007-73);

– адгезії методом гратчастих надрізів (ГОСТ 15140-78, розд. 2);

– твердості плівки по маятниковому приладу М-3 (ГОСТ 5233-89);

– міцності плівки при ударі по приладу типу У-1 (ГОСТ 4765-73);

– еластичності плівки при згинанні по шкалі ШГ-1 (ГОСТ 6806-73);

– межи міцності при розтягуванні, відносного подовження при розриванні та модуля пружності (ГОСТ 18299-72), було встановлено, що найкращі властивості у ПУ композиції на основі ПЕ 4 при стехіометричному співвідношенні, що дорівнює:

ПЕ : ПІЦ = 300 (М.м.$_{екв.}$ ПЕ – 4) : 140 (М.м.$_{екв.}$ ПІЦ) = 10 : 4,67; і при використанні DABCO як каталізатора тужавіння (не більше 0,015 мас. % по основі (ПЕ + ПІЦ), оскільки це знижує життєздатність композиції).

Подальші дослідження були спрямовані на оптимізацію складу композиції та технології її одержання. Отже співвідношення ПЕ : ПІЦ варіювалося від 10 : 4 до 10 : 6; товщина одержаного покриття – від 80 до 300 мкм; час тужавіння до ступеня 3 – від 30 до 60 хвилин.

Визначено, що оптимальним є співвідношення ПЕ : ПІЦ = 10 : 4,8; при якому покриття мають такі фізико – механічні властивості:

– твердість плівки – (0,56 – 0,6) умовних одиниць;

– адгезію – 1 бал;

– міцність плівки при ударі – 50 см;

– еластичність плівки при згинанні – 1 мм;

– межу міцності при розтягуванні – 17,55 МПа;

– відносне подовження при розриванні – 94,7 %;

– модуль пружності – 211,4 МПа.

При співвідношенні ПЕ : ПІЦ = 10 : 6 у покриттів найбільша твердість – 0,65 умовн. од., але недостатня еластичність – 2 бали.

Досліджені захисні властивості пігментованих ПУ композицій (загальна кількість пігментів і наповнювачів – від 30 до 50 мас. % по основі (ПЕ + ПІЦ):

– КМ 1 (ПЕ : ПІЦ = 10 : 5) – пігменти (TiO_2 + Cr_2O_3) + 36 % кальциту;

– КМ 2 (ПЕ : ПІЦ = 10 : 5) – непігментована;

– КМ 3 (ПЕ : ПІЦ = 10 : 5) – пігменти (TiO_2 + Cr_2O_3) + 20 % слюди;

– КМ 4 (ПЕ : ПІЦ = 10 : 6) – 33 % кальциту.

Були визначені:

1) вологопоглинання (%) після 21 днів випробувань за ГОСТ 21513-76: КМ 1 – 3,3; КМ 2 – 1,3; КМ 3 – 0,8; КМ 4 – 1,9;

2) паропроникність (г/м · год) за методикою [5]: КМ 1 – (1,1 – 1,8) · 10^{-6}; КМ 3 – 0,4 · 10^{-6}; КМ 4 – (1,45 – 2,6) ·10^{-6} ;

3) частотна залежність електричного опору (R) та ємності (C) покриттів (при частоті змінного струму 2000, 5000, 10000, 20000 Гц) у вихідному стані та після витримки у воді, 3 % розчині NaCl, 5 % розчинах $(NH_4)_2SO_4$, карба-міду і $(NH_4)_2HPO_4$, в етанолі – за методом вимірювання електродного імпе-дансу (ГОСТ 9.509-89):

– КМ 1 – покриття не витримали випробувань;

– КМ 3 – після 17 днів випробувань частотна залежність R і C майже не-змінна, порівняно з вихідними значеннями, що характерно для покриттів з високими захисними властивостями;

4) стан покриттів після 1,5 місяців випробувань в агресивних середовищах (візуально):

– у 3 % розчині NaCl і 5 % розчині $(NH_4)_2SO_4$: КМ1 і КМ3 – без змін;

– у 5 % розчині $(NH_4)_2HPO_4$) і дистильованій воді: КМ 1 і КМ3 – окремі невеликі пухирі;

– у 5 % розчині карбаміду: КМ 1 – пухирі;

– в етанолі: КМ 3 – пухирі.

Висновки

Одержані двокомпонентні ПУ композиції з високим вмістом нелетких речовин (~ 85 %) і захисно – декоративні покриття на їх основі, які мають

високі фізико – механічні властивості, але у покриттів з наповнювачем – слюдою захисні властивості значно вище, ніж у покриттів з кальцитом, внаслідок бар'єрного ефекту.

Частинки слюди мають пластинчасту форму та утворюють більш щільне покриття, ніж сферичні частинки кальциту. До того ж, поверхня кальциту дуже гідрофільна і може утворювати водневі зв'язки з молекулами води, що погіршує вологостійкість покриттів. Вологопоглинання плівок з більш високим вмістом кальциту навіть більше, ніж непігментованих.

Менш гідрофільні, ніж кальцит, пігменти TiO_2 і Cr_2O_3 також забезпечують бар'єрний ефект, тому плівки з кальцитом і пігментами, набагато менше пропускають пари вологи, ніж плівки лише з кальцитом.

Також визначено, що стійкість даних ПК у воді гірше, ніж у розчинах солей, що обумовлено наявністю водорозчинних солей у наповнювачах, а в етанолі відбувається набрякання покриттів.

Це декілька обмежує експлуатаційні можливості розроблених ЛФМ, але в цілому, їх доцільно використовувати для товстошарових покриттів завтовшки 200 – 300 мкм, де передбачається короткочасний контакт із водою та підвищений абразивний знос, а саме: для наливних підлог у побутових і виробничих приміщеннях, для покриттів по нержавіючій сталі (наприклад, барабанів магнітних сепараторів), для зовнішніх покриттів бетону, дахів (поверх руберойду), магістральних трубопроводів, мінераловозів.

Список літератури: **1**. Руководство по снижению содержания ЛОС в декоративных покрытиях / [главн. ред. *Бричко Александр*] // Украинский лакокрасочный журнал. – 2008. – № 1 – 2. – С. 20 – 27. **2.** *Омельченко С.И.* Современное состояние и тенденции развития химии пленкообразующих полиуретанов / *С.И. Омельченко* // Физикохимия и модификация полимеров: [сб. науч. тр. / отв. ред. *Лебедев Е.В. и др.*]. – К.: Наукова думка, 1987. – С. 3 – 23. **3.** *Sams Ray.* Solvent-free Polyurethanes: Recent Advances and Future Developments / *Ray Sams* // Journal of Protective Coatings & Linings. – June 2004. – P. 22 – 27. **4.** *Hare Clive H.* A Review of Polyurethanes : Formulation Variables and Their Effects on Performance / *Clive H. Hare* // Journal of Protective Coatings & Linings. – November 2000. – P. 34 – 44. **5.** *Карякина М. И.* Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / Маргарита Ивановна Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.

Поступила в редакцию 21.05.09

УДК 504.75.05.

М.Ф. КОЖЕВНИКОВА, ***В.В. ЛЕВЕНЕЦ***, канд. физ.-мат. наук,

И.Л. РОЛИК, Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ

ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДА ОЦЕНКИ РИСКА ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА ВЫБРОСАМИ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Розроблено програму EcoAir, що реалізує методологію оцінки ризику. В основі методики лежить оцінка впливу на здоров'я людини речовин, що перебувають в атмосферному повітрі. Представлено результати застосування програми EcoAir. Зроблено висновки про функціональні можливості програми й перспективи її розвитку.

The EcoAir program realizing methodology of risk evaluation is developed. The estimate of exposure on public health of the substances which are being in atmospheric air forms a basis of the method. Results of application of EcoAir program are presented. Resumes about functional capabilities of the program and perspectives of its development are made.

Введение.

Состояние и негативная динамика изменения экологической обстановки в Украине, и особенно в ее индустриальных районах, требуют разработки действенных и эффективных систем анализа ситуации. Основная сложность при оценке воздействия негативных факторов на окружающую среду и здоровье населения заключается в определении соответствующих реакций реципиентов на конкретный негативный фактор. Решить данное задание является возможным с использованием принципов методологии оценки риска, которая является самым перспективным в настоящее время инструментом для решения подобных задач. Большой прогресс в этой области связывают с разработкой и внедрением программных средств для количественной оценки риска.

Для определения воздействия вредных факторов производства на здоровье населения с применением методологии оценки риска в настоящее время используются многочисленные программные продукты [1 – 3], которые содержат базы данных с токсическими характеристиками загрязняющих веществ и описаниями особенностей их воздействия, что совершенно необходимо при решении такой сложной задачи, как оценка риска. Среди таких программ следует отметить Risk Assistant, SmartRISK, IEUBKwin, Epi-Info, Resrad, CISRA и другие. Эти программы включают набор методик и баз данных, которые позволяет оценить риски для здоровья, связанные с присутст-

вием химических соединений в окружающей среде в конкретных условиях. Среди перечисленных программ есть более общего плана, есть очень специализированные. Они позволяют произвести оценку негативного воздействия определенных веществ через определенный путь поступления в организм, но для оценки конкретных условий производства и загрязнителей они имеют ограничения. Это вызвало необходимость создания собственной программы оценки риска уже адаптированной к ситуации в Украине.

Методология оценки рисков.

Программа EcoAir реализует методологию оценки риска, разработанную Агентством охраны окружающей среды, США (EPA, USA) и модифицированную к условиям Украины с учетом предложений НИИ ЕЧ и ГОС им. А.Н. Сысина, Россия [4].

Оценка риска – это процесс, при котором осуществляется прогнозирование ущерба для здоровья, оценка вида и степени выраженности опасности, создаваемой агентом в результате существующего или возможного воздействия на определенную группу людей, а также существующий или потенциальный риск для здоровья, связанный с данным агентом.

Ключевое звено методологии оценки риска – здоровье человека и его охрана от неизбежного риска, связанного с воздействием токсических веществ, где бы они не находились: в воде, воздухе, почве.

В основе методики реализованной в программе лежит оценка воздействия веществ находящихся в атмосферном воздухе.

В общем виде метод включает в себя 4 этапа:

1. Идентификация опасности – идентификация загрязняющих веществ, определение воздействующих концентраций, выявление потенциально экспонируемых групп населения, определение зоны воздействия.

На этапе идентификации опасности осуществляется оценка полноты и достоверности имеющихся данных об уровнях загрязнения различных объектов окружающей среды, определяются задачи по дополнительному сбору информации о фактических и моделируемых концентрациях химических веществ, оценивается наличие сведений о количественных критериях.

2. Оценка зависимости «доза – эффект» – это процесс количественной характеристики токсикологической информации и установления связи между воздействующей дозой (концентрацией) загрязняющего вещества и случаями вредных эффектов в экспонируемой популяции.

Целью данного этапа является обобщение и анализ всех имеющихся данных о гигиенических нормативах, безопасных уровнях воздействия (референтных дозах и концентрациях), критических органах/системах и вредных эффектах, а также оценка применимости этих данных для решения задач, поставленных в проекте по оценке риска.

Международная методология оценки риска предполагает, что:

- раковые опухоли, при воздействии химических канцерогенов с генотоксическим действием могут возникать при любой дозе, и не существует уровня, ниже которого они были бы безопасны для здоровья (беспороговые эффекты);

- для неканцерогенных веществ и канцерогенов с негенотоксическим механизмом действия предполагается существование пороговых уровней, ниже которых вредные эффекты не возникают.

3. Оценка воздействия – определение экспозиции и расчет конкретных доз вещества, поступившего в организм при данной экспозиции.

Оценка экспозиции (воздействия) представляет собой один из важнейших и, как правило, наиболее точных из всех четырех этапов исследования риска. Он заключается в измерении или определении (качественном и количественном) выраженности, частоты, продолжительности и путей воздействия химических соединений, находящихся в окружающей среде. Оценка экспозиции описывает также природу воздействия, размеры и характер экспонируемых популяций.

4. Характеристика риска – расчет конечных показателей риска [5].

Программа EcoAir и возможности ее применения.

Разработанная программа EcoAir служит непосредственно для вычисления оценок химического риска для здоровья населения от загрязнения атмосферного воздуха выбросами промышленных производств. Она предназначена для оценки величины поступления и рисков нарушения состояния здоровья при изолированном и комбинированном влиянии химических веществ.

Для характеристики и интерпретации оценок риска были использованы следующие 3 способа: по EPA для канцерогенов, по EPA для неканцерогенов и по ММА им. И.М. Сеченова для неканцерогенов.

Первые два варианта предназначены для проведения расчетов при влиянии системных токсинов и канцерогенных веществ в соответствии с концептуальным подходом, разработанным EPA.

Последний вариант позволяет осуществлять прямую оценку эффектов для неканцерогенов и использует принципы гигиенического регламентирования вредных факторов окружающей среды, которые идентичны украинским нормативам

Программа EcoAir разработана в среде Delphi7 с использованием сервера автоматизации Microsoft Excel.

Рабочее окно программы приведено на рисунке.

Она состоит следующих функциональных частей:

1 – ввод библиотеки;

2 – индекс сравнительной опасности;

3 – среднесуточная доза;

4 – вычисление риска;

5 – помощь.

Каждая из частей программы реализована в виде отдельного окна.

Для работы программы используется база данных DataAir, в которой содержатся сведения, необходимые при расчетах, для более 950 химических веществ. Программа работает на персональном компьютере под управлением операционной системы Microsoft Windows XP, с достаточно умеренными требованиями к параметрам компьютера: PC с процессором Celeron, Pentium

и выше; оперативная память 32 Мб. или больше; накопитель на жестком магнитном диске емкостью 800 Мб. или больше.

EcoAir позволяет осуществить первичную, так называемую скрининговую оценку потенциальной опасности компонентов выбросов; оценивать экспозицию; учитывать разные сценарии влияния (селитебная, промышленная зоны); возрастные параметры экспонируемых групп населения; учитывать различные периоды воздействия (пожизненный, хронический, острый). В качестве входных параметров могут использоваться результаты проводимого на предприятиях мониторинга атмосферы или результаты моделирования рассеивания выбросов загрязняющих веществ предприятия.

Программа, используя описанную методику оценки риска, позволяет решать следующие задачи:

- определение индекса сравнительной опасности для канцерогенных и неканцерогенных веществ;

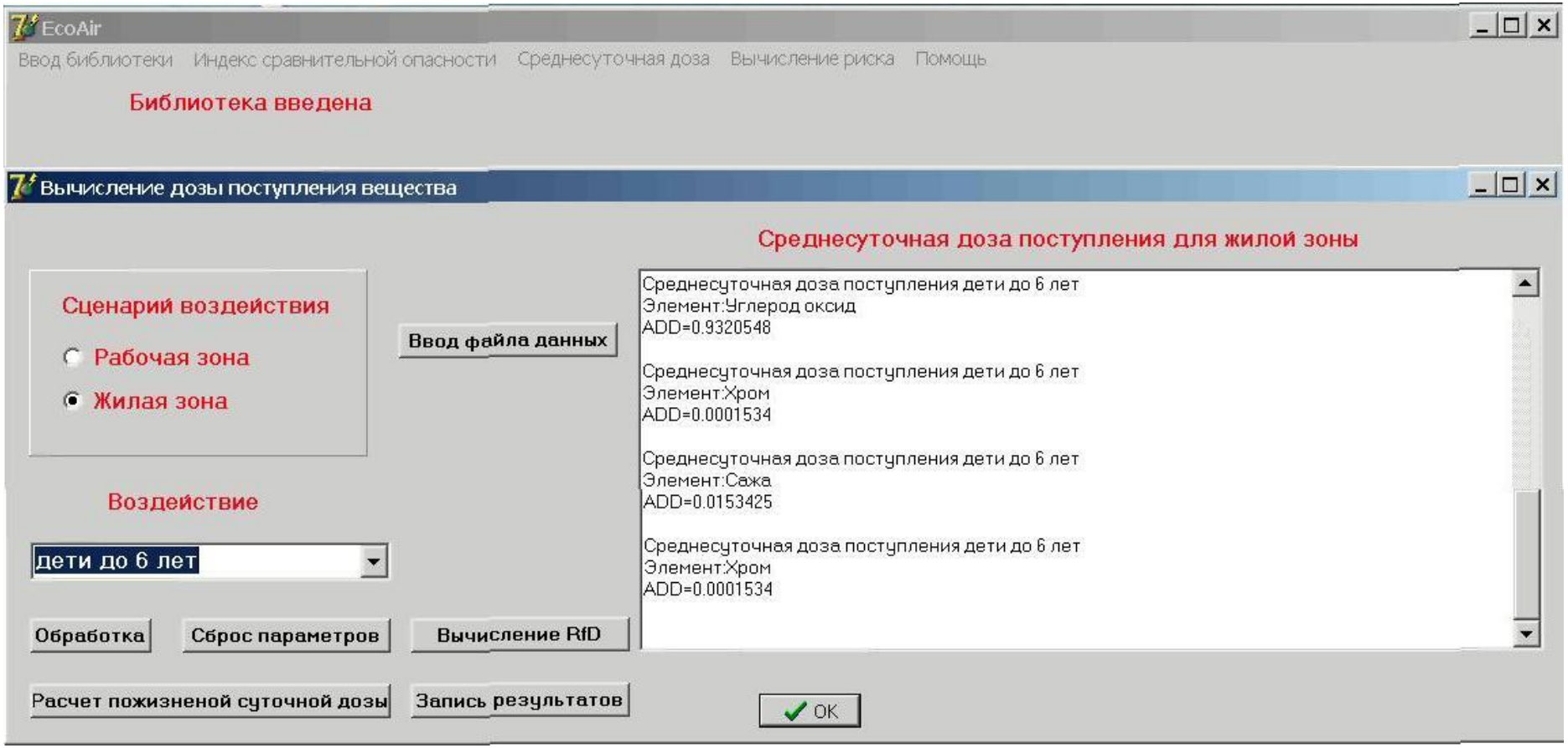


Рисунок – Вид программы EcoAir

- расчет среднесуточной дозы поступления вещества для разных групп населения;

- вычисление референтной дозы вещества;

- оценку пожизненной суточной дозы поступления вещества с учетом возрастных периодов;

- вычисление риска здоровью населения от загрязнения воздуха вредными веществами, получая при этом значения канцерогенного (индивидуального и популяционного) и неканцерогенного рисков, риска немедленного воздействия и риска неспецифической хронической интоксикации.

Решение указанных задач производится в диалоговом режиме.

Для проведения расчетов по программе требуется следующая исходная информация: усредненные концентрации загрязняющих веществ в исследуемых точках при остром и хроническом воздействии.

Программа снабжена системой помощи, которая обеспечивает методическую помощь при проведении расчетов и подсказки в процессе работы.

Наличие пополняемой базы данных по токсическим характеристикам загрязняющих веществ позволяет оперативно получать необходимую информацию и более эффективно производить расчеты.

Имеется возможность сохранить результаты расчетов, которые представлены в таблицах Excel в компактном виде, удобном для визуализации и интерпретации.

С ноября 2008г. программа находится в опытной эксплуатации в ННЦ ХФТИ.

За этот период были выполнены расчеты риска здоровью населения от воздействия выбросов токсичных веществ на предприятиях циркониевого цикла Украины, таких как Вольногорский государственный горнометаллургический комбинат (ВГГМК) и Государственное научно-производственное предприятие «Цирконий».

В таблице приведены результаты расчетов рефлекторных и хронических рисков для здоровья населения при воздействии приоритетных загрязнителей выбросов ВГГМК.

В качестве воздействующих концентраций использовались данные 3-х летних фактических наблюдений за состоянием атмосферного воздуха по шлейфу выброса предприятия.

Средние значения рисков в зоне наблюдения за данный период сводятся к нулю, что говорит об отсутствии здесь опасности развития симптомов хро-

нической интоксикации и возникновения рефлекторных реакций (ощущение неприятных запахов, слезотечение, кашель) у населения при вдыхании атмосферного воздуха.

Таблица

Рефлекторный и пожизненный ингаляционный риск для здоровья населения при воздействии выбросов ВГГМК

Точка наблюдения		Риск рефлекторной реакции			Хронический риск		
Направление	Расстояние от источника, м	CL_2	HCL	NO_2	CL_2	HCL	NO_2
2003г.							
Юго-восток	500	0	0	0	0	0	0
Юго-восток	2000	0	0	0	0	0	0
Юг	500	0	0	0	0	0	0
Юг	2000	0	0	0	0	0	0
2004г.							
Юго-восток	500	0	0	0	0,006437	0,00345	0,0011
Юго-восток	2000	0	0	0	0,003787	0,001728	0
Юго-запад	500	0,0077	0,0684	0	0,012035	0,00738	0,001524
Юго-запад	2000	0	0,0272	0	0,006437	0,006204	0,004527
Юг	500	0	0	0	0	0	0,004916
Юг	2000	0	0	0,003	0	0,002559	0,011143
Запад	500	0	0	0	0,007719	0	0
Запад	2000	0,002	0	0	0,009	0	0
Северо-восток	500	0,215	0	0	0,033334	0,003994	0,001207
Северо-восток	2000	0,2775	0	0,115	0,03759	0	0,021602
2005г.							
Юго-восток	500	0	0	0	0	0	0
Юго-восток	2000	0	0	0	0	0	0
Юго-запад	500	0,4288	0,6476	0	0,0482	0,015396	0,008246
Юго-запад	2000	0,3937	0	0,003	0,04543	0,003117	0,011143
Юг	500	0,2845	0	0	0,038004	0	0
Юг	2000	0,1096	0	0	0,025499	0	0
Восток	500	0	0	0,52	0	0	0,01824
Восток	2000	0	0	0,01858	0	0	0,014998
Северо-запад	500	0	0	0,52	0	0	0,01824
Северо-запад	2000	0	0	0,01858	0	0	0,014998
Север	500	0,0154	0,01552	0	0,022348	0,005552	0,007897
Север	2000	0,0094	0	0	0,012449	0	0,004728

Выводы.

Метод оценки риска с применением программы EcoAir позволяет на новом качественном уровне рассмотреть влияние окружающей среды при выявлении опасности воздействия существующего и прогнозируемого уровня загрязнения на здоровье человека.

Программа EcoAir показала свою функциональность и эффективность при оценке риска, связанного с воздействием токсических веществ в атмосфере, на предприятиях циркониевой отрасли промышленности.

Предполагается дальнейшая модернизация программы. В частности, интеграция в нее программы моделирования химического состава атмосферы, а также возможность получения результатов с привязкой к конкретным картографическим данным.

Список литературы: **1.** *Новиков С.М.* Риск воздействия химического загрязнения окружающей среды на здоровье населения: от оценки к практическим действиям / *С.М. Новиков, Т.А. Шашина, И.Л. Абалкина.* – М.: Издательское товарищество "АдамантЪ", 2003. – 84 с. **2.** *Новиков С.М.* Оценка ущербов здоровью населения г. Москвы, связанных с загрязнением атмосферного воздуха летом 2002 года / [*С.М. Новиков, О.И. Аксёнова, Е.Г. Семутникова и др.*]. – М.: 2002. – 171 с. **3.** Методы и программные средства оценки риска здоровью населения в связи с загрязнением окружающей среды [Електронный ресурс] / Итоговый отчет. РАН Институт космических исследований. – М.: 2000. – 73 с. – Режим доступа: http://www.iki.rssi.ru/ehips/Seminar2000.htm. **4.** *Хурнова Л.М.* Экологическое аудирование управления рисками: учебное пособие / *Л.М. Хурнова, Д.Х. Мамина*. – Пенза: ПГАСА, 2003. – 100 с. **5.** *Большаков А.М.* Оценка и управление рисками влияния окружающей среды на здоровье населения / *А.М. Большаков, В.Н. Крутько, Е.В. Пуцилло.* – М.: Эдиториал УРСС, 1999. – 255 с.

Поступила в редколлегию 26.08.09

УДК 666.943

Г.М. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, ***Д.Ю. МАРКОВ***,
А.М. КОРОГОДСЬКА, канд. техн. наук, ***О.С. НАБОКА***,
О.О. ГАПОНОВА, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ»

РОЗРОБКА СКЛАДІВ БЕТОНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ШЛАКОЛУЖНИХ В'ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА РІДКОМУ СКЛІ

У статті наведені результати розробки високоміцних бетонів основі шлаколужних в'яжучих матеріалів, затворених рідким склом. За допомогою симплекс-гратчастого методу планування експерименту оптимізовано гранулометричний склад заповнювача – гранітного відсіву. Досліджено основні фізико-механічні характеристики отриманого бетону. Розроблено склади тротуарних плиток з використанням розробленого матеріалу та встановлено відповідність їх вимогам державних стандартів.

In the article the results of development of high durability concretes of are resulted on the basis of slag alkaline binding materials, inundated liquid glass. With a help there is a simplex – latticed method of experiment planning of granulometric composition of filler is optimized – granite sifting out. Basic physical and mechanical descriptions of the got concrete are probed. Compositions of sidewalk tiles are developed with the use of the developed material and their conforming to the requirements of state standards is set.

У теперішній час основні властивості шлаколужних бетонів – замкнутість пор, висока щільність і міцність, підвищена морозостійкість (взагалі морозостійкість шлаколужних бетонів складає 300 – 1000 циклів й більше) і корозійна стійкість, водонепроникність, низький коефіцієнт фільтрації – дозволяють віднести їх до розряду матеріалів зі спеціальними властивостями й рекомендувати до використання в першу чергу в спеціальних видах будівництва, де потрібні корозійностійкі бетони а також в іригаційному й дорожньому будівництві, у місцях де відсутні необхідні для таких бетонів на портландцементі заповнювачі [1 – 4].

Узагальнюючи досвід багаторічної експлуатації шлаколужних бетонів на основі місцевих ґрунтів у виробах і конструкціях різних споруджень, а також результати випробувань зразків, випиляних з них, можна зробити висновок, що такі бетони довговічні й мають високі експлуатаційні якості.

Для розробки високоміцних бетонів на основі шлаколужних в'яжучих матеріалів були обрані доменний гранульованих шлак ВАТ «Алчевський металургійний комбінат»; портландцемент ПЦ 1-500-Н ВАТ «Балцем» у якості активізатора тверднення шлаку; глина Новорайського родовища марки ДН-0.

У якості заповнювача було використано гранітний відсів.

У якості лужного затворювача використовували рідке скло з модулем 2,45 густиною 1,3 г/см^3.

Для отримання шлаколужного бетону відповідної міцності, щільності та однорідності, що забезпечує необхідну експлуатаційну надійність отриманих бетонів, було проведено підбір оптимального гранулометричного складу заповнювача, що значно впливає на вищезазначені параметри.

При проведенні експерименту у якості в'яжучого використовувався шлаколужний матеріал оптимального складу, отриманий у попередніх дослідженнях, з найвищими експлуатаційними показниками [5].

В якості заповнювача використовувався гранітний відсів наступних фракцій: 2 – 1,25 мм, 1,25 – 0,63 мм та менше 0,63 мм. Оптимізація кількісного співвідношення суміжних фракцій заповнювача проводилась за допомогою симплекс – ґратчастого методу планування експерименту.

Зразки бетонів у вигляді кубів розміром $(5\times5\times5)\cdot10^{-2}$ м виготовлялись методом віброущільнення. Для опису залежності міцності отриманих бетонів від кількісного співвідношення суміжних фракцій заповнювачів використовували поліном неповного третього порядку.

Матрицю планування експерименту наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Матриця планування експерименту для оптимізації міцності при стиску

Коефіцієнт полінома	Фракції наповнювача			Межа міцності при стиску, кг/см^2
	X_1 (2 – 1,25 мм)	X_2 (1,26 – 0,63 мм)	X_3 (< 0,63 мм)	
n_1	1	0	0	78,6
n_2	0	1	0	27,9
n_3	0	0	1	33,9
n_{12}	0,5	0,5	0	169,9
n_{23}	0,5	0	0,5	149,8
n_{13}	0	0,5	0,5	141,7
n_{123}	0,33	0,33	0,33	91,2

Базуючись на основі проведених розрахунків було визначені коефіцієнти рівняння залежності міцності отриманих шлаколужних бетонів від кіль кісного та гранулометричного складу заповнювання, яке має вигляд:

$$y = 78{,}6\cdot X_1 + 27{,}9\cdot X_2 + 53{,}9\cdot X_3 + 466{,}6\cdot X_{12} + 301{,}8\cdot X_{13} + 435{,}6\cdot X_{23} - 2587{,}8\cdot X_{123}$$

Адекватність рівняння перевірялась постановкою додаткових контрольних експериментів. Для розрахунку поверхні оптимізації використовувалась спеціально розроблена програма в оболонці Microsoft Office Exel. За результатами виконаних розрахунків та математичної обробки даних побудована симплекс-діаграма «склад – межа міцності при стиску» та проекцій ліній однакового рівня для міцності при стиску зразків (рисунок).

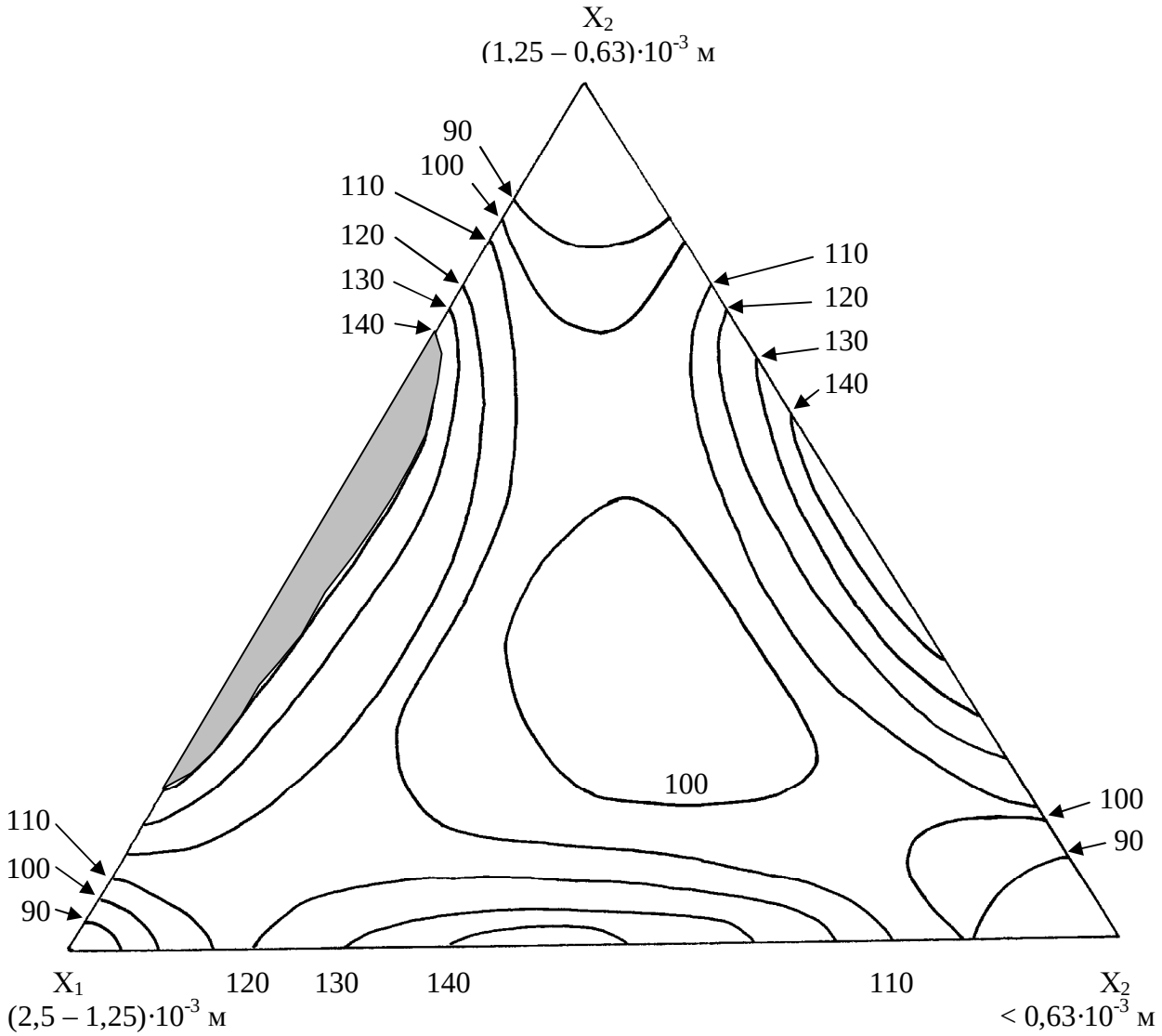


Рисунок – Діаграма «склад – межа міцності при стиску» зразків шлаколужних бетонів, отриманих з використанням гранвідсіву

Із результатів розрахунку видно, що для отримання високоміцних шлаколужних бетонів необхідно обирати суміш, яка складається із двох фракцій з наступним кількісним співвідношенням розмірів зерен:

- фракція 2 – 1,25 мм – 30 – 80 %;
- фракція 1,25 – 0,63 мм – 20 – 70 %.

Наявність фракції менше 0,63 мм є небажаною, оскільки її присутність значно знижує міцність отриманих виробів.

Вміст тонкої фракції замінюється шлаколужним в'яжучим, тому необхідну міцність отриманим зразкам шлаколужних бетонів (до 170 кг/см^2) надає двофракційна суміш заповнювача. Усі подальші дослідження фізико-технічних властивостей розроблених шлаколужних бетонів виконувалась з урахуванням оптимального гранулометричного складу заповнювача.

Визначення основних фізико-механічних та технічних властивостей отриманих шлаколужних бетонів відбувалося згідно ГОСТ 17608-91 «Плити бетонні тротуарні» та ТУ 5714-064-02495332-96 «Плити бетонні з гранітною крихтою».

До основних фізико-механічних та технічних властивостей розроблених шлаколужних бетонів відноситься: міцність при стиску, морозостійкість, стійкість до стирання, водопоглинання.

Для визначення цих показників були виготовлені наступні зразки: для визначення міцності при стиску, водопоглинання та морозостійкості – куби з розміром ребра $5 \cdot 10^{-2}$ м методом віброущільнення; для визначення стійкості до стирання – плитки розміром $(16 \times 4 \times 4) \cdot 10^{-2}$ м методом віброущільнення з поступовим укладанням шарів матеріалу (шар товщиною 10^{-2} м з віброущільненням впродовж 30 секунд, потім шар товщиною $3 \cdot 10^{-2}$ м з віброущільненням до загального часу 2 хвилини).

Склад зразків був наступним: 25 мас. % щлаколужного в'яжучого матеріалу оптимального складу, 75 мас. % гранітного відсіву (60 мас. % фракції $(2 – 1,25) \cdot 10^{-3}$ м та 40 мас. % фракції $(1,25 – 0,63) \cdot 10^{-3}$ м).

Усі зразки після формування витримували впродовж 24 годин у повітряно-вологих умовах, а потім – 28 діб у аналогічних умовах.

Після цього зразки піддавали випробуванням.

Результати визначення основних фізико – механічних та технічних властивостей зразків шлаколужних бетонів наведений у табл. 2.

Таким чином, за даними ГОСТ та ТУ розроблений шлаколужний бетон має марку за міцністю при стиску В 150.

При кліматичному виконанні УХЛ за ГОСТ 15150 при розрахунковій температурі зовнішнього повітря найбільш холодної п'ятиденки району будівництва 5 – 15 °С марка бетону за морозостійкістю складає F 150.

Водопоглинання бетону та стійкість до стирання відповідає вимогам ГОСТ.

Таблиця 2

Основні фізико – механічні та технічні властивості зразків шлаколужних бетонів

Властивість	Значення
Міцність при стиску, кг/см^2, у віці	
1доба	97
3 доби	115
7 діб	142
28 діб	170
Водопоглинання, %	4,2
Морозостійкість, цикли	більше 25 (без зміні міцності)
Стійкість до стирання, г/см^2	0,8

За результатами випробувань та ґрунтуючись на вимогах державних стандартів можна зробити висновок, що отримані бетони на шлаколужних в'яжучих матеріалах можуть бути використані для створення покриттів садово-паркових та садових доріжок, тротуарів у внутрішньо-квартальних проїздах.

Оскільки затворення таких виробів відбувається за допомогою рідкого скла, то такі вироби стійкі до дії більшості мінеральних та органічних кислот, крім фтористоводневої, кремнефтористоводневої кислот та лугів.

На основі розробленого шлаколужного в'яжучого матеріалу оптимального складу було отримано зразки готових виробів – тротуарні плитки. У якості заповнювачів використовувались пісок та гранітний відсів.

Склад плитки наступний: 43 % шлаколужного в'яжучого оптимального складу, 36 % гранітного відсіву та 21 % піску.

Вихідні матеріли змішувались у кульовому металічному млині впродовж 20 хв., для гомогенізації суміші.

Суміш затворювалась рідким склом, плитка виготовлялась у металічній формі розміром $(200\times160\times70)\cdot10^{-3}$ м методом віброущільнення.

Форми розбирались через 4 години після виготовлення виробів і висушувались при температурі 60 °С впродовж 10 годин.

Отримані плитки мали міцність на стиск 200 кг/см^2, морозостійкість у режимі змінного заморожування при температурі – 20 °С та відтаювання більше ніж 25 циклів.

Таким чином, готові вироби у вигляді тротуарної плитки на основі розробленого шлаколужного в'яжучого матеріалу оптимального складу має ма-

рку 200, є морозостійкими та відповідають державному стандарту України на такі вироби.

Список літератури: **1.** *Глуховский В.Д.* Шлакощелочные цементы и бетоны / *В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов.* – К.: Будівельник, 1978 – 184 с. **2.** *Глуховский В.Д.* Производство бетонов и конструкций основе шлакощелочных вяжущих / [*В.Д. Глуховский, П.В. Кривенко, Г.В. Румына, В.Д. Герасимчук*]. – К.: Будівельник, 1988. – 144 с. **3.** *Глуховский В.Д.* Щелочные и щелочно-щелочноземельные гидравлические вяжущие и бетоны / *В.Д. Глуховский.* – К.: Вища школа, 1979. – 232 с. **4.** *Ушеров-Маршак А.* Шлакопортландцемент и бетон / *А. Ушеров-Маршак, З. Гергичны, Я. Малолепши.* – Харьков: Колорит, 2004 – 159 с. **5.** *Володько А.В.* Получение вяжущих материалов на основе отходов металлургической промышленности: материалы I Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых [Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов], (Харьков, 23-24 марта 2009 г.) / [*А.В. Володько, А.Н. Корогодская, Д.Ю. Марков, Г.Н.Шабанова*]. – Харьков: 2009. – С. 48

Надійшла до редколегії 12.05.09

Содержание

1.	***Г.Н. ШАБАНОВА, В.К. МОКРИЦКАЯ, Н.С. ЦАПКО, Е.М. ПРОСКУРНЯ*** ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕТРАЭДРАЦИЯ СИСТЕМЫ $BaO – Al_2O_3 – SiO_2 – ZrO_2$	3
2.	***В.Н. ШУМЕЙКО, Г.Н. ШАБАНОВА, В.Б. ДИСТАНОВ, Н.П. БОЛДЫРЕВА, С.Н. БЫКАНОВ*** СИНТЕЗ ПОЛИАКРИЛОВОЙ ДОБАВКИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ГИДРАТАЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА	7
3.	***О.Ю. ФЕДОРЕНКО, М.А. ЧИРКІНА, К.Б. ДАЙНЕКО*** ВИКОРИСТАННЯ РЕГІОНАЛЬНИХ ДЖЕРЕЛ СИРОВИНИ В ТЕХНОЛОГІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФАРФОРУ	13
4.	***П.О. НЕКРАСОВ, О.В. ПОДЛІСНА, Ю.М. ПЛАХОТНА*** ОКИСНЮВАЛЬНА СТІЙКІСТЬ ЖИРІВ, ЗБАГАЧЕНИХ ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНАМИ	22
5.	***С.Р. АРТЕМЬЕВ*** СОВРЕМЕННЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ КРИЗИС. ПУТИ ПРЕОДОЛЕНИЯ	27
6.	***Б.И. МЕЛЬНИКОВ, И.А. ВАСИЛЕНКО, С. А. КУМАНЕВ*** МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПРИ ГОМОГЕННОМ И ГЕТЕРОГЕННОМ ХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ОКСИГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ	38
7.	***С.А. КУМАНЕВ, М.П. СУХОЙ, В.В. БУЛЫЧЕВ*** РАСЧЕТ КИНЕТИКИ ГОРЕНИЯ МЕТАНА С РАССМОТРЕНИЕМ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ	46
8.	***Д.Н. ДЕЙНЕКА, Г.И. ГРИНЬ, А.В. ПРИСЯЖНЫЙ, А.В. ШАПКА, Л.В. МУХИНА, А.А. ЛАВРЕНКО*** МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ МЕДИ	52
9.	***Г.І. ГУРІНА, О.О. СМІРНОВА*** ПІГМЕНТОВАНІ УРАЛКІДНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПРОТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ МЕТАЛЕВИХ ПОВЕРХОНЬ	57
10.	***И.Н. ДЕМИДОВ, В.А. ГУСАК*** ПОЛУЧЕНИЕ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЕРОКСИДОВ	61
11.	***А.П. МЕЛЬНИК, М.В. ОЛІЙНИК, С.О. КРАМАРЕВ, Т.В. МАТВЄЄВА*** ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕЯКИХ АЗОТОВМІСНИХ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ	66
12.	***Л.Ф. ПОДГОРНАЯ, Д.И. БУЛАНОВ*** ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНО-ПОЛИЭФИРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ	70
13.	***В.В. СОЛОВЕЙ, П.М. КАНИЛО, А.В. КОШЕЛЬНИК, В.Е. КОСТЮК*** ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ПОДГОТОВКИ ВЫСОКОЗОЛЬНОГО УГЛЯ ПУТЕМ ЕГО НАГРЕВА ПРОДУКТАМИ СГОРАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ВОДОРОДА В ОБОГАЩЕННОМ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХЕ	74
14.	***М.О. ПОДУСТОВ, І.І. ЛИТВИНЕНКО, О.М. ДЗЕВОЧКО, Р.С. ЧОРНОНОГ*** СИСТЕМА АВТОМАТИЗАЦІЇ ПРОЦЕСА НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ПРОДУКТІВ СУЛЬФАТУВАННЯ	87
15.	***О.М. ДУБОВЕЦЬ, М.К. КРАВЦОВ, Б.Г. ЛЯХ, І.І. ЛИТВИНЕНКО, В.І. ТОШИНСЬКИЙ, О.М. ДЗЕВОЧКО*** ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ПРАЦЕЗДАТНОСТІ ОМІЧНИХ СИГНАЛІЗАТОРІВ РІВНЯ НА ДИСПЕРСНИХ СЕРЕДОВИЩАХ (ШЛАМАХ, ПУЛЬПАХ, СУСПЕНЗІЯХ)	92

16.	***А.В. БАБИНЦЕВ*** ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СУШИЛКИ-ГРОХОТА	100
17.	***Т.Г. ИВАЩЕНКО, В.И. ВИННИЧЕНКО, В.В. КОТЛЯРЕНКО, Д.В. ЛИСИН*** ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ФОСФОГИПСА ВО ВЗВЕШЕННОМ СОСТОЯНИИ	105
18.	***А.Н. ИВАНОВ, А.Ю. ЧУДНЫЙ*** СТРУКТУРЫ ПОТОКОВ ПРИ ПОДАЧЕ КРУПКИ В ТРУБНЫЕ МЕЛЬНИЦЫ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА	110
19.	***В.О. БУЦЬКИЙ, О.Ю. КРОТ, О.Г. САВЧЕНКО, Д.В. СУПРЯГА*** ПОРІВНЯННЯ АКТИВАТОРІВ БАРАБАННО-ВАЛКОВОГО ТИПУ ЦИКЛІЧНОЇ ТА БЕЗПЕРЕРВНОЇ ДІЇ	116
20.	***А.К. БАБИЧЕНКО, В.І.ТОШИНСЬКИЙ*** ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОСТІ ЕКСПЛУАТАЦІЇ АБСОРБЦІЙНО-ХОЛОДИЛЬНИХ УСТАНОВОК БЛОКУ ВТОРИННОЇ КОНДЕНСАЦІЇ АГРЕГАТІВ СИНТЕЗУ АМІАКУ	122
21.	***А.Н. ЧЕРКАШИНА, Н.Г. ПОПОВА, И.А. ПОЛИВОДА*** ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ИЗ ПВХ	129
22.	***В.Л. АВРАМЕНКО, КАРИМИ ЯЗДИ АМИР ЭХСАН*** ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТРУДНОГОРЮЧИХ ПКМ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ	133
23.	***В.П. ФРАНЧУК, Е.Ю. СВЕТКИНА, А.В. АНЦИФЕРОВ, А.И. ЕГУРНОВ*** ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ КАРТИНА ПОДГОТОВКИ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА ПРИ ВИБРОУДАРНОЙ ОБРАБОТКЕ МАТЕРИАЛА	137
24.	***О.В. САВВОВА, Л.Л. БРАГІНА, О.В. ШАЛИГІНА, О.В.БАБІЧ*** ВИВЧЕННЯ ВОДОСТІЙКОСТІ МОДЕЛЬНИХ СТЕКОЛ В СИСТЕМІ $R_2O – RO – RO_2 – R_2O_3 – P_2O_5 – SiO_2$	144
25.	***Л.В. ТРУБНИКОВА, Ю.В. ИЛЬЯШЕНКО, В.М. АРТЕМЕНКО, А.А. МАЙЗЕЛИС*** ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА НИКЕЛЕ И ЦИНКЕ В АММИАЧНО-АМИНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ	148
26.	***О.П. ЧУМАК, М.Ю. ШАЛАМІТСЬКИЙ*** ДОСЛІДЖЕННЯ ВИНОГРАДНОЇ ОЛІЇ З КІСТОЧОК ВИНОГРАДУ РКАЦИТЕЛІ ТА РИСЛІНГ	152
27.	***О.П. ЧУМАК, Ф.Ф. ГЛАДКИЙ, О.В. УСІЧЕНКО, К.В. МАРКОВ*** ОДЕРЖАННЯ ЕТИЛОВИХ ЕФІРІВ НАСИЧЕНИХ ТА НЕНАСИЧЕНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ЗА ДОПОМОГОЮ ФЕРМЕНТНИХ ПРЕПАРАТІВ	156
28.	***В.М. ВОЛОСЮК, Л.В. ПАНТЕЛЕЄВА, Ю.К. ШЕВЧЕНКО*** НОВІ ПОЛІУРЕТАНОВІ КОМПОЗИЦІЇ ДЛЯ ПОКРИТТІВ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ НЕЛЕТКИХ РЕЧОВИН	160
29.	***М.Ф. КОЖЕВНИКОВА, В.В. ЛЕВЕНЕЦ, И.Л. РОЛИК*** ПРОГРАММНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДА ОЦЕНКИ РИСКА ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА ВЫБРОСАМИ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА	164
30.	***Г.М. ШАБАНОВА, Д.Ю. МАРКОВ, А.М. КОРОГОДСЬКА, О.С. НАБОКА, О.О. ГАПОНОВА*** РОЗРОБКА СКЛАДІВ БЕТОНІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ШЛАКОЛУЖНИХ В’ЯЖУЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА РІДКОМУ СКЛІ	172

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ "ХПІ"

Тематичний випуск
"Хімія, хімічна технологія та екологія "

Збірник наукових праць

Випуск № 24
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. № 162-09

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. № 701. 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. Фрунзе, 16