ВЕСТНИК
НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА “ХПИ”

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

46’2009

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.
Л.М. Бесов, д-р техн. наук, проф.
А.В. Бойко, д-р техн. 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.
И.Ф. Домнин, д-р техн. наук, проф.
В.В. Епифанов, д-р техн. наук, проф.
Ю.И. Зайцев, канд. техн. наук, проф.
П.А. Качанов, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Клепиков, д-р техн. наук, проф.
С.И. Кондрашев, д-р техн. наук, проф.
В.М. Кошельник, д-р техн. наук, проф.
В.И. Кравченко, д-р техн. наук, проф.
Г.В. Лисачук, д-р техн. наук, проф.
В.С. Лупиков, д-р техн. наук, проф.
О.К. Морачковский, д-р техн. наук, проф.
В.И. Николаенко, д-р ист. наук, проф.
В.А. Пуляев, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.
Г.М. Сучков, д-р техн. наук, проф.
Ю.В. Тимофеев, д-р техн. наук, проф.
Н.А. Ткачук, 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. – № 46. – 176 с.

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

Для наукових співробітників, викладачів, аспірантів, спеціалістів.

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

Для научных работников, преподавателей, аспирантов, специалистов.

Друкується за рішенням Вченої ради НТУ “ХПІ”,
протокол **№ 12 від 04.12. 2009 р.**

© Національний технічний університет «ХПІ», 2009

УДК 665.1.09

М.С. ЮР'ЄВА, аспірант, НТУ "ХПІ"

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛИПИДЫ В СОВРЕМЕННОМ ПИТАНИИ

В статті виконано аналіз сучасного стану проблеми структурування триацилгліцеринів. Розглянуто структуру та властивості різноманітних замінників жиру, а також їх вплив на організм людини. Також розглінуто нові продукти-жирозамінники Salatrim та Olestra і можливості їхнього застосування у виробництві продуктів харчування. Визначена доцільність застосування ферментів при структуруванні триацилгліцеринів.

In the article the analysis of an up-to-date status of triglyceride structuring was performed. The structure and characteristics of different fat replacers, as well as their influence on human health was researched. Also new fat-substitute products Salatrim and Olestra, as well as possibility of their application in food products development were analyzed. Reasonability of enzyme use in process of triglyceride structuring was determined.

Для новых структурированных продуктов, также описываемых понятиями «структурированные продукты питания» («Designer foods»), «продукты лечебного питания» («Nutraceuticals»), а также «продукты для здоровья» («Health foods»), во многих странах нет конкретного определения. Так называемые «структурированные липиды» в широком смысле слова являются жирами, специально структурированными с целью улучшения состояния здоровья потребителей. Заданные природой триацилглицеридная структура и жирнокислотный состав жиров целенаправленно подвергаются изменениям, чтобы придать этим жирам определенные физические, биохимические и физиологические свойства.

Исследования в области питания все чаще подтверждают, что чрезмерное потребление животных жиров связано с определенными болезнями, такими как избыточный вес и сердечно-сосудистые заболевания. С другой стороны, физиологически ценные компоненты, необходимые организму человека, идентифицируют и химически выделяют из жира с целью обогащения ними традиционных продуктов питания, либо с целью получения совершенно новых структурированных жиров и жировых продуктов.

К самым важным структурированным липидам относят структурированные триацилглицерины и полиэфир сахарозы, которые также называют заменителями жира. Также существуют заменители жира на белковой либо

углеводной основе, которые после набухания в воде создают на вкус ощущение жира во рту. Но хотя они и имеют подобную жиру консистенцию, такие заменители жира не содержат жирных кислот и по физическим свойствам сильно отличаются от жиров [1, 4].

Молекулы углеводов и белков могут быть изменены таким образом, что они способны связывать большие количества воды, в 3 раза превышающие вес самих веществ. При этом создаются частицы, дающие во рту ощущение жира. Когда такие набухшие вещества заменяют жир в пищевых продуктах, калорийность их снижается с 9 до 1 – 2 ккал/г. Для этих целей используются низкомолекулярные крахмалы, декстрины, мальтодекстрины и камеди. Белковые заменители жира получают из белков молока и белка яиц. Эта группа заменителей жира представляет собой природные пищевые вещества, которые всасываются и метаболизируются, как обычные белки и углеводы [1].

Структурированные триацилглицерины. Триацилглицерины – нейтральные жиры, главная составная часть животных жиров и растительных масел, присутствующая во всех тканях организма. В питании человека они являются одним из основных пищевых веществ. Могут выполнять функцию «депо», образуя запасы в подкожно-жировой клетчатке, являются главным энергетическим резервом организма.

Свойства триацилглицеринов определяются природой остатков жирных кислот в их молекуле. Жиры, содержащие значительное количество насыщенных жирных кислот (пальмитиновой, стеариновой, лауриновой, капроновой, каприловой, бегоновой и др.), имеют более высокую температуру плавления и твердую консистенцию. Жиры, в состав которых входит много моно- и полиненасыщенных жирных кислот (арахидоновая, тимнодоновая, олеиновая и т.д.), называются маслами и при обычной температуре находятся в жидком состоянии. В сутки взрослый человек потребляет от 60 до 100 г жиров животного и растительного происхождения. Потребность в них у человека зависит от многих факторов: возраста, питания, характера трудовой деятельности, климатических условий и др. [2].

Физические, химические и биохимические свойства триацилглицеринов зависят от распределения определенных остатков жирных кислот по отдельным позициям глицеридной основы. Подобное модифицирование жиров называется структурированием.

Среднецепочечные триацилглицерины. Среднецепочечные триацилглицерины (Medium Chain Triglycerides, MCT) (рис. 1) хорошо зарекомендовали себя как продукты лечебного питания у пациентов с расстройствами усвояемости жира, такими как панкреатит. Под MCT имеются в виду триацилглицерины, которые содержат остатки среднецепочечных (содержащих менее 12 атомов углерода) жирных кислот. Исследования показали, что такие триацилглицерины по производимому физиологическому эффекту намного превосходят традиционные жиры, а также их смеси [4].

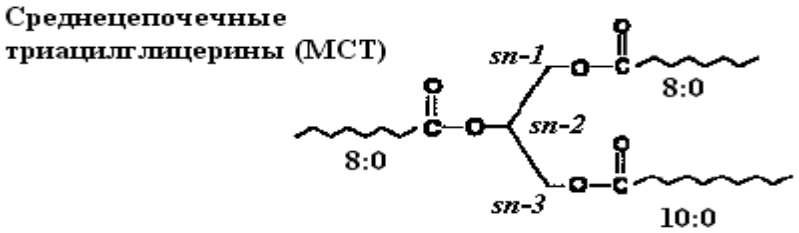


Рис. 1. Среднецепочечные триацилглицерины, структурированные химическим путем

Известно, что среднецепочечные триацилглицерины по своей поглощаемости и метаболизму сильно отличаются от длинноцепочечных триацилглицеринов (LCT). Они всасываются стенкой кишечника, не распадаясь при этом на отдельные компоненты; затем они поглощаются воротной веной и направляются прямо в печень. Среднецепочечные триацилглицерины менее калорийны, чем обычные жиры и масла. Более этого, употребление MCT по сравнению с LCT имеет следующие преимущества: улучшенное почечное очищение с меньшей возможностью отложения в организме в виде жира, уменьшение белковых потерь. Хотя в продаже уже существуют масла, состоящие исключительно из MCT, чрезмерное их потребление может привести к дефициту эссенциальных полиненасыщенных жирных кислот. Установлено, что, если в рацион человека входит значительное количество жиров, содержащих много насыщенных жирных кислот, это способствует развитию гиперхолестеринемии; включение же в рацион растительных масел, богатых ненасыщенными жирными кислотами, способствует снижению содержания холестерина в крови. Известно, что ткани человека и некоторых животных потеряли способность синтезировать ряд полиненасыщенных кислот. К таким кислотам относятся линолевая, линоленовая и арахидоновая кислоты; они получили название незаменимых (эссенциальных) ЖК или условно - ви-

тамин F [5, 6]. Поэтому относительные преимущества и недостатки МСТ все еще остаются спорными.

Salatrim (Short And Long AcylTRIglyceride Molecule). Salatrim – обобщенное название семьи структурированных триацилглицеринов, включающих смесь жирных кислот, содержащую хотя бы одну короткоцепочечную жирную кислоту (в основном, C2:0, C3:0 либо C4:0) и хотя бы одну длинноцепочечноую (преимущественно, C18:0, стеариновую кислоту), которые случайным образом включены в глицеридную основу. Т.к. короткоцепочечные жирные кислоты имеют меньшую калорийность по сравнению с длинноцепочечными, и т.к. стеариновая кислота поглощается организмом не полностью, калорийность Salatrim составляет 55 % или 5/9 от калорийности обычных жиров [3, 7].

Смеси Salatrim с различным содержанием коротко- и длинноцепочечных жирных кислот имеют различные функциональные и физические свойства, такие как температура плавления, твердость и внешний вид. Salatrim может применяться в производстве следующих продуктов: шоколадные глазури, чипсы, карамели и ирис, начинки для кондитерских изделий и в молочных продуктах, таких как сметана, мороженное и сыр. Salatrim, однако, не пригодный для жарения. Первый продукт, содержащий Salarim, Benefat 1 был разработан, чтобы прежде всего заменить масло-какао в кондитерской продукции [3, 1].

Применение ферментов в структурировании триацилглицеринов. Триацилглицерины невозможно направленно структурировать путем химической, «ненаправленной» переэтерификации. При направленном структурировании триацилглицеринов используют определенные ферменты – липазы. Широкому распространению ферментов способствует их эффективность – они способствуют снижению расходов используемого сырья, расширению ассортимента, специфичны – узконаправленность каталитического действия, что позволяет получать продукты конкретного назначения. Ферменты являются частью естественной природной среды, что ведет к снижению отходов производства и экологически вредных веществ.

При промышленном производстве заменителя какао-масла используется sn-1,3-специфическая липаза из грибковой культуры Rhizomucor miehei. Этот энзим заменяет в исходном веществе – ценном, полученном из пальмового

масла триацилглицерине – жирные кислоты в положениях sn-1 и sn-3 стеариновой кислотой (18 : 0). Полученный продукт является главным структурным компонентом заменителя какао-масла и проявляет схожие с натуральным какао-маслом характеристики плавления. Тот же вид липазы используется при производстве заменителя женского молока и диетического жира для недоношенных детей. Как показано на рис. 2, структурная формула полученного диетического жира содержит помимо остатка пальмитиновой кислоты (16 : 0) в среднем sn-2-положении, подобно триацилглицеринам женского молока, γ-линоленовую кислоту в положениях sn-1,3. Такие структурированные триацилглицерины используются, в первую очередь, в питании недоношенных детей, т.к. они компенсируют недостаток эссенциальных жирных кислот ω-6- и ω-3-групп, которые жизненно необходимы для развития мозга и нервной системы [1].

Полиэфир сахарозы. Синтетические заменители жира имеют различную химическую природу, степень перевариваемости и усвояемости, а также различное влияние на желудочно-кишечный тракт. Из синтетических заменителей жира наиболее известны эфиры жирных кислот с сахарами, такие как полиэфир сахарозы.

Переэтерификация сахарозы метиловыми эфирами жирных кислот, полученных из натуральных жиров, дает в итоге полиэфир сахарозы (ПЭС). Подобный продукт, Olestra® (Handelsname Olean™; рис. 3), был допущен к использованию в США для производства фритюрных масел, картофельных чипсов и снеков.

На ПЭС не действуют жирорасщепляющие энзимы пищеварительного тракта (липазы), и, следовательно, в кишечнике ПЭС практически не всасывается. Следует подчеркнуть, что синтетические заменители жира в большинстве стран пока не используются в питании человека, идет интенсивное изучение их безвредности и эффективности как заменителей жира, дающих снижение потребления энергии с пищей.

Выводы. Мир здорового питания переживает революцию. Новые рекомендации всемирной организации здравоохранения и медиков привели к глобальному изменению в требованиях к составу продуктов здорового питания. Для современного рынка пищевых продуктов уже нецелесообразно просто выпускать новые вкусные продукты. В настоящее время повышенное

внимание уделяется составу продукта, исключению потенциально опасных для здоровья веществ из пищевых продуктов и увеличению в составе продуктов полезных ингредиентов.

Статистические материалы, официальные документы Министерства здравоохранения Украины и результаты научных исследований свидетельствуют, что заболеваемость населения Украины беспрестанно увеличивается. За последние десять лет более чем в три раза возросло количество больных артериальной гипертонией, смертность от инфарктов миокарда увеличилась в два раза. Вследствие этого продолжительность жизни уменьшилась и является одной из наименьших в Европе. Смертность превышает рождаемость и это приводит к тому, что население Украины ежегодно сокращается на 250 – 300 тысяч людей [8]. Анализ причин такого положения со здоровьем населения Украины показывает, что основной из них является нерациональное питание.

В связи с этим, исследования в области модифицирования жиров с целью изготовления новых диетических жировых продуктов питания являются более чем актуальными в Украине.

Последующая работа по этой теме будет посвящена разработке новой технологии получения структурированных липидов и изучению их влияния на организм человека.

Список литературы: **1.** *Mukherjee K.D.* Designer-Lipide. Künstliche Fette für die Ernährung / *K.D. Mukherjee* // Fettforschung Report. – 1998. – № 1. – S. 38 – 41. **2.** *Böhler G.* Produktverbesserungen dank massgeschneiderten Fetten / *G. Böhler* // Lebensmittel-Industrie. – 2005. – № 11/12. – S. 6 – 7. **3.** *Akoh C.C.* Fat replacers / *C.C. Akoh* // Food Technology. – 1998. – Vol. 52, № 3. P. 47 – 53. **4.** *Akoh C.C.* Structured lipids – enzymatic approach / *C.C. Akoh* // Inform. – 1995. – № 6. – P. 1055 – 1061. **5.** *Nagata Jun-ichi*. Effects of highly purified structured lipids containing medium-chain fatty acids and linoleic acid on lipid profiles in rats / [*Jun-ichi Nagata, Michio Kasai, Watanabe S and others*] // Biosci. Biotechnol. Biochem. – 2003. – Vol. 67, № 9. – P. 1937 – 1943. **6.** *Teek Ho Yang*. Enzymatic synthesis of low calorie structured lipids in a solvent-free system / [*Teek Ho Yang, Young Jang, Jeong Jung Hanb and Joon Shick Rheea*] // JAOCS. – 2001. – Vol. 78, № 3. – P. 291 – 296. **7.** *Smith R.E.* Overview of Salatrim, a family of low-calorie fats / [*R.E. Smith, J.W. Finley, G.A. Leveille and others*] // J. Agric. Food Chem. – 1994. – № 42. – P. 432 – 434. **8**. *Левицкий А.П.* Идеальная формула жирового питания / *А.П. Левицкий*. – Одесса: Институт стоматологии, 2002. – 62 с.

Поступила в редколлегию 11.11.09

УДК 621.357.7

О.Л. СМІРНОВА, канд. техн. наук,
М.О. ГЛУШКОВА, магістр, НТУ «ХПІ»

ПЕРЕРОБКА ВІДПРАЦЬОВАНИХ ПОЛІГРАФІЧНИХ ПЛІВОК, ЩО МІСТЯТЬ СРІБЛО

У статті розглянута будова та специфіка поліграфічних плівок та методи регенераціі срібла. Запропонована технологія вилучення срібла з відпрацьованих поліграфічних плівок дозволяє отримати срібний порошок, а також дає можливість повторного його використання в гальванічних виробництвах. На основі даної технології розроблено розчин для контактного сріблення.

In the article deals with structure and specificity of printing films and methods of regeneration silver. The technology of extraction of silver from waste printing films, which can get a silver powder, as well as to re-use in electroplating factories and other areas of chemical manufacture. Developed solution for contact with silver from technology of extraction.

Вступ. В останній час більше уваги приділяється безвідхідним технологіям, економії природних ресурсів і зниженню витрат на різні види робіт. Срібло відносять до благородних та дорогоцінних металів. Завдяки гарним фізичним і хімічним властивостям (високій електропровідністі, світлочутливості, відбивної здатності, пластичності, корозійній стійкості) його використовують в різних галузях промисловості.

Найбільш срібло застосовують у фото-, кіно- і рентгенографії. Зі сучасним розвитком поліграфічного виробництва на фотоматеріали витрачається до 57 % срібла. Воно частково повертається у вигляді вторинного металу. При обробці такої сировини вилучається до 70 % срібла [1].

Метою роботи було: вивчення будови й специфіки відходів поліграфічного виробництва, а саме поліграфічних плівок; вивчення існуючих методик вилучення срібла з вторинної сировини; розробка технології, що дозволяє одержати срібло високої чистоти з найменшими матеріальними та енергетичними витратами.

Методика проведення експерименту. Всі розчини готували з реактивів марки «х.ч.», «ч.д.а.» на основі дистильованої та бідистильованої води. Для промивки порошку срібла використовували ванни уловлювання на основі дистильованої води. У ході дослідження застосовівали хімічні, електрохімічні, гравіметричні та рентгеноструктурні методи аналізу на присутність і кіль кісний вміст срібла у розчинах та кінцевому продукті [2].

Результати експерименту та їх обговорення. Світлочутливі матеріали складаються з декількох тонких шарів (рис. 1), які послідовно нанесені на основу. Основою може бути листовий або рулонний полімерний папір, скляна пластинка або лавсан. Товщина емульсійного шару коливається від 6 до 25 мкм в залежності від поліграфічних плівок. Емульсійний шар є основним матеріалом для отримання вторинного срібла.

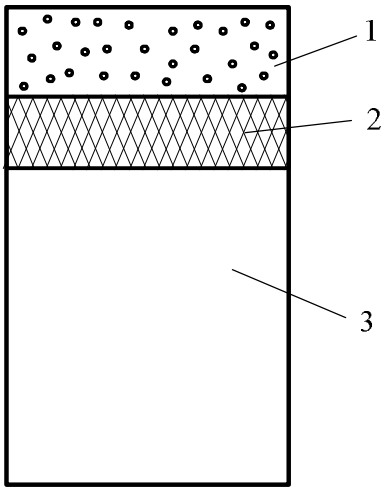


Рис. 1. Структура поліграфічних плівок:
1 – емульсійний шар; 2 – підшар; 3 – основа

Основа із тріацетатцелюлози у вигляді безбарвної прозорої плівки має товщину 90 – 200 мкм, паперова – 600 мкм. Фотографічна емульсія являє собою суспензію мікрокристалів галогениду срібла у водному розчині желатини. Мікрокристали негативних емульсій складаються із броміду срібла, як правило, з домішкою йодиду. А склад позитивних емульсій може бути різним: бромид, хлорид, бромид-йодид, бромид-хлорид. Форма мікрокристалів залежить від умов кристалізації. За товщиною емульсійного шару мікрокристали галогениду срібла розташовуються в 20 – 40 ярусів, їхні розміри коливаються від десятих часток мікрометра (для дрібнозернистих) до декількох мікрометрів (для крупнозернистих). Від розмірів мікрокристалів залежить роздільна здатність фотоматеріалів: чим менше розміри мікрокристалів, тим вища роздільна здатність.

Таким чином, високочутливі матеріали мають низьку роздільну здатність і навпаки. Поверхнева густина срібла становить 2 – 10 г/м^2.

Відходи фотоматеріалів найчастіше спалюють, причому не завжди в спеціальних печах, а твердий залишок (попіл, зола) збирають і відправляють на переробку для вилучення срібла. Такий спосіб вилучення срібла із твердих відходів веде до забруднення навколишньої атмосфери, крім того, призводить до повної втрати основи плівок. До 10 % срібла уноситься з димом, а злиток, який утворюється при горінні, затрудняє подальшу переробку для вилучення срібла. Серед відомих існуючих методів регенерації срібла з відходів поліграфічних плівок найчастіше використовують такі методи: біохімичний, неферментний, з використанням мідного купоросу, хлорного вапна та карбоната натрію.

Біохімічний метод використовується для регенерації срібла з емульсійних шарів фотоматеріалів. Неферментний метод забезпечує 99,9 – 100 % витягу срібла в пульпу, 98,5 – 99,9 % – у твердий напівпродукт і регенерацію основи фото- і кіноматеріалів. Метод вилучення срібла з використанням мідного купоросу й хлориду натрію полягає в тому, що засвічені, відбраковані й відпрацьовані фотоматеріали обробляють у відповідних розчинах, у результаті чого змивається шар, що містить срібло. Метод регенерації срібла хлорним вапном полягає в тому, что фотопапір обробляють у 1,5 %-му розчині хлорного вапна, у результаті чого змивається емульсія, яка містить срібло [3].

Встановлено, що для більшості хімічних методів характерні загальні недоліки: висока дисперсність осадів срібла, що робить важким відділення суспензії від розчину, тривалість регенерації й виділення продуктів реалізації, які забруднюють навколишнє середовище.

З огляду на недоліки вище перерахованих методів, на нашу думку найбільш перспективним є об'єднання хімічних і електрохімічних методів регенерації срібла. На підставі відомого теоретичного матеріалу [4, 5] і проведення експериментальних досліджень розроблена технологія вилучення срібла з відходів поліграфічних плівок (рис. 2).

На першому етапі проводять розчинення шару, який містить срібло в розчині азотної кислоти при температурі 70 – 80 °С. При цьому шар, який змивають, з поверхні плівок переходить у розчин, а желатин пластівцями осідає на дно ємності.

Отриманий розчин необхідно остудити й дати йому відстоятися. Потім його фільтрують. До освітленого розчину додають насичений розчин хлориду натрію. При цьому срібло утворює нерозчинну сіль – хлорид срібла й дає осад білого кольору. Розчин з осадом хлориду срібла відстоюють, прояснений розчин зливають.

Осад хлориду срібла можна обробити двома способами:

- по-першому, розведеним розчином гідроксиду натрію або калію (до доведення pH = 9 – 10),

- по-другому, обробляють розчином аміаку, який додають, поки не розчиниться повністю осад.

Потім до отриманих розчинів додають формалін і акуратно перемішують. Розчин нагрівають на водяній бані до одержання порошкоподібного срібла, потім його зливають, а осад срібла ретельно послідовно промивають розведеною сульфатною кислотою, водою, розчином гідроксиду амонію й знову водою.

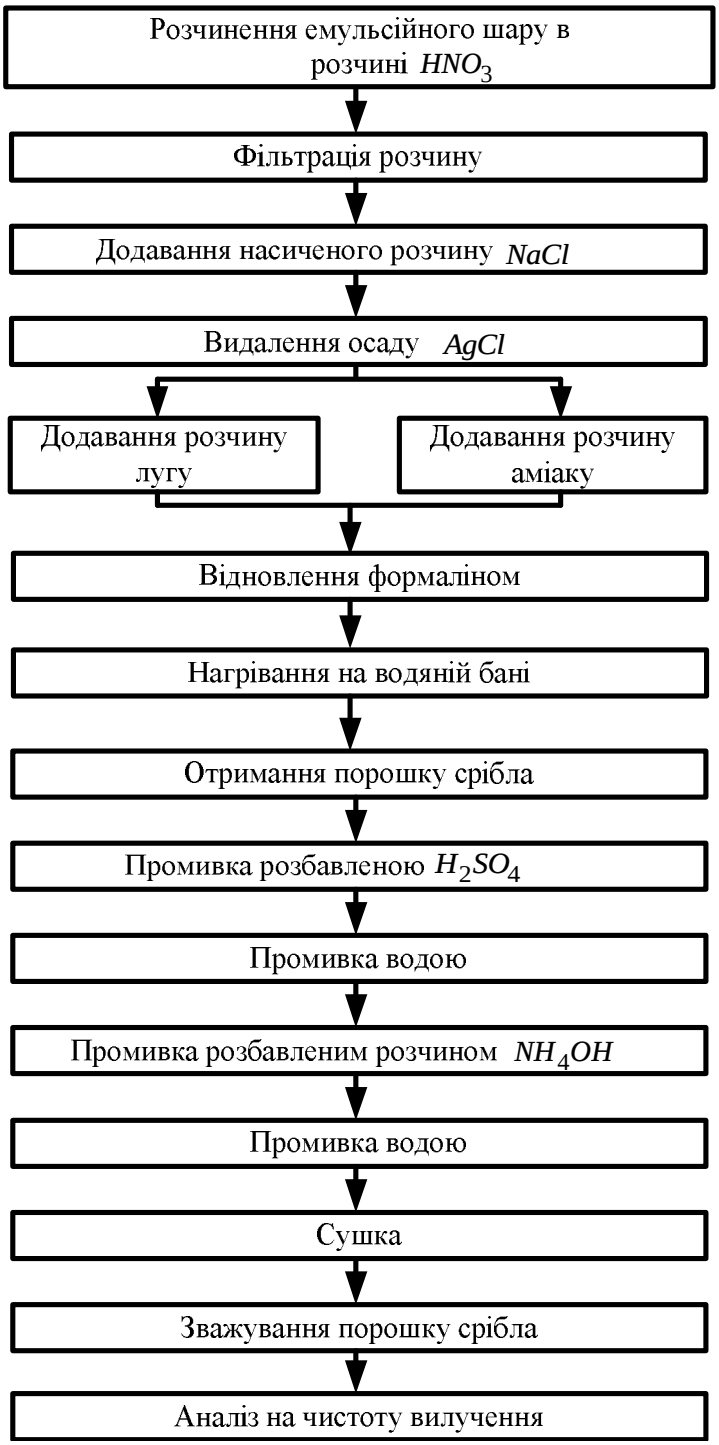


Рис. 2. Технологічна схема вилучення срібла з відпрацьованих поліграфічних плівок

Остаточно промитий водою й освітлений осад металевого срібла ретельно висушують, зважують і проводять аналіз на чистоту вилучення срібла.

Дані технології дозволяють одержати срібний порошок чистотою 99,9 %. Експериментально встановлено, що з 1 кг поліграфічних плівок мож-

на вилучити від 6 до 10 г чистого срібла, при чому кількість металу залежить від ступеня заповнення емульсійного шару плівок сріблом.

Проміжним продуктом даного технологічного процесу є розчин HNO_3, що містить іони срібла. Експериментально встановлено можливість приготування на його базі розчину для контактного сріблення деталей, виготовлених з міді та її сплавів (латунь, бронза та ін.). Для цього розчин розбавляють дистильованою водою і для комплексоутворення срібла додають – органічну кислоту. З отриманого розчину можна з високою швидкістю одержати світлі, щільні, гладкі покриття сріблом без застосування електричного струму.

Даний спосіб можна використовувати в ювелірному виробництві, гальванотехніці, в якості проміжного шару при осадженні електролітичного покриття, та інших галузях.

Згідно ГОСТ, в якості розчину контактного сріблення запропоновано розчин на основі ферроціаніду калію. Цей розчин має певні недоліки: високу температуру і складність проводження процесу сріблення та сумнівну нетоксичність речовин, що використовуються [6]. Запропонований розчин контактного сріблення відрізняється якістю покриття сріблом, простотою приготування розчину, недефіцитністю реактивів і, найголовніше, повною нешкідливістю компонентів.

Висновки. Таким чином, запропанована технологія дозволяє регенерувати срібло і утилізувати його в інших виробництвах, наприклад, у гальванотехниці для приготування розчинів і електролітів, лиття анодів та ін. Дана технологія має елементи наукової новизни, була апробована у реальному виробництві і відповідає актуальним тенденціям в науці й техніці. Використання одержаних результатів може сприяти ресурсозбереженню й поверненню дорогоцінних металів у державний фонд України.

Список літератури: **1.** Современные энерго- и ресурсосберегающие технологии. Проблемы и перспективы: материалы 1-ой Международной научно-практической конференции и научно-технической выставки форума, (Одесса, 28 вересня – 2 жовт. 2009 р.) / М-во порм. политики, Одесский нац. ун-т им. И.И. Мечникова. – Одесса: Одесский нац. ун-т им. И.И. Мечникова, 2009. – 201 с. **2.** *Закс М.И.* Технология обработки фотокиноматериалов / *М.И. Закс, Э.Н. Полянская*. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 247 с. **3.** *Шукшенцева В.А*. Вторичное серебро / *В.А. Шукшенцева*. – М.: Легпромбытиздат, 1990. – 64 с. **4.** *Малышев В.М.* Серебро / *В.М. Малышев, Д.В. Румянцев*. – М.: Металлургия, 1987. – 258 с. **5.** Благородные металлы / под ред. *Е.М. Савицкого*. – М.: Металлургия, 1984. – 324 с. **6.** Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий: ГОСТ 9.305-84. – М.: Госстандарт СССР, 1990. – 468 с.

УДК 541.13

Р.О. ШЕВЧЕНКО, аспірант, УкрНДІгаз,
М.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, НТУ “ХПІ”,

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ МЕХАНІЗМ ВИНИКНЕННЯ УСКЛАДНЕНЬ ПРИ БУРІННІ СВЕРДЛОВИН НА НАФТУ ТА ГАЗ

Рассмотрено влияние электрохимических процессов на возможность сальникообразования при бурении нефтегазовых скважин. Показана принципиальная возможность тестирования буровых растворов на прихватоопасность. Разработана методика устранения сальников на поверхности буровых труб.

We analyzed electrochemical processes’ influence on oil seal formation when drilling oil wells and demonstrated the possibility in principle to test the stickiness of drilling fluids. The method of seals removal from the surface of well tubes is developed.

Буріння свердловин на нафту та газ – складний інженерно-технологічний процес, що доволі часто супроводжується багатьма ускладненнями та аваріями. Дніпровсько-Донецька западина, на території якої зосереджена більшість нафтогазових родовищ нашої країни, характеризується складними гірничо-геологічними умовами для буріння, а саме: наявністю несумісних розбурюваних горизонтів, великими глибинами буріння, покладами молодих неметаморфізованих глин, так званих gumbo shale.

Одним з найрозповсюджених ускладнень під час буріння є утворення шару глинистої породи на зовнішній поверхні металу бурильних труб, яке носить назву «сальникоутворення». Якщо цей небажаний процес своєчасно не ліквідувати, то утворення сальнику спричиняє зменшення діаметру поперечного перерізу свердловини і передує виникненню прихоплення бурильного інструменту до стінок свердловини. Тому можна з впевненістю стверджувати, що однією з причин виникнення прихоплення є утворення сальнику на поверхні бурильних труб [1]. Слід зазначити, що прихоплення бурильного інструменту є одним з найбільш розповсюджених та складних типів аварій при бурінні нафтогазових свердловин. На їх долю припадає до 60-80 % аварійного часу [2]. Особливо актуальною є боротьба з прихопленнями під час буріння похило спрямованих та горизонтальних свердловин, так як в цьому випадку інструмент притискається до стінок свердловин не тільки за рахунок нормальної складової ваги, а і за рахунок згинаючих зусиль.

В умовах сучасного буріння спостерігається тенденція до використання малоглинистих та безглинистих бурових розчинів, що спрощує технологічний процес буріння, але при цьому обробка бурового розчину потребує використання дорогих хімічних реагентів, які мають доволі нетривалий час дії. Крім того, при розбурюванні покладів неметаморфізованих глин спостерігається перехід глинистої породи в середовище бурового розчину за рахунок її гідратації. Тому можна стверджувати, що при бурінні нафтогазових свердловин, майже завжди, до складу бурового розчину буде входити активна глиниста фаза, не залежно від початкового типу бурового розчину.

Більшість глинистих частинок, наприклад монтморилоніту, у звичайному стані заряджені негативно. Внаслідок цього глиниста частинка оточена шаром катіонів. Негативно заряджена поверхня частинки і оточуючі її катіони утворюють подвійний електричний шар (ПЕШ). Розподіл іонів у розчині біля частинки відбувається під впливом протилежно спрямованих чинників: електростатичних сил (що концентрують коіони навколо твердої частинки) та молекулярного теплового руху (який намагається розподілити іони рівномірно по розчину). У результаті встановлюється рівновага: концентрація іонів з зарядом, протилежним заряду частинки, зменшується по мірі їх віддалення від поверхні частинки [3]. Таким чином утворюється міцела, що для частинки такої глини як монтморилоніт, матиме формулу: $m\{Mg_3[Si_4O_{10}][OH]_2\}p\{[Al,Fe]2[Si_4O_{10}][OH]_2\}\cdot nH_2O$.

З іншого боку, під час обертання бурильних труб в середовищі бурового розчину, як вельми специфічного електроліту, на металевій поверхні бурильних труб також утворюється подвійний електричний шар. В залежності від природи складових електрохімічної системи «бурильна труба – буровий розчин» величина та навіть знак заряду на такій поверхні можуть варіюватись, тому за певних обставин створюються умови, за яких частинки глини, що є досить активними адсорбентами з розвиненою поверхнею і об’ємним електричним зарядом, набувають здатності до адгезійної взаємодії з металевою поверхнею, що є нічим іншим, як кулонівською взаємодією протилежно заряджених поверхонь (рис. 1). Наведені обставини і зумовлюють утворення сальнику на поверхні бурильних труб за наявності в середовищі бурового розчину підвищеної концентрації твердої фази.

Наявність ПЕШ на поверхні металу та процеси, що відбуваються при фільтрації рідини у проникних пластах (зокрема виникнення потенціалу течії) призводять до того, що буровий розчин знаходиться в середовищі елект-

ричного поля. Наявність такого поля може бути причиною електрофоретичного руху частинок глини та вибуреної породи, яку містить буровий розчин. Використання явища електрофорезу успішно використовувалось у системах очищення бурового розчину від надлишкової глинистої фази, розробленої у СередАзНДІгазів [4]. Цілком імовірно, що процеси, які примусово відбуваються на металевій поверхні електродів, мають місце і у свердловині. Тому можна стверджувати, що процес “сальникоутворення” може відбуватися і за рахунок електрофоретичного руху частинок та вибуреної породи до металевої поверхні бурильних труб.

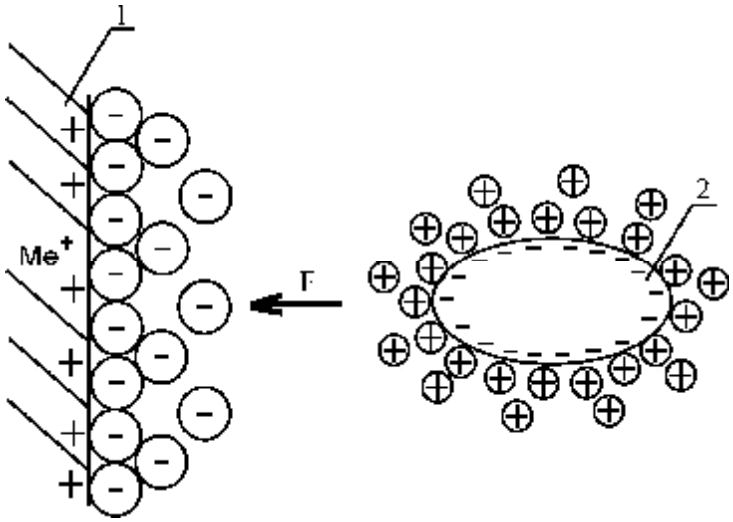


Рис. 1. Схема взаємодії глинистих частинок з металевою поверхнею бурильних труб: 1 – метал бурильних труб; 2 – міцела монтморилоніту; F – сила кулонівської взаємодії.

Механізм руху частинки глини, оточеної подвійним електричним шаром у середовищі бурового розчину, виглядає наступним чином: при накладенні електричного поля розподіл іонів у дифузійному шарі порушується, та виникає зсув рухливих іонів за межами границі ковзання між твердим тілом та рідиною, тоді як сама частинка отримує імпульс у протилежному напрямку [5].

Треба зауважити, що для перебігу електрофорезу суттєве значення має розмір частинок дисперсного середовища, тому зі зменшенням розмірів електрофоретична швидкість також зменшується.

Для аналізу вищезгаданих процесів нами було використано дослідну установку, що моделює поведінку поверхні бурильних труб, як в стаціонарних умовах, так і при наявності зовнішньої поляризації, запропоновану в [6].

Середовищем був буровий розчин з певним вмістом монтморилонітової глини та додаванням спеціальних хімреагентів. Вміст активної складової

глини в розчині розраховували за допомогою титрометричного методу “blue test”, вона варіювалась від 1 до 15 %. Зміною параметрів електролізу та вмісту компонентів бурового розчину досліджували швидкість росту глинистого шару на металевій поверхні, а також зворотній процес – руйнування глинистої кірки під дією електричного струму.

Отримані результати дали змогу встановити деякі закономірності росту глинистої кірки на поверхні металевого електроду у залежності від концентрації активної глинистої фази. Встановлено, що при концентрації активної глини менше 5 % процеси електрофоретичного росту кірки малоймовірні. Такий висновок співпадає з загальноприйнятою практикою буріння, за якою для буріння свердловин на нафту та газ без ускладнень рівень активної глини не повинен перевищувати показника у 5 %.

Встановлено, що для перебігу електрофорезу з помітною швидкістю необхідна мінімальна критична напруга, в залежності від типу обробки бурового розчину вона може варіюватись від 300 до 1200 мВ.

Таким чином, одержані результати дозволили визначити перспективні напрямки модифікації бурових розчинів, застосування якої дозволить зменшити “сальникоутворення”, та склали підґрунтя методики руйнування таких утворень і очищення поверхні бурильних труб.

Список літератури: **1.** *Мислюк М. А.* Буріння свердловин / *М. А. Мислюк., І. Й. Рибчин, Р. С. Яремійчук*. – К.: 2004. – 376 с. **2**. *Коломоец А.В.* Предупреждение и ликвидация прихватов в разведочном бурении / *А.В. Коломоец*. - М.: Недра, 1985. – 220 с. **3**. *Гольдберг В.М.* Проницаемость и фильтрация в глинах / В. *Гольдберг, Н. Скворцов*. – М.: Недра, 1986. – 160 с. **4**. А.с. 604964 СССР, МКИ^3 В 21 J 12/00. Устройство для очистки бурового раствора / *У.Д. Мамаджанов, В.М. Бахир* (СССР). – № 3228473/52–80 ; заявл. 12.11.1983 ; опубл. 30.12.1984, Бюл. № 3. **5**. *Григоров О.Н.* Електрокинетические явления / *О.Н. Григоров*. – Л.: ЛГУ, 1973. – 199 с. **6**. *Серяков А.С.* Электрическая природа осложнений в скважинах и борьба с ними / *А.С. Серяков, Л.К. Мухин*. – М.: Недра, 1980. – 134 с.

Надійшла до редколегії 11.11.09

УДК 541.13

Н.Н. ПРОСКУРИН, магистр, ***М.В. ВЕДЬ***, докт. техн. наук,
Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, ***А.С. ШЕПЕЛЕНКО***, НТУ «ХПИ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРНОЙ КОМПОЗИЦИИ СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Досліджено корозійну поведінку конструкційних матеріалів систем охолодження у фоновому розчині та в присутності інгібіторної композиції, до складу якої не входять токсичні компоненти. Результати вольтамперометричних та довгострокових лабораторних випробувань, та разрахунки коефіцієнту захисту довели високу ефективність інгібіторної композиції.

The corrosion behavior of the cooling systems' construction material was investigated in the aggressive solution and with adding the non toxic inhibitor composition. The results of voltammetric investigation, longtime lab tests confirmed the high effective of the inhibitor composition as well as high protection coefficient value.

Система охлаждения дизельных двигателей может включать большое количество различных металлов (число их может достигать 10). Эти металлы могут быть изолированы друг от друга или соединены таким образом, что образуются гальванопары, которые особенно ускоряют коррозию. К таким металлам относят чугун, сталь, медь, латунь, ряд припоев, алюминий, нержавеющую сталь и другие сплавы. Каждый из них может подвергаться коррозии или оказывать влияние на коррозию других металлов, как за счет гальванического воздействия, так и в результате осаждения продуктов коррозии на других металлах [1]. Снижение вероятности и скорости коррозии может быть достигнуто различными способами, но наибольшее распространение приобрели ингибиторы. Ранее [2] нами была разработана ингибиторная композиция, в состав которой вошли высокоэффективные и не токсичные компоненты современного уровня. Определение количественных характеристик указанной ингибиторной композиции для систем охлаждения и исследование коррозионного поведения основных конструкционных материалов (медь, сталь, алюминий) в ингибируемом растворе и составило цель работы.

Изучение механизма защитного действия ингибиторной композиции проводили путем анализа результатов вольтамперометрических и долгосрочных лабораторных испытаний.

Поляризационные измерения коррозионного поведения образцов (медь, сталь, алюминий) в фоновом растворе (Na_2SO_4 – 0,148 г/л, Na_2CO_3 – 0,138 г/л, NaCl – 0,160 г/л) и с добавлением ингибитора проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 и программатора ПР-8 в термостатированной ячейке по трехэлектродной схеме. В качестве электрода сравнения использовали хлорид серебряный полуэлемент.

Долгосрочные лабораторные испытания, проводились согласно ДСТУ 28084-94 [3]. Образцами служили пластины металла (медь, сталь, алюминий, чугун, латунь) размером 50 × 20 × 5 мм, которые предварительно очищали от технологических загрязнений и продуктов коррозии, взвешивали, собирали в кассету и помещали в сосуд с ингибируемым фоновым раствором. Сосуд с образцами был размещен в термостате, температуру исследуемой жидкости поддерживали на уровне 90 ± 2 °С и перемешивали сжатым воздухом, поступающим через аэратор с объемным расходом 100 см³/мин. Уровень жидкости в сосуде поддерживали постоянным, добавляя при необходимости дистиллированную воду через обратный холодильник.

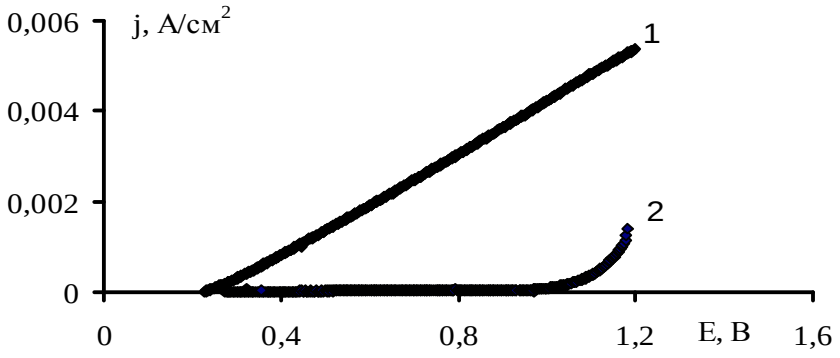


Рис. 1. Поляризационные зависимости медного электрода

Анодные поляризационные зависимости медного образца, в фоновом растворе (рис.1, кривая 1.), указывают на активное растворение меди. Высокие плотности тока растворения свидетельствуют, что металл в данной среде не пассивируется. При введении ингибиторной композиции в фоновый раствор (рис.1, кривая 2) характер поляризационной зависимости существенно изменяется. Появляется область пассивации, в которой происходит резкое снижение анодной плотности тока.

Для алюминиевого электрода на поляризационных зависимостях в фоновом растворе (рис. 2, кривая 1) также характерно активное растворение ме-

талла и отсутствие области пассивации. Анодные зависимости в ингибируемом растворе (рис.2, кривая 2) характеризуются наличием пассивного состояния и появления осцилляций, которые свидетельствуют о протекании коррозионного процесса по питтинговому механизму при значительной электродной поляризации.

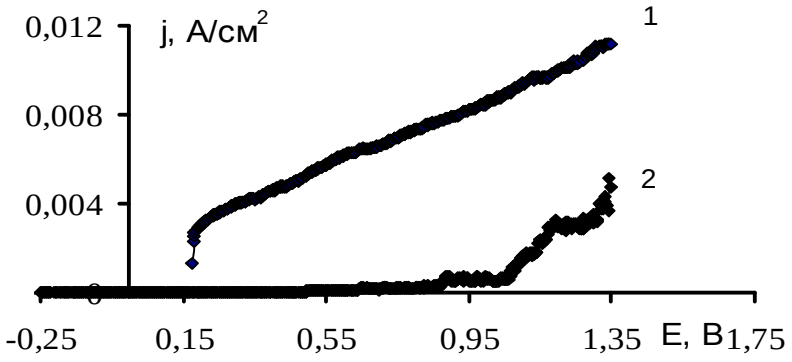


Рис. 2. Поляризационные зависимости алюминиевого электрода

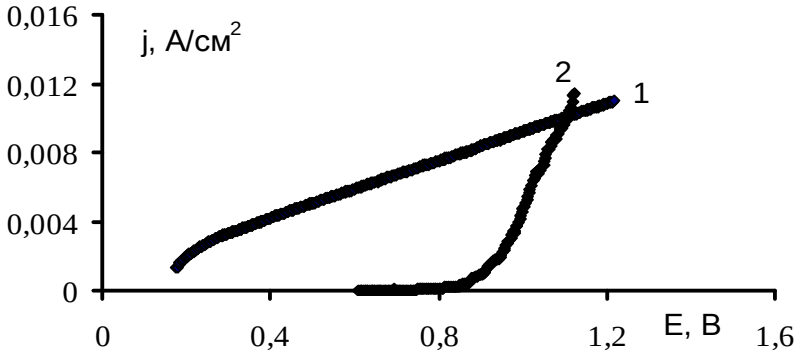


Рис. 3. Поляризационные зависимости стального электрода

Поляризационные зависимости стального образца в фоновом растворе (рис. 3, кривая 1) также указывают на активное его растворение и отсутствие пассивации, тогда как ингибируемом растворе (рис. 3, кривая 2) имеет место пассивация.

Полученные результаты поляризационных измерений позволяют сделать вывод об эффективности ингибиторной композиции при поляризации электродов до потенциала 1 В (по НВЭ), что подтверждают и высокие значения коэффициента защиты Z, % (табл. 1).

Таблица 1

Коэффициент защиты при различных потенциалах поляризации

Металл	Z, %		
	E = 0,6 В	E = 0,8 В	E = 1 В
Медь	99	99	98
Сталь	99	98	51
Алюминий	99	97	93

Результаты долгосрочных (336 часов) лабораторных испытаний, в условиях имитирующих эксплуатационные, также указывая на высокий уровень защиты металла в ингибируемом растворе.

Сопоставление полученных результатов с требованиями ДСТУ 28084-94 по коррозионным потерям конструкционного материала в охлаждающей жидкости указывает на полное соответствие требованиям (табл. 2).

Таблица 2

Сопоставление результатов с требованиями ДСТУ

Металл	Норма потери массы, мг	Потери массы фактические, мг	Норма скорости коррозии, г/м²·сут	Скорость коррозии, г/м²·сут
Медь	10	1	0,1	0,04
Латунь	7	1	0,1	0,04
Чугун	10	10	0,1	0,08
Сталь	10	10	0,1	0,09
Алюминий	7	3	0,1	0,07

Таким образом, предложенная нами ингибиторная композиция, не содержащая в своем составе токсичных компонентов, обеспечивает высокий уровень защиты основных конструкционных материалов системы охлаждения двигателя внутреннего сгорания.

Список литературы: **1.** *Брегман Дж. И.* Ингибиторы коррозии / *Дж. И. Брегман*. – Л.: Химия, 1966. – 253 с. **2.** *Шепеленко О.С.* Визначення захисної дії інгібіторної композиції / *О.С. Шепеленко, М.М. Проскурін, М.Д.* Сахненко: II міжнародна науково-технічна конференція [Молодіжний електрохімічний форум], (Харків, 22-25 вересня 2009 р.): тези доповідей / М-во освіти і науки України, НТУ «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ», 2009. – С. 69. **3** .Тестування охолоджувальної рідини двигунів внутрішнього згорання : ДСТУ 28084-94. – К.: Держспоживстандарт України. – 18 с. – (Національний стандарт України).

Поступила в редколлегию 11.12.2009

УДК 620.197.2

Ю.Є. СКНАР, канд. техн. наук, ДВУЗ УДХТУ, м. Дніпропетровськ

УТВОРЕННЯ КОНВЕРСІЙНОГО ПОКРИТТЯ НА ЦИНКУ У РОЗЧИНАХ ТАНІНУ

Запропоновано схему утворення конверсійного покриття на цинку у розчинах таніну та визначено склад одержуваної плівки, яка складається із сполук таніну з цинком та гідроксиду цинку.

The scheme of formation of conversional coating on zinc in tannin solution was proposed. The composition of coating which consist of tannin with zinc compounds and zinc hydroxide was obtained.

Захист цинкової поверхні від атмосферної корозії здійснюється шляхом обробки її у конвертуючих розчинах з утворенням хімічного захисного покриття. Загальноприйнятий процес хроматування із використанням сполук Cr(VI), зважаючи на високу токсичність, на сьогоднішній час є неприйнятним. У якості альтернативи хроматуванню необхідно відмітити процеси обробки цинку у розчинах на основі таніну [1, 2]. Утворювані в результаті танатної обробки цинку конверсійні покриття, мають добрі захисні та декоративні властивості, екологічно безпечні і під час утилізації не завдають шкідливої дії на навколишнє середовище.

Мета даної роботи полягала у встановленні схеми утворення конверсійної плівки на цинку у розчинах таніну та визначені складу одержуваного покриття. Визначення швидкості формування покриттів проводилось на електролітично оцинкованих зразках, які обробляли у конвертуючих розчинах. Площа зразка 50 см^2. Товщина цинкового осадку 10 мкм. Вольтамперні залежності одержані за допомогою потенціостата IPC-PRO.

Оскільки в процесі обробки в природно аерованому розчині таніну в діапазоні pH від 4 до 8 цинк кородує за електрохімічним механізмом:

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-, \qquad (1)$$

то за відсутності додаткових окиснювачів, реакціями супряженими з (1) можуть бути електровідновлення розчиненого кисню:

$$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- \qquad (2)$$

і електровідновлення іонів гідрогену:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (3)$$

Проте, при стаціонарному потенціалі, в досліджуваному діапазоні pH, швидкість реакції (3) незначна. Протікання реакцій (2) і (3) супроводжується підвищенням pH приелектродного шару, що призводить до зсуву рівноваги дисоціації слабкої кислоти (H_nTan) і усіх взаємозв'язаних реакцій:

$$H^+ + OH^- = H_2O; \qquad (4)$$

$$H_nTan + kOH^- = H_{n-k}Tan^{k-} + kH_2O; \qquad (5)$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2; \qquad (6)$$

$$H_{n-k}Tan^{k-} + mZn^{2+} = Zn_mH_{n-k}Tan^{(k-2m)-} \qquad (7)$$

Таким чином, плівкоутворюючі водорозчинні компоненти Zn^{2+} і H_nTan з підвищенням pH приелектродного шару перетворюються у важкорозчинні $Zn(OH)_2$ і сполуку цинку з таніном, і формування конверсійного покриття відбувається внаслідок утворення, коагуляції і подальшої реструктуризації фазових частинок цих сполук (рис. 1).

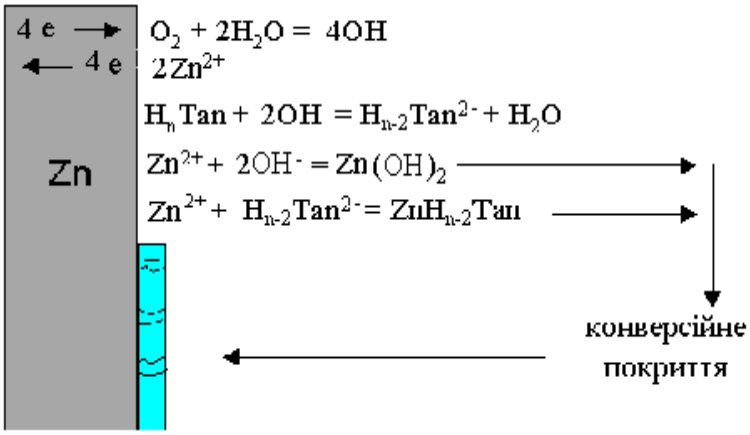


Рис. 1. Схема формування конверсійного покриття на цинку в розчині таніну

Дослідження складу сполуки цинку з таніном показало, що молярне співвідношення цинку до таніну у сполуці ≈ 5 : 1. Вочевидь, взаємодія таніну з цинком відбувається із утворенням комплексу змінного складу і одержане співвідношення є усередненим.

У склад конверсійного покриття на цинку окрім сполуки таніну з цинком уходить гідроксид цинку. Про це свідчить пік відновлення гідроксиду

цинку при потенціалі –1,58 В на кривій 3 (рис. 2), одержаній при катодній поляризації цинкового електроду з танатним конверсійним покриттям у 5 %-вому розчині NaCI. Ідентифікація піку проведена при співставленні вольтамперограм цинкових електродів з танатним покриттям (рис. 2, крива 3) та гідроксиду цинку (рис. 2, крива 2), одержаного при анодному розчиненні цинкового електроду в буферному розчині із pH 8,2. Перший пік при потенціалі –1,3 В, який присутній на всіх кривих рис. 2, ймовірно, відповідає відновленню поверхневого окислу цинку.

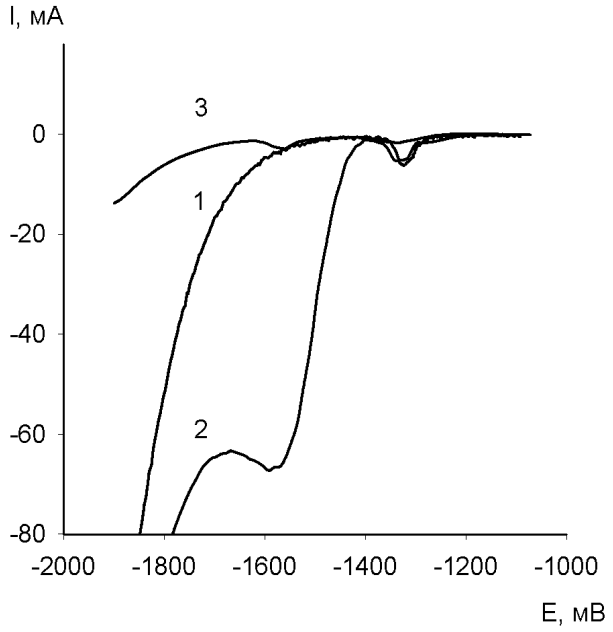


Рис. 2. Поляризаційні криві у розчині 5 % NaCI:
1 – цинкового електроду; 2 – цинкового електроду з гідроксидом цинку;
3 – цинкового електроду з конверсійним покриттям, одержаним у розчині 2 г/л таніну упродовж 5 хвилин та витриманого на повітрі упродовж доби; T = 298 K

Кінетика утворення конверсійного покриття залежить від умов обробки цинкової поверхні. Швидкість утворення конверсійного покриття зростає з підвищенням концентрації таніну (рис. 3). Однак, для розчинів з концентрацією таніну більше ніж 4 г/л, збільшення часу обробки понад 30 секунд призводить до гальмування утворення покриття внаслідок блокування поверхні малопористою плівкою. Збільшення температури конвертуючого розчину сприяє більш інтенсивному зростанню захисної плівки в початковий період експозиції цинкової поверхні. З підвищенням pH розчину має місце збільшення концентрації таніну в аніонній формі, що призводить до більш інтен-

сивного формування конверсійного покриття. А в розчині таніну з pH 6, через малу поруватість плівки, що утворюється в початковий момент, цинкова поверхня блокується і подальше формування покриття практично припиняється.

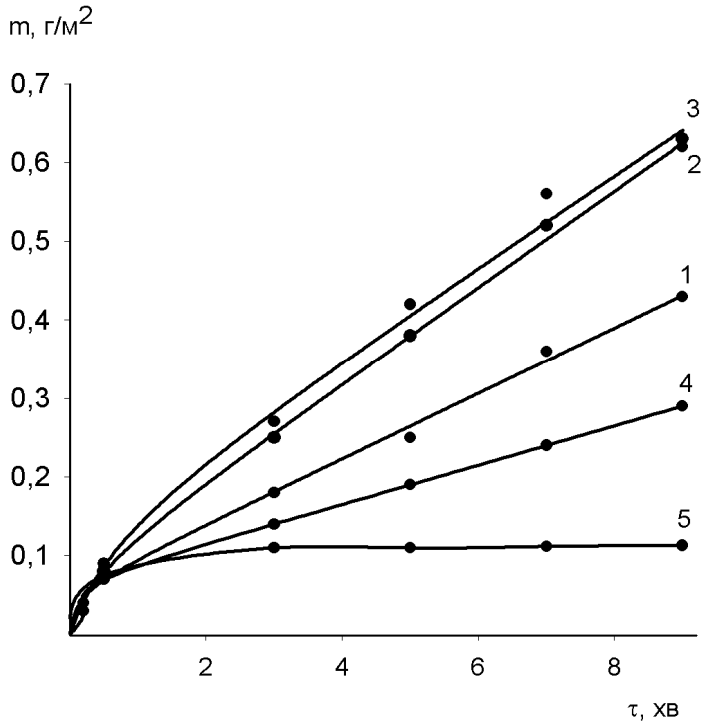


Рис. 3. Залежність зміни маси конверсійного покриття від часу витримування цинкового електрода в розчині таніну концентрацією:
1 – 1г/л; 2 – 2г/л; 3 – 4 г/л; 4 – 4,5 г/л; 5 – 5 г/л; T = 298 K

Таким чином, виходячи з схеми утворення та складу конверсійного покриття на цинку, одержуваного із розчину таніну, можна бачити, що змінюючи такі параметри, як концентрація таніну, pH розчину, час обробки, вводячи до складу конвертуючого розчину окисники можна керувати процесом формування захисної плівки і одержувати покриття із прогнозованими властивостями.

Список літератури: **1.** Пат. 6027578 США, МКИ С 23 С 22. Non-chrome conversion coating / *Michael Marzano*; Pavco, Inc. – № 094262; Заявл. 09.06.98; Опубл. 22.02.00, НКИ 148/243. **2.** *Скнар Ю.Е.* Танатные конверсионные покрытия цинковой поверхности / *Ю. Е. Скнар, Ф.И. Данилов* // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 1. – С. 99 – 102.

Надійшла до редколегії 27.11.09

УДК 666.9.022.3+691.33

О.Ю. КРОТ, канд. техн. наук, ХДТУБА, м. Харків

АНАЛІТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ РУХУ МАТЕРІАЛУ В БАРАБАННО-ВАЛКОВОМУ АКТИВАТОРІ БЕЗПЕРЕРВНОЇ ДІЇ

Для барабанно-валкових машин з ножем, що зрізає матеріал з внутрішньої поверхні барабана у верхній його частині, здійснене аналітичне моделювання процесу руху зрізаного матеріалу, визначення місця встановлення і форми пластин напрямного пристрою для пересування матеріалу; моделювання зв'язку між продуктивністю машини та її параметрами і характеристиками матеріалу.

For drum machines with the knife, which cuts material from the internal surface of drum in upper its part, is executed analytical modeling of process of moving a cut material. This is made for the determination of place and forms of plates of direct device for moving a material. Executed modeling of relationship between machine production with its parameters and features of material.

Постановка проблеми.

Ідея активації речовин з метою модифікації їх властивостей для використання в різних сферах виробництва. Багато інформації і в інтернет-форумах і в науково-технічних джерелах присвячується технології і машинам для активації в'яжучих речовин.

Значно менше прикладів реалізації в обладнанні активації всієї суміші, разом із заповнювачем і зволоженою кінцевою кількістю води. А така активація дозволяє розв'язувати багато проблем, що визначають якість товарних виробів чи матеріалів: якісне змішування компонентів, активація заповнювача з досягненням більш ефективної його форми, поточне корегування гранулометричного складу та ін. Крім очевидних змін, пов'язаних з подрібненням та зміною форми частинок суміші, в процесі механічної активації відбуваються процеси, що впливають на зміни мінералогічного складу кінцевих продуктів твердіння [1].

Співробітниками кафедри механізації будівельних процесів Харківського державного технічного університету будівництва та архітектури (ХДТУБА) розроблено конструкцію барабанно-валкової машини (рис. 1), яку запропоно-вано застосовувати як активатор будівельних сумішей [2, 3, 4 та ін.]. На основі досліджень сформульовано вимоги до основних параметрів машини і створено напівпромисловий зразок (рис. 2).

Машина складається з циліндричного барабана 1, який встановлений на

роликах 2 і обертається з закритичною швидкістю від спеціального привода. Всередині барабана розташований валок 3, що здатний котитися по внутрішній поверхні барабана. Валок 3 притискується до барабана пристроєм 4, наприклад, пневматичним. У верхній частині до барабана притискується ніж 6. Завантаження і розвантаження матеріалу здійснюється лотками 5 і 7.

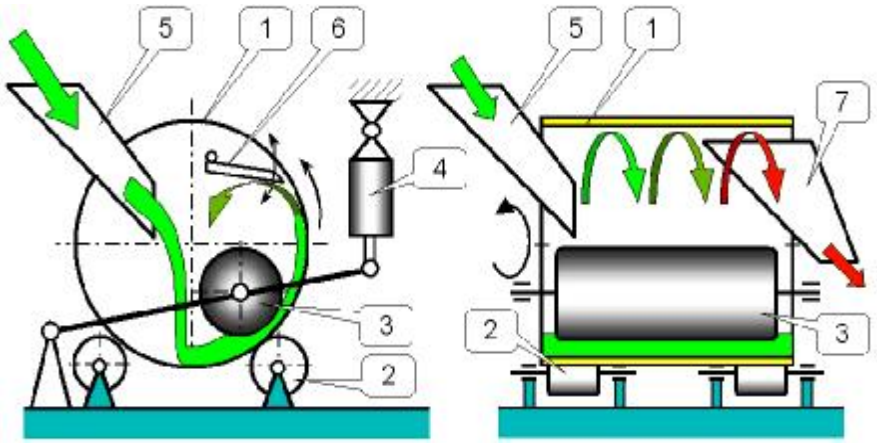


Рис. 1. Схема барабанно-валкової машини безперервної дії.
1 – барабан, 2 – ролики, 3 – валок, 4 – пристрій для притискання валка до внутрішньої поверхні барабана, 5 – завантажувальний лоток, 6 – ніж, 7 – розвантажувальний лоток

Рис. 2. Напівпромисловий зразок барабанно-валкової машини безперервної дії (продуктивність до 1 т/годину) на Курязькому заводі силікатних виробів (м. Харків)

Матеріал (будівельна суміш) завантажується в барабан через лоток 5, прокатується між валком 3 і барабаном 1, зазнаючи механічно-го стиснення, піднімається разом з барабаном, зрізається ножем 6, па-дає і знову піддається дії валка 3.

Цей цикл багаторазово повторюється, при цьому матеріал пересувається вздовж барабана за рахунок підпору або за допомогою спеціальних пристроїв (на рис. 1 їх не показано), після чого розвантажується через лоток 7. Тиск у матеріа-лі під валком 3 значно (на порядок) менший, ніж у млинах схожої конструкції. Найбільший тиск у матеріалі може становити 1 МПа. Товщина шару матеріалу між валком 3 і барабаном 1, яка

залежить від їх розмірів, повинна бути значною – у кілька разів більшою, ніж розмір найбільшого шматка в перероблюваній суміші.

Принцип барабанно-валкового активатора (БВА) безперервної дії базується на безперервному пересуванні матеріалу вздовж осі барабана. Від швидкості пересування матеріалу залежить продуктивність машини, з нею пов'язана ефективність переробки.

Пересування матеріалу вздовж осі барабану відбувається за рахунок різниці в рівнях шарів матеріалу у завантажувальній та розвантажувальній частинах барабану, а, отже, – за рахунок різниці в тисках у матеріалі.

Різниця в рівнях матеріалу у барабані на його завантажувальному та розвантажувальному кінцях забезпечується:

- безперервним виведенням матеріалу з порожнини барабану з його розвантажувального кінця;
- безперервною подачею матеріалу у завантажувальний кінець барабану;
- сипкими властивостями матеріалу (величиною кута природного відкосу матеріалу).

Зміна різниці в рівнях матеріалу в різних кінцях барабану може крім того досягатися і додатковими способами, наприклад, зміною кута нахилу барабану, як це відбувається у активаторі бетонної суміші [4], а також в обертових цементних печах та деяких стержневих млинах.

Принципово іншим методом реалізації пересування матеріалу вздовж барабану є примусове напрямлення струменя матеріалу при його польоті після зрізання його ножем з поверхні барабану.

Відомі способи пересування матеріалу у барабані за допомогою пластин, у звичайному положенні паралельних осі барабану і розташованих під зрізаючим пристроєм таким чином, щоб потік зрізаного матеріалу потрапляв на пластини і зісковзував з них. Відхилення пластин від паралельності осі забезпечує зміну напрямку руху матеріалу [5].

Суттєвим недоліком такої конструкції є необхідність для забезпечення її працездатності встановлення досить малого кута α (рис. 3), який, однак, не повинен бути меншим, ніж кут тертя матеріалу по поверхні пластини.

Для мокрої активації, для якої характерне налипання матеріалу, таке розташування пластини протипоказане.

Запропоновано конструкцію напрямного апарату з пластинами, встановленими перпендикулярно осі барабану і розташованими під зрізаючим пристроєм. З метою регулювання пластини обертаються на певний кут (на-

багато менший, ніж кут тертя матеріалу по поверхні пластини, наприклад, до 10°) відносно осі, розвантажування якої близьке до радіуса барабана. Іншим варіантом реалізації цього ж принципу є виготовлення пластини з гнучкого матеріалу і пересування вздовж осі барабана верхньої та (або) нижньої її частини і досягнення за рахунок цього перекосу пластини.

Пластини повинні бути вставлені саме в зоні проходження основного потоку матеріалу, зрізаного ножем (рис. 4), і з цієї точки зору площа пластин повинна бути максимальною. Але великі пластини більш піддаються налипанню на них матеріалу в процесі роботи, ускладнюють процес монтажу та обмежують пересування всередині барабана валка та ножа (рис. 4) в процесі роботи машини. Знайти компроміс між цими доводами – знайти раціональну величину пластин та місце їх розташування дозволить модель траєкторії руху матеріалу, зрізаного ножем.

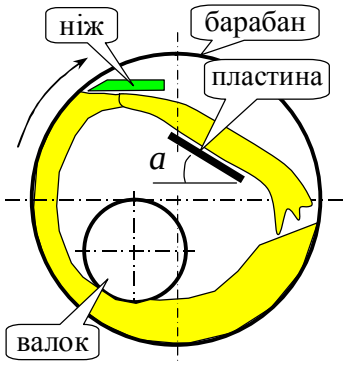


Рис. 3. Конструкція напрямного пристрою з пластиною, паралельною осі барабана

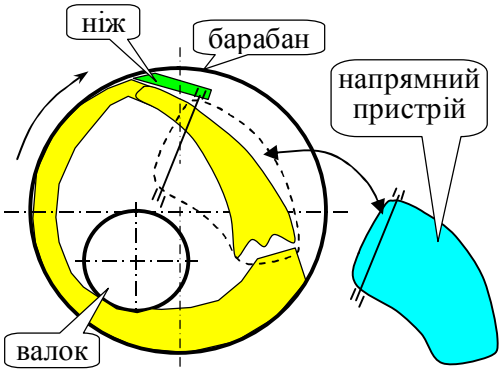


Рис. 4. Запропонована конструкція напрямного пристрою з пластинами, перпендикулярними осі барабана

Метою цих досліджень є аналітичне моделювання процесу зрізання матеріалу ножем і руху зрізаного матеріалу для визначення місця встановлення пластин напрямного пристрою і їх форми, а також виявлення зв’язку між продуктивністю машини та її параметрами і характеристиками перероблюваного матеріалу.

Місце встановлення пластин потрібно відповідати найбільшій густині матеріального потоку матеріалу, зрізаного ножем, а форма повинна забезпечувати найбільшу ступінь захоплення матеріального потоку при забезпеченні умови відсутності дотикання пластин до поверхонь барабана і валка.

Модель траєкторії руху матеріалу, зрізаного ножем. Матеріал, укатаний валком, у процесі роботи машини обертається разом з барабаном,

тримаючись на його внутрішній поверхні за рахунок відцентрової сили, сили тертя матеріалу по поверхні барабана, а також адгезійних сил. Товщину шару цього матеріалу позначимо як h (м).

Обертання барабана відбувається з надкритичною кутовою швидкістю, забезпечуючи при цьому лінійну швидкість матеріалу υ (м/с).

Відстань від центра барабана до елементарного шару матеріалу буде дорівнювати:

$$\rho_i = R - h_i, \text{ м} \tag{1}$$

Лінійна швидкість елементарного шару матеріалу буде дорівнювати:

$$\upsilon_i = \omega \cdot \rho_i, \text{ м/с}, \tag{2}$$

де ω – робоча кутова швидкість обертання барабана, рад/с.

Внаслідок того, що кожному елементарному (і-тому) шару матеріалу відповідає певна лінійна швидкість (рис. 5), кожний елементарний шар має свою певну, відмінну від інших, кінетичну енергію.

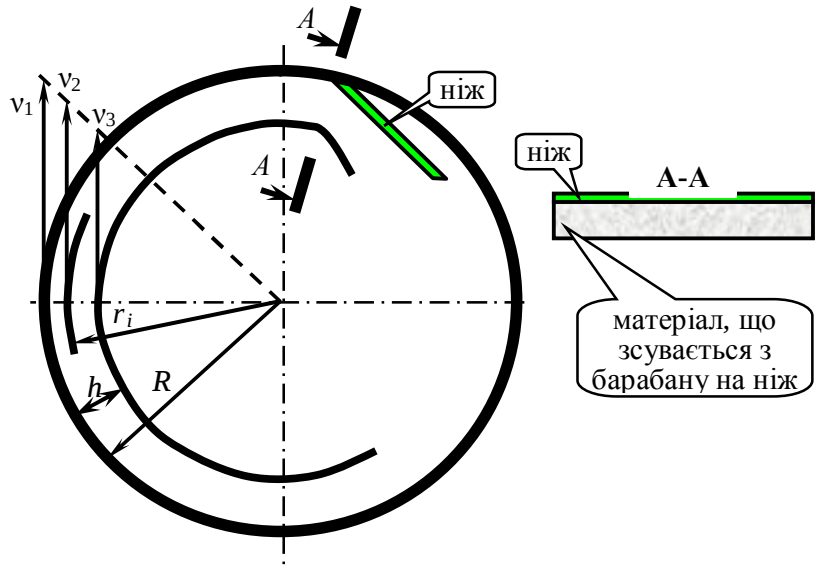


Рис. 5. Епюра швидкостей шару матеріалу у барабані; h_i – відстань від внутрішньої поверхні барабану до елементарного шару, м; R – внутрішній радіус барабану, м.

Отже, кожний елементарний шар матеріалу після зрізання буде летіти по траєкторії, яка дещо відрізняється від траєкторій інших шарів.

Розглянемо швидкість і-того шару матеріалу в барабані ν_i (рис. 6), яка напрямлена по дотичній у точці зустрічі шару матеріалу з ножем.

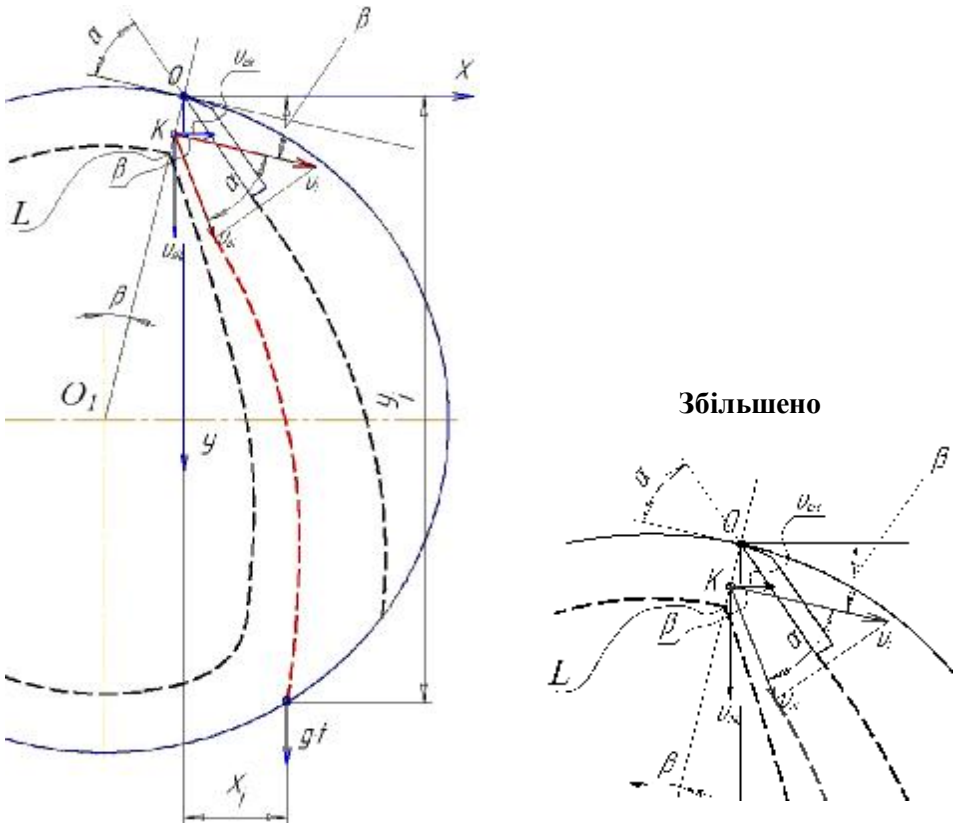


Рис. 6. Схема для визначення траєкторії польоту матеріалу,
зрізаного ножем усередині барабану

Швидкість матеріалу, що рухається вздовж ножа, можна визначити так:

$$\upsilon_{oi} = \upsilon_i \cdot \cos\alpha, \text{ м/с}, \quad (3)$$

кут α – між площиною ножа і швидкістю шару матеріалу, що підходить до ножа.

Оберемо прямокутну систему координат з центром у точці дотикання ножа до поверхні барабана, осі “X” і “Y” напрямлені відповідно горизонтально вправо та вертикально вниз.

$$\upsilon_{oix} = \upsilon_{oi} \cdot \cos(\alpha+\beta) = \upsilon_i \cdot \cos\alpha \cdot \cos(\alpha+\beta), \text{ м/с}, \quad (4)$$

$$\upsilon_{oiy} = \upsilon_{oi} \cdot \sin(\alpha+\beta) = \upsilon_i \cdot \cos\alpha \cdot \sin(\alpha+\beta), \text{ м/с}. \quad (5)$$

Для найбільш ефективного розташування вузлів машини при конструюванні *дотикання ножа з поверхнею барабана може здійснюватись не в найвищій точці барабана* (не на його вертикальній осі). Позначимо через “β” кут між вертикаллю та прямою, що з’єднує лезо ножа з центром барабана.

Дійшовши до ножа, елементарні шари матеріалу змінюють свої швидкості і за напрямком, і за модулем.

Рух матеріалу після зрізання його ножем визначається:

- швидкістю υ_{oi} руху матеріалу у точці зрізання його ножем;
- швидкістю вільного падіння матеріалу $g \cdot t$.

Координати знаходження частинки з розглянутого елементарного шару до її падіння на барабан виражаються залежностями:

$$X_i = \upsilon_{oi} \cdot \cos(\alpha+\beta) \cdot t \text{ , м} \tag{6}$$

$$Y_i = \upsilon_{oi} \cdot \sin(\alpha+\beta) \cdot t + \frac{g \cdot t^2}{2} + h_i \text{ , м} \tag{7}$$

$$t = \frac{x_i}{u_{oi} \cdot \cos(a+b)} \text{ , с} \tag{8}$$

Виразимо Y_i через X_i і знайдемо рівняння траєкторії падіння елементарного шару матеріалу:

$$Y_i = \upsilon_{oi} \cdot \sin(\alpha+\beta) \cdot \frac{X_i}{u_{oi} \cdot \cos(a+b)} + \frac{g \cdot X_i^2}{2 \cdot (u_{oi} \cdot \cos(a+b))} + h_i, \tag{9}$$

де: h_i – товщина елементарного шару матеріалу, м; α – кут нахилу ножа відносно горизонтальної осі, град; g – прискорення вільного падіння, м/с^2; υ_{oi} – швидкість елементарного шару матеріалу при скиданні його ножем, м/с.

Знайдемо рівняння для аналітичного описання контурів шлейфа матеріалу, що утворюється при зрізанні його ножем. Для цього, використовуючи залежності (1), (2), (9), прирівнюємо h_i спочатку повній висоті h, потім нулю.

$$\begin{cases} r_i = R - h_i \\ u_i = w \cdot r_i \\ u_{oi} = u_i \cdot \cos a \\ Y_i = u_{oi} \cdot \sin(a+b) \cdot \dfrac{X_i}{u_{oi} \cdot \cos(a+b)} + \dfrac{g}{2} \cdot \left(\dfrac{X_i}{u_{oi} \cdot \cos(a+b)} \right)^2 + h_i \end{cases} . \tag{10}$$

Контур шлейфа матеріалу, найближчого до центра барабану:

$$\begin{cases} r = R - h \\ u = w \cdot r \\ u_o = u \cdot \cos a \\ Y = u_o \cdot \sin(a+b) \cdot \dfrac{X}{u_o \cdot \cos(a+b)} + \dfrac{g}{2} \cdot \left(\dfrac{X}{u_o \cdot \cos(a+b)} \right)^2 + h \end{cases} \quad (11)$$

Контур шлейфа матеріалу, найвіддаленішого від центра барабану:

$$\begin{cases} r = R \\ u = w \cdot r \\ u_o = u \cdot \cos a \\ Y = u_o \cdot \sin(a+b) \cdot \dfrac{X}{u_o \cdot \cos(a+b)} + \dfrac{g}{2} \cdot \left(\dfrac{X}{u_o \cdot \cos(a+b)} \right)^2 \end{cases} \quad (12)$$

Припущення, зроблені при математичному моделюванні:

- зміна напрямку руху матеріалу при зрізанні його ножем відбувається по площині, що проходить через центр барабана O_1 і точку дотику барабана з лезом ножа O (на рис. 6 вказано відрізок OL, що відповідає проекції цієї площини);
- вважається несуттєвим вплив опору повітря на траєкторію матеріалу на малих довжинах польоту (менше діаметра барабана), тому опір повітря не враховується.

Аналітичне описання процесу *видалення матеріалу з барабану* під час зрізання матеріалу. Матеріал, зрізаний ножем, зсувається на ніж, маючи при цьому переріз прямокутної форми (рис. 7*а*). На цей час матеріал вже розрихлений. Внаслідок неможливості утримування бічних частин шару у такому стані (через існування кута природного відкосу) бічна частина (трикутник на рис. 7*б*) шару буде зсунено. Сила, що змусить її зсунутись, залежить від відцентрової сили матеріалу та ваги матеріалу.

Площа зсунутого трикутника (рис.7*в*) та швидкість пересування його в напрямку осі барабану визначають теоретичну продуктивність машини.

Швидкість руху матеріалу вздовж площини ножа υ_{oi} та її проекції на осі координат ми знайшли (формули (3), (4) і (5)) (рис. 7 та рис. 10).

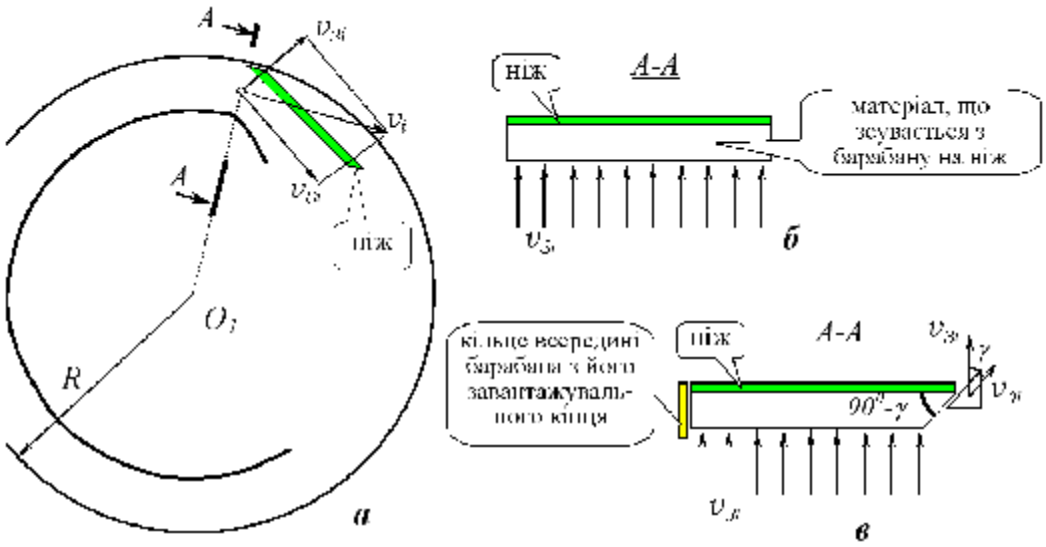


Рис. 7. Схема утворення умови зісковзування бічних частин шару матеріалу з ножа.
а – переріз барабана; *б* – ідеалізований варіант (відсутність зісковзування матеріалу вбік);
в – фактичний варіант (на розвантажувальному кінці барабану зісковзування частини матеріалу, що знаходиться на ножі біля його кромки)

Введемо третю вісь координат “Z”, що виходить з точки О (рис.6) і напрямлена у бік розвантаження матеріалу з БВА (рис. 8, 9). Проекція швидкості υ_{oi} на вісь “Z” дорівнює нулю, якщо для просування вздовж “Z” не створено умов (матеріал далеко від краю ножа):

$$\upsilon_{oiz} = 0. \qquad (13)$$

Швидкість наближення ма-теріалу до площини ножа (у перпендикулярному для цієї площини напрямку – рис. 7 та рис. 11) назвемо швидкістю з індексом “З” (трійка): υ_{3i}:

$$\upsilon_{3iz} = 0 \qquad \upsilon_{3i} = \upsilon_i \cdot \sin\alpha \qquad \upsilon_{3ix} = \upsilon_{3i} \cdot \sin(\alpha+\beta) \qquad \upsilon_{3iy} = \upsilon_{3i} \cdot \cos(\alpha+\beta) \qquad (14)$$

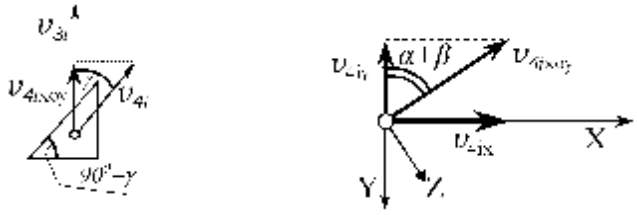


Рис. 8. Схеми послідовної побудови векторів швидкостей, якими характеризується рух матеріалу біля поверхні ножа

Розглянемо тепер фактичний варіант ножа (рис. 7*в*), права (на рисунку) частина якого не має нічого, що б затримало від зісковзування частину матеріалу, розташованого поблизу. На рис. 7*в* – це трикутник у правій частині ножа.

Вектор швидкості υ_{3i} дає складову υ_{4i}, паралельну площині зісковзуваня по схилу. Кут між υ_{3i} і υ_{4i} позначимо γ.

Тоді традиційна характери-тика сипкого матеріалу – кут природного відкосу – виража-ється так: ($90^0 - \gamma$) (рис. 8).

$$\upsilon_{4i} = \upsilon_{3i}\cdot\cos\gamma \text{ (рис. 8)}, \quad \upsilon_{4i} = \upsilon_i\cdot\sin\alpha\cdot\cos\gamma, \quad \upsilon_{4iz} = \upsilon_{4i}\cdot\sin\gamma \tag{15}$$

$$\upsilon_{4iz} = \upsilon_i\cdot\sin\alpha\cdot\cos\gamma\cdot\sin\gamma \tag{16}$$

Щоб знайти проекції швидкості υ_{4i} на осі X та Y, спочатку спроектуємо її на площину XOY.

$$\upsilon_{4ixoy} = \upsilon_{4i}\cdot\cos\gamma \tag{17}$$

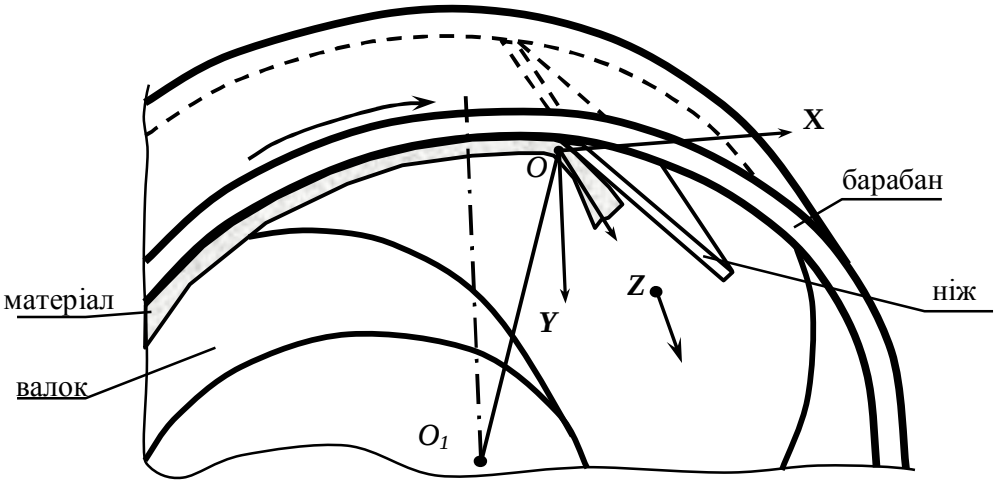


Рис. 9. Елементи робочого органа машини та обрана система координат

Тепер знайдемо її проекції на осі X та Y:

$$\upsilon_{4ix} = \upsilon_{4ixoy}\sin(\alpha+\beta)$$

$$\upsilon_{4ix} = \upsilon_{4i}\cos\gamma\cdot\sin(\alpha+\beta) \tag{18}$$

$$\upsilon_{4iy} = -\upsilon_{4ixoy}\cos(\alpha+\beta)$$

$$\upsilon_{4iy} = -\upsilon_{4i}\cos\gamma\cdot\cos(\alpha+\beta) \tag{19}$$

Знак „–” тому, що вектор напрямлений протилежно осі „Y”.

З залежностей (10), (13), (17) та (19) визначаємо проекції на координатні осі вектора фактичної швидкості матеріалу, що відірвався від ножа внаслідок

існування кута природного відкосу (швидкості υ_{5i})

$$\begin{cases} \upsilon_{5ix} = \upsilon_{0ix} + \upsilon_{4ix} = \upsilon_{0i} \cdot \cos(\alpha+\beta) + \upsilon_{4i} \cdot \cos\gamma \cdot \sin(\alpha+\beta) \\ \upsilon_{5iy} = \upsilon_{0iy} + \upsilon_{4ix} \\ \upsilon_{5iz} = \upsilon_{4iz} \end{cases} \quad (20)$$

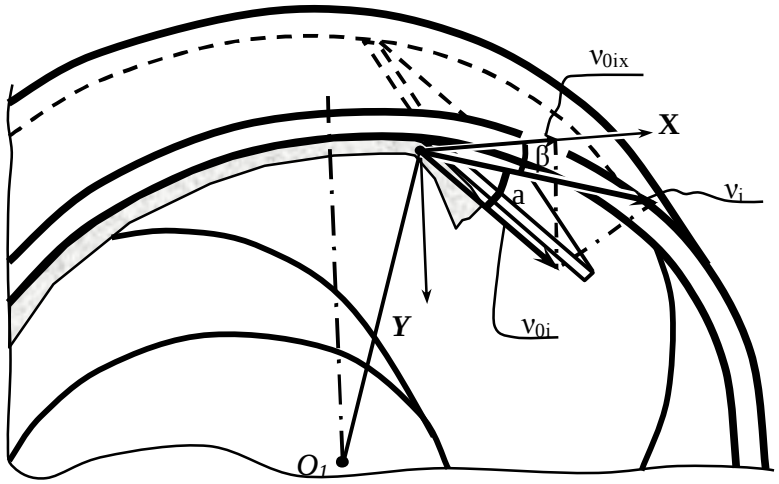


Рис. 10. Тангенціальна швидкість руху матеріалу з барабаном
(до моменту зіткнення з ножем)
та швидкість руху матеріалу по поверхні ножа (після зіткнення матеріалу з ножем)

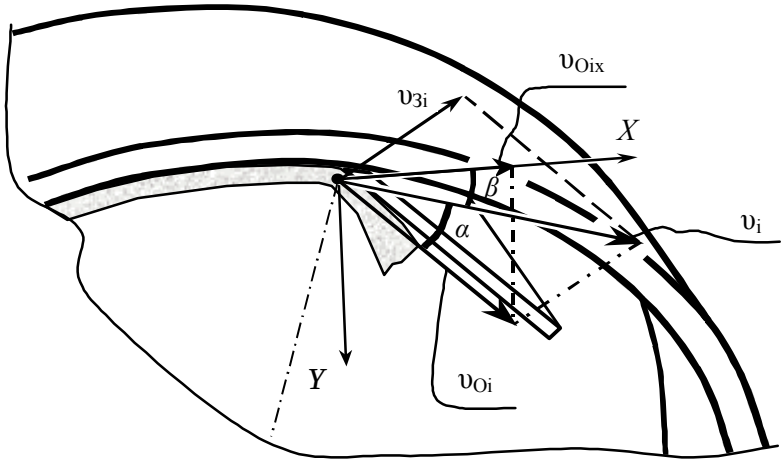


Рис. 11. Швидкість наближення матеріалу до площини ножа (у перпендикулярному
для цієї площини напрямку) υ_{3i}

$$\begin{cases} \upsilon_{5ix} = \upsilon_i \cdot \cos\alpha \cdot \cos(\alpha+\beta) + \upsilon_i \sin\alpha \cdot \cos\gamma \cdot \cos\gamma \sin(\alpha+\beta) \\ \upsilon_{5iy} = \upsilon_i \cdot \cos\alpha \cdot \sin(\alpha+\beta) - \upsilon_i \sin\alpha \cdot \cos\gamma \cdot \cos\gamma \cos(\alpha+\beta) \\ \upsilon_{5iz} = \upsilon_i \sin\alpha \cdot \cos\gamma \cdot \sin\gamma \end{cases} \quad (21)$$

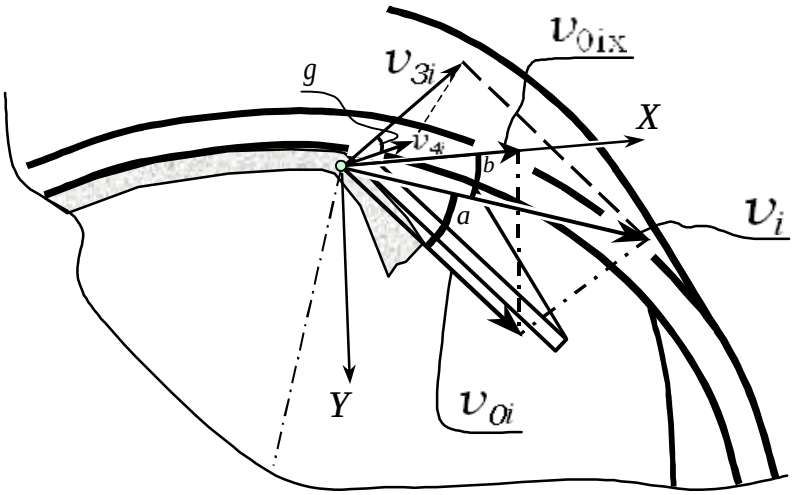


Рис. 12. Швидкість зісковзування матеріалу з ножа за кутом природного відкосу v_{4i}

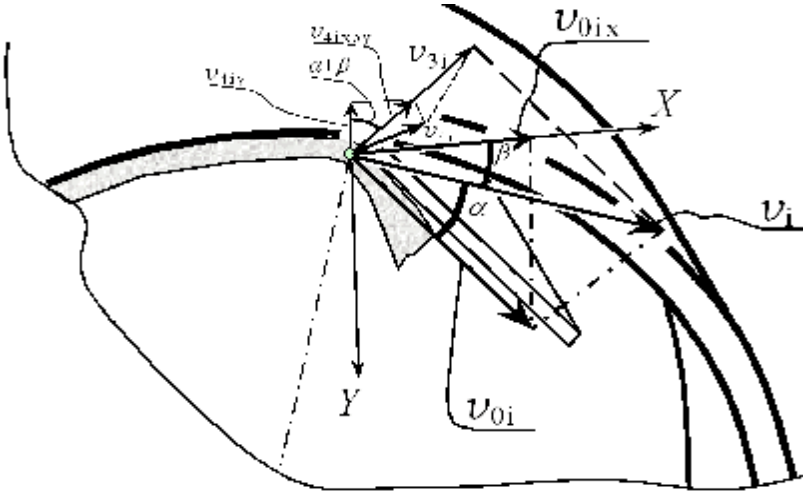


Рис. 13. Швидкість зісковзування матеріалу з ножа за кутом природного відкосу v_{4i} та її складові

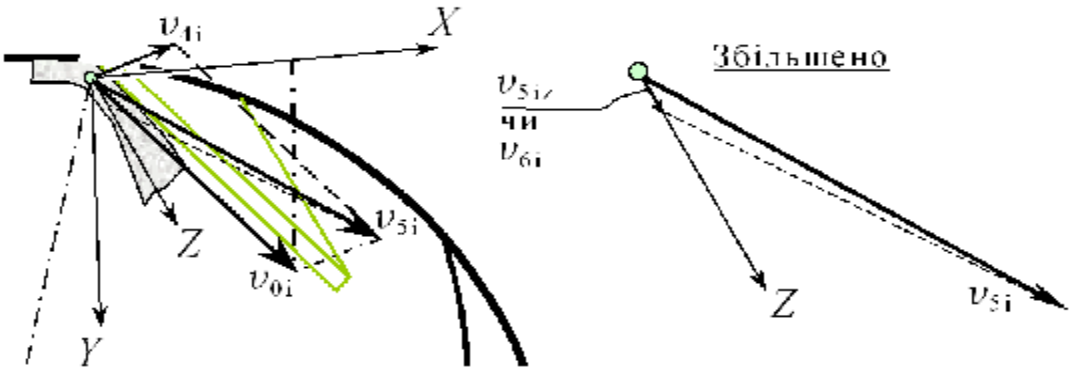


Рис. 14. v_{5i} – фактична швидкість матеріалу, що відірвався від ножа внаслідок існування кута природного відкосу; це сума векторів швидкості v_{6i}, що просуває матеріал вздовж ножа, та швидкості v_{7i}, з якою матеріал зісковзує з ножа по куту природного відкосу

Швидкість руху матеріалу після злітання з ножа визначається не тільки швидкістю υ_{5i}, а ще й швидкістю вільного падіння. Тому, за аналогією із залежностями (5) і (6), запишемо ***залежності для визначення траєкторії руху матеріалу***:

$$\begin{cases} X_{7i} = \upsilon_{5ix} \cdot t \\ Y_{7i} = \upsilon_{5iy} \cdot t + \dfrac{g \cdot t^2}{2} + h_i \\ Z_{7i} = \upsilon_{5iz} \cdot t \end{cases} \quad (22)$$

$$\begin{cases} X_{7i} = \upsilon_i \cdot (\cos\alpha \cdot \cos(\alpha+\beta) + \sin\alpha \cdot \cos^2\gamma \cdot \sin(\alpha+\beta)) \cdot t \\ Y_{7i} = \upsilon_i \cdot (\cos\alpha \cdot \sin(\alpha+\beta) - \sin\alpha \cdot \cos^2\gamma \cdot \cos(\alpha+\beta)) \cdot t + \dfrac{g \cdot t^2}{2} + h_i \\ Z_{7i} = \upsilon_i \cdot \sin\alpha \cdot \cos\gamma \cdot \sin\gamma \cdot t \end{cases} \quad (23)$$

Для аналітичного дослідження швидкості, висоти шару, а також кутів α, β і γ фактор часу в залежностях (21) – (23) непотрібний. Як видно з залежностей (21) і (23), і проекція X_i і проекція Z_i лінійно залежать від добутку $\upsilon_i \cdot t$, і їх відношення завжди (у будь-який момент часу) буде однаковим:

$$\frac{X_{7i}}{Z_{7i}} = \frac{\cos a \cdot \cos(a + b) + \sin a \cdot \cos^2 g \cdot \sin(a + b)}{\sin a \cdot \cos g \cdot \sin g} \quad (24)$$

Виразимо добуток $\upsilon_i \cdot t$ з залежності (23):

$$u_i \cdot t = \frac{Z_i}{\sin a \cdot \cos g \cdot \sin g} \quad (25)$$

Підставимо в (23). Крім того, з (22) виразимо t і підставимо у (23):

$$t = \frac{X_{7i}}{u_i \cdot (\cos a \cdot \cos(a + b) + \sin a \cdot \cos^2 g \cdot \sin(a + b))} \quad (26)$$

Одержимо:

$$Y_{7i} = \frac{Z_{7i} \cdot (\cos a \cdot \sin(a + b) + \sin a \cdot \cos^2 g \cdot \cos(a + b)}{\sin a \cdot \cos g \cdot \sin g} +$$

$$+ \frac{g}{2} \cdot \left(\frac{X_i}{u \cdot (\cos a \cdot \cos(a + b) + \sin a \cdot \cos^2 g \cdot \sin(a + b))} \right)^2 + h_i \quad (27)$$

На рис. 9 – рис. 14 наведено векторну побудову для описаної методики визначення швидкості матеріалу, що злітає з ножа, та траєкторії його руху.

Але рис. 9 – рис. 13 потрібні більше для наочності, оскільки швидкості υ_{0i} та υ_{4i} (потрібні для знаходження υ_{5i} (формула 20)) визначаються з ортогональних проекцій на рис. 7 та рис. 8.

Тривимірний графік траєкторії руху матеріалу (приклад – на рис. 15) використовувався при конструюванні розвантажувального пристрою напівпромислового зразка (рис. 2 та рис. 20).

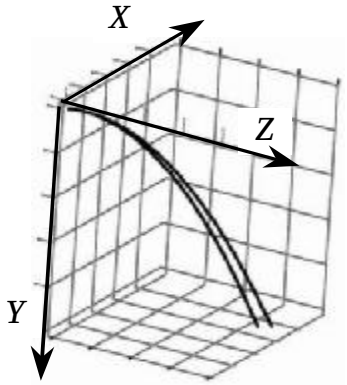


Рис. 15. Приклад траєкторії вильоту з барабана матеріалу, зрізаного ножем

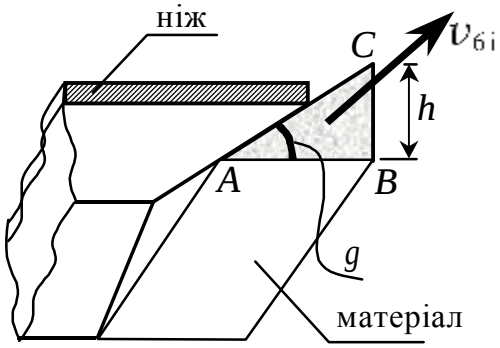


Рис. 16. Розрахункова схема для визначення продуктивності

Формула (27) виражає залежність координат шлейфа матеріалу, що злітає з ножа, являючись причиною пересування матеріалу. Складова υ_{5iz} (чи υ_{6i} на рис. 14) відповідає швидкості пересування матеріалу вздовж осі барабана. *Добуток цієї швидкості та площі перерізу частини матеріалу*, що зісковзує з ножа, являє собою аналітично розраховану *продуктивність машини*.

Приклад розрахунку продуктивності БВА, що базується на цій теорії, наведено нижче.

Приклад розрахунку продуктивності БВА безперервної дії на основі запропонованої моделі (як транспортуючої машини)

Вихідні дані:

- Діаметр барабана: D = 600 мм
- Кутова швидкість обертання барабана: ω = 10 рад/с
- Кут зміщення ножа відносно вертикальної осі (рис.5): β = 10°
- Кут атаки ножа: α = 20°
- Кут природного відкосу γ = 40°
- Висота шару матеріалу: h = 20 мм

$$S_{ABC} = \frac{AB \cdot BC}{2} \tag{28}$$

$$tgg = \frac{BC}{AB} \qquad AB = \frac{BC}{tgg} \qquad S_{ABC} = \frac{BC^2}{2 \cdot tgg} = \frac{h^2}{2 \cdot tgg} \tag{29}$$

Приклад: для висоти шару матеріалу 20 мм (0,02 м), кута природного відкосу матеріалу 40^0, радіуса барабана 0,3м, кутової швидкості обертання барабана 10 рад/с (приблизно 100об/хв), кута “атаки” α ножа 20^0 (рис. 16).

$$S_{ABC} = \frac{0.02^2}{2 \cdot tg40°} = 2.384 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \tag{30}$$

Лінійна швидкість матеріалу по колу:

$$u = w \cdot R = 10 \cdot 0.3 = 3 \text{ (м/с)} \tag{31}$$

$$\upsilon_5 = \upsilon \cdot \sin\alpha \cdot \cos\gamma \cdot \sin\gamma = 3 \cdot \sin20° \cdot \cos40° \cdot \sin40° = 0.505 \text{ (м/с)}$$

$$\Pi = \upsilon_5 \cdot S_{перер.} \cdot k = \upsilon \cdot \sin\alpha \cdot \cos^2\gamma \cdot \frac{h^2}{2} \cdot k. \tag{32}$$

$$\Pi = \upsilon_5 \cdot S_{ABC} \cdot k = 0.434 \text{ м}^3\text{/год}, \tag{33}$$

де: k = 3600 с/год – коефіцієнт переходу продуктивності від $м^3$/с до $м^3$/год.

Напівпромисловий зразок (рис. 2) було розроблено виходячи з розрахунку продуктивності (33) близько 0,5 $м^3$/год (1 т/год). Експерименти на виготовленому напівпромисловому зразку підтвердили відповідність розрахункової (за моделлю) та фактичної (на зразку) продуктивностей. Як видно з (32), продуктивність „П” не залежить від кута зміщення ножа відносно вертикальної осі β (рис. 6); квадратично залежить від товщини шару; лінійно залежить від швидкості обертання барабану. Суттєва зміна швидкості υ з метою регулювання продуктивності немож-лива, оскільки повинна виконуватись умова $\omega_{роб} \approx (1,2...1,5) \cdot \omega_{крит}$ – робоча частота обертання барабана повинна бути більшою, ніж частота критична. Зміна кута атаки ножа α (рис. 17) може, хоча і не суттєво, вплинути на „П”. Але, по-перше – оперативна зміна кута α нахилу ножа в процесі роботи неможлива, по-друге – великий кут α призводить до налипання перероблюва-ного матеріалу на ніж. Вплив цього кута на показники ножа

докладно досліджений стосовно землерийних машин Горячкіним В.П. [6] та його послідовниками (наприклад [7]). Згадаємо також незаслужено забутого киянина (Київський політехнічний інститут) швейцарського-російського походження Шиндлера Камілла Гавриловича з його роботою «Теория и конструкция пахотных орудий» (1904 р., задовго до робіт Горячкіна В.П.).

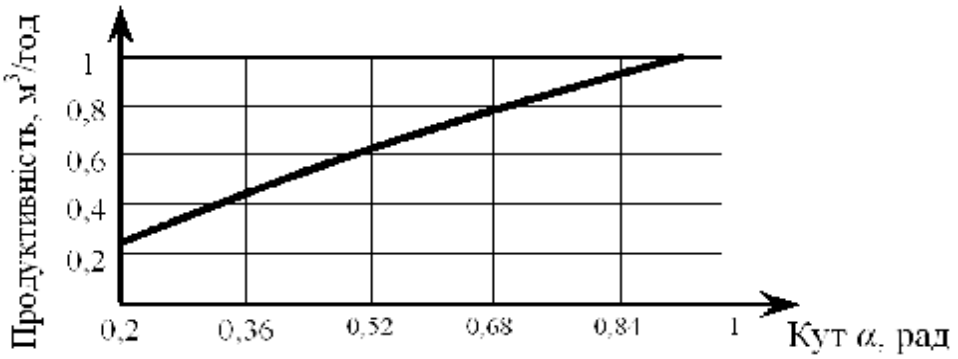


Рис. 17. Залежність продуктивності барабанної машини безперервної дії (як транспортуючої машини) від кута "атаки" ножа α (для D = 600 мм, ω = 10 рад/с, β = 10°, γ = 40°, h = 20 мм)

Для зменшення опору і зношення бажано забезпечити найменше можливе значення цього кута – у деяких землерийних машин – до 15°. Конструктивні проробки свідчать, що найменший з можливих кутів атаки, який можна забезпечити в машині барабанно-валкового типу, становить близько 25°. Запропоновані технічні рішення для підтримування значення цього кута майже незмінним навіть при зношенні леза ножа [8].

Кут природного відкосу γ (рис. 18) також помітно впливає на продуктивність, але є властивістю перероблюваного матеріалу, і тому не може примусово змінюватись для регулювання продуктивності.

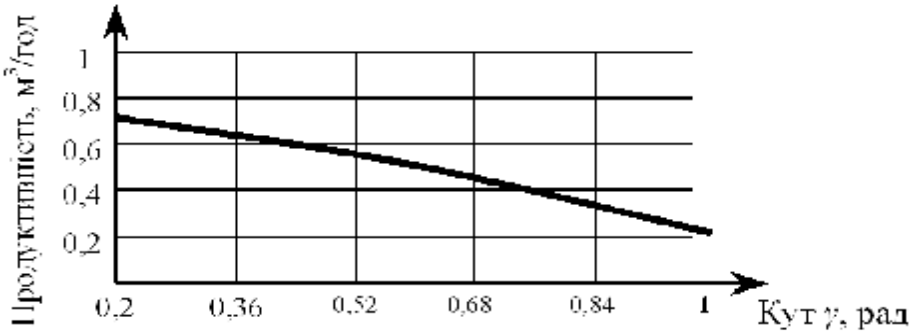


Рис. 18. Залежність продуктивності барабанної машини безперервної дії (як транспортуючої машини) від кута природного відкосу γ (для D = 600 мм, ω = 10 рад/с, β = 10°, α = 20°, h = 20 мм)

Найсуттєвіший вплив на продуктивність спричиняє зміна висоти шару h (32).

Суттєво, що продуктивність машини визначається насамперед швидкістю завантаження в неї матеріалу. З нею ж (через кількість циклів ущільнення-розрихлення) зв'язана і ефективність переробки.

Оперативна зміна висоти шару можлива за допомогою спеціальних напрямних пристроїв – пластин (рис. 19, 20).

Рис. 19. Вузол ножа та напрямних пристроїв для переміщення матеріалу вздовж барабану (для зміни висоти матеріалу під валком)

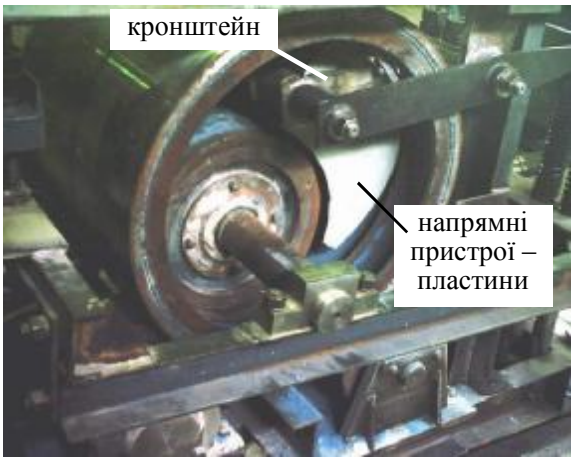


Рис. 20. Установлені в машині напрямні пристрої

Висновки.

Запропоновано аналітичні моделі руху матеріалу всередині барабана барабанно-валкової машини, проаналізовані чинники регулювання швидкості просування матеріалу вздовж барабана, висоти шару матеріалу під валком та продуктивності машини. Теоретично обґрунтовано математичну залежність для визначення продуктивності машини безперервної дії як транспортуючої машини; експериментально підтверджено відповідність цієї залежності фактичним даним. Запропоновано та на конкретному прикладі реалізовано методику розрахунку продуктивності. Запропоновані технічні рішення для регулювання висоти шару матеріалу.

Список літератури: **1.** *Крот О.Ю.* Дослідження впливу механоактивації матеріалів на основі силікатів у барабанно-валковій машині на процес мінералоутворення / *О.Ю. Крот*/ / Науковий вісник будівництва. – 2008. – Вип. 46. – С. 140 – 153. **2.** Пат. 56265 UA, МКІ B02C 15/06, B28C 1/10. Активатор / *Болотських М.С., Савченко О.Г., Федоров Г.Д., Крот О.Ю., Волков В.І.* – № 2000042077; заявл. 11.04.2000; опубл. 15.05.2003. Бюл. № 5. **3.** Пат. 72480 UA, МКІ B02C 15/06, B28C 1/10. Активатор циклічної дії / *Болотських М.С., Савченко О.Г., Федоров Г.Д., Крот О.Ю.* – № 2001042769; заявл. 24.04.2001; опубл. 15.03.2005. Бюл. № 3. **4.** Пат. 58226A UA, МКІ B02C 15/06, B28C 1/10. Активатор бетонної суміші / *Болотських М.С., Савченко О.Г., Федоров Г.Д., Крот О.Ю., Тимощенко А.М.* – № 2002108659; заявл. 31.09.2002; опубл. 15.07.2003. Бюл. № 7. **5.** Пат. 2040968 C 1 Россия. МКИ B02 C 17/10,15/06,15/16. Способ помола материала и мельница для его осуществления / *Рене Дюринн, Алан Кордонье, Бернар Буссекей* (Франція). – № 5010161/33; заявлено 09.07.88; опубл. 09.08.95, Бюл. № 22. **6.** *Горячкин В.П.* Теория плуга: Основания для систематического расчёта плугов / *В.П. Горячкин*. – М. : Промиздат, 1927. – 198 с. **7.** *Карпушин С.О.* Інтенсифікація розробки ґрунту скрепером шляхом удосконалення робочого органу і технології заповнення: автореф. дис. … на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.05.04 “Машини для земляних, дорожніх та лісотехнічних робіт” / *С.О. Карпушин*. – Придніпровська державна академія будівництва та архітектури. – Дніпропетровськ, 2001. – 32 с. **8.** Пат. 85890 UA, МКІ B02C 15/06, B28C 1/10. Барабанно-валковий агрегат / *Болотських М.С., Федоров Г.Д. Савченко О.Г., Крот О.Ю., Супряга Д.В., Буцький В.О. Кожухар С.С.* – № a200701525; заявл. 13.02.2007; опубл. 10.03.2009, Бюл. № 5.

Надійшла до редколегії 25.11.09

УДК 666.6.

С.В. ЛИТОВЧЕНКО, канд. техн. наук, ХНУ ім. В.Н. Каразіна, г. Харків

РОЗРАХУНОК ШВИДКОСТЕЙ ПЕРЕРОЗПОДІЛУ ФАЗУ ДИФУЗІЙНИХ СИЛІЦИДНИХ ПОКРИТТЯХ ПРИ ЇХНІЙ ЕКСПЛУАТАЦІЇ В ПОВІТРІ

Наведено розв’язання узагальненої задачі про формування багатошарових дифузійних силіцидних покриттів. Наведені результати розрахунку координат міжфазних границь та швидкості переміщення цих границь.

The generalised task on producing multilayer diffusion silicide coatings is solved. The results of calculating the interphase boundaries co-ordinates and speed of these boundaries’ dislocation are given.

Теоретичним дослідженням структурно-фазових перетворень в багатофазних двокомпонентних матеріалах присвячено досить багато уваги [1 – 3]. Це зумовлено як величезною кількістю різноманітних систем елементів, так і довгою низкою можливих варіантів реалізації таких перетворень.

Силіцидні сполуки, в тому числі тугоплавких металів, в останні 30 – 40 років досліджують досить інтенсивно.

Переважна більшість робіт присвячена експериментальним дослідженням утворення та експлуатації силіцидів [4 – 6], а теоретичних описів процесів, що при цьому відбуваються, відомо набагато менше [7 – 9].

В роботі [7] було сформульовано узагальнену задачу про формування багатошарових дифузійних силіцидних покриттів, наведені рівняння для розрахунку координат міжфазних границь та швидкостей переміщення цих границь, отримані крайові умови для цих рівнянь.

При розв'язанні задачі будемо використовувати умовні позначення, аналогічні зробленим в роботі [7].

Для розв'язання задачі необхідно зробити певні спрощення. Будемо вважати, що на міжфазових границях зберігається хімічна рівновага. Іншим необхідним спрощенням є незмінність (усталеність) концентрації елементів в сполуці $X_g A_d$, що справедливо за умови $t >> \max (l^2/D_3, l^2/D_3^*)$, де l - початкова товщина прошарку $X_g A_d$. Такий підхід дозволяє розглядати дифузійне розчинення фази $X_g A_d$ в обидва боки незалежно одне від одного. Далі, вважатимемо справедливими співвідношення $D_i^* C_i^* << \min(D_i C_i, D_{i\pm1} C_{i\pm1})$ та знехтуємо дифузією вакансій X, що цілком відповідає як нашому випадку, так і багатьом іншим, які спостерігаються на практиці.

Розчинення прошарку $X_g A_d$ праворуч зручно розглядати в системі відліку, яка пов'язана з четвертим шаром (рис. 1).

Фаза 3	Фаза 4	Фаза 5
$X_\gamma A_\delta$	$X_\alpha A_\beta$	X

$$G_4^3 = -2q_4^3\sqrt{t} \qquad G_4^4 = 2q_4^4\sqrt{t}$$

Рис. 1. Утворення нового прошарку між вихідним покриттям та металічною основою.

У повній відповідності до результатів роботи [7] можемо записати рівняння та граничні умови:

$$\frac{\partial C_4}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 C_4}{\partial x^2};\; G_4^3(t) < x < G_4^4(t) \qquad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \dot{G}_4^4\left(1 - a\frac{N}{N_5}\right)\frac{\partial C}{\partial x}; \qquad G_4^4(t) < x < \infty \tag{2}$$

$$C_4\big|_{X=G_4^3(t)} = C;\ \ C_4\big|_{X=G_4^4(t)} = C_4^4;\ \ C\big|_{X=G_4^4(t)} = C_4;\ \ C\big|_{X=\infty} = 0 \tag{3}$$

$$D\frac{\partial C_4}{\partial x} = -\frac{ad-gb}{g}\dot{G}_4^3\Big|_{X=G_4^3(t)}; \qquad D\frac{\partial C_4}{\partial x} + \frac{N_5}{N}D\frac{\partial C}{\partial x} = b\dot{G}_4^4\Big|_{X=G_4^4(t)} \tag{4}$$

де C, C_4^4, C_4 – рівноважні значення концентрацій за формулою (14) у [7]. У рівнянні (2) член $-G_4^4\left(1-a\frac{N}{N_5}\right)\frac{\partial C}{\partial x}$ є квадратичним відносно малих концентрацій, тому знехтування їм буде коректним кроком.

Нагадаємо, що G з відповідними індексами – це певний фазовий прошарок, а $\dot{G}$ - швидкість пересування цього прошарку.

Розв’язок рівнянь шукаємо у вигляді:

$$C_4 = A + B\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right),\ \ C = A + B\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right),\ \ G_4^3 = -2q_4^3\sqrt{t},\ \ G_4^4 = 2q_4^4\sqrt{t},$$

де $\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{p}}\int_0^x e^{-y^2}dy$ – інтеграл вірогідності, q_4^3 та q_4^4 – невідомі константи, які треба визначити.

У наближенні малих концентрацій вирази набирають вигляду:

$$q_4^3 = g\sqrt{\frac{b}{2ad(ad-gb)}D\left(C_4^4 - C\right)} + \frac{g}{2ad}\frac{N_5}{N}\sqrt{\frac{D}{p}}C_4;$$

$$q_4^4 = \sqrt{\frac{ad-gb}{2abd}D\left(C_4^4 - C\right)} - \frac{ad+gb}{2abd}\frac{N_5}{N}\sqrt{\frac{D}{p}}C_4 \tag{5}$$

За формулами (20), (21) і (23) з [7] знаходимо швидкості переміщення відповідних прошарків в покритті:

$$V_{3,4} = \frac{q_4^3}{\sqrt{t}}\left(\frac{a}{g}\frac{N}{N_3} - 1\right), \qquad V_{5,4} = \frac{q_4^4}{\sqrt{t}}\left(1 - a\frac{N}{N_5}\right) \tag{6}$$

Наступні доданки у степеневих рядах для q_4^3 та q_4^4 будуть пропорційними $\sqrt{D}\left(C_4^4 - C\right)^{\frac{3}{2}}$, тобто вищим ступеням концентрацій. При постановці задачі в [7] рівняння були обмежені лише головними членами по малих концентраціях. Аналогічно треба і при розв'язанні задачі, зокрема врахувати головну частину, що обумовлена ефектом розчинності. Врахування розчинності слабо впливає на величину швидкості руху фазових прошарків, і внесок цього врахування є малим (пропорційно першій ступіні концентрації).

У експерименті простіше спостерігати рух фазових границь в системі відліку, де метал X є нерухомим. Переходячи в цю систему і нехтуючи малим внеском розчинності, з виразів (5) та (6) отримуємо:

$$\frac{\dot{C}_4^3}{\dot{C}_4^4} = \frac{\dot{C}_4^3 - V_{5,4}}{\dot{C}_4^4 - V_{5,4}} = \left(\frac{N_5}{N}\frac{d}{ad - gb} - 1\right) \tag{7}$$

або

$$\frac{\dot{\Delta}_4}{\dot{\Delta}_5} = \frac{a}{ad - gb}\frac{N_5}{N} \tag{8}$$

де $\dot{\Delta}_i$ – приріст товщини i-го шару.

Такі ж самі співвідношення можна отримати з рівнянь (20) – (23) у [7], при цьому ми можемо не визначати q_4^3 та q_4^4 в явному вигляді. Такий підхід прийнятний за умови лінійної залежності концентрації в шарі $X_a A_b$ від x. Саме це ми фактично і припускаємо при розв'язанні задачі, бо для малих концентрацій стаціонарність процесу означає лінійне збільшення концентрації точкових дефектів в прошарку, що утворюється та зростає за рахунок дифузії «від нуля».

Розчинення прошарку $X_g A_d$ ліворуч розглядаємо в системі відліку, яка зв'язана з другим шаром (рис. 2).

	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3
B_e	$A_\rho B_\sigma$	$X_\alpha A_\beta$	$X_\gamma A_\delta$

$G_2^0 = -2q_2^0\sqrt{t}$ X = 0 $G_2^2 = 2q_2^2\sqrt{t}$

Рис. 2. Утворення нових фаз через взаємодію вихідного покриття з оточуючим газовим середовищем, що вміщує кисень

Для зручності позначимо $(ad - gb)/g = q$. Оскільки лінійність співвідношень зберігається при переході від однієї системи відліку до іншої, можемо в зростаючих прошарках вважати концентрацію вакансій лінійною. Використовуючи рівняння (15), (17), (18) з [7], отримуємо співвідношення:

$$\mathcal{G}^0 + \frac{q}{r}\frac{N}{N_1}\mathcal{G}^2 = \left(\frac{q}{r}\frac{N}{N_1} + 1\right)\mathcal{G}^1 \tag{9}$$

яке не залежить від вибору системи відліку і залишається справедливим також при розгляданні дифузії вакансій. Еквівалентне рівняння для товщини шарів має вигляд:

$$\Delta_1 = \frac{q}{r}\frac{N}{N_1}\Delta_2 \tag{10}$$

Відповідно до рівнянь (14), (15), (17), (18) з [7] для даної частини задачі система рівнянь для граничних умов є такою:

$$D_1\frac{\partial C_1}{\partial x} - r\mathcal{G}_2^0\Big|_{x=G_2^0(t)} = \frac{r}{d}\tilde{D}\frac{\partial \tilde{C}}{\partial x}\Big|_{x=0} \tag{11}$$

$$C_1\Big|_{x=G_2^0(t)} = C_1^0 \tag{12}$$

$$(C_1)^r\left(\tilde{C}\right)^s\Big|_{x=0} = \left(C_1^0\right)^r\left(\tilde{C}^0\right)^s = g \tag{13}$$

$$\frac{r}{d}\tilde{D}\frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} = D_1\frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{N}{N_1}D\frac{\partial C_2}{\partial x}\Big|_{x=0} \tag{14}$$

$$\tilde{C}\Big|_{x=G_2^0(t)} = \tilde{C}^0; \quad C_2 = fC_1\Big|_{x=0}; \quad C_2\Big|_{x=G_2^2(t)} = C; \quad -D\frac{\partial C_2}{\partial x} = qG_2^2\Big|_{x=G_2^2(t)}$$

Розв'язки відповідних рівнянь такі:

$$C_1 = A_1 + B_1\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_1 t}}\right); \quad C_2 = A_2 + B_2\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right); \quad \tilde{C} = \tilde{A} + \tilde{B}\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}t}}\right);$$

$$G_2^0 = -2q_2^0\sqrt{t}; \quad G_2^2 = 2q_2^2\sqrt{t}$$

Задача суттєво спрощується, якщо вважати, що $r = s = 1$. В цьому випадку для швидкостей отримуємо:

$$q_2^0 = \sqrt{\frac{\sqrt{\left[C\left(\frac{N}{N_1}\right)^2 + \frac{1}{qD}\left(\tilde{C}^0\tilde{D} + C_1^0 D_1\right)\right]^2 + \frac{4}{qD}\tilde{D}\tilde{C}^0\left(C_1^0 f - C\right)} - C\left(\frac{N}{N_1}\right)^2}{\frac{4}{qD}\left[1 + \frac{D_1}{Dqf}\left(\frac{N_1}{N}\right)^2\right]}} -$$

$$- \frac{\frac{1}{qD}\left(\tilde{C}^0\tilde{D} - C_1^0 D_1 + 2D_1 C f^{-1}\right)}{\frac{4}{qD}\left[1 + \frac{D_1}{Dqf}\left(\frac{N_1}{N}\right)^2\right]};$$

$$q_2^2 = \frac{N_1}{qN} q_2^0;$$

$$V_{12}\sqrt{t} = q_2^0\left[1 + \frac{D_1}{Dqf}\left(\frac{N_1}{N}\right)^2\right] + \frac{D_1}{2f}\frac{fC_1^0 - C}{q_2^0}$$

Ці вирази мають сенс в випадках, коли $fC_1^0 - C \geq 0$.

Якщо комірки надбудовуються на зовнішній границі то $V_{12} = 0$, а умови (11), (13), (14) замінюються відповідно на такі

$$D_1\frac{\partial C_1}{\partial x} = \dot{G}_2^0\Big|_{x=G_2^0(t)}; \quad N_1 D_1\frac{\partial C_1}{\partial x} = ND\frac{\partial C_2}{\partial x}\Big|_{x=0}; \quad \tilde{D}\frac{\partial \tilde{C}}{\partial x}\Big|_{x=0} = 0$$

В випадку $\tilde{C}^0\tilde{D} \to 0$, що може бути прийнятним при $\tilde{C}^0\tilde{D} << f^{-1}CD_1$, маємо:

$$q_2^0 = \sqrt{\frac{C_1^0 f - C}{\frac{2f}{D_1} + \frac{2}{qD}\left(\frac{N_1}{N}\right)^2}}; \qquad q_2^2 = \frac{N_1}{qN} q_2^0; \qquad V_{12} = 0$$

При надбудові комірок *AB* на першій границі суттєвим є відтікання вакансій *B*. Якщо $\tilde{D}$ є малим, або малою є концентрація $\tilde{C}^0$ вакансій *B*, то необхідне відтікання не відбувається, і немає надбудови прошарку зсередини. У цьому ж граничному випадку при довільних r та s :

$$q_2^0 = \sqrt{\frac{C_1 f - C}{2r\left[\frac{f}{D_1} + \frac{r}{qD}\left(\frac{N_1}{N}\right)^2\right]}}\ ; \qquad q_2^2 = \frac{N_1}{N}\frac{r}{q} q_2^0\ ; \qquad V_{12} = 0$$

Якщо комірки *AB* надбудовуються тільки на внутрішній границі, то умови (11), (12) змінюються на такі:

$$G_2^0 = -\frac{1}{d}\tilde{D}\frac{\partial \tilde{C}}{\partial x}\Big|_{x=0}\ ; \qquad D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x}\Big|_{x=G_2^0(t)}$$

Перший прошарок та зовнішня границя рухаються з однаковими швидкостями, що дорівнюють $G_2^0(t)$.

Значення:

$$q_2^0 = \frac{1}{2}\sqrt{\sqrt{\left[\tilde{D}\tilde{C}^0 - qDC\left(\frac{N}{N_1}\right)^2\right]^2 + 4qfqD\tilde{D}\left(\frac{N}{N_1}\right)^2} - \left[\tilde{D}\tilde{C}^0 + qDC\left(\frac{N}{N_1}\right)^2\right]};$$

$$q_2^2 = \frac{N_1}{qN} q_2^0; \qquad V_{12} = -\frac{q_2^0}{\sqrt{t}}$$

мають сенс, коли $fq - C\tilde{C}^0 \geq 0$. Вони виходять із загальних розв'язків за умови $D_1 \to 0$ (тобто $D_1 C_1^0 << \tilde{D}\tilde{C}^0$ та $D_1 << Dq\left(\frac{N}{N_1}\right)^2$).

Надбудова прошарку на зовнішній границі обумовлена утворенням ва-

кансій A. При $D_1 \to 0$ надбудова відбувається зсередини, вакансії A виділяються на першій границі та переміщуються в другий прошарок, а вакансії B відтікають на зовнішню границю, де поглинають атмосферний газ B_e (відповідно до [7] в нашій задачі це кисень) та утворюють комірки AB.

У будь-якому випадку швидкість руху речовини X_gA_d як цілого відповідно до формул (18) та (19) з [7] дорівнює:

$$V_{32} = -\frac{q_2^2}{\sqrt{t}}\left(\frac{a}{g}\frac{N}{N_3} - 1\right)$$

Скориставшись отриманими вище результатами, можна знайти ще одне співвідношення для приросту товщини шарів. Нехтуючи розчинністю атомів A в металі X, згідно (18) – (21) з роботи [7] маємо:

$$\dot{\Delta}_3 = \dot{G}_3^3 - \dot{G}_3^2 = \frac{a}{ad-gb}\frac{N}{N_3}D\left(\frac{\partial C_2}{\partial x}\bigg|_{x=G_2^2(t)} - \frac{\partial C_4}{\partial x}\bigg|_{x=G_4^3(t)}\right) = -\frac{a}{g}\frac{N}{N_3}\left(\frac{q_4^3}{\sqrt{t}} + \frac{q_2^2}{\sqrt{t}}\right) = -\frac{a}{g}\frac{N}{N_3}\left(\frac{bg}{ad}\dot{\Delta}_4 + \dot{\Delta}_2\right)$$

Остаточно отримуємо:

$$\dot{\Delta}_3 = -\frac{N}{N_3}\left(\frac{a}{g}\dot{\Delta}_2 + \frac{b}{d}\dot{\Delta}_4\right) \tag{15}$$

Еквівалентне рівняння для швидкостей руху границь має вигляд:

$$\frac{a}{g}\dot{G}^1 + \left(\frac{N_3}{N} - \frac{a}{g}\right)\dot{G}^2 + \left(\frac{b}{d} - \frac{N_3}{N}\right)\dot{G}^3 - \frac{b}{d}\dot{G}^4 = 0 \tag{16}$$

Зазначимо, що воно не залежить від вибору системи відліку.

У всіх розглянутих випадках прошарки 1 та 2 зростають за умови $C_1^0 f - C > 0$ $\left(fg - C\tilde{C}^0 > 0\right)$, а прошарок 4 (при знехтуванні розчинністю) – за умови $C_4^4 - C > 0$.

Ці нерівності відповідно до виразу (14) з [7] еквівалентні таким:

$$s\left(ad - gb\right)m_{B_e} + arm_3 > e\left(ad - gb\right)m_1 + grem \;;$$

$$\left(ad - gb\right)m_5 + bm_3 > dm \tag{17}$$

Отримані вирази свідчать, що при сталих P і T дифузійне розчинення шару 3 як ліворуч, так і праворуч зменшує потенціал Гіббса системи. Якщо припущення про малий внесок урахування розчинності в q_4^3 та q_4^4 є прийнятним, то друга нерівність виконується, причому з певним «запасом», який не дозволяє ефекту розчинності перешкоджати зростанню прошарку 4.

Відзначимо, що при достатньо вузькій області гомогенності дифузії атомів A підґратами X дає малі поправки у відповіді, оскільки відповідний коефіцієнт дифузії дорівнює $D_A = C_A D^*$, де концентрація C_A є малою.

Список літератури: **1.** *Шатинский В.Ф.* Защитные диффузионные покрытия / *В.Ф. Шатинский, А.И. Нестеренко*. – К.: Наукова думка, 1988. – 272 с. **2.** *Гуров К.П.* Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / *К.П. Гуров, Б.А. Карташкин, Ю.Э. Угасте*; под ред. *К.П. Гурова*. – М.: Наука, 1981. – 351 с. **3.** *Van der Ven* First Principles Calculation of the Interdiffusion Coefficient in Binary Alloys / *Van der Ven, G. Ceder*. // Phys. Rev. Let. – 2005. – V. 94. – P. 045901-1 – 045901-4. **4.** *Самсонов Г.В.* Силициды / *Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь*. – М.: Металлургия, 1979. – 271 с. **5.** High Temperature Structural Silicides // Pros. of the First Hihg Temperature Structural Silicides Workshop, USA, 1991. – Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, 1992. – 278 p. **6.** *Tatemoto K.* Silicide coating on refractory metals in molten salt / K. *Tatemoto,; Y. Ono, R.O. Suzuki* // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – V. 66. – № 2 – 4 [SPECIAL ISSUE]. – P. 526 – 529. **7.** *Литовченко С.В.* Параметри утворення фаз у дифузійних силіцид них покриттях. Задача та крайові умови / *С.В. Литовченко* // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков: 2008. – № 33. – С. 95 – 102. **8.** *Змий В.И.* Некоторые вопросы реакционной диффузии в бинарных многофазных системах. Обзор / *В.И. Змий* // Металлофизика и новейшие технологи. – 1996. – Т. 18, № 1. – С. 53 – 61. **9.** *Ворошнин Л.Г.* Математическое моделирование процессов формирования многофазного диффузионного слоя / [*Л.Г. Ворошнин, Б.М. Хасид, Б.Б. Хина, Ю.Г. Борисов*] // Защитные покрытия на металлах. – К.: 1989. – № 23. – С. 8 – 11.

Надійшла до редколегії 29.10.09

УДК 614.8

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

ДИАМИНОДИНАФТИЛЫ – ОТВЕРДИТЕЛИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭПОКСИДОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬЮ

Розглянуто застосування діаминодінафтилов у якості затверджувачів епоксидних смол. Показано, що термічна стабільнисть отриманих сітчастих полімерів визначається положенням аміногруп у молекулі дінафтилу.

Application of diaminodinaftil as epoxy pitches hardeners is considered. It is shown that thermal stability of the received mesh polymers defined by position of amino groups in dinaftil molecule.

Одним из важнейших направлений при разработке полимерных композиционных материалов, работающих в экстремальных условиях, является правильный выбор матричного связующего, обеспечивающего повышенную тепловую и термическую стойкость. Несмотря на достигнутые существенные успехи в создании научных основ синтеза новых полимерных материалов с улучшенным комплексом тепловых свойств, вопрос о применении традиционных, многотоннажных связующих с повышенной термостабильностью остается открытым. Среди таковых особое место занимают полиэпоксиды, модификацию которых можно осуществлять как применением олигомерной основы (смолы), так и отверждающим агентом [1].

Ранее сообщалось, что применение эпоксидированных динафтолов, в частности 4,4'-диокси-1,1'-динафтила, как основы фенольных преконденсатов позволило достигнуть температуры стеклования более 170 °С и снизить показатели горючести [2].

В результате обширных экспериментальных данных установлено, что прочностные показатели и теплостойкость полимеров зависят от плотности поперечных сшивок. Причем ее величину можно регулировать как изменением удельной функциональности отвердителя, так и расстоянием между его реакционными центрами в молекуле [3]. В связи с этим представляло интерес оценить реакционную способность ароматических аминов нафталенового типа, а также рассмотреть возможность их применения для получения полиэпоксидов с повышенной термостабильностью.

Объектами исследования служили реакционноспособные системы на

основе эпоксидианового олигомера ЭД-20 (эпоксидное число – 21,47) и различных по строению отвердителей основного типа – диаминодинафтилов.

Ряд диаминодинафтилов представлен следующими соединениями: 4,4'-Диамино-1,1'-бинафтил (I), 2,2'-Диамино-1,1'-бинафтил (II), 4,4'-Диамино-1,1'-бинафтометил (III) полученные по методике [4] и N,N'-Ди(2-нафтил)-n-фенилендиамин (IV), 4,4'-диамино-3,3'-диметил-1,1'-бинафтил (V), выпускаемые по ТУ 6-09-11-1450-80 и ТУ 6-09-2389-72, соответственно.

Отвердитель перед совмещением с эпоксидным олигомером предварительно растворяли в ацетоне и выдерживали в течение суток.

Далее 10 %-ный раствор отвердителя порциями вводили в эпоксидный олигомер до расчетного стехиометрического соотношения и тщательно перемешивали под вакуумом. Полученный преконденсат заливали в формы и отверждали. Режим отверждения подбирался индивидуально для исследуемых систем и зависел от реакционноспособности применяемого отверждающего агента.

В таблице приведены характеристики отверждения системы на основе олигомера ЭД-20 и диаминодинафтилов.

Таблица

Характеристики процесса отверждения эпоксидианового олигомера ЭД-20 диаминодинафтилом

Диаминодинафтил	Химический сдвиг протонов аминогруппы, м.д.*	Константа ионизации аминогруппы**		Температура начала реакции, °С ***	Пиковая температура экзотермической реакции, °С ***	Выход золя, %
		pKa_1	pKa_2			
Соединение (I)	5,4	4,41	3,11	270	120	6,2
Соединение (II)	5,3	4,37	2,97	310	160	8,9
Соединение (III)	5,1	4,38	3,05	285	120	6,4
Соединение (IV)	5,05	4,32	3,17	295	155	9,4
Соединение (V)	4,85	4,11	2,98	230	110	7,1

Примечание: * – на спектрометре, растворитель ДМСО; ** – потенциометрическим титрованием в водно-диоксановой смеси методом Нойеса [5]; *** – методом ДТА, скорость нагрева 5 град/мин.

Исходя из характеристических температур начала реакции сшивки полиэпоксида преконденсаты отверждали по следующему режиму: 100 °С – 1 час + температура начала реакции – 5 часов + 180 °С – 3 часа + 200 °С – 5 часов.

При этом степень отверждения блочных образцов составляла > 90 % (по выходу золя).

Как видно из данных, представленных в таблице наличие и положение аминогрупп в молекуле динафтилов не оказывает существенное влияние на процесс отверждения эпоксидного олигомера.

В целом начало реакции сшивки реакционной системы происходит при температурах близких к 120 °С.

Исключением из общего действия отверждающих агентов можно отнести к 2,2'-Диамино-1,1'-бинафтилу и N,N'-Ди(2-нафтил)-n-фениленди-амину. В их присутствии температуры активации реакции полиприсоединения возрастает в среднем на 40 °С.

Результаты оценки реакционной способности 2,2'-Диамино-1,1'-бинафтила и N,N'-Ди(2-нафтил)-n-фенилендиамина, не коррелируют ни с величиной химического сдвига протона аминогрупп, ни с константами их ионизации.

Очевидно, в данном случае существенную роль играют стерические факторы, обусловленные: для 2,2'-Диамино-1,1'-бинафтила – орто-положением аминогрупп по отношению к мостиковой связи, а для N,N'-Ди(2-нафтил)-n-фенилендиамина – ограниченной подвижностью шарнирных групп вторичного амина в его молекуле.

Изучение термической стабильности полученных сетчатых полимеров показало, что она зависит от структурных особенностей используемых отвердителей.

Из полученных данных (рисунок) видно, что для полиэпоксидов, отвержденных диаминами с пониженной реакционной способностью (соединения II и IV), наблюдается минимальная потеря массы в ходе нагрева при 230 °С. Причем, контур кривых потери массы аналогичен.

Это объясняется идентичностью прохождения, на начальном этапе, процесса дополнительной сшивки, а в последствии – деструкционно-окислительными процессами разложения полиэпоксида.

Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами гель-золь анализа для соединений II и IV, представленными на рисунке и таблице.

Таким образом, диаминодинафтилы обладающие пониженной реакционноспособнстью при отверждении эпоксидианового олигомера способны обеспечивать повышенную термостабильность сетчатого полимера.

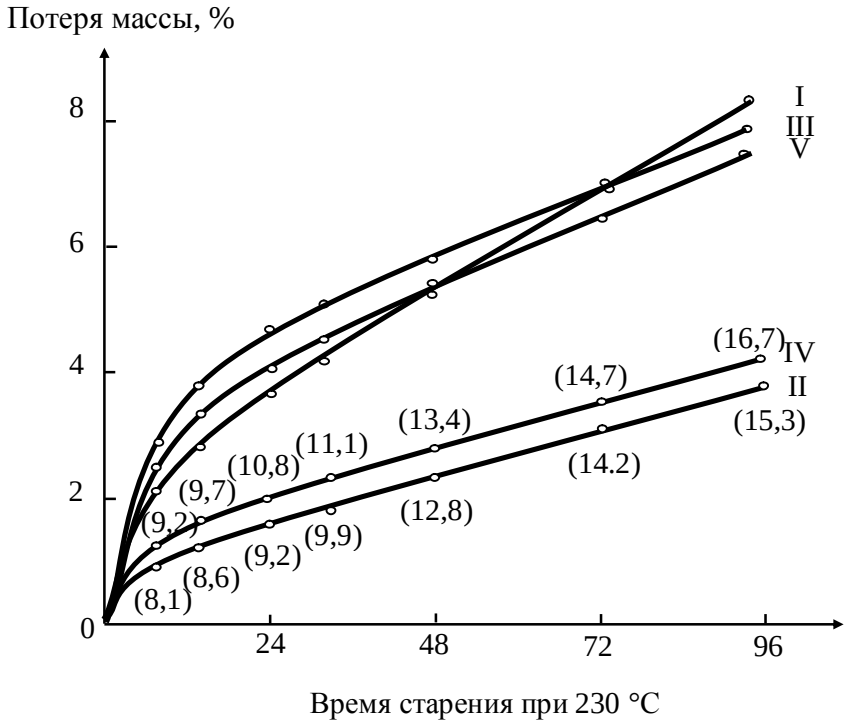


Рисунок – Зависимость потери массы полиэпоксида от времени выдержки при повышенной температуре.
Кривые I – V соответствуют применяемому диаминодинафтилу согласно данным таблицы. В скобках – показатели золь-фракции для полиэпоксидов, отвержденных соединениями II и IV.

Благодаря такому сочетанию технологического и эксплуатационного показателя они могут найти применение при изготовлении термостойких композитных материалов из препрегов по способу «сухого» формования.

Список литературы: **1.** *Чернин И.З.* Эпоксидные полимеры и композиции / *И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев*. – М.: Химия, 1982. – 232 с. **2.** Пат. U 200803048 Украина, МПК (2006) C08J 5/00. Стеклопластик / *Билым П.А., Афанасенко К.А., Михайлюк А.П., Олейник В.В.*; заявитель и патентооьладатель УГЗУ; заявл. 11.03.2008; опубл. 15.08.08. **3.** *Перепечко И.И.* Акустические методы исследования полимеров / *И.И. Перепечко*. – М.: Химия, 1973. – 296 с. **4.** *Донал-дсон Н.* Химия и технология соединений нафталинового ряда / *Н. Донал-дсон*. – М.: Госхимиздат, 1963. – 656 с. **5.** *Альберт А.* Константы ионизации кислот и оснований / *А. Альберт, Е. Сержент*. – М., – Л.: Химия, 1964. – 179 с.

Поступила в редколлегию 17.11.09

УДК 663.21.3

О.П. ЧУМАК, канд. техн. наук,
О.В. ФЕДОРЧЕНКО, студентка, НТУ «ХПІ»

ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ТА ПРОБЛЕМИ ВИНОРОБСТВА В УКРАЇНІ

Проведено аналіз стану ринку та економічних проблем виноробства.

It was making analyze of situation of market and economical troubles of vine making.

Сьогодні виноробна промисловість працює в непростих умовах, що викликані становленням ринкової економіки, це і обумовлює актуальність адекватного вибору стратегії її стабілізації і подальшого розвитку.

Уведення вільних цін на техніку, обладнання, матеріали, новий податковий механізм і відсутність достатньої кількості бюджетних коштів на закладку виноградників та виготовлення виноматеріалів та вин привели до зниження виробництва винограду та продукції його переробки.

Галузь потребує оснащеності сучасним високопродуктивним обладнанням та механізмами, оскільки в деяких господарствах їх зношування досягає 80 %, а рівень механізації складає близько 15 %.

Підприємства через тяжке фінансове становище не в змозі самостійно оновлювати парк спеціалізованої техніки і тим паче купувати необхідні основні засоби механізації.

Виноробство характеризується низкою специфічних рис:

- повна залежність виробництва вина від якості та кількості винограду;
- розподіл виноробства на первинне та вторинне;
- виготовлення високоякісних марочних вин, шампанського за класичною технологією та коньяку потребує тривалого часу, що рахується роками;
- тривалість виготовлення вищеназваних вин сповільнює обіг оборотних коштів, тому виноробні підприємства потребують їх в більшому об’ємі;
- необхідність використання спеціальної тари та особливих ємностей для зберігання та перевозки виноматеріалів.
- необхідність захисту готової продукції від підробок

Існуючи потужності виноробної галузі дозволяють переробляти за сезон більш 800 тис тон винограду, виготовляти до 32 млн. дал вина, 2,6 млн. дал

коньяку, більше 80 млн. пляшок шампанського.

Слід зазначити, що через відсутність вітчизняної сировини, технологічне обладнання, яке є в виноробній галузі, завантажено лише на 20 – 40 %.

Відсутність необхідної кількості вітчизняної сировини спонукає виробників вина купувати його за кордоном, тим паче, що вартість закордонних виноматеріалів, наприклад, по коньячному спирту, нижче на 15 %, ніж вітчизняного.

Якщо проаналізувати дані проекту Концепції розвитку виноробства України на 2007 – 2025 роки, що була розроблена спільно інститутами «Магарач» та ім. В.Є Таїрова, нас не чекає достаток вина. В Концепції прогнозуються наступні об'єми виноробства, які наведено в таблиці.

Таблиця

Прогноз виробництва виноградного вина, шампанського та коньяку на перспективу, млн. дал

	Вино		Шампанське		Коньяк	
	2010	2015	2010	2015	2010	2015
Оптимістичний	11,0	13,9	4,3	5,2	1,8	2,3
Помірний	9,8	12,0	3,8	4,4	1,6	2,0
Песимістичний	9,4	10,7	3,6	3,9	1,5	1,7

Незначний ріст об’ємів виробництва виноградного вина в Україні за останні п’ять – сім років експерти пов’язують з:

- завершенням первинного розподілу ринку міцного алкоголю та збільшенням інвестицій у виноробну галузь;
- створенням перших вітчизняних «вино-горілчаних конгломератів», що вийшли на ринок зі значними товарними обсягами і солідними рекламними бюджетами;
- частковою легалізацією тіньового сектору виноробства та виноторгівлі;
- зміненням структури споживання алкоголю.

З метою зменшення потрапляння фальсифікату у місця масового продажу офіційним шляхом Кабінетом Міністрів України було прийнято рішення про встановлення мінімальної ціни у розмірі 12 гривень на вино та винні продукти у скляній тарі об’ємом 0,7 л або у картонно-паперовій упаковці об’ємом 1 л.

Згідно з даною постановою, дійсно частина виробників фальсифікованої продукції зникне, оскільки продавати свій продукт за такою ціною буде не вигідно.

З іншого боку, враховуючи теперішній стан пересічного українця, який не в змозі під час економічної кризи купувати дороге вино, може з'явитися чорний ринок збуту алкогольної продукції. Він в свою чергу може серйозно конкурувати з офіційним ринком.

28 квітня 2009 р. Президент України підписав закон №1202-VI «Про внесення змін у деякі закони України з питань акцизного збору». Законом, прийнятим Верховною Радою 31 березня 2009 р., передбачено підвищити з другого півріччя 2009 р. ставки акцизного збору на:

- вина гристі та вина газовані з 1,6 до 2,5 грн за 1 л або в 1,5 рази;
- спирт етиловий та лікерогорільчані вироби з 21,5 грн до 34 грн за 1 л 100 % спирту або на 26 %.

Крім цього згідно з цим законом із 2010 р. вводиться щорічна індексація ставок акцизного збору на спирт етиловий та алкогольні напої в залежності від індексу споживчих цін.

Зараз ще не існує закону про відміну пільг щодо акцизного збору на етиловий спирт для кріплених вин. Але про це ведеться розмова. Тому в невдовзі виробники кріплених вин можуть сплачувати повну собівартість акцизного збору: не 0,5 грн за 1 л 100% етилового спирту, а вже 34 грн за 1 л спирту.

Всі прийняті закони та постанови держави, а також різке подорожчання енергоресурсів призводить до подорожчання продукції і знову ж таки на зниження покупної спроможності споживача.

Але винороби покладають велику надію на зібраний у 2009 році врожай, який за оцінками експертів, є одним із кращих за роки незалежності України.

Слід зазначити, що за останні роки споживання міцних та десертних вин зменшилося, але зросло споживання напівсолодких та сухих вин. Враховуючи це, багато виробників в останній час розширюють власне виробництво напівсолодких та сухих вин. Ми є свідками того, як за рахунок цих груп (особливо першої) збільшився асортиментний ряд у найвідоміших виробників: «Коблево», «Коктебель», «Інкерман», «Золота Амфора». Така тенденція торкнулася також «Масандри», підприємства, що раніше спеціалізувалося на виробництві десертних та кріплених вин.

За рахунок об'єднання створення тандему «Коктебель»-«Союз-Віктан», «Інкерман»–«Логос» вони за останні роки значно активізувалися та зміцнили свої позиції.

Нова тенденція в країнах Європи це розливання ординарних столових дешевих вин міцністю до 11 градусів в пластмасові пляшки. Крім того, в Іта-

лії та Росії впроваджено технологію розливання ординарних виноградних вин у багатошарові картонні пакети (брикети), що отримали сертифікацію системи якості. З 2005 року така технологія розливу застосовується в Україні підприємствами «Сандора» в Миколаївській області та «Білозерський» в Херсонській області. Така технологія дозволила значно зменшити ціну на ординарні столові вина, що привело до збільшення покупної спроможності.

Швидко зростаючий ринок – це ринок слабоалкогольних напоїв. Поєднання невеликої кількості вина або горілки з фруктово-ягідними соками, ароматизовані та з додаванням газованої води привело до утворення «молодіжного» напою міцністю 6 – 12 градусів. Широкий спектр ароматів та низька ціна за пляшку 0,33 л забезпечує популярність цього напою, а також збільшенню об'єму продажу. Основними виробниками слабоалкогольних напоїв в Україні є чотири підприємства: «Оболонь», «Союз-Виктан», «Росинка» та «Нові продукти». Як це не болісно, але слід зазначити, що у молодіжній аудиторії слабоалкогольні напої більш популярні чим вино.

Підбиваючи підсумок сучасного стану ринку виноградного вина в Україні, слід зазначити, що вітчизняний ринок натуральних виноградних вин розвивається.

Структура виробників виноградних вин динамічна, що обумовлено появою нових конкурентно спроможних виробників, а також підсилення позицій на ринку традиційних виноробних підприємств.

Аналіз поточних тенденцій у виноробній промисловості показав, що для виходу з кризи недостатньо власних коштів підприємств, для цього необхідні дотації, пільгове кредитування та серйозна державна підтримка в цілому. Крім цього, необхідно більш раціонально використовувати ті ресурси, що виділяє держава, підвищити якість продукції та економічну ефективність виробництва, більш активно залучати інвестиції для подальшого розвитку галузі.

Список літератури: 1. *Матчина И.Г.* Стратегия развития виноградо-винодельческого производства Украины / *И.Г. Матчина* // Бизнес-информ. – 2004. – № 2. – С. 78 – 82. **2.** *Музыченко Б.А.* Виноградарство в современном мире. Тенденции и перспективы / *Б.А. Музыченко* // Виноград и вино России. – 2001. – № 2. – С. 15 – 17.

Надійшла до редколегії 02.12.09

УДК 663

Г.И. ГЛУШКО, канд. сельхоз. наук, Южный филиал Национального университета биоресурсов и природопользования Украины «Крымский агротехнологический университет»
О.П. ЧУМАК, канд. техн. наук, ***К.В. МАРКОВ***, НТУ «ХПИ»

ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ХРАНЕНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЛОДОВ АБРИОКОСА

В статті наводяться результати досліджень впливу низьких температур на хімічний склад абрікосів. Плоди абрикосів мають високі харчові властивості, тому важливою є проблема довготривалого зберігання. Розраховано математичну модель прогнозування вмісту речовин впродовж терміну зберігання. Показано, що на склад впливає початкова концентрація речовин і термін зберігання.

The results of investigations of low temperatures influence on apricot chemical composition are represented in article. Fruit of apricot have a high nutrition characteristic so problem of long term keeping is very important. Mathematical model of prediction of substances content during term of keeping was created. Showed that initial concentration of substances and term of keeping have an influence on composition.

Плоды абрикоса, как известно, обладают высокими потребительскими свойствами. С медицинской точки абрикосы также полезны – укрепляют сердце и сосуды, способствуют кроветворению, улучшают зрение.

Химический состав плодов абрикоса:

Сахар	4,54 – 26 %
Кислоты	0,17 – 2,60 %
Азотсодержащие вещества	0,1 – 2,76 %
Пектины	0,1 – 1,18 %
Клетчатка	0,42 – 2,78 %
Зола	0,37 – 0,86 %
Вода	70,0 – 92,14 %

Из сахаров в плодах абрикоса содержатся сахароза (2,83 – 15,81 %), глюкоза (0,13 – 3,38 %), фруктоза (0,065 – 3 %) и мальтоза (0,05 – 2,4 %). Из кислот в плодах абрикоса преобладают яблочная и в небольшом количестве лимонная, винная, также присутствует небольшое количество метилового эфира салициловой кислоты. Пектины содержатся в абрикосах в значительном количестве и обусловливают широкое применение плодов абрикоса в кондитерской промышленности [1].

Но поскольку период плодоношения абрикоса короток, актуальной задачей становится сохранить как сами плоды, так и накопленные в них полезные вещества, поскольку низкий показатель лежкости плодов ограничивает продолжительность их использования в свежем виде. Продление периода потребления плодов абрикоса с максимально сохраненным качеством как показывают результаты проведенных нами исследований, представляется возможным при использовании технологий быстрого замораживания плодов, позволяющих сохранять химический состав плодов на достаточно высоком уровне (табл. 1).

Таблица 1

Среднее содержание химических веществ в замороженных плодах абрикоса при их длительном хранении относительно уровней химического состава свежих плодов, % (сорта: Краснощекий, Парнас, Мраморный; температуры: замораживания минус 36 °С, хранения минус 20 ± 2 °С.

Вещества	Исходное содержание веществ	Содержание по месяцам хранения относительно исходного содержания, %			Средние
		3 мес	6 мес	9 мес	
Сухие вещества, %	15,8	97	96	95	96
Сумма сахаров, %	7,02	120	108	100	109
Каротин, мг/100 г	2,26	86	82	79	82
Титруемые кислоты, %	1,53	91	82	74	82
Пектиновые вещества, мг/100 г	250,1	94	85	72	84
Фенольные вещества, мг/100 г	416,6	76	61	54	64
Витамин С, мг/100 г	5,8	70	61	51	61
Средние по срокам ($НСР_{05}$ = 3 %)	–	91	82	75	X = 83

Результаты исследований показывают, что наибольшей стабильностью отличается содержание сахаров и сухих веществ, количество которых практически не меняется к концу девяти месяцев хранения замороженных плодов. При этом отмечается повышение концентрации содержания общего сахара в начале хранения на 20 % относительно начального ее уровня. Снижение концентрации каротина, титруемых кислот, пектиновых веществ после девяти месяцев хранения отмечается, в среднем, до уровня 75 ± 9 % от исходного.

Следует отметить, что для динамики содержания каротина характерно более интенсивное уменьшение концентрации вещества в начале хранения. Максимальное уменьшение содержания, по сравнению с другими исследуемыми компонентами, характерно для фенольных веществ и витамина С, ос-

таточный уровень содержания которых составляет, соответственно 54 ± 9 % и 51 ± 9 %.

Таким образом, изменения химического состава замороженых плодов абрикоса при их хранении специфичны для каждого из рассматриваемых веществ, что в значительной мере затрудняет прогнозирование химического качества плодов в целом.

Исследования других авторов не выявили влияние сорта на динамику данных показателей, а установленные общие закономерности динамики химического состава плодов абрикоса при хранении в замороженном состоянии математически не смоделированы, что значительно затрудняет прогнозирование качества [2, 3]. В связи с этим нами комплексно изучались следующие факторы: сорт (фактор А), начальная концентрация химических веществ (фактор К), продолжительность хранения (фактор С) и взаимодействия (АС, КС) (табл. 2).

Таблица 2

Влияние различных факторов на динамику содержания химических веществ

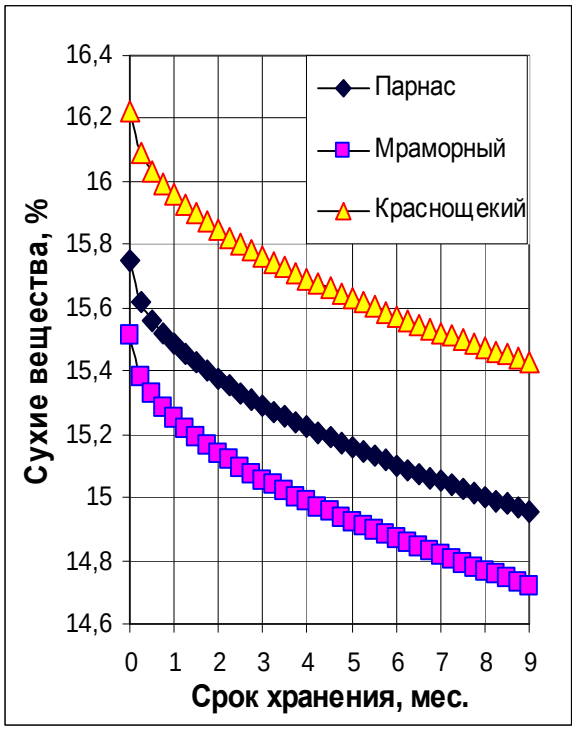
Факторы	Доля влияния по показателям, %						
	Сухие вещества	сахара	титруемые кислоты	витамин С	каротин	фенольные вещества	пектиновые вещества
Сорт (А)	46	72	85	22	42	42	16
в том числе: начальная концентрация (К)	45	66	83	21	41	41	15
Срок хранения (С)	41	22	12	74	47	52	78
Взаимодействие (АС)	–	4	2	2	–	2	–

Следует отметить, что начальная концентрация веществ определяется также сортовыми особенностями. Однако выделение данного показателя из всех прочих целесообразно, на наш взгляд, в связи с тем, что исходный запас веществ лежит в основе биохимических преобразований и обусловливается не только генетическими факторами, но и агроклиматическими условиями. Следовательно он может служить наиболее объективным фактором при прогнозировании динамики изменений химического состава плодов при хранении. Как показывают результаты наших исследований, доля влияния начальной концентрации в общем воздействии сорта определяется 92 ÷ 99 %.

Влияние же остальных сортовых характеристик составляет, соответственно, всего лишь 1 ÷ 2 %.

Таким образом, уровень начальной концентрации веществ среди прочих сортовых характеристик имеет первостепенное значение. Это дает основание для использования данного показателя в качестве одного из основных факторов при разработке математических моделей динамики изменений химического состава замороженных плодов абрикоса. Другим значимым фактором является срок хранения замороженных плодов, доля влияния которого в общем варьировании показателей химического состава составляет 12 ÷ 78 %. При этом взаимодейсвие исследумых факторов оказывает лишь в отдельных случаях и составляет всего лишь 2 %.

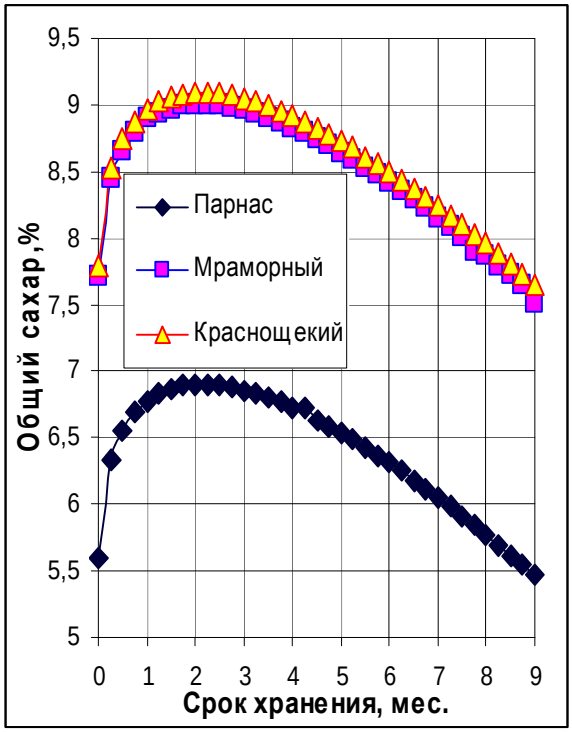
На основании выявленных закономерностей были разработаны математические модели для прогнозирования содержания рассмотренных химических веществ в зваморожeнных плодах абрикоса. Теоретические линии регрессии динамики содержания химических веществ в замороженных плодах абрикоса (У) от их начальной массовой концентрации (К) и продолжительности хранения плодов (С) представлены на рисунках 1 – 7.



$У = 0,881 + 0,944К – 0,264С^{0,5}$

R = 0,98

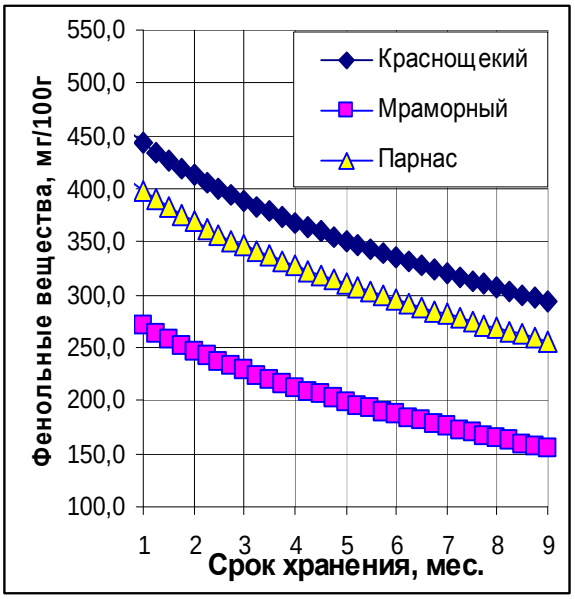
Рисунок 1



$У = 0,159 + 0,979К + 1,778С^{0,5} – 0,608С$

R = 0,95

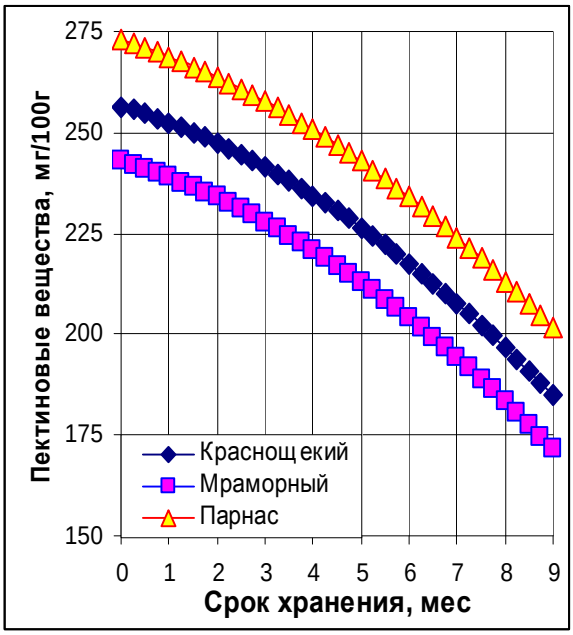
Рисунок 2



$У = 38,995 + 0,920К – 3,275(КС)^{0,5}$

R = 0. 99

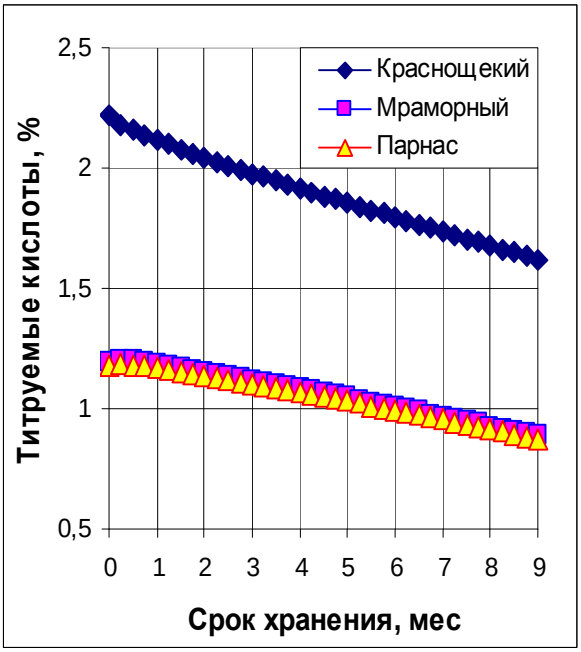
Рисунок 3



$У = 61,96 + 0,758К – 3,607С – 0,481С2$

R = 0.93

Рисунок 4

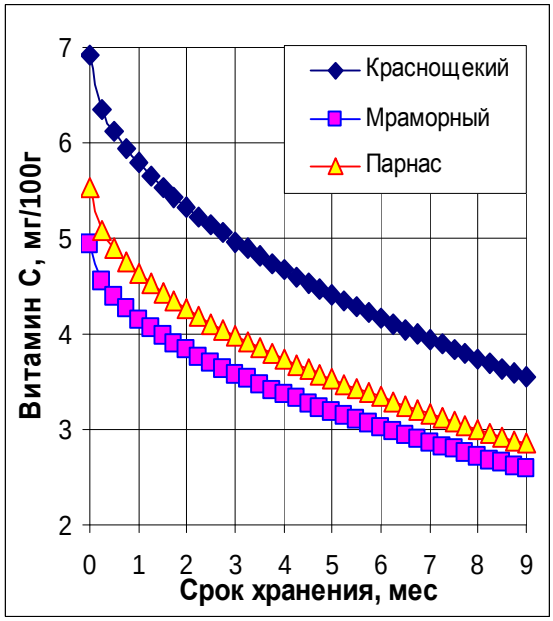


$У = 1,036К + 0,317С^{0,5} – 0,047С –$

$– 0,254(СК)^{0,5} – 0,056$

R = 0,98

Рисунок 5

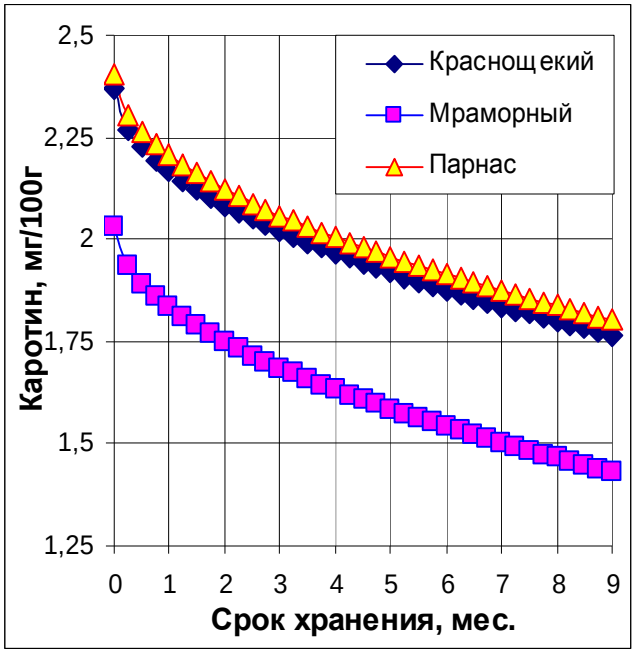


$У = 0,036 + 1,053С^{0,5} + 0,99К –$

$– 0,826(СК)^{0,5}$

R = 0,99

Рисунок 6



$$У = 0{,}099 + 0{,}0130 – 0{,}201С^{0,5} + 0{,}956К$$

$$R = 0{,}99$$

Рисунок 7

Выводы.

В результате исследований выявлено, что динамика содержания различных химических компонентов в замороженных плодах абрикоса носит специфический характер и имеет, в основном, тенденцию к понижению уровня содержания веществ.

Прогнозирование содержания данных химических компонентов в течение всего периода хранения, с достаточной степенью вероятности (93 – 98 %), представляется возможным осуществлять с помощью определенных уравнений множественной регрессии с учетом факторов: начальной массовой концентрации веществ и продолжительности низкотемпературного хранения.

Список литературы: 1. http://www.apricot-tree.ru/apr63/ **2.** Абрикос / *под ред. В.К. Смыкова* // Всесоюзная акад. с.-х. наук им. В.И. Ленина. – М.: Агропромиздат, 1989. – 240 с. **3.** *Астабацян Г.А.* Сохраняемость некоторых биологически активных веществ абрикоса, персика и винограда при хранении в свежем и замороженном виде / *Г.А. Астабацян* // Хранение плодов и винограда в свежем и замороженном виде. – Ереван, 1979. – С. 154 – 158. **4.** *Ходжумян Г.А.* Хранение некоторых видов плодов и ягод в замороженном виде / *Г.А. Ходжумян* // Тр. ин-та Арм. НИИВВиП. – Ереван, 1976. – Т. 12. – С. 140 – 148.

Поступила в редколлегию 02.12.09

УДК 546.766:66.094.3.547.821

Н.Ф. ТЮПАЛО, докт. хим. наук, ***В.В. БОНДАРЬ***,
И.Н. ШАПОВАЛОВА, канд. техн. наук,
Т.Н. СЕМЕНЮК, канд. техн. наук, ТИ ВНУ им. В. Даля,
г. Северодонецк

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ ПИРИДИНОВ СОЕДИНЕНИЯМИ Cr^{VI} В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

В роботі вперше ізотопним методом проведені кінетичні дослідження окислення сполук піридину та їх дейтерозаміщених хромовим ангідридом. Запропонований механізм окислення метильної групи і піридинового ядра, який включає швидку нуклеофільну атаку окислювача з наступним повільним відривом гідрид-иону в перехідному стані та двохелектронним відновленням Cr^{VI} в Cr^{IV}.

The kinetic investigations of the oxidation of pyridine compounds and their deuterium substituted by chromic anhydride have been performed by isotopic method in this work. The mechanism of methyl group and pyridine nucleus oxidation, which includes a fast nucleophilic attack of the oxidant, followed by a slow separation of hydride ion in the transition state and two-electron reduction Cr^{VI} to Cr^{IV} has been proposed.

При окислении гомологов пиридина соединениями Cr^{VI} (CrO_3, $HCrO_4$, $H_2Cr_2O_7$) в сернокислотных растворах основным направлением является образование соответствующих пиридинкарбоновых кислот (схема 1), выход которых (таблица) зависит от строения алкильного радикала и его положения в пиридиновом ядре [1].

$$\overset{+}{H}PyCH_3 + 2CrO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow \overset{+}{H}PyCO_2H + Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O \qquad (1)$$

где $\overset{+}{H}Py- = H-\overset{+}{N}$

Таблица

Выход пиридинкарбоновых кислот при окислении пиридинов хромовым ангидридом в 11,3*М* серной кислоте

Пиридины	Выход пиридинкарбоновых кислот, %
Пиридин	-
2-метилпириидн	68,0
3-метилпиридин	77,2
4-метилпиридин	81,6
4-этилпиридин	74,1

Окисление пиридина и его производных, не содержащих алкильных радикалов, протекает с разрушением пиридинового ядра (схема 2), на что указывает образование аммиака при щелочном гидролизе оксидата (схема 3)[2].

$$3H\overset{+}{P}yH + 22CrO_3 + 33H_2SO_4 \longrightarrow 15CO_2 + 3\overset{+}{N}H_4 + 11\ Cr_2(SO_4)_3 \qquad (2)$$

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O \qquad (3)$$

Для выяснения механизма реакций и соотношения скоростей окисления по пиридиновому ядру и алкильным радикалам в настоящей работе проведены кинетические исследования окисления алкилгомологов и производных пиридина хромовым ангидридом изотопным методом.

Экспериментальная часть.

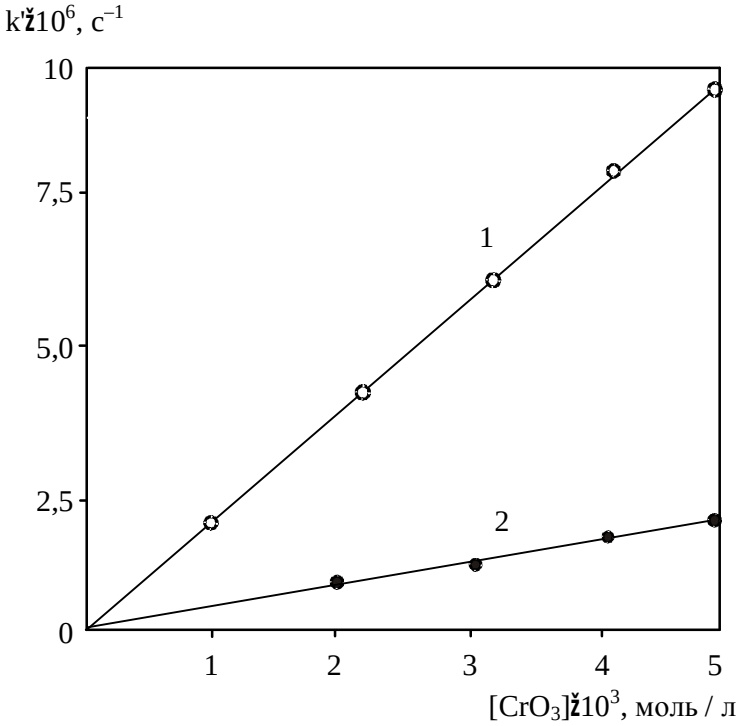
Окисление проводили по следующей методике. В колбу 50 *мл* загружали 25 *мл* водного раствора серной кислоты (30 – 96 %), пиридин или его гомологи (или его производные) термостатировали и быстро при интенсивном перемешивании смешивали с раствором соединения Cr^{VI} в серной кислоте такой же концентрации. За ходом окисления следили по расходованию Cr^{VI} иодометрическим методом [3], образованию аммиака [2], накоплению пиридинкарбоновых кислот (при окислении алкилпиридинов). Объектами исследований выбраны пиридин, 2-, 3-, 4- метилпиридин, пиридин-4-метил-D_7, изоникотиновая кислота, изоникотиновая-D_4 кислота, 2,3,5,6-дейтеропиридин, 4-хлор- и 4-нитропиридины. Температура окисления алкилпиридинов составляла 10 – 40°С, при окислении пиридина и его замещенных – 80°С.

Результаты и обсуждения.

Предварительно установлено, что в серной кислоте заданной концентрации, кинетика окисления отвечает уравнению первого порядка по окислителю и субстрату, что хорошо видно, например, из данных рис. 1, где приведена зависимость констант скорости псевдопервого порядка от концентрации CrO_3 при окислении 4-метилпиридина и пиридин-4-метил-D_7.

Изотопные исследования показали, что при окислении 4-метилпиридина лимитирующей стадией является разрыв С-Н связи метильной группы, на что указывает найденный из рис. 1 кинетический изотопный эффект k_H/k_D, равный в случае окисления 4-метилпиридина и его полного дейтерозамещенного 4,1. Предварительно было установлено, что в условиях опытов (Т = 298 К, $C_{H_2SO_4}$=11,3*М*) дейтеро-протообмен практически не протекает.

Это подтверждается массомтерическими данными (масс-спектрометр МХ-1303, энергия ионизации 70э*В*, идентификация проведена по молекулярным пикам М = 93 и М = 100).



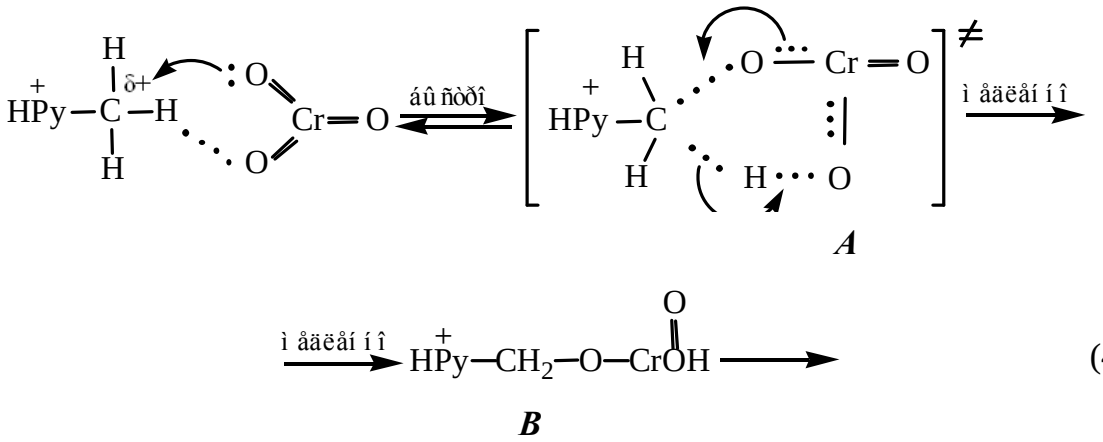
T = 298 K; $[C_6H_7N]_0 = [C_6H_7N] = 5\cdot10^{-2}$ моль/л; $[H_2SO_4]$ = 70 %.

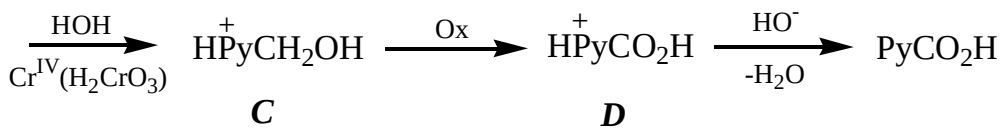
Рис. 1. Зависимость констант скорости псевдопервого порядка окисления 4-метилпиридина (1) и 4-метилпиридина-D_7 (2) от концентрации окислителя.

Полученные результаты хорошо согласуются с известными литературными данными по окислению алкиларенов хромовым ангидридом [4] и позволяют предположить, что лимитирующей стадией окисления является разрыв C-H (C-D) связи метильной группы через переходное состояние ***A*** с последующим гидридным переносом и двухэлектронным восстановлением хрома (VI) в хром (IV) в одном акте с образованием эфира ***B***, гидролиз которого приводит к пиридилкарбинолу ***C***, а его окисление – к пиридинкарбоновой кислоте (реакция 4).

Образующийся в реакциях (4) хром (IV), как показано в [4], вступает в реакцию рекомбинации (реакция 5).

Хром (V) является сильным окислителем (E = 1,35 В [4]) и может вступать в реакцию окисления метилпиридина или пиридилкарбинола ***C*** по реакциям типа (4) с двухэлектронным восстановлением до хрома (III).





$$2Cr^{IV} \rightarrow Cr^{V} + Cr^{III} \qquad (5)$$

Из таблицы видно, что выход пиридинкарбоновых кислот при окислении гомологов пиридина хромовым ангидридом не превышает 82 %.

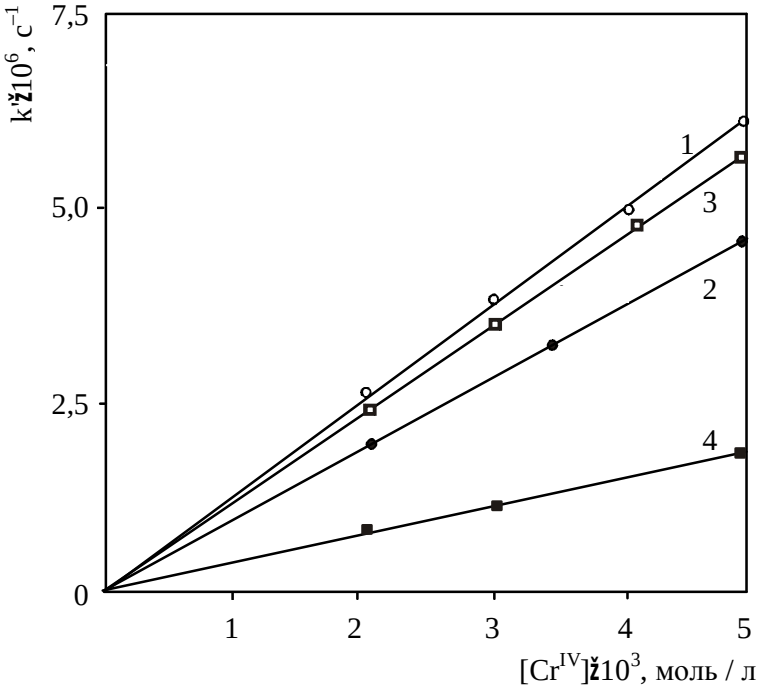
Эти данные свидетельствуют о том, что окисление алкилпиридинов протекает по алкильному радикалу и пиридиновому ядру. Протекание последней подтверждается образованием аммиака при щелочном гидролизе реакционной массы синтеза пиридинкарбоновых кислот.

В связи с этим представилось интересным изучить кинетику окисления производных пиридина по ядру.

С этой целью, объектами исследований были выбраны пиридин, 2,3,5,6-дейтеропиридин, 2,3,4,5-дейтероизоникотиновые кислоты, изоникотиновая кислота, 4-хлор- и 4-нитропиридины (2,3,5,6-дейтеропиридин получали декарбоксилированием 2,3,5,6-дейтероизоникотиновой кислоты [5], которая образуется при окислении 4-метилпириидна-D_7).

Во всех случаях при окислении этих соединений хромовым ангидридом образуются продукты глубокой деструкции, о чем свидетельствует образование аммиака. Предварительно было установлено, что в 70 %-ной серной кислоте кинетика окисления этих соединений описывается кинетическим уравнением первого порядка по окислителю и субстрату.

На рис. 2 приведены зависимости констант скорости псевдопервого порядка окисления пиридина, 2,3,5,6-дейтеропиридина, изоникотиновой кислоты и 2,3,5,6-дейтероизоникотиновой кислоты хромовым ангидридом, который показывает что кинетический изотопный эффект при окислении изоникотиновой и 2,3,5,6-дейтероизоникотиновой кислоты составляет 3,9, а в случае окисления 2,3,5,6-дейтеропиридина – 1,4.



T = 358 К; $[H\overset{+}{P}yR] = 5\cdot10^{-2}$ моль/л; $[H_2SO_4]$ = 70 %.

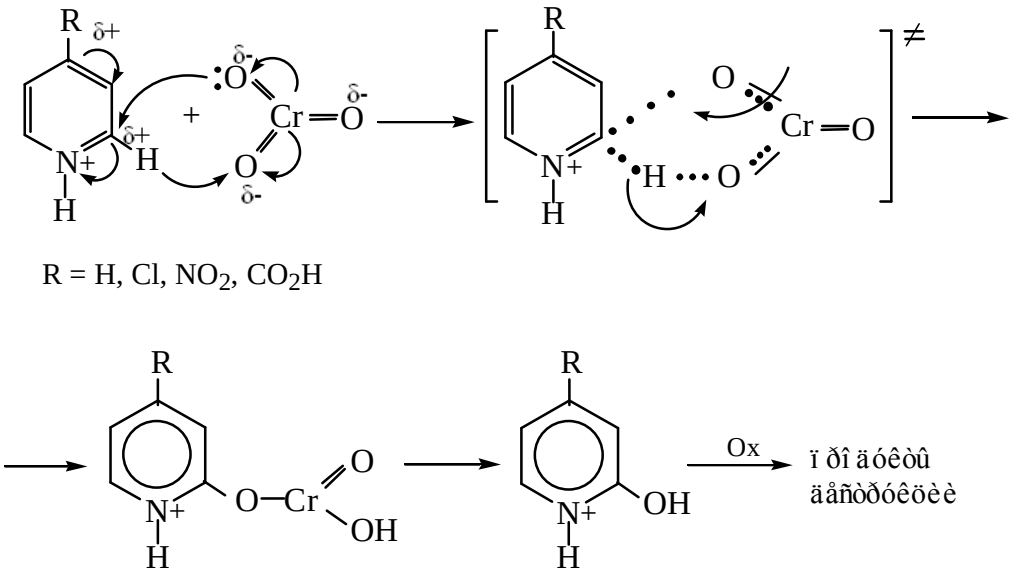
Рис. 2. Зависимость скорости псевдопервого порядка окисления хромовым ангидридом пиридина (1), 2,3,5,6-дейтеропиридина (2), изоникотино-вой кислоты (3) и 2,3,5,6-дейтероизоникотиновой кислоты от концентрации окислителя.

Полученные кинетические данные можно объяснить предположением о том, что первичным актом окисления является нуклеофильное присоединение хромового ангидрида в α- и γ-положение пиридинового ядра, обладающего за счет сопряжения пониженной электронной плотностью.

Механизм окисления можно представить схемой 6.

В этой схеме лимитирующей стадией является, по-видимому, отрыв гидрид-иона от пиридинового ядра в активированном комплексе, что согласуется с высоким кинетическим эффектом окисления изоникотиновой кислоты и ее дейтерозамещенного.

Более низкий изотопный эффект при окислении 2,3,5,6-дейтеропиридина объясняется протеканием параллельных реакций окисления по α- и γ-положениям пиридинового ядра, причем реакция в γ-положение протекает по-видимому быстрее.



(6)

Скорости окисления органических соединений кислородсодержащими окислителями ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, MnO_2 и др.) зависят от кислотности среды.

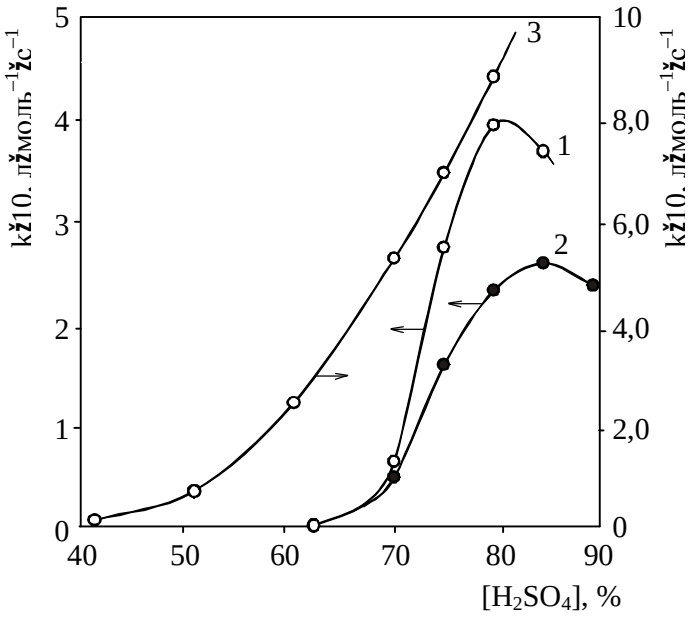
В связи с этим представилось интересным выяснить влияние концентрации серной кислоты на скорость окисления пиридина и его производных по ядру и метильной группе. Объекты – пиридин, 4-метилпиридин, изоникотиновая кислота.

Как видно из рис. 3 при окислении этих соединений скорость существенно увеличивается с повышением кислотности.

Мы полагаем, что увеличение скорости окисления объясняется, главным образом, протеканием реакций внутримолекулярной дегидратации хромовой (или двухромовой) кислоты с образованием хромового ангидрида, обладающего более высокими окислительными свойствами:

$$H_2CrO_4 \xrightleftharpoons{H^+} \overset{+}{H_2}O-CrO_2-OH \underset{H_2O}{\rightleftharpoons} \overset{+}{Cr}O_3H \xrightleftharpoons{H^+} CrO_3 \qquad (7)$$

Данные рис. 2 свидетельствуют о заметном снижении скорости окисления в области концентраций серной кислоты более 20 %, что объясняется снижением растворимости хромового ангидрида [3].



$[H\overset{+}{P}yR] = 5\cdot10^{-2}$ моль/л; Т: в опытах 1 и 2 – 353 К, в опыте 3 – 298 К.

Рис. 3. Зависимости констант скорости окисления пиридина (1), никотиновой кислоты (2) и 4-метилпиридина (3) хромовым ангидридом от концентрации серной кислоты.

Выше мы отмечали, что кинетический изотопный эффект при окислении дейтерозамещенных пиридинов объясняется тем, что лимитирующей стадией является отрыв гидрид-иона (схемы 4, 6).

Дополнительным аргументом в пользу этого является линейная зависимость констант скорости 4-замещенных производных пиридина от σ_M – констант заместителей Гаммета, согласно которой при введении электроноакцепторных заместителей скорость отрыва гидрид-иона снижается (рис. 4).

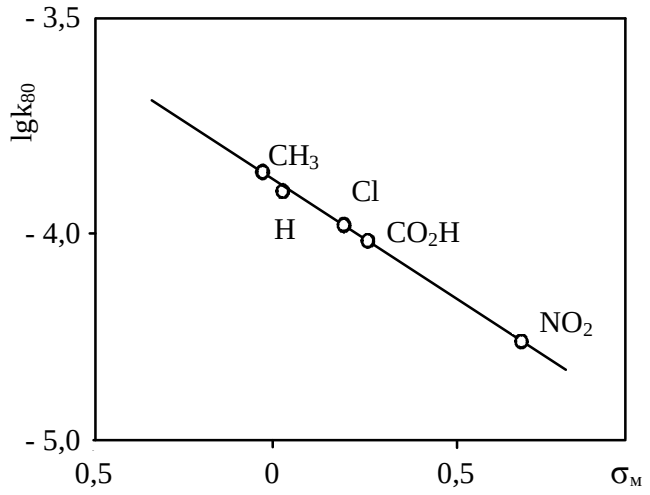


Рис. 4. Зависимость бимолекулярных констант скорости окисления пиридинового ядра хромовым ангидридом от значений σ_M- констант Гаммета при 353 К

Выводы:

- Впервые изотопным методом изучено окисление ряда соединений пиридина и их дейтерозамещенных.
- Установлено, что при окислении дейтерозамещенных пиридина наблюдается кинетический изотопный эффект.
- Предложен механизм окисления метильной группы по (4) и пиридинового ядра (6), включающий быструю нуклеофильную атаку окислителя с последующим медленным отрывом гидрид-иона в переходном состоянии и двухэлектронным восстановлением Cr^{VI} в Cr^{IV}.
- Выявлена линейная корреляция между бимолекулярными константами скорости окисления пиридинового ядра и σ_M-константами по Гаммету.

Список литературы: **1**. *Галстян Г.А*. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе: монография / *Г.А. Галстян, Н.Ф. Тюпало, С.Д. Разумовский*. – Луганск: изд-во ВНУ им. В. Даля. – 2004. – 272 с. **2**. *Тюпало Н.Ф*. Реакции гетаренов с озоном (синтезы в ряду азинов и азолов, влияние растворителей и катализ): дис. … доктора хим. наук. – М., 1987. – 360 с. **3.** *Тюпало Н.Ф*. Определение марганца и хрома различной валентности при каталитическом окислении хрома (III) озоном / [*Н.Ф. Тюпало, В.А. Якоби, В.Н. Бернашевский, В.С. Денищенко*] // Заводская лабор. – 1977. – Т.43. – № 4. – С. 424 – 426. **4**. *Огата Ё*. Механизмы окисления хромовой кислотой и ее производными / *Ё. Огата* // Перевод Ц-20630 статьи из журн. «Кагаку-но рёики». – 1973. – Т. 27. – № 4. – С. 317 – 331 / Всес. центр переводов НТ литер. и докум. ГКНТ АН СССР. **5.** Общая органическая химия: в 12 т. / под ред. *Н.К. Кочеткова*. – М.: Химия, 1985. – Т. 8: Азотсодержащие гетероциклы. – 752 с.

Поступила в редколлегию 23.11.09

УДК 666.97.033.16

Н.Г. ЕМЕЛЬЯНЕНКО, канд. техн. наук,
Н.Д. БАЛЕРА, канд. техн. наук, ***А.Т. ГОРДИЕНКО***, канд. техн. наук,
Л.В. САЕНКО, канд. техн. наук, ХГТУСА

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВИБРОГРОХОЧЕНИЯ ДИСПЕРСНИХ МАТЕРИАЛОВ

У статті наведені результати аналітичного дослідження процесу класифікації дисперсних матеріалів на вібраційних грохотах, що дозволяють удосконалити методику розрахунку вібраційного грохоту шляхом комплексного вв'язування характеристик просіваємого матеріалу, що, і параметрів вібраційного процесу. Отримані залежності дозволяють розраховувати більше раціональні параметри вібраційних грохотів.

In the article outcomes of analytical probe of process of grading of particulates on the reciprocating screens are resulted, allowing to develop a design procedure of a reciprocating screen by complex linkage of characteristics of a sifted stuff and arguments of vibrational process. The received relations allow to calculate more rationalised arguments of reciprocating screens.

При конструировании грохотов возникают проблемы, связанные с выбором отверстий сит для выделения требуемых фракций материала. Чтобы материал проходил сквозь сито, он должен иметь размеры частиц, не превышающие размеры отверстий (рис. 1), перемещаться по ситу со скоростью, учитывающей угол наклона и параметры вибрации (рис. 2).

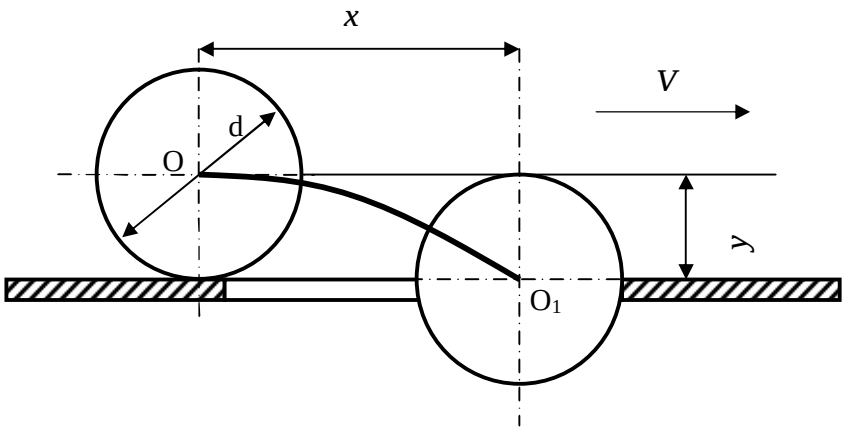


Рис. 1. Схема к определению скорости частицы на сите

Для горизонтального сита, эта скорость определяется по известной зависимости [1, 2]

$$V = 0{,}75\sqrt{g \cdot d},$$

где V, g, d – скорость частицы размер отверстия и её диаметр (нужно, чтобы $d \le 0{,}8D$).

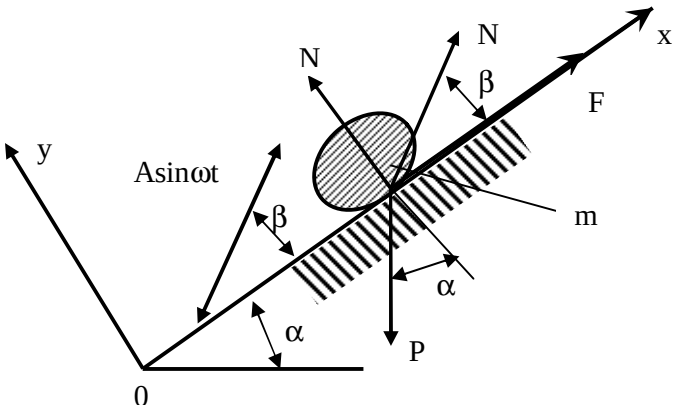


Рис. 2. Схема действующих на частицу сил

Для наклонного сита наибольший размер проходящей в отверстие частицы равен: $d = D \times cosa - e \times sina$, где e и a – толщина листа (проволоки) и угол наклона решета (сита) соответственно.

Принимая $e \approx 0{,}625D$, записываем:

$$d = D\cos\alpha - 0{,}625D\sin\alpha = D(\cos\alpha - 0{,}625\sin\alpha)$$

откуда находим требуемый размер отверстия (рис. 3):

$$D \ge \frac{d}{\cos a - 0{,}625\sin a}$$

Критическая скорость для сферической частицы при равномерном движении над прямоугольным отверстием в горизонтальном сите [1, 2]:

$$V_к = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\frac{g}{d}} \cdot \frac{2D \cdot \sqrt{1+R} - d}{1 + R + \sqrt{R(1+R)}},$$

где R – коэффициент восстановления нормальной скорости частиц при ударе о кромку отверстия.

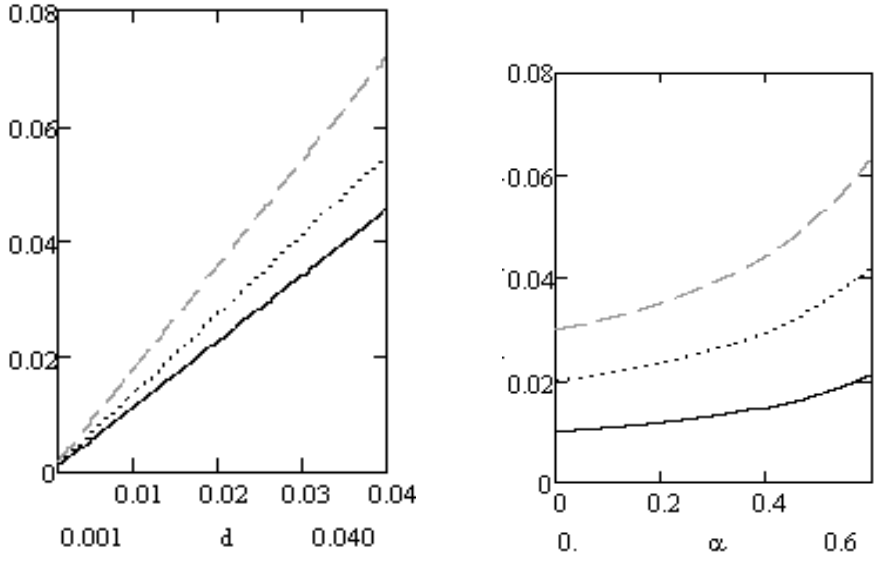


Рис. 3. Зависимости требуемого размера отверстия сита (в метрах) от диаметра частиц (слева: при углах наклона сита 10^0; 20^0 и 30^0) и от угла наклона в радианах (справа: для диаметров частиц 10; 20 и 30 мм).

Для R = 0,2; D = 0,04 М график для критической скорости имеет вид, изображенный на рис. 4.

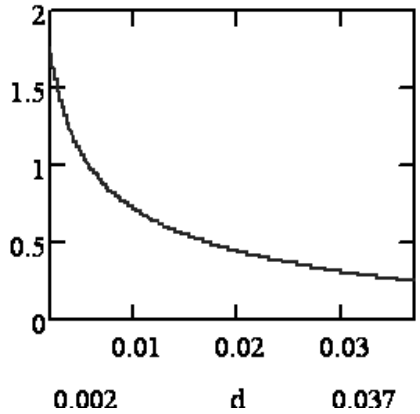


Рис. 4. Зависимость критической скорости от диаметра частиц.

При определении условий движения, а также отрыва, частиц или слоя просеиваемого материала относительно вибрирующего решета (сита) необходимо учитывать скорость транспортирования, а также приведенный коэффициент трения скольжения, которые зависят от параметров вибрации (частота, амплитуда) и толщины слоя материала.

Так, если f – коэффициент трения материала по ситу при отсутствии

вибрации, то при перпендикулярной вибрации сита по закону $Asinwt$ для частицы массой m , прижатой силой N, кажущийся коэффициент трения составляет:

$$f_1 = f(1 - \frac{mAw^2}{N})$$

Подбирая параметры вибрации определённым образом, можно как усиливать, так и ослаблять действие не вибрационных сил с помощью вибрационных, т.е. замедлять, или интенсифицировать технологические процессы.

Уравнения движения частицы без подбрасывания (N > 0) записывают для наклонного сита (рис. 2) в виде [1]:

$$\begin{cases} m\ddot{x} = mAw^2 \cdot \cos b \cdot \sin wt - mg \cdot \sin a + F; \\ m\ddot{y} = mAw^2 \cdot \sin b \cdot \sin wt - mg \cdot \cos a + N; \end{cases}$$

при параметре перегрузки:

$$w = \frac{Aw^2}{g} \cdot \frac{\sin b}{\cos a} \le 1$$

где m – масса частицы материала; A, ω амплитуда и частота колебаний сита; α – угол наклона сита к горизонту; b – угол направления вибрационного воздействия; N – нормальная реакция; F – сила сухого трения (Кулона) ($F = -f \times N$ при $\dot{x} > 0$, и $F = f \times N$ при $\dot{x} < 0$).

При y > 0, N = F = 0 частица находится в полёте. При соударении частицы с поверхностью сита проекции скорости частицы определяют в соответствие с гипотезой Ньютона [1, 2]:

$$-\frac{\dot{y}_+}{\dot{y}_-} = R, \quad (0 \le R \le 1)$$

$$\dot{x}_+ = (1 - l)\dot{x}_- \quad \text{при} \quad |\dot{x}_-| < \left| \frac{f(\dot{y}_+ - \dot{y}_-)}{l} \right|, \quad (0 \le \lambda \le 1);$$

$$\dot{x}_+ = \dot{x}_- - f^*(\dot{y}_+ - \dot{y}_-)\,\mathrm{sgn}\,\dot{x}_- \quad \text{при} \quad |\dot{x}_-| > \left|\frac{f(\dot{y}_+ - \dot{y}_-)}{l}\right|,$$

где $f^* \approx f$ – коэффициент ударного трения; λ - коэффициент мгновенного трения (иногда берут $\lambda = f$)

В режимах с непрерывным подбрасыванием при интенсивности подбрасывания, отвечающей значениям параметра нагрузки:

$$\mathrm{w} > 3{,}5\frac{1+\mathrm{R}^2}{(1+R)^2},$$

средняя скорость движения частиц материала по ситу в соответствие с погрешностью до 15% определяется из зависимости:

$$V \approx Aw(\cos b - \frac{1+R}{1-R}\cdot\frac{2-l}{l}\cdot\sin b\cdot tga)$$

Если приравнять эту и полученную ранее зависимость для средней скорости движения частиц, то получим:

$$Aw\left\{\cos b - \frac{(1+R)\cdot(2-l)\cdot\sin b\cdot tga}{(1-R)\cdot l}\cdot\right\} = 0{,}75\sqrt{gd},$$

откуда для амплитуды требуемой виброскорости сита получаем зависимость:

$$Aw = \frac{0{,}75\sqrt{gd}}{\cos b - \frac{(1+R)}{(1-R)}\cdot\frac{(2-l)}{l}\cdot\sin b\cdot tga}$$

Для амплитуды колебаний сита виброгрохота соответственно:

$$A = \frac{0{,}75\sqrt{gd}}{w\cdot\left(\cos b - \frac{(1+R)}{(1-R)}\cdot\frac{(2-l)}{l}\cdot\sin b\cdot tga\right)}$$

При R = 0,2; λ = 0,7; α = 15^0; β = 45^0 получен график (рис. 5).

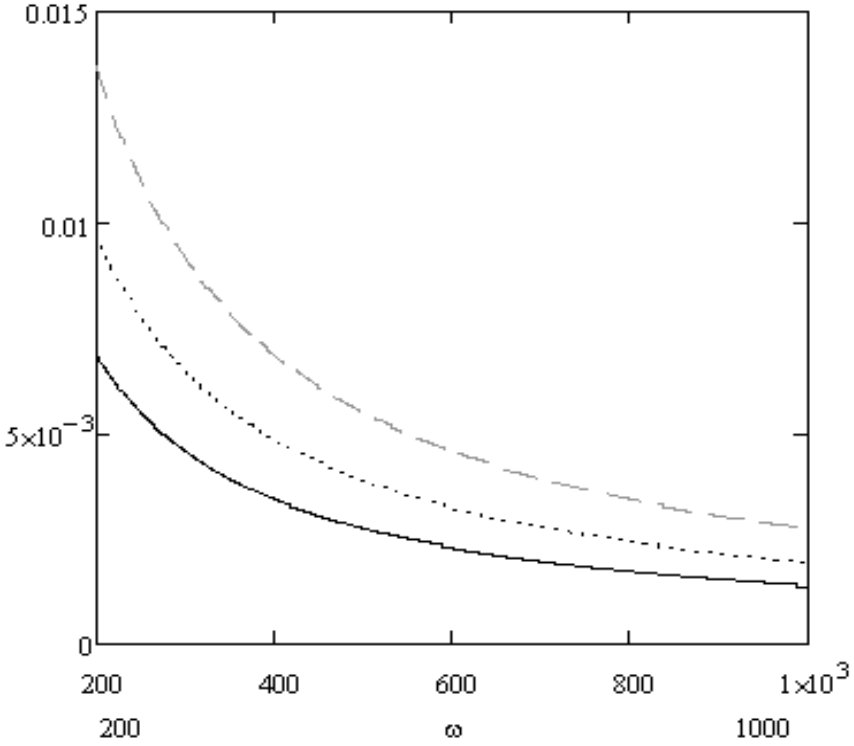


Рис. 5. Зависимость требуемой амплитуды колебаний сита от частоты колебаний при d = 0,01; 0,02; 0,04 М

Толщина слоя материала на сите изменяется и на расстоянии x от места загрузки может быть приблизительно равна:

$$H_x = \frac{Q_0 - Q_x}{B \cdot V \cdot r}$$

где Q_0, Q_x – массовая производительность по исходному материалу и количество прохода на участке от *0* до *x;* B, V, ρ – ширина короба грохота, средняя скорость по сечению потока и средняя плотность движущегося сыпучего материала.

Мгновенную массу материала на сите определяем следующим образом:

$$M_M = (Q_0 - 0{,}5Q_L) \cdot \frac{L}{V},$$

где Q_L – массовая производительность по проходу на длине L короба сита.

Массу вибрирующих частей системы записываем в виде:

$$M_{\hat{a}\div} = M_{\grave{I}} + M_{\tilde{a}\eth} = (Q_0 - 0{,}5Q_L)\cdot\frac{L}{V} + M_{\tilde{a}\eth},$$

где $M_{гр}$ – масса вибрирующих частей грохота.

Определяем затраты мощности на трение в подшипниках опор грохота:

$$N_f = M_{\hat{a}\div}\cdot w^2\cdot A\cdot m\cdot\frac{d_{\ddot{o}}}{2}\cdot w$$

или

$$N_f = 0{,}5\left[(Q_0 - 0{,}5Q_L)\cdot\frac{L}{V} + M_{\tilde{a}\eth}\right]\cdot w^2\cdot m\cdot d_{\ddot{o}}\cdot\frac{0{,}75\sqrt{gd}}{\cos b - \frac{(1+R)}{(1-R)}\cdot\frac{(2-l)}{l}\cdot\sin b\cdot tga}$$

Находим затраты мощности на перемещение материала по ситу:

$$N_s = M_{\hat{a}\div}\cdot g\cdot v$$

или

$$N_s = \left[(Q_0 - 0{,}5Q_L)\cdot(L/V) + M_{\tilde{a}\eth}\right]\cdot g\cdot Aw\cdot\left\{\cos b - \frac{(1+R)\cdot(2-l)\cdot\sin b\cdot tga}{(1-R)\cdot l}\right\}.$$

Требуемая мощность привода грохота:

$$N = \frac{(N_f + N_s)}{h}$$

где h – коэффициент полезного действия привода виброгрохота.

После подстановок и преобразований получаем:

$$N = \frac{Aw}{h}\cdot\left[(Q_0 - 0{,}5Q_L)\cdot\frac{L}{V} + M_{\tilde{a}\eth}\right]\cdot$$
$$\left[0{,}5w^2\cdot m\cdot d_{\ddot{o}} + g\left(\cos b - \frac{(1+R)\cdot(2-l)\cdot\sin b\cdot tga}{(1-R)\cdot l}\right)\right]$$

Полученные зависимости можно использовать при расчётах параметров проектируемых вибрационных грохотов.

Список литературы: 1. *Блехман И.И.* Вибрационное перемещение / *И.И. Блехман, Г.Ю. Джанелидзе.* – М.: Наука, 1964. – 410 с. **2.** Вибрации в технике: В 6 т. / Под ред. *Э.Э. Лавендела*. – М.: Машиностроение, 1981. – Т. 4: Вибрационные процессы и машины. – 509 с.

Поступила в редколлегию 15.09.09

УДК 665:664.3:577.152.31

П.О. НЕКРАСОВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ»

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ФЕРМЕНТАТИВНОЇ ЕТЕРИФІКАЦІЇ

В роботі встановлено, що ферментативна етерифікація жирних кислот гліцерином підлягає невпорядкованому бі-бі механізму. Приведена схема механізму показує, що етерифікація є складним процесом, який включає три конкурентні реакції. Обчислено константи ферментативної кінетики для ліпази Rhizomucor miehei.

In presented work it was ascertained that enzyme-catalyzed esterification of fatty acids and glycerol obeys bi-bi mechanism, , involving formation of a ternary complex. According to the mechanism scheme the esterification is the complex process which involves three competitive reactions. The enzymatic kinetic constants for lipase Rhizomucor miehei were obtained.

У сучасному світі з кожним роком зростає число людей з надлишковою вагою, що приводить до ризику появи різних захворювань: серцево-судинних, зокрема ішемічної хвороби серця, атеросклерозу, порушення вуглеводного обміну, функції органів дихання, ураження печінки і так далі [1, 2].

Використання жирів, збагачених діацилгліцеринами, у харчових продуктах сприяє виключенню процесу ожиріння за рахунок того, що діацилгліцерини засвоюються організмом людини та витрачаються в якості джерела енергії без ефекту ресинтезу [3 – 7].

У цей час найбільш перспективними технологіями одержання жирів, збагачених діацилгліцеринами, є ферментативні процеси гліцеролізу та етерифікації жирової сировини [8 – 11].

Метою представленої роботи стало вивчення механізму ферментативної етерифікації, яке необхідно для розуміння та пояснення процесу в цілому, що необхідно для подальшої оптимізації його параметрів, спрямованих на максимальний вихід діацилгліцеринів.

Попередні дослідження показали, що найбільш ефективним каталізатором реакції етерифікації жирних кислот (ЖК) гліцерином є фермент Lipozyme RM IM («Novozymes», Данія).

Вказаний препарат являє собою іммобілізовану мікробну ліпазу Rhizomucor miehei, яку отримано за допомогою глибинного бродіння генетично модифікованого мікроорганізму Aspergillus oryzae. Ліпаза являє собою білок з одиночним поліпептидним ланцюгом, що містить 269 амінокислотних залишків. Її активний центр складається з каталітичної тріади Ser144, His257 і Asp203 [12]. Як носій, що використано для іммобілізації, застосовано макропористу аніонообмінну смолу. Важливою особливістю Lipozyme RM IM є те, що він, поряд з високою каталітичною активністю, має sn-1,3-позиційну специфічність. Це обумовлює переважний синтез фізіологічно активних 1,3-діацилгліцеринов.

Об’єктом для дослідження механізму процесу етерифікації була обрана найбільш доступна гексадеканова (пальмітинова) кислота. Нами було встановлено, що у випадку використання як вихідних субстратів для етерифікації лінолевої, олеїнової, пальмітинової та стеаринової кислот початкові швидкості їх взаємодії із гліцерином під дією ферменту Lipozyme RM IM відрізнялися не більш, ніж на 3 %. Тому загальні закономірності процесу ферментативної етерифікації, визначені для однієї з кислот, можуть бути використані й для інших.

Спочатку для досліджень були приготовлені модельні суміші, що складалися із пальмітинової кислоти, гліцерину та розчинника. У якості останнього була взята суміш н-гексана та трет-бутилового спирту в об’ємному співвідношенні 1 : 1. Зазначена система розчинників забезпечує утворення гомогенної суміші субстратів. У всіх дослідженнях визначалася залежність початкової швидкості реакції від концентрації гліцерину, яка варіювалася від 0,001 моль/л до 0,1 моль/л, при різних, але усередині однієї серії експерименту постійних концентраціях ЖК. Процес етерифікації здійснювався при температурі 60 °С під дією ферментного препарату Lipozyme RM IM, кількість якого становила 10 % від маси субстратів. Дослідження виконували у 2-х паралелях.

Протягом перших 15 хвилин процесу кожні 3 хвилини відбиралися проби, у яких методом високотемпературної газорідинної хроматографії визначався вміст пальмітинової кислоти. Аналізи здійснювались у відповідності із AOCS Official Method Cd 11b-91 [13]. Потім будувалися залежності концентрації ЖК від часу реакції та методом нелінійної регресії знаходились їх емпіричні рівняння. Початкова швидкість реакцій визначалась шляхом диференціювання вказаних рівнянь та знаходження швидкості в нульовий момент перебігу реакцій.

Комп'ютерна обробка результатів експериментів за допомогою пакету Statistica 9 (StatSoft, Inc.) дала змогу узагальнити отримані залежності, які в аналітичному вигляді представлені рівнянням (1):

$$v_0 = \frac{V_{\max} \cdot C_{ЖК} \cdot C_{Гл}}{K_{Д_{ЖК}} \cdot K_{M_{Гл}} + K_{M_{Гл}} \cdot C_{ЖК} + K_{M_{ЖК}} \cdot C_{Гл} + C_{ЖК} \cdot C_{Гл}}, \qquad (1)$$

де v_0 – початкова швидкість реакції, мкмоль/хв; $V_{\max}$ – максимальна швидкість реакції, мкмоль/хв; $C_{ЖК}$ – концентрація ЖК, моль/л; $C_{Гл}$ – концентрація гліцерину, моль/л; $K_{Д_{ЖК}}$ – константа дисоціації комплексу фермент-жирна кислота, моль/л; $K_{M_{Гл}}$ – константа Міхаеліса ліпази Rhizomucor miehei для гліцерину, моль/л; $K_{M_{ЖК}}$ – константа Міхаеліса ліпази Rhizomucor miehei для жирної кислоти, моль/л.

Обчислені значення параметрів рівняння (1) були наступними: $V_{\max}$ = 980 мкмоль/хв, $K_{Д_{ЖК}}$ = 0,0079 моль/л, $K_{M_{Гл}}$ = 0,0190 моль/л, $K_{M_{ЖК}}$ = 0,0083 моль/л.

Отримана залежність (1) відповідає математичній моделі ферментативної реакції, що, згідно номенклатури Клеланда, підлягає невпорядкованому бі-бі механізму [14,15].

Для перевірки цього твердження було побудовано залежності $1/v_0 = f(1/C_{Гл})$ при фіксованих концентраціях ЖК в межах кожної серії експериментів (рис. 1).

Як можна спостерігати (рис. 1), всі залежності $1/v_0 = f(1/C_{Гл})$ мають лінійний характер та перетинаються між собою у другому квадранті.

Крім того, точка перетину знаходиться на осі абсцис.

Це свідчить, по-перше, про те, що жирна кислота та гліцерин не перешкоджають один одному зв'язуватись з ферментом, а по-друге, їх зв'язу-вання з ферментом відбувається раніше, ніж починають відщеплюватись продукти реакції [16, 17].

Методом газорідинної хроматографії було встановлено, що в процесі етерифікації в реакційній суміші утворюються моноацилгліцерини (МАГ), діацилгліцерини (ДАГ), триацилгліцерини (ТАГ) і вода.

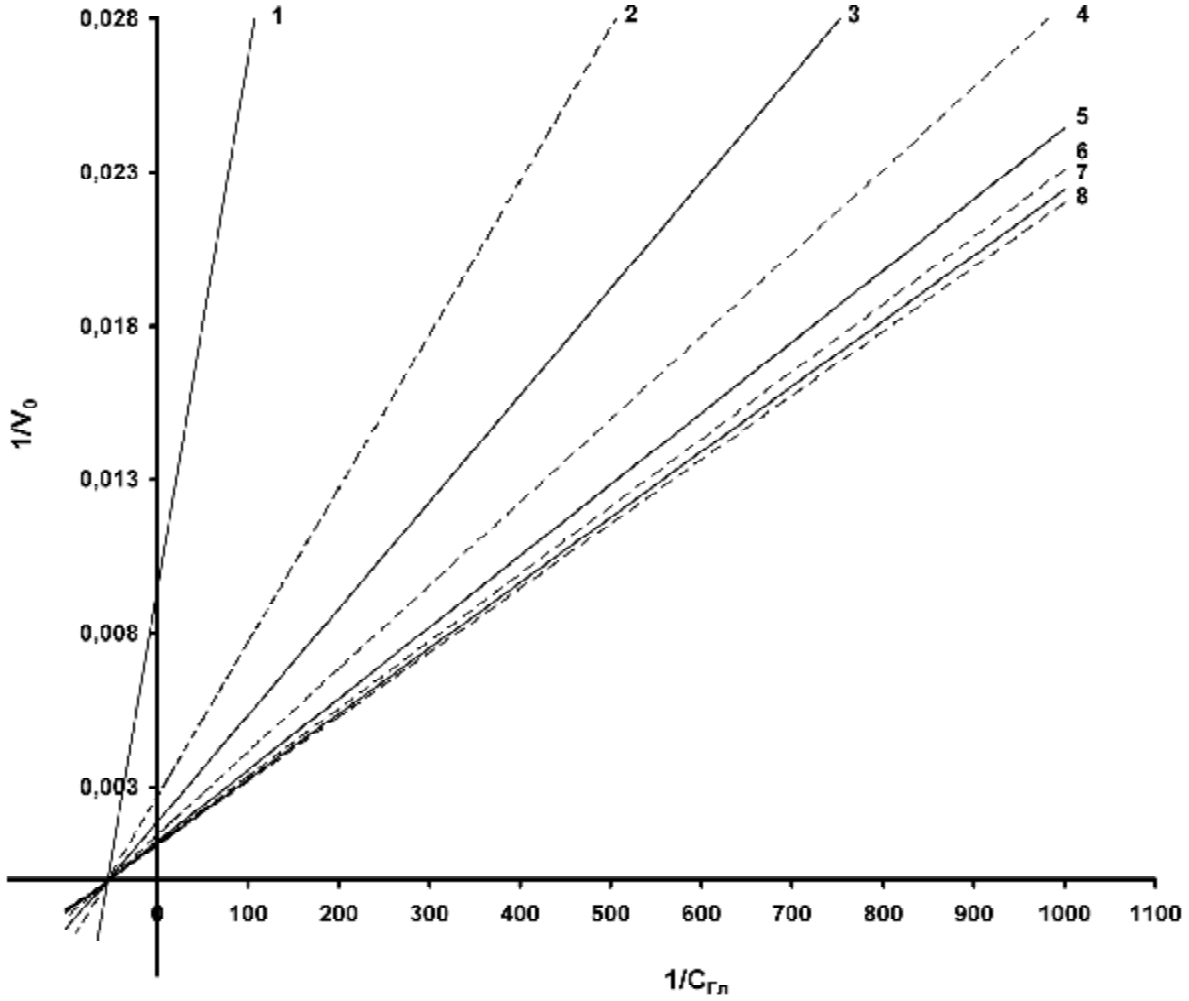


Рис. 1. Залежність $1/v_0 = f\,(1/C_{Гл})$ при фіксованих концентраціях ЖК в межах кожної серії експериментів:

1 – $C_{ЖК}$= 0,001 моль/л; 2 – $C_{ЖК}$= 0,005 моль/л; 3 – $C_{ЖК}$= 0,01 моль/л; 4 – $C_{ЖК}$= 0,02 моль/л; 5 – $C_{ЖК}$= 0,04 моль/л; 6 – $C_{ЖК}$= 0,06 моль/л; 7 – $C_{ЖК}$= 0,08 моль/л; 8 – $C_{ЖК}$= 0,1 моль/л.

Таким чином, під дією ферменту протікає складна реакція, яка описується загальним рівнянням:

$$ЖК + Гл \rightleftharpoons МАГ + ДАГ + ТАГ + H_2O$$

Наведений вираз (2) є сукупністю наступних оборотніх реакцій:

$$ЖК + Гл \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} МАГ + H_2O \qquad (3)$$

$$ЖК + МАГ \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} ДАГ + H_2O \qquad (4)$$

$$ЖК + ДАГ \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} ТАГ + H_2O \qquad (5)$$

Враховуючи 1,3-специфічність використовуваного ферменту реакція (5) протікає припустимо внаслідок ізомеризації частини 1,3-ДАГ в 1,2(2,3)-ДАГ за рахунок міграції ацилів.

Для вивчення повного механізму процесу ферментативної етерифікації додатково були проведені дослідження із взаємодії пальмітинової кислоти з МАГ і ДАГ.

Для цього були приготовлені відповідні модельні суміші, що складалися із зазначених субстратів і розчинника.

У дослідженнях визначалися залежності початкових швидкостей реакцій від концентрацій відповідно МАГ і ДАГ, які варіювалися від 0,001 моль/л до 0,1 моль/л, при різних, але усередині однієї серії експерименту постійних концентраціях ЖК.

У графічному виді в зворотніх координатах вказані залежності мали такий же вигляд, як і графіки, наведені на рис. 1, а в аналітичному вираженні були аналогічні рівнянню (1).

Це є підставою зробити висновок про те, що, як і у випадку взаємодії ЖК з гліцерином, ферментативні реакції ЖК з ДАГ і МАГ відповідають невпорядкованому бі-бі механізму.

Обчислені значення констант Міхаеліса та максимальних швидкостей для ферментативних реакцій ЖК з МАГ і ДАГ, а також раніш отримані значення для систем ЖК з гліцерином зведені в табл. 1 і 2.

Таблиця 1

Значення констант Міхаеліса

Субстрат	ЖК	Гліцерин	МАГ	ДАГ
K_M, моль/л	0,0083	0,0190	0,0275	0,0328

Таблиця 2

Значення максимальних швидкостей реакцій

Реакційна суміш	ЖК + Гліцерин	ЖК + МАГ	ЖК + ДАГ
V_{max}, мкмоль/хв	980	1030	1010

Аналіз даних, представлених у табл. 1, свідчить про те, що жирна кислота, для якої значення константи Міхаеліса найменше, мають найбільшу спорідненість до ліпази Rhizomucor miehei. Реакційна здатність у початковий момент часу вища в системі ЖК+МАГ (табл. 2), що обумовлено високою емульгуючою властивістю неповного ацилгліцерину.

Таким чином, результати дослідження дали змогу запропонувати представлену на рис. 2 загальну схему етерифікації жирної кислоти гліцерином під дією ліпази Rhizomucor miehei.

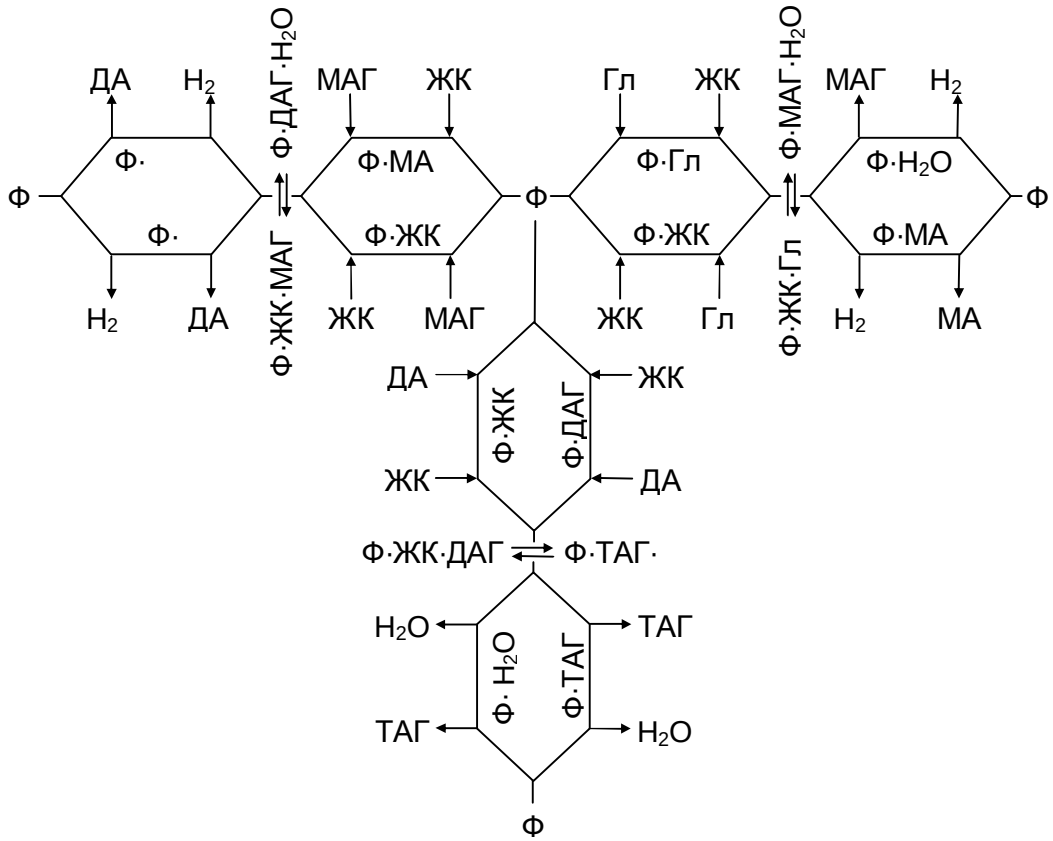


Рис. 2. Механізм ферментативної етерифікації:
Ф – фермент; ЖК –жирна кислота; Гл – гліцерин; МАГ – моноацилгліцерин;
ДАГ – діацилгліцерин; ТАГ – триацилгліцерин.

У наведеній на рис. 2 схемі два субстрати (ЖК і Гл, ЖК і МАГ, ЖК і ДАГ) зв’язуються з ферментом (Ф) з формуванням тернарних комплексів

(Ф·ЖК·Гл, Ф·ЖК·МАГ, Ф·ЖК·ДАГ). Далі зазначені комплекси трансформуються (відповідно у Ф·МАГ·H_2O, Ф·ДАГ·H_2O, Ф·ТАГ·H_2O) з утворенням продуктів реакції, які потім відщеплюються у вільній формі. Необхідно відзначити, що всі наведені в схемі етапи реакцій є зворотними.

Таким чином, складено цілісну картину механізму ферментативної етерифікації, визначено константи ферментативної кінетики ліпази Rhizomucor miehei для всіх субстратів процесу. Результати проведених досліджень дають можливість оптимізувати параметри технології біокаталітичної етерифікації, які забезпечують максимальний вихід діацилгліцеринів.

Список літератури: **1.** *Bray G.* Handbook of obesity: clinical applications / *G. Bray, Cl. Bouchard.* – [3-rd ed.]. – Informa Healthcare Inc., USA, 2008. – 659 p. **2.** *Östman J.* Treating and Preventing Obesity / *J. Östman, M. Britton, E. Jonsson*. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, Germany, 2004. **3.** *Akoh C.C.* Food lipids: chemistry, nutrition, and biotechnology / *Casimir C. Akoh, David B. Min.* – [3-rd ed.]. – CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, 2008. – 914 p. **4.** *Hidekatsu Y.* Diacylglycerol oil for the metabolic syndrome / [*Y. Hidekatsu, Y. Tomono, K. Ito and oth.*] // Nutrition Journal. – 2007. – Vol. 43, № 2. – P. 382 – 385. **5.** *Flickinger B.D.* Nutritional characteristics of DAG oil / *B.D. Flickinger, N. Matsuo* // Lipids. – 2003. – Vol. 38. – P. 129 – 132. **6.** *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. **7.** *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. **8.** *Некрасов П.О.* Реологічні характеристики жирових продуктів, збагачених діацилгліцеринами / *П.О. Некрасов, Н.В. Решетняк* // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2007.– № 4. – С. 82 – 86. **9.** *Некрасов П.О.* Дослідження кінетики ферментативної етерифікації / *П.О. Некрасов, Н.В. Решетняк, Н.Г. Катасонова* // Вісник НТУ "ХПІ". – 2007. – № 9. – С. 129 – 132. **10.** *Некрасов П.О.* Оптимізація процесу молекулярної дистиляції при отриманні жирів, збагачених діацилгліцеринами / *П.О. Некрасов* // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2009.– № 3. – С. 75 – 81. **11.** *Некрасов П.О.* Кінетика кристалізації жирів, збагачених діацилгліцеринами / *П.О. Некрасов, Я.М. Таратун, Ю.М. Плахотна, О.В. Подлісна* // Наукові праці ОНАХТ. – Одеса, 2009. – № 36, Т. 2 – С. 207 – 212. **12.** *Polaina J.* Industrial enzymes: structure, function and applications / *Julio Polaina, Andrew P. MacCabe*. – Springer: The Netherlands, 2007. – 641 c. **13.** *Firestone D.* AOCS. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society // *D. Firestone*. – [5th ed.]. – Champaign, IL: American Oil Chemists' Society (AOCS), 2003. **14.** *Bisswanger H.* Enzyme kinetics: principles and methods / *H. Bisswanger*. – WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2002. – 260 p. **15.** *Frey P.A.* Enzymatic reaction mechanisms / *P A. Frey, A.D. Hegeman.* – USA: Oxford University Press, New York, 2007. – 848 p. **16.** *Келети Т.* Основы ферментативной кинетики: пер. с англ. / *Т. Келети*. – М.: Мир, 1990. – 350 с. **17.** *Taylor K.B.* Enzyme kinetics and mechanisms / *K.B. Taylor*. – USA: Kluwer Academic Publishers, New York, 2002. – 227 p.

Надійшла до редколегії 03.12.09

УДК 504.064.4; 658.567

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, ***А.Е. ВАСЮКОВ***, докт. хим. наук,
Л.А. ПОЛОСУХИНА, канд. техн. наук,
В.В. КАРТАШЕВ, канд. техн. наук, ***А.М. КАСИМОВ***, докт. техн. наук,
А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, УкрНИИЭП, г. Харьков,
Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, НТУ "ХПИ", г. Харьков

ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – ФИЗИЧЕСКИЕ И ДИСПЕРСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Досліджується належність до відходів "теплостійкого наповнювача «Премікс»" (ТНП), імпортованого в Україну з Угорщини у 1995 – 2005 рр. як матеріал для виготовлення гальмових колодок. У 10 місцях тимчасового зберігання в Закарпатської області розташовано 1448 т незапитаного ТНП. Визначається радіоактивність, органолептичні, вагові, дисперсні (гранулометричні) та морфометричні характеристики ТНП. За насипною густиною та за дисперсними показниками ТНП має різні джерела технологічного походження і в середньому не відповідає вимогам ТУ, тому маса ТНП в цілому не може належати до задекларованого матеріалу. Застосовані методи дослідження рекомендується використовувати у комплексній експертизі ймовірного походження подібних речовин.

«Thermo resisted filling substance under the name "Premix"» (TFP) was imported to Ukraine from Hungary during 1995 – 2006 as the material for brake blocks manufacturing. TFP belonging to industrial wastes examined. 1448 tons of unused TFP is disposed on 10 temporary sites in Zacarpathian region until now. Radioactivity, organoleptic, weigh, dispersion and morphometric properties of TFP determined. From spread density and from dispersion of particles it follows that TFP has different technological origins and do not meet prescribed condition for the material in mean. Therefore, TFP mass as whole do not belongs to the declared material. Examination procedures recommended for use as the parts in complex method for environmental or legal expertise of possible industrial origin of similar substances.

1. Общая задача исследования и ее актуальность. Определение принадлежности ввозимых в Украину веществ к материалам и/или отходам и разработка соответствующих методик является важной и актуальной задачей. Жесткость экологического законодательства Европейского Союза и ограниченные возможности таможенной службы в отношении подобных проверок создают у субъектов промышленного производства сопредельных государств мотивацию к простейшим и наиболее дешевым способам удаления отходов со своих предприятий. В общем виде указанная задача не разрешима ввиду развития современных технологий, огромного разнообразия возможных ввозимых веществ, их состава, свойств и других характеристик. Поэтому в случаях, имеющих большее общественное значение, целесообразно разрабаты-

вать и применять специальные методики. Наиболее известным из таких случаев является железнодорожный ввоз в 1995 – 2005 гг. из Венгрии на территорию Закарпатской области более 4 тыс. т так называемых в документах поставщика "минеральных веществ для использования в технологиях изготовления систем торможения (теплостойкий наполнитель "Премикс")", далее ТНП. Часть импортированной массы ТНП накапливалась получателем на территории различных предприятий Береговского района и осталась невостребованной. В настоящее время остаточная масса ТНП оценивается в 1448 т, находящихся в 10 местах временного хранения. История появления ТНП и последующих действий относительно него отражена в [1 – 3] и широко освещалась печатными и электронными СМИ. Распространено мнение, что ТНП является опасными отходами. К общей задаче следует отнести разработку комплексной методики определения производственного происхождения сыпучих смесей мелкодисперсных разнородных твердых частиц, подобных ТНП, их принадлежности к отходам и возможного использования, оценки экологической опасности. Такая методика должна обеспечивать выявление всех признаков, предусмотренных экологическим и смежными законодательствами, иметь арбитражный характер.

2. Анализ последних результатов и публикаций, в которых начато решение проблемы. Изучение ТНП проводилось Институтом медицинской экологии АМН Украины им. Марзеева (2002 г.) и НИИГИНТОКС им. Медведя МОЗ Украины (2004 г.). Эти работы ограничивались лишь аспектами медико–экологической безопасности. Публикации с изложением полученных результатов авторам не известны. Отдельные характеристики и свойства ТНП при ввозе в Украину исследовались центральными лабораториями государственных служб, результаты которых содержались в различных заключениях, не образовывали системного исследования и не имели научного характера. Местные органы также выполняли разнопредметные, тематически и методически разрозненные исследования влияния ТНП на здоровье населения и состояние окружающей среды.

3. Нерешенные части общей проблемы. В связи с отсутствием методики и опыта исследования подобных веществ нерешенными или не полностью решенными являются практически все задачи, связанные с определением характеристик ТНП, его технологического происхождения, возможных областей использования и экологической опасности.

4. Цель и задачи исследования. Данная работа касается лишь одного

аспекта комплекса исследований ТНП. Основной целью является определение у всей массы ТНП признаков, позволяющих отнести её к заявленному технологическому источнику, определить пригодность как материала для определенного производства.

Решаются задачи:

1) определение физических характеристик ТНП в местах хранения;

2) определение весовых и дисперсных (гранулометрических) характеристик ТНП как смеси твердых компонентов неизвестного состава;

3) определение морфометрических характеристик компонентов ТНП.

В качестве рабочей гипотезы принимается утверждение импортера (предприятия–потребителя) и сопроводительной документации (производителя и поставщика) о ТНП как материале.

5. Объект и предмет исследования. Сопроводительная документация производителя и поставщика ТНП включает сертификат на "теплостойкий наполнитель "Премикс", сертификат качества на продукт "Премикс" для резиновой промышленности и производства тормозов.

При исследовании использовался технологический документ предприятия-потребителя ТУУ 6-05495578.012-95 [4] на «импортную шлифовальную пыль безасбестовых отходов тормозных колодок», где содержатся требования входного контроля ТНП как материала (наполнителя) для изготовления тормозных колодок легковых автомобилей.

Объект исследования, масса ТНП на территории Закарпатской области, представлен 44 пробами, отобранных авторами для физических, химических, материаловедческих и медико–экологических исследований на основных площадках в местах временного хранения ТНП из различных не засоренных металлических контейнеров и мешков типа "big bag", см. табл. 1. Предметом данной части общего комплекса исследований были физические, органолептические, дисперсные и морфометрические характеристики ТНП как смеси твердых веществ. Из материала проб формировались соответствующие образцы. Для определения внешних и органолептических характеристик пробы гомогенизировались путем перемешивания, отбиралась часть материала и просушивалась при комнатной температуре.

6. Радиационные, органолептические и плотностные характеристики. С целью определения радиационной опасности в местах хранения ТНП и фоновых показателей на каждой площадке измерялась мощность эквивалентной дозы (МЭД) гамма–излучения на расстоянии 10 см от вещества в от-

крытых контейнерах, мешках и на расстоянии не менее 10 м от контейнеров на высоте 1 м от поверхности грунта. Вблизи вещества в зависимости от площадок и контейнеров МЭД изменялась в интервале 0,07–0,13 мкЗв/час при фоновых значениях 0,10–0,16 мкЗв/час. На основании этих результатов можно утверждать, что ТНП в местах хранения имеет активность более низкую, чем природные радионуклиды в грунте, и в некоторой степени даже экранирует активность последних. Исключение составляла одна точка вблизи контейнера, где фиксировалась МЭД на уровне 0,13–0,15 мкЗв/час. Соответствующая проба подвергалась отдельному исследованию.

Таблица 1

Места отбора проб ТНП

№ места	Место хранения ТНП	Площадки, площадь, м^2	Коды проб
1	Бывшая мебельная фабрика "Виктория–2", г. Берегово	1380+370	1.1,1.2,1.3,1.4,1.5,1.6, 1.7,1.8; 1.9*/,1.10*/
2	МП "Лисма ЛТД", г. Берегово	2870+3150	2.1,2.2,2.3,2.4,2.5,2.6, 2.7,2.8
3	Склады бывшей "Сельхозхимии", г. Берегово	500	3.1,3.2,3.3,3.4,3.5,3.6
4	Железнодорожная станция "Берегово"	8 полувагонов	4.1,4.2,4.3,4.4,4.5,4.6
5	Каменный карьер, с. Мужиево	240	5.1,5.2,5.3
6	Кирпичный завод, с. Боржава	108	6.1,6.2,6.3
7	Железнодорожная станция "Боржава"	16 полувагонов	7.1,7.2,7.3,7.4,7.5,7.6
8	Гараж НИИ "Бакта", с. Б.Бакта	520	8.1,8.2
Всего	8 мест	10 площадок	44 пробы
Примечание: */ – вытянутый (дл. 1 – 2 см) твердый фрагмент в массе ТНП.			

На основании визуальных признаков цвета, морфологической структуры и включений пробы разделяются на группы, указанные в табл. 2. На площадках в местах хранения, особенно закрытых, ощущался резкий «химический» запах. Результаты исследования насыпной плотности проб ТНП D_s приведены в табл. 3.

Полученные данные характеризуется статистиками (вычислены с помощью пакета программ Statistica v. 5.5, StatSoft, Inc.): D_{min} = 0,378, D_{max} = 1,17, D_{median} = 0,523, D_{mod} = 0,508, $D_{средн}$ = 0,580 г/см^3, доверительный интервал (P = 95 %) для среднего C_D(95 %)=±0,0502 (0,528, 0,632), стандартное отклонение 0,162 г/см^3.

Регламентируемая входной приемкой величина D = 280 г/дм^3 в ТУ почти в два раза меньше полученного $D_{средн}$ и нижней дове рительной границы. Результаты сравнения эмпирического распределения $P_D(w)$ с ожидаемым нор-

мальным распределением приведены на рис. 1. На основании статистического теста (Шапиро-Уилкс, значимость *W*-статистики $p > 0{,}99$) гипотеза о нормальности $P_D(w)$ должна быть отвергнута.

Таблица 2

Распределение проб ТНП по визуальным признакам

Признак / характеристика	Количество / номера проб
1. Сыпучие пробы, энтропия распределения $H_{факт}(ind,n)$, $H_{наиб}(ind,n)$, бит.	
1.1 Цвет, $H_{факт}(col,7)$ = 2,465, $H_{наиб}(col,7)$ = 2,807	
Светло-коричневый	12/1.4,1.7,2.1,2.8,3.3,3.5,4.3,4.4,4.5,5.1,5.3,6.1
Коричневый	11/1.3,1.5,1.6,1.8,2.3,2.5,2.6,3.1,3.2,3.4,6.2
Темно-коричневый	6/1.1,1.2, 2.2,2.4,2.7,3.6
Серый	1/7.1
Серо-коричневый и серо-светло-коричневый	3/4.1,4.2,5.1
Черно-серый	8/4.6,5.2,6.3,7.2,7.3,7.5,7.6,8.1
Черно-серо-коричневый	2/7.4,8.2
1.2. Морфологические характеристики основной фракции, $H_{факт}(mor,4)$=0,708, $H_{наиб}(mor,4)$=2	
Порошок	37/1.1,1.3,1.4,1.6,1.7,1.8,2.1,2.2,2.3,2.4,2.5,2.6, 2.8,3.1,3.2,3.3,3.4,4.1,4.2,4.3,4.4,4.5,4.6,5.1, 5.2,5.3,6.1,6.2,6.3,7.1,7.2,7.3,7.4,7.5,7.6,8.1,8.2
Не рассыпающиеся гранулы, большие, средние и малые, неправильной ломанной заостренной формы	2/1.2,2.7
Плоские гранулы с неровными краями	1/3.6
Гранулы неправильной формы	2/1.5,3.5
1.3. Морфологические элементы включений	
Блестки: – отдельные	7/1.3,1.4,1.5,3.6,4.4,4.5,7.1
- небольшое количество	13/1.1,1.2,1.6,1.7,2.5,2.6,2.8,3.1,3.4,4.1,7.2,7.6, 8.2
- среднее количество	16/1.8,2.2,2.3,2.4,3.2,4.6,5.1,5.2,5.3,6.1,6.2,6.3, 7.3,7.4,7.5,8.1
- большое количество	3/2.7,4.2,4.3
Нитеподобные длинные элементы	2/8.1,8.2
Кусочки упаковочной бумаги	2/4.6,5.2
Линейные щепочечные элементы	2/3.4,3.6
Блестящие линейные элементы	1/2.6
Волокнистые элементы	1/1.3
Опилкоподобные элементы	2/1.2,1.4
Сплошной прямоугольный фрагмент	2/1.5,2.3
2. Пробы вытянутых твердых фрагментов	
Удлиненная форма, одна шлифованная поверхность, сходство с не измельченным фрагментом прессованных пластмассовых композитных изделий	7 ед., темно–коричневые со средним количеством блесток; 1.9,1.10,б/н

Из полученных результатов следует:

1) пробы ТНП достаточно разнородны по насыпной плотности;

2) плотностная характеристика D_s всей массы ТНП не соответствует основному требованию к материалу;

3) $P_D(w)$ не регулируется вероятностным механизмом нормального распределения.

Таблица 3

Насыпная плотность D_s сыпучих проб ТНП s, г/см^3 (критерий по ТУ – 280 г/дм^3)

s	D_s	s	D_s	s	D_s
1.1	0,452	2.7	0,483	5.1	0,595
1.2	0,871	2.8	0,428	5.2	0,468
1.3	0,474	3.1	0,508	5.3	1,170
1.4	0,555	3.2	0,622	6.1	0,808
1.5	0,541	3.3	0,597	6.2	0,652
1.6	0,446	3.4	0,598	6.3	0,520
1.7	0,621	3.5	0,880	7.1	0,515
1.8	0,572	3.6	0,720	7.2	0,386
2.1	0,438	4.1	0,378	7.3	0,448
2.2	0,581	4.2	0,816	7.4	0,880
2.3	0,492	4.3	0,526	7.5	0,517
2.4	0,508	4.4	0,462	7.6	0,590
2.5	0,580	4.5	0,486	–	–
2.6	0,515	4.6	0,502	–	–

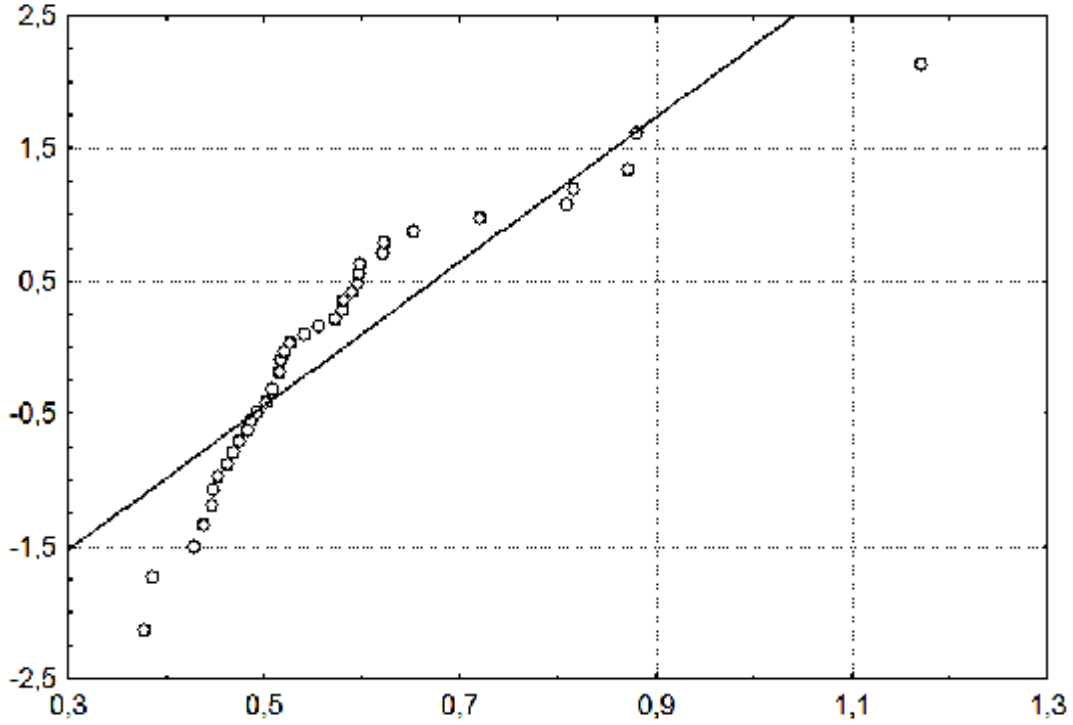


Рис. 1. Оценка нормальности распределения $P_D(w)$:
прямая соответствует нормальному распределению, кружки – пробам.

Такие особенности массы ТНП объясняются различными технологическими источниками его происхождения.

7. Дисперсные характеристики и состав ТНП. Дисперсный состав ТНП определялся методом ситового анализа в соответствии с требованиями входного контроля указанных ТУ и ГОСТ ИСО 2591-1:2004. Результаты приведены в табл. 4. Исходя из внешнего вида проб и изложенных выше результатов, для выделения пылевой фракции вначале проводился грубый (предварительный) просев на сите с размером ячейки 1 мм. ТНП из 10 проб 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 2.3, 2.7, 3.5, 3.6, 8.1, 8.2 оставался на сите в массе более 80 %. Эти данные свидетельствуют о невозможности использования массы ТНП, представленной четвертью проб, для производственных потребностей, заявленных поставщиком и потребителем. Просев (пылевая фракция) подвергался дальнейшему исследованию.

Указанными ТУ регламентируется проверка лишь на двух ситах с размерами ячеек 400 и 90 мкм.

Технологическими критериями пригодности ТНП для производства тормозных колодок на предприятии-владельце ТУ служат ограничения по массе отсева на ситах: 400 мкм $\leq$ 10 %, 90 мкм $\geq$ 40 %. Т.е. в массе ТНП не должно содержаться более 10 % частиц крупнее 400 мкм и более 60 % мельче 90 мкм.

Для более полного изучения дисперсного состава пылевая фракция ТНП рассеивалась на ситах с размерами ячеек: 400, 180, 90 и 40 мкм. При этом обнаружено, что физическая структура ТНП существенно усложняет ситовую проверку указанных требований из-за большого содержания твердых частиц с острыми неровными краями, быстро забивающих ячейки и уменьшающих пропускную способность сит.

Сита очень плохо очищаются от застрявших частиц. Это означает, что предусмотренный для приемочного контроля метод исследований не адекватен фактичному составу ТНП и не пригоден в условиях его производственного использования.

Эмпирические распределения количества проб ТНП в зависимости от массы, оставшейся на ситах, приведены на рис. 2.

Из этих распределений и основных статистик в табл. 5 можно видеть следующее. В общей массе ТНП градации частиц различной крупности представлены достаточно неравномерно: доминируют (56 %) крупности от > 40 до < 180 мкм.

С учетом мелкого просева размеров от > 0 до < 180 мкм, это составляет 73,5 %. Крупные (> 180 мкм) и самые мелкие (< 40 мкм) в общей массе ТНП представлены практически одинаково.

Таблица 4

Результаты ситового анализа проб ТНП, % исходной массы

Проба	Размер ячейки сита, мкм				Просев
	400 (отсев)	180 (отсев)	90 (отсев)	40 (отсев)	
ТУ	≤ 10 мас. %	–	≥ 40 мас. %	–	–
1.1	8,4	25,9	16,3	31,4	18,1
1.2	77,1	8,6	5,0	5,5	3,7
1.3	50,9	14,1	9,6	20,0	5,3
1.4	54,0	12,4	10,1	12,5	11,1
1.5	82,4	8,7	3,7	3,5	1,7
1.6	0,5	5,3	16,9	49,4	27,8
1.7	2,1	6,3	14,9	42,8	33,8
1.8	3,7	14,0	27,8	33,4	21,2
2.1	0,5	1,6	2,1	75,8	20,1
2.2	12,1	16,9	15,3	25,9	30,0
2.3	77,6	13,0	2,5	3,9	2,8
2.4	23,4	21,3	12,2	23,6	19,4
2.5	1,7	11,9	22,4	40,4	23,6
2.6	1,5	10,9	12,0	27,1	48,4
2.7	80,2	9,7	4,0	3,1	2,9
2.8	1,9	9,3	13,2	37,7	38,0
3.1	2,7	15,0	26,4	37,6	18,3
3.2	2,9	19,4	29,4	34,7	13,7
3.3	2,1	7,0	17,9	28,6	44,5
3.4	3,8	20,8	18,9	21,7	34,8
4.1	2,9	13,6	25,1	52,8	5,6
4.2	2,6	10,9	23,7	39,6	23,3
4.3	1,8	11,5	23,5	40,7	22,4
4.4	0,6	3,6	7,1	74,9	13,6
4.5	0,7	0,9	15,0	74,6	9,0
4.6	1,8	9,9	21,3	50,8	16,2
5.1	1,0	4,5	14,9	68,8	10,6
5.2	6,9	15,7	23,0	34,4	19,9
5.3	8,9	34,4	23,8	27,9	5,0
6.1	2,2	7,4	23,3	40,5	26,5
6.2	5,6	20,1	18,2	35,3	20,8
6.3	3,5	17,2	30,2	33,7	15,6
7.1	0,2	4,3	39,0	54,3	2,0
7.2	3,7	10,6	38,2	36,2	11,4
7.3	7,4	21,1	26,7	31,7	13,1
7.4	2,0	5,1	25,0	51,0	17,1
7.5	3,0	12,1	20,8	43,2	20,8
7.6	0,5	7,4	17,3	66,3	8,5

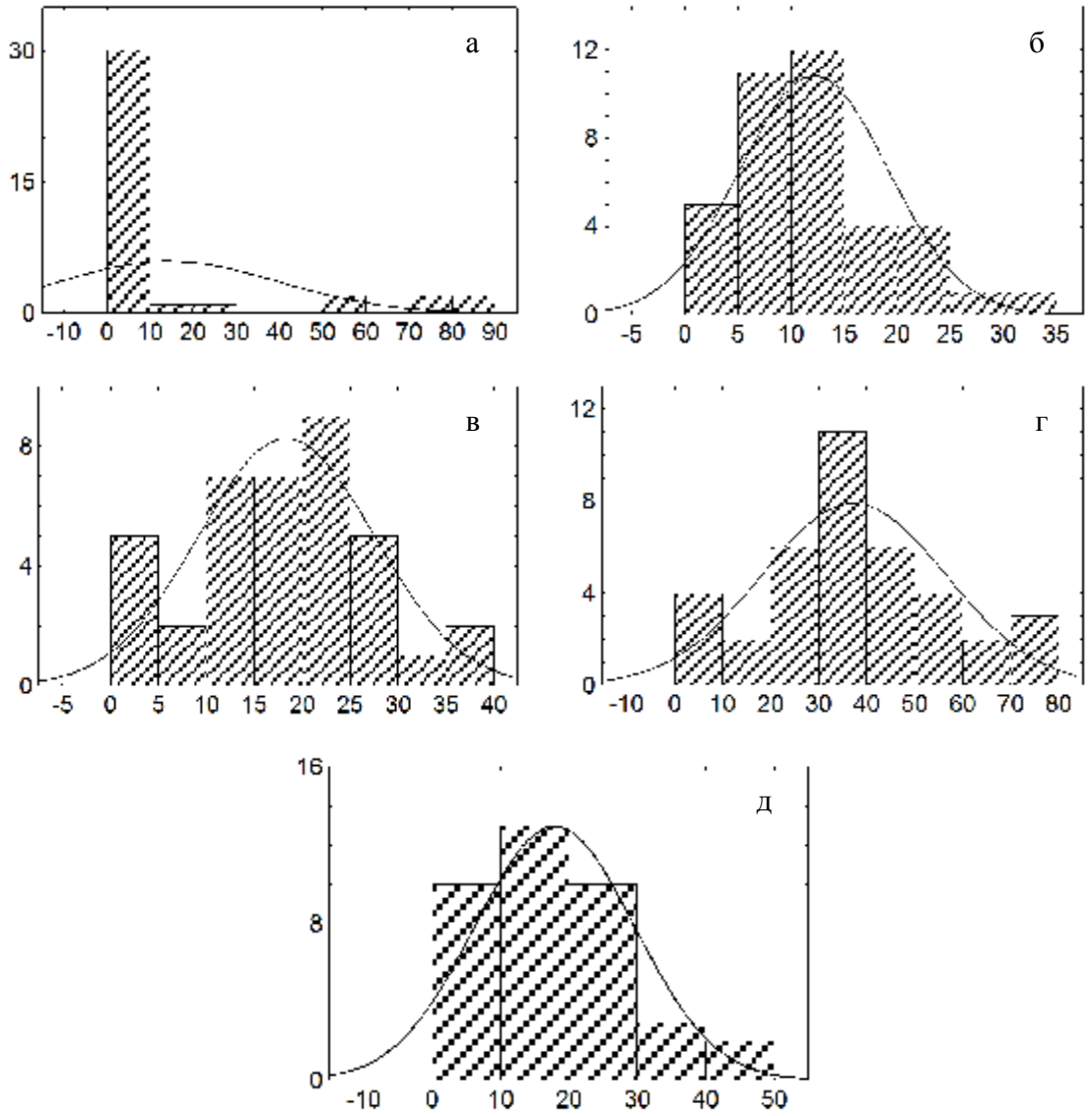


Рис. 2. Распределения количества проб ТНП в зависимости от % массы: оставшейся на ситах (отсев) с ячейками – а) 400, б) 180, в) 90, г) 40 мкм; д) – просева через сито с ячейкой 40 мкм.

Наиболее крупные фракции (> 400 мкм) представлены широким интервалом исходных масс (от 0 до 82,5 %), фракции средней крупности (90 – 180 мкм) находятся в достаточно узком интервале исходных масс (от 1 до 40 %), фракции малой крупности (< 40 мкм) представлены средним интервалом исходных масс (от 2 до 50 %). Наиболее крупная градация (> 400 мкм) крайне неравномерно распределена в различных пробах: до 90 % её массы отсеиваются в 8, а остальные 10 % – в 30 пробах. Распределения более мелких градаций выравниваются. Для частиц с размером от > 180 до < 400 мкм 10 % массы отсеивается в 23 пробах, с размером от > 90 до < 180 мкм 15 %

массы отсеивается в 23 пробах, с размером от > 40 до < 90 мкм 10 % массы отсеивается 11 пробами. У самого мелкого просева < 40 мкм 10 % массы присутствует в 13 пробах.

Таблица 5

Статистические характеристики данных ситового анализа проб ТНП, % исходной массы

Размер ячеек сита, мкм	Среднее	Доверительные границы 95 % для среднего		Мини-мум	Нижний квартиль	Медиана	Верхний квартиль	Макси-мум
		нижняя	верхняя					
400	14,337	5,967	22,707	0,200	1,800	2,900	8,400	82,400
180	12,168	9,875	14,461	0,900	7,400	11,200	15,700	34,400
90	18,334	15,325	21,343	2,100	12,200	18,050	23,800	39,000
40	37,245	30,951	43,538	3,100	27,100	35,750	49,400	75,800
Просев	17,911	14,073	21,748	1,700	9,000	17,600	23,300	48,400

Обнаружены достоверные (с $p \geq 0.997$) отрицательные корреляции по отсеянной массе: между ситами с ячейками 400 и 90 мкм $r = -0,616$; с ячейками 400 и 40 мкм $r = -0,736$, между ситом с ячейками 400 мкм и просевом $r = -0,504$, между ситами с ячейками 180 и 40 мкм $r = -0,470$.

Прохождение пылевой фракции ТНП через каскад сит (последовательное просеивание) характеризуется распределением приведенным на рис. 3.

Найдены достоверные (с $p \geq 0,998$) положительные корреляции по отсеянной массе:

1) между ситами с ячейками 400 и 180 ($r = 0,945$), 90 ($r = 0,869$), 40 ($r = 0,504$) мкм;

2) между ситами с ячейками 180 и 90 ($r = 0,942$), 40 ($r = 0,496$) мкм; 3) между ситами с ячейками 90 и 40 ($r = 0,557$) мкм.

Из рис. 3 следует, что медианное значение массы пылевой фракции ТНП M_{median} попадает в интервал между 1,0- и 1,96-кратными нижними границами стандартной ошибки среднего для сита 90 мкм, т.е. 51,434 и 47,706 %. Следовательно, с высокой вероятностью $D_{median} << 90$ мкм.

Из рис. 3 определяются достоверные с $p = 95$ % характеристики отсеивания массы ТНП:

1) для сита 400 мкм 6÷23 %;

2) для сита 90 мкм 37÷52 %.

Следовательно, даже при уровне достоверности 95 % нельзя утверждать о полном соблюдении установленных входных технологических требований.

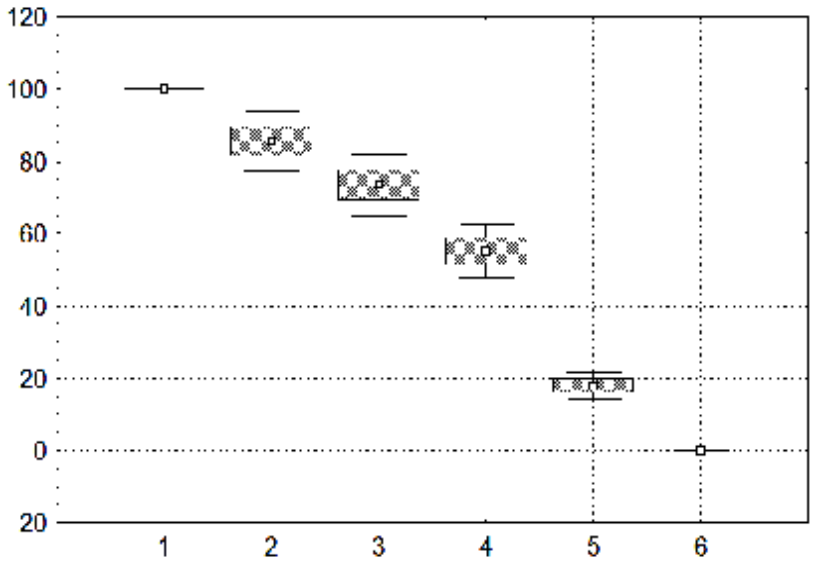


Рис. 3. Распределение проб ТНП по % массы,
последовательно просеявшейся через каскад сит.
Ось абсцисс: 1 – исходная масса; сита с ячейками 2 – 400, 3 – 180, 4 – 90,
5 – 40 мкм; 6 – просев.
Ось ординат – характеристики % массы:
средние – центральный квадрат;
стандартные ошибки средних – внешний прямоугольник;
нормальный доверительный интервал p = 95 % для средних – верхняя
и нижняя границы.

Путем непосредственных сравнений по табл. 4 можно видеть, что из общего количества 42 отобранных сыпучих проб и 38 рассеянных проб лишь 12 проб, т.е. 29 %, удовлетворяют требованиям ТУ для технологического интервала крупности элементов ТНП. Полученные результаты означают, что по исследованным характеристикам импортированный ТНП в целом (как для всей его массы, так и для большинства отдельных проб) не соответствует требованиям к использованию в качестве материала для задекларированного изготовления тормозных колодок. С другой стороны, пробы характеризуются существенной неоднородностью содержания дисперсных фракций в общей массе, что подтверждает предположение о различных источниках происхождения ТНП.

8. Выводы, рекомендации и перспективы дальнейших исследований. По МЭД гамма-излучения в местах хранения ТНП имеет активность более низкую, чем природные радионуклиды в грунте, и частично экранирует активность последних. Значительная часть ТНП в местах хранения засорена, что делает невозможным её использование для заявленных целей. Визуальные характеристики пробы ТНП очень разнообразны: энтропия распределе-

ния по 7 основным цветовым градациям составляет 88 % максимальной, основная фракция морфологически принадлежит 6 главным группам (включая крупные твердые фрагменты), структурные фракции проб содержат 8 основных видов включений. Насыпная плотность проб ($D_{средн} = 0{,}580 \pm 0{,}0502$ г/см^3) по величине не соответствует требованию к ТНП как материалу, не регулируется вероятностным механизмом нормального распределения. Последнее объясняется отсутствием единого источника технологического происхождения ТНП. По дисперсным характеристикам ТНП является смесью макро- и микро-пылевых компонентов различных размеров. Частицы ТНП имеют широкий спектр крупностных градаций, достаточно равномерно распределенных (12 ÷ 18 % массы) в интервалах 1000 ÷ 90 и < 40 мкм, с основной массой (37 %) в интервале 40 ÷ 90 мкм. Пылевая фракция ТНП с высокой вероятностью имеет медианный размер частиц меньший 90 мкм. С достоверностью 95 % можно утверждать, что установленные для материала технологические требования к массе наиболее крупной и мелких градаций пылевой фракции в ТНП соблюдаются не полностью. Лишь 29 % проб удовлетворяют требованиям к материалу, в качестве которого ТНП ввозился в Украину. Следовательно, общая масса ТНП не может быть отнесена к заявленному материалу «импортная шлифовальная пыль безасбестовых отходов тормозных колодок» для изготовления деталей тормозной системы легковых автомобилей.

В дальнейших исследованиях необходимо определить: материально–вещественную природу отдельных компонентов ТНП, непосредственные признаки принадлежности к отходам, возможности использования этих отходов как вторичного сырья, изучить экологическую опасность ТНП. Весь комплекс исследований ТНП должен быть ориентирован на разработку методики экспертизы принадлежности рассмотренного класса веществ к отходам.

Список литературы: 1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2006 році. – К.: Мінприроди України, 2008. – 212 с. **2.** Окружающая среда и безопасность. Восточная Европа. Белорусь – Молдова – Украина. Преобразование риска в сотрудничество / ЮНЕП, ПРООН, ЕЭК, ОБСЕ, РЭЦ, НАТО. – Белле, Франция : «Нувель Гонне», 2007. – 117 с. **3.** Okechkwu Ibeanu. Special rapporteur on the adverse effects of the illicit movement and dumping of toxic and dangerous products and wastes on the enjoyment of human rights / Press Release / United Nations. – Issued 30 January 2007. – 3 p. **4**. Шлифовальная пыль. Технические условия. Опытные партии – 2500 т.: ТУ У 6-05495578.012-95. Група Л 65. – Білоцерківське орендне підприємство азбестових технічних виробів (БОПАТВ). – 1995.

Поступила в редколлегию 23.10.09

УДК 666.213

О.В. САВВОВА, канд. техн. наук, ***О.В. БАБІЧ***, аспірант,
Р.М. ВОРОЖБІЯН, магістрант, НТУ «ХПІ»

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ БЕЗБОРНИХ АПАТИТОВИХ ПОКРИВНИХ ЕМАЛЕЙ

В статті досліджено особливості кристалізації безборних апатитових покривних емалей в системі Na_2O – K_2O – CaO – Al_2O_3 – P_2O_5 – TiO_2 – SiO_2 – Na_3AlF_6. Визначено, що для забезпечення високих експлуатаційних характеристик склоемалевих покриттів необхідною умовою є забезпечення дрібнодисперсної кристалізації фосфатів кальцію при співвідношенні CaO / P_2O_5 = 1 та вмісті TiO_2 7 мас. %.

The features of nonboron apatite cover enamels in the Na_2O – K_2O – CaO – Al_2O_3 – P_2O_5 – TiO_2 – SiO_2 – Na_3AlF_6 system were researched in the paper. It was determined that the essential condition to the provision of high performance properties is the fine crystallization of calcium phosphates under the ratio of CaO / P_2O_5 = 1 and 7 wt. % content of TiO_2.

Вступ. Розвиток емалювального виробництва пов'язаний з підвищенням якості та конкурентоспроможності емалевих покриттів, тому у світовій архітектурно-будівельній індустрії все більш широкого використання при виготовленні сталевих панелей набувають хімічностійкі апатитові склоемалеві покриття.

На сьогоднішній час при виробництві архітектурно-будівельних деталей використовують білі і пастельні титанові емалі, які характеризуються високою водо- та кислотостійкістю внаслідок кристалізації оксиду титану у формі рутилу або анатазу [1]. Для забезпечення високого ступеня знепрозорення та хімічної стійкості вміст TiO_2 повинен складати від 15 до 25 мас. % в залежності від вмісту оксиду кремнію та лужних оксидів. Високий вміст оксиду титану призводить до суттєвого підвищення вартості фрити [2].

Вищезазначене вище викликає цікавість до розробки апатитових емалей, які успішно протидіють агресивним середовищам. Висока білизна, інтенсивність знепрозорення та хімічна стійкість досягається кристалізацією в даних емалях фосфатів кальцію з вмістом оксиду кальцію лише до 10 – 15 мас. %, що і позначається на зниженні вартості фрити.

Ефективність застосування апатитових емалей також суттєва з позицій енергозбереження, оскільки температура варки кальційфосфатних емалей

складає 1280 – 1320 °С, на відміну від титанових емалей, які мають температуру варки 1350 °С.

Однак апатитові емалі є більш чуттєвими до технологічних факторів, аніж титанові емалі і характеризуються різким зростанням в'язкості в інтервалі склування, вузьким інтервалом формування та високою температурою верхньої межі кристалізації, що суттєво впливає на якість склопокриття Окрім цього, процес кристалізації апатитових емалей є більш складним, а коливання температур при випалі виробів призводить до виділення різних кристалів, які надають покриттю різні властивості.

Метою даної роботи є вивчення особливостей кристалізації апатитових емалей в системі Na_2O – K_2O – CaO – Al_2O_3 – P_2O_5 – TiO_2 – SiO_2 – Na_3AlF_6 та її вплив на хімічну стійкість та естетико-декоративні характеристики.

Методика експерименту. Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу, який проводили на установці «ДРОН-3М», термогравіметричні дослідження проводились на дериватографі системи Paulic-Paulic-Erdey, [3]. Водостійкість дослідних покриттів визначали за ДСТУ 3-1747-98 [4]. Кислотостійкість дослідних покриттів визначали пробою плямою за ДОСТ 24405-80 [5].

Експериментальні результати та їх обговорення. В роботі для синтезу модельних стекол (АП) для одержання апатитових емалей в системі Na_2O – K_2O – CaO – Al_2O_3 – P_2O_5 – TiO_2 – SiO_2 – Na_3AlF_6 було обрано 6 складів з постійним вмістом R_2O і варійованим вмістом SiO_2 від 50 до 54 мас. %, Na_2O від 14 до 20 мас. %, K_2O від 3 до 3 мас. %, Al_2O_3 від 4 до 8 мас. %, TiO_2 від 2 до 7 мас. %, CaO від 7 до 12 мас. %, P_2O_5 від 6 до 8 мас. %, причому співвідношення CaO / P_2O_5 варіювалось від 1 до 2. Всі дослідні стекла були зварені в однакових умовах при 1300 °С в корундових тиглях з наступною грануляцією розплаву у воді.

Здатність апатитових емалей до кристалізації, як після варіння , так і після випалу є визначальною при одержанні покриттів з високими технологічними властивостями. Кристалізаційна здатність даних емалей залежить від структурних характеристик (f_{Si} – ступеня зв'язаності кремнекисневого каркасу, ψ_{Al} = R_2O / Al_2O_3) та вмісту і співвідношення фазоутворюючих оксидів CaO та P_2O_5.

За даними рентгенофазового аналізу (РФА) дослідні стекла АП-1 – АП-6 після варіння є знепрозореними і характеризуються різними кристалічними фазами та їх інтенсивністю.

Так, стекла АП-1 та АП-2 характеризуються наявністю натрійкальційфосфатів внаслідок високого вмісту лужних оксидів. Зниження вмісту R_2O в склі АП-3 та реалізація співвідношення CaO / P_2O_5 = 1,66, призводить до інтенсивної кристалізації гідроксіапатиту. Введення до складу стекол АП-4 криоліту сприяє зниженню кристалізаційної здатності та виділенню у якості основної фази $Na_2Ca(PO_4)F$. Скло АП-6 характеризується наявністю, окрім $Na_2Ca(PO_4)F$ незначною кількістю кварцу , CaF_2 та $Ca_5(PO_4)F$.

Для визначення характеру фазових перетворень, які протікають при термообробці було проведено диференційно-термічний аналіз (ДТА). Термограма скла АП-1 має незначну величину окресленої площі ендотермічного ефекту, яка передує екзотермічному ефекту кристалізації при 760 °С та характеризує незначну кількість кристалічних зародків, які утворяться в процесі термообробки. Плавність кривої ДТА від температури 800 до 840 °С свідчить про незначну кристалізацію в результаті якої утворюються крупні кристали (рисунок).

Термограма скла АП 4 характеризується чітким піком при температурі 760 °С, що вказує на інтенсивну кристалізацію в області цієї температури. В області температур 800 до 840 °С крива ДТА має більш пологий характер, наслідком якого є укрупнення кристалів.

Внаслідок зменшення кількості оксиду алюмінію та збільшенню оксиду титану в склі АП-6 призводить зміщення піку екзотермічного ефекту до 760 °С, та дрібнодисперсної кристалізації в процесі термообробки.

Інтенсивна кристалізація стекол АП-3, АП-5 після варіння призводить до укрупнення кристалів та матовості поверхні покриттів на основі даних стекол в процесі випалу. Зниження кристалізаційної здатності призводить до дрібнодисперсної кристалізації в результаті якої одержуємо при термообробці напівматову АП-1, АП-2, АП-4 та блискучу поверхню АП-6.

Хімічна стійкість дослідних покриттів, як і кристалізаційна здатність визначається головним чином їх складом модельних стекол, а також хімічною стійкістю кристалічних фаз, які утворюються. Так, введення до складу модельних стекол CaO, Al_2O_3 та TiO_2 та покриттів на їх основі, як правило підвищує їх водо- та кислотостійкість.

Загальне зниження кислотостійкості для безборних емалей АП-1 та АП-5 пов'язане з кристалізацією фаз, які є нестійкими до дії кислот. Підвищення вмісту TiO_2 до 7 мас. %. за рахунок Al_2O_3 та CaO в покритті АП-6

призводить до зростання кислотостійкості до класу А та характеризується показником водостійкості 10 г/м^2

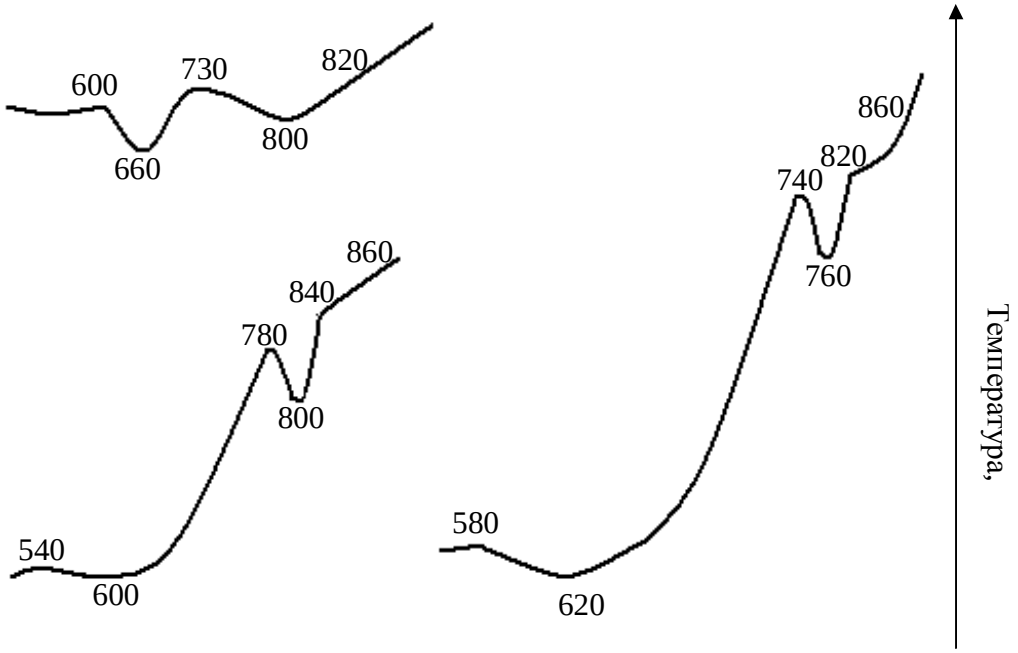


Рисунок – Термограми дослідних стекол

Висновки. Отже, для високих експлуатаційних характеристик безборних апатитових емалей таких як, блиску 80 %, водостійкості 10 г/м^2, кислотостійкості класу А, необхідною умовою є забезпечення дрібнодисперсної кристалізації фосфатів кальцію після варіння при співвідношенні $CaO / P_2O_5 = 1$ та вмісті TiO_2 7 мас. %.

Список літератури: **1.** *Брагина Л.Л.* Технология эмали и защитных покрытий: учеб. пособие / [*Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый* и др.]; под ред. *Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина.* – Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 483 с. **2.** Пат. 73896 Україна, МКВ^7 С 03 С 8/02; 8/08; 8/12; 8/20. Безборна титанова емаль / *Я.І. Білий, Н.А. Мінакова, С.М. Пономарчук* (Україна). – № 20040705232; заявл. 01.07.2004; опубл. 15.09.2005, Бюл. № 9. **3.** *Павлушкин Н.М.* Практикум по технологи стекла и ситаллов / *Н.М. Павлушкин, Г.Г. Сентюрин, Р.Я. Ходаковская.* – М.: Издательство литературы по строительству, 1970. – 509 с. **4.** Покриття склоемалеві та склокристалічні. Методи випробувань на корозійну стійкість в кислотах та лугах (ISO 2722: 1997): ДСТУ 3-1747-98. – К.: Держспоживстандарт України, 1998. – 123 с. – (Національні стандарти України). **5.** Эмали силикатные (фритты). Технические условия: ГОСТ 24405-80. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 14 с.

Надійшла до редколегії 23.10.09

УДК 546.78

В.В. РЕЗНІЧЕНКО, аспірант, ***А.М. БУТЕНКО***, канд. техн. наук,
О.Я. ЛОБОЙКО, докт. техн. наук, ***Н.Б. МАРКОВА***, НТУ “ХПІ”

ВПЛИВ ПРИРОДИ ОХОЛОДЖУВАЛЬНИХ СУМІШЕЙ НА МІКРОТВЕРДІСТЬ ВТОРИННОЇ ВОЛЬФРАМВМІСНОЇ СИРОВИНИ

У статті наведено результати досліджень щодо впливу природи охолоджувальних сумішей на мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини. Визначено оптимальний склад охолоджувальної суміші для зниження міцності відпрацьованих вольфрамвмісних сплавів. Експериментально встановлено, що здібність її до подрібнення покращується завдяки циклу термообробки 700 ºС – (-50 ºС) із використанням охолоджувальної суміші на основі.

In the report it is accented, that microhardness of secondary raw materials that contains wolfram depends on cooling mix nature. It is informed, that salts that contain chloride-ioni are the most effective to decrease microhardness of samples at identical difference of temperatures in the 700 ºС – (-50 ºС) with using $AlCl_3$ cooling amalgam.

Переробка вторинних сировинних ресурсів завжди займала одне із провідних місць в хімічній технології. Не виключенням із цього правила є розробка технологічних основ переробки вторинних вольфрамвмісних композиційних матеріалів. Це можна пояснити повною відсутністю природних сполук цього елемента в Україні, а також тим, що вольфрам, у більшості випадків, є основним компонентом різноманітних сплавів, які широко використовуються в техніці.

Як відомо, більшість технологічних рішень щодо витягнення вольфраму як у чистому стані, так і у вигляді його сполук пов’язані із кислотним або електролітичним вищолоченням відповідних компонентів із матеріалів, що перероблюються.

Не втратив своєї актуальності і спосіб, заснований на спіканні вторинної вольфрамвмісної сировини із натрій карбонатом і амоній нітратом. Але необхідною технологічною операцією для будь-якого способу витягнення є подрібнення сплавів на основі вольфраму. Відмінною її рисою, і особливо тих, що використовувалися при виготовленні ріжучого інструмента, є їх висока міцність і твердість, що створює певні труднощі при їх подрібненні.

Слід зауважити, що чим тонше буде здійснено подрібнення вихідної вто-

ринної вольфрамвмісної сировини тим повніше та за більш короткий термін буде витягнутий із неї цільовий продукт – вольфрам. Якомога більш тонке подрібнення у значній мірі залежить від твердості вторинної вольфрамвмісної сировини. Відомо, що саме вольфрам із його досить високою твердістю, яку ще підвищують за рахунок введення певних домішок, знайшов своє широке застосування.

Металевий вольфрам застосовується при виготовленні ниток розжарювання в електричних лампах, електродів для водневого зварювання, замінюючи платину, для нагрівачів високотемпературних електропечей, що працюють за температури понад 3000 °С, термопар, роторів у гіроскопах оптичних пірометрів для катодів рентгенівських трубок, електровакуумної апаратури, радіоприладів, випрямовувачів та гальванометрів. Вольфрам знаходить широке застосування у виробництві сталей як легувальна домішка в твердих жароміцних сплавах, в електротехніці, у виробництві кислототривких і спеціальних сплавів у хімічній промисловості. Тривалий час більш 60 % вольфраму використовувалося в металургії виготовлення інструментальних, нержавіючих легованих і спеціальних сталей. Наразі близько 55 % вольфраму як карбіду йде виготовлення твердих сплавів, що використовуються бурових коронках, філь'єр для волочіння дроту, штампів, пружин, деталей пневматичних інструментів, клапанів двигунів. Тверді сплави, що поряд з вольфрамом містять хром і кобальт, застосовуються для покриття деталей, що сильно зношуються.

Безумовно, що в процесі використання вольфрамвмісних композиційних матеріалів їх твердість повинна зменшуватись, але проведені нами дослідження показують, що таке зменшення хоч і має місце, але не таке вже і значне. Твердість, наприклад, щойно виготовленого ріжучого інструменту може сягати 280 кг/мм^2 (за Віккерсом). Після закінчення терміну експлуатації вона знижується в середньому до значення 238 кг/мм^2, тобто приблизно на 15 %. Отже можна сказати, що твердість відпрацьованого інструменту все ще залишається досить значною, що безумовно викликає значні труднощі при здійсненні тонкого подрібнення вихідної вольфрамвмісної сировини, бо це тягне за собою як великі енергозатрати, так і значні втрати металоємності подрібнювального устаткування.

Отже, подрібнення, наприклад, відпрацьованого інструмента, виявляється не такою вже і дешевою технологічною операцією, крім того, вона обов'язково пов'язана із привнесенням у вихідну сировину певної кількості

домішок, які потім теж підлягають вилученню.

Для вирішення проблеми видобування вольфраму із вторинних вольфрамвмісних композиційних матеріалів на першому етапі її здійснення пов'язане із зменшенням їх твердості [1].

В роботі [2] було показано, що найбільш оптимальною температурою нагріву зразків вторинної вольфрамвмісної сировини після якої міцність зразків практично не змінюється під час проведення циклів «нагрів – охолодження» є 700 °С. При цьому нижньою граничною температурою була обрана 25 °С. Випробування зразків на міцність в циклі нагрів – різке охолодження показала, що їх мікротвердість знижувалася в середньому на 25 %.

Дані роботи [3] свідчать, що довготривалість високотемпературної термічної обробки вторинної вольфрамвмісної сировини теж відіграє не останню роль у зниженні її мікротвердості. Цей факт підтверджується дослідженням залежності мікротвердості від тривалості термообробки при оптимальній раніш встановленій верхній граничній температурі (700 °С) з подальшим їх різким охолодженням. Встановлено, що подібна температурна обробка призводить до зменшення мікротвердості досліджуваних зразків, але основне її зниження припадає на перші 25 хвилин термообробки. Більш тривале нагрівання в інтервалі температур 700 – 800 °С істотно не впливає на величину мікротвердості зразків.

Визначено [4], що поряд із температурою і довготривалістю термообробки на мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини може впливати також і його кратність.

Отримані дані свідчать, що найбільше падіння мікротвердості зразків має місце після першої термообробки (одного циклу нагріву – охолодження), досить незначна після другого, і практично не змінюється після третього і четвертого.

На основі вказаного вище, можна стверджувати, що найбільш оптимальними параметрами здійснення термообробки вольфрамвмісних композиційних матеріалів є температура 700 °С довготривалістю 25 хвилин впродовж одного циклу „нагрів – охолодження".

Оскільки верхнє граничне значення температури було встановлено, представляє певний інтерес продовжити дослідження за зміненням міцності зразків при більшому значенні перепаду температури, причому за рахунок зміни нижнього граничного значення температури. Встановлювати нижнє граничне значення термообробки найпростіше можна за допомогою охоло-

джувальних сумішей різного складу на основі солей [5]. Багато з них мають властивість поглинати за умови розчинення значну кількість теплової енергії. Якщо користуватися для розчинення солі не водою, а снігом або льодом, то можна отримати ще більш низьку температуру охолодження за рахунок теплоти плавлення льоду. Для створення великої поверхні стикання попередньо сіль та льод піддавали ретельному подрібненню.

На першому етапі досліджень за основу вибирали солі, що складаються із одного і того ж катіону (у нашому випадку, Na^+), і різних за природою аніонів. Тобто готували охолоджувальні системи змішуванням льоду і солей складу NaCl, $NaNO_3$, і $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ відповідно.

Сутність проведення циклів термообробки полягала у тому, що зразки вторинної вольфрамвмісної сировини поміщали у попередньо розігріту до температури 700 °С піч і витримували за цієї температури 25 хвилин, потім їх виймали і різко охолоджували до відповідної температури. Після виконання циклу термообробки мікротвердість зразків вимірювали за допомогою приладу ПМТ-3М за методом Віккерса. Як вихідну вторинну вольфрамвмісну сировину використовували сплав ВНЖ-90. Результати експерименту наведено на рис. 1.

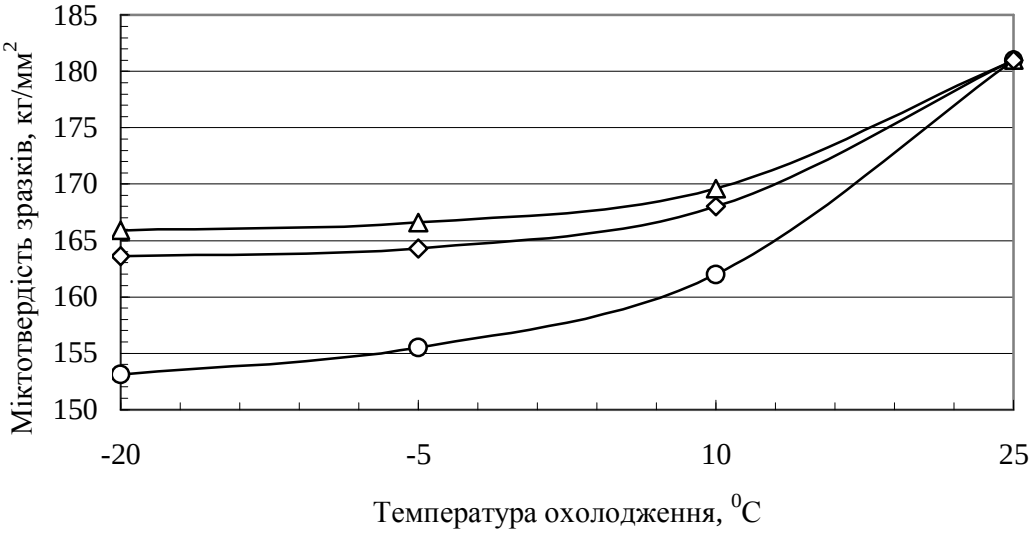


Рис. 1. Залежність мікротвердості вторинної вольфрамвмісної сировини від температури охолоджувальної суміші на основі NaCl (™), $NaNO_3$ (¯) і $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (r).

Аналіз отриманих даних свідчить, що при застосуванні охолоджувальної суміші на основі NaCl спостерігається більш значне зниження мікротвердості

зразків вторинної вольфрамвмісної сировини у порівнянні з іншими солями з різною природою аніону. Напевно, причину такого зниження мікротвердості зразків можна пояснити активуючою дією хлорид-йона, який поряд із наслідками процесу термообробки виявляє також і розклинювальну дію в частині розвинення вже утворених мікротріщин.

Тому викликало певний інтерес дослідження впливу зниження температурного інтервалу термообробки за рахунок охолоджувальних сумішей виготовлених за участю хлорид-йону, сполучених із різними за природою катіонами. Серед яких використовували NaCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$.

Цикли термообробки нагрів – охолодження проводили за однакових умов. Після виконання цього циклу мікротвердість зразків також вимірювали за допомогою прибору ПМТ-3М за методом Віккерса. Результати проведених досліджень наведені на рис. 2.

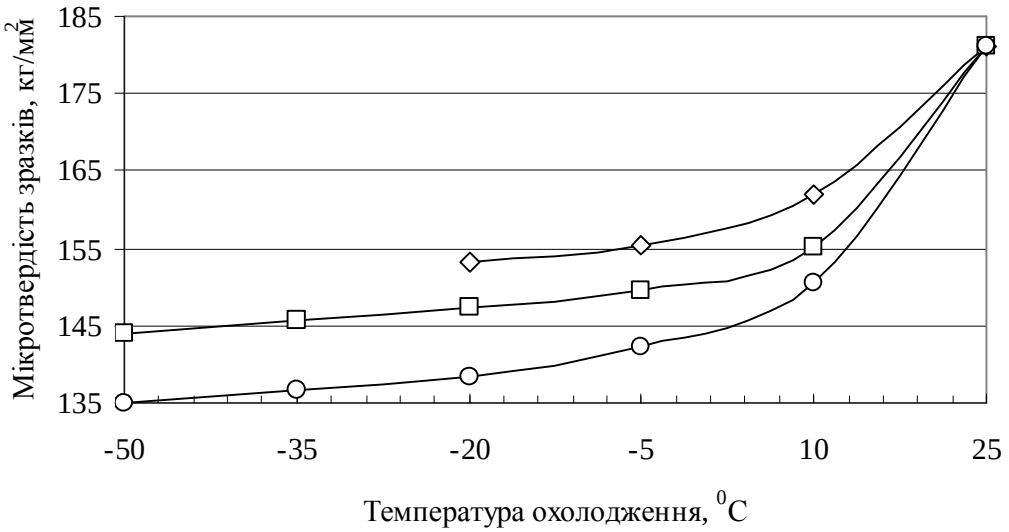


Рис. 2. Залежність мікротвердості вторинної вольфрамвмісної сировини від температури охолоджувальної суміші на основі NaCl (¯), $MgCl_2$ (£) і $AlCl_3$ (™).

Отримані дані дають підстави стверджувати, що найбільш вагомі результати в частині утворення і розвинення мікротріщин у вторинній вольфрамвмісній сировині можна досягти за рахунок застосування охолоджувальної суміші на основі $AlCl_3$. Очевидно, це пов’язано з тим, що за однакової концентрації використаних солей з одного моль Алюміній хлориду утворюється у тричі, у порівнянні з NaCl, і у півтора рази більше хлорид-йонів, у порівнянні з $MgCl_2$, що відповідають за розвинення мікротріщин. Перевагою

застосування $AlCl_3$ є також і те, що її застосування дозволяє довести перепад температур з 700 °С до -50 °С, завдяки чому мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини знижувалася ще приблизно на 25 % відносно зразків, які зазнавали різкого охолодження до кімнатної температури, а отже і знизити енергоємність подальшої переробки.

Таким чином, на підставі проведених досліджень є можливість стверджувати, що для підвищення ефективності подрібнення частинок із вторинної вольфрамвмісної сировини необхідно проводити цикл „нагрів – різке охолодження" (700 °С – (-50 °С)) із використанням охолоджувальної суміші на основі $AlCl_3$.

Список літератури: 1. *Резніченко В.В.* Визначення залежності ступеня подрібнення вторинної вольфрамвмісної сировини від способу їх термообробки / *В.В. Резніченко, А.М. Бутенко , О.Я Лобойко* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2008. – № 33. – С. 120 – 126. **2.** *Резніченко В.В.* Вплив термообробки на мікротвердість композиційних матеріалів на основі вольфраму / *В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.І. Русінов* // І Міжнародна (ІІІ) Всеукраїнська конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 23 – 25 квітня 2008 г.: тези доповідей. – К., 2008. – С. 45. **3.** *Резніченко В.В.* Технологічні аспекти вилучення вольфраму із його вторинної сировини / *В.В. Резніченко, А.М.Бутенко, О.І. Русінов* // VI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 4 – 6 червня 2008 г.: тези доповідей. – Харків, 2008. – С. 84. **4.** *Резніченко В.В.* Технологічні аспекти вилучення вольфраму із його вторинної сировини / *В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я Лобойко* // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: междунар. наук. техн. конф., 4 – 6 червня 2008 г.: тези доповідей. – Харків, 2008. – С. 452. **5.** *Гороновский І.Т.* Краткий справочник по химии / *І.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч.* – К. : Наукова думка, 1987. – 829 с.

Надійшла до редколегії 20.10.09

УДК 665.5.06:664.34

О.П. ЧУМАК, канд. техн. наук, ***Д.А. КОЗЛОВ***, аспирант, НТУ «ХПИ»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ В КАЧЕСТВЕ РАСТОВРИТЕЛЕЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЦЕННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАСЕЛ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

В статті було запропоновано використання рідких газів на прикладі хладонів в якості перспективних екстрагентів для вилучення цінних біологічно активних масел.

It was proposed using of liquid gases as example of freons as the long-term extragents for including of the biologically active oils in the article.

В настоящее время добывание масел из растительного сырья, широко распространено в мире, в связи с использованием их в пищевой, парфюмерной, косметической и фармацевтической промышленностях.

Растительные масла, получаемые в больших количествах для массового потребления в пищевой промышленности, такие как подсолнечное, соевое и кукурузное, извлекают по устоявшимся технологиям, не подвергающимся существенным изменениям на протяжении нескольких десятилетий. Традиционные растворители, такие как бензин, петролейный эфир, серный эфир и другие, являются пожароопасными и токсичными, они недостаточно селективны к целевым компонентам и экстрагируют помимо целевых другие, балластные вещества, снижающие качество вырабатываемой продукции.

Необходимость в получении высококачественных биологически активных масел ставит очень жесткие требования к компонентным, физико-химическим и органолептическим показателям получаемого продукта.

Основной целью исследования в области применения новых растворителей для экстракции является получение масла и шрота более высокого качества чем при экстракции углеводородными растворителями.

Кандидатами на эту роль могут быть сжиженные газы, обладающие рядом специфических свойств, выгодно отличавших их от всех известных углеводородных растворителей. В связи с поиском принципиально новых растворителей, обладающих селективностью к различным видам целевых продуктов и обеспечивающих получение экстрактов с минимальным содержанием балластных веществ, особую роль приобретают галогенопроизводные низших предельных углеводородов, содержащих фтор, получивших в нашей стране торговое название – хладоны.

Хладоны, выпускаемые в мире, по специфическому взаимодействию растворителя с растворенным веществом относятся к группе неполярных, растворителей. Следует отметить, что в хладонах хорошо растворяются вещества, несущие вкус и запах, и плохо - растительный воск, смолы и другие балластные вещества, входящие в состав экстрактивных биологически активных жирных и эфирных масел. Это явление может использоваться при извлечении жирных фракций где балластными фракциями являются красящие вещества (каротиноиды), а так же для выделения концентратов душистых компонентов из продуктов в эфирномасличной промышленности. Хладоны,

находящиеся под избыточным давлением, представляют собой бесцветные легкоподвижные жидкости, при нормальных условиях они находятся в газообразном состоянии. Вязкость сжиженных газов значительно меньше вязкости обычных органических растворителей, что характеризует их как экстрагенты с наилучшими диффузионными свойствами. В химическом отношении они являются инертными веществами, проявляющими химическую индифферентность по отношению к извлекаемым веществам перерабатываемого сырья и конструкционным материалам аппаратуры. Они не токсичны, не образуют взрывоопасных смесей с воздухом, пожаро- и взрывобезопасны.

Селективность хладонов зависит от химического состава молекулы хладона. Так, хладоны с большим содержанием хлора и водорода в молекуле хорошо растворяют жиры. С увеличением числа атомов фтора в молекуле растворимость жиров и спиртов снижается. В хладонах марок Х-13, Ц-114 и Ц-318 жиры практически нерастворимы, а в хладонах Х-13, Ц-115 и Ц-318 нерастворимы метиловый и этиловый спирты. Увеличение углеродной цепи спиртов и кислот способствует лучшей растворимости их в хладонах. В хладонах, содержащих атомы водорода, лучше растворяются кислородсодержащие соединения – вода, гликоли и глицерин. Вода в хладонах растворяется мало, и в среднем ее растворимость составляет 0,01 %. Поэтому хладоновые мисцеллы легко отделяются от клеточного сока. Свойства растворимости хладонов плавно меняются с изменением состава в каждом гомологическом ряду. Применение их как экстрагентов особенно удобно, так как можно подобрать экстрагент с оптимальными свойствами для извлечения целевого компонента, который в каждом отдельном случае может относиться к различным классам соединений.

Установки для экстракции хладонами по конструкции отличаются одна от другой, но их объединяет простота конструкции вследствие невысоких давлений насыщенных паров, простота в реализации процессов регенерации хладона, отделения мисцелл от сырья и отгонки от мисцелл растворителя.

Выпаривание сжиженных газов из мисцеллы можно проводить при температурах 18 – 20°С, что сохраняет в экстракте термолабильные и легколетучие вещества, что дает возможность перевести из растения и в последствии задержать в экстрактах весь комплекс биологически активных и душистых веществ без изменений, связанных с термодеструкцией и интенсификацией процессов окисления в следствии повышенных температурных режимов.

Качество извлечения биологически активного масла методом хладоно-

вой экстракции можно проследить на примере масла зародышей пшеницы. Следует отметить, что масло зародышей пшеницы содержит максимальное количество витамина Е из известных растительных масел – до 600 мг в 100 г, причем преобладают наиболее активная форма витамина Е – альфа-токоферолы (около 70 %). Пищевая ценность масла обусловлена высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот. По физиологическому действию основной является линолевая кислота, превращающаяся в арахидоновую, чему способствуют присутствующие в масле зародышей пшеницы витамины группы В и Е.

Методом хладоновой экстракции с применением хладона ($CHClF_2$) Х-22 (как представителя хладонов наиболее полно извлекающих жирную фракцию) на промышленно опытной установке был проведен эксперимент по извлечению масла зародышей пшеницы.

Компонентный жирно-кислотный состав был определен методом газовой хроматографии (рисунок).

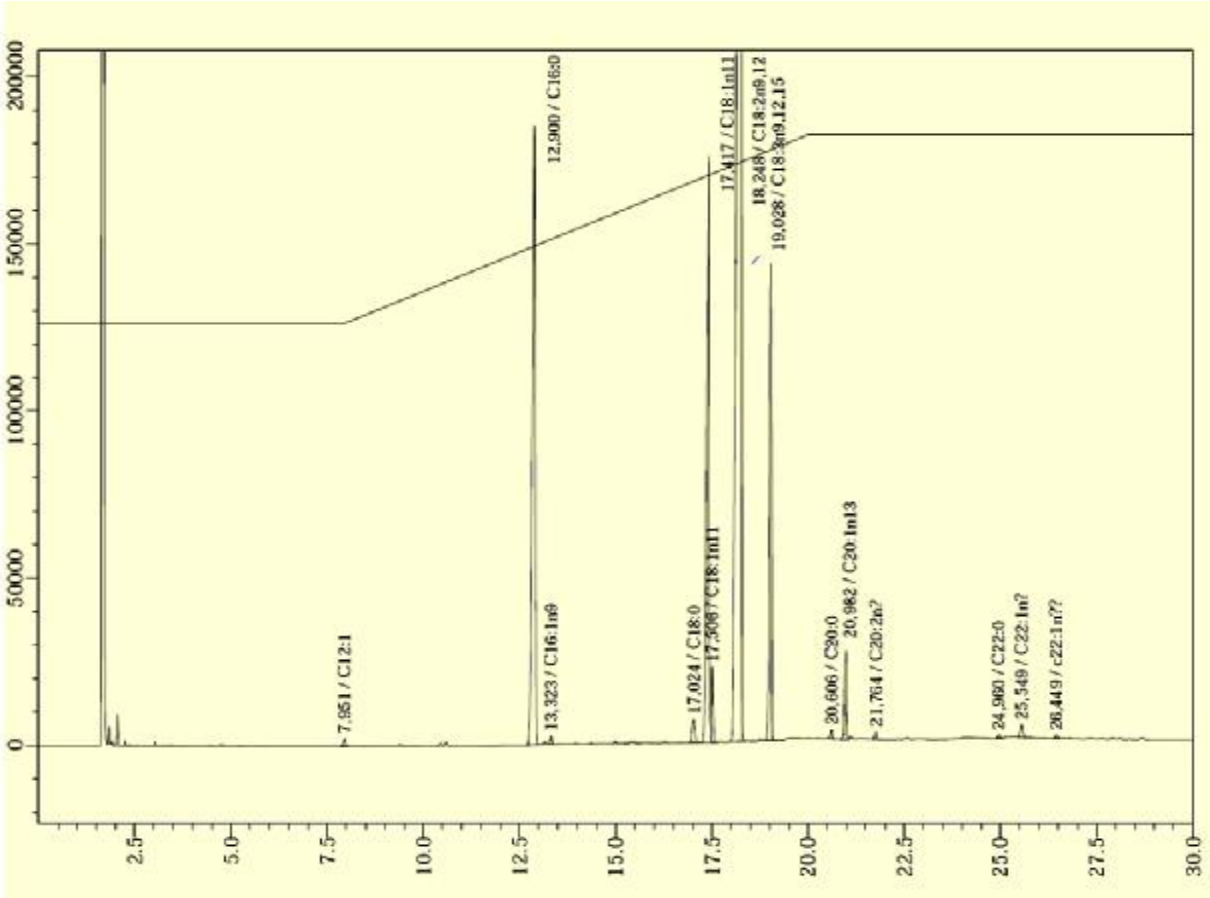


Рисунок – Фракция жирных кислот (данные газовой хроматографии)

Данные хроматографического анализа сведены в таблице.

Таблица

Данные жирно-кислотного состава масла зародышей пшеницы

№ пика	Время удержания	Площадь пика	Вес пика	Концентрация, %	Название компонента
1	7,951	8766	2408	0,153	C12:1
2	12,900	924468	184008	16,139	C16:0
3	13,323	8070	2533	0,141	C16:1n9
4	17,024	32311	6717	0,564	C18:0
5	17,417	787416	174079	13,746	C18:1n9
6	17,506	67457	22336	1,178	C18:1n11
7	18,248	3275905	474995	57,189	C18:2n9,12
8	19,028	490075	142059	8,555	C18:3n9,12,15
9	20,982	91114	26395	1,591	C20: 1n13

Из таблицы видно, что в масле зародышей пшеницы в основном присутствуют ненасыщенные жирные кислоты. В целом данные хроматографического анализа совпадают с литературными, кроме того, по процентному содержанию олеиновой и линолевой кислот даже превышают теоретическое содержание, а, как известно, именно этими кислотами и определяется во многом пищевая ценность масел. Процентное содержание фракции токоферолов в масле составило 842 мг/100 г, что превышает теоретически ожидаемое на 146 мг/100 г или на 28,75 %.

Выводы: Необходимость в получении качественных экстрактов биологически ценных масел привела к созданию метода экстракции жидкими газами. Жидкие газы на примере хладонов представляют собой перспективные растворители, к плюсам которых следует отнести: взрыво- и пожаробезопасность, селективность, низкие температуры испарения, высокий процент регенерации хладонов и т.д. На примере экстракта масла зародышей пшеницы была продемонстрирована способность метода хладоновой экстракции к селективному извлечению целевой фракции (токоферольная фракция составила 842мг/100г).

Список литературы: **1**. *Тютюнников Б.Н.* Химия жиров / [*Б.Н. Тютюнников, З.И. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий и др.*]; под ред. *Б.Н. Тютюнникова*. – М.: Колос, 1992. – 350 с. **2.** *Ржехин В.П.* Руководство по методам исследования, технологическому контролю и учету производства в масложировой промышленности: в 6 т. / *В.П. Ржехин, А.Г. Сергеев*. – Л.: ВНИИЖ, 1969. – Т.5. – 544 с.

Поступила в редколлегию ***18.11.09***

УДК 678.745.2 +544

А.С. КАТАШИНСЬКИЙ, ***К.В. ЛИХНИЦЬКИЙ***, аспірант,
В.З. БАРСУКОВ, докт. хім. наук, ***В.Г. ХОМЕНКО***, КНУТД, Київ

ВПЛИВ ОДНОАТОМНИХ ОДНОЗАРЯДНИХ ІОНІВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІАНІЛІНУ

В статті параметричним квантовохімічним методом МО ЛКАО в наближенні PM3 виконано розрахунок рівноважних значень геометричних параметрів і розподіл електронної густини в молекулярних кластерах, що моделюють повністю окислену та доповані форми поліаніліну (ПАНІ). Показано, що основний вклад в підвищення електропровідності допованої форми ПАНІ вносять електрони дестабілізованих валентних оболонок 4-х координованих катіонів азоту та аніон - допантів. Встановлено механізм електропровідності та набухання відновленої фази поліаніліну.

In the paper was carried out a calculation of electronic structure for the molecular clusters of full-oxidized, half-reduced and full-doped forms of polyaniline (PANI) with full optimization of their geometrical parameters by using semi-empiric quantum-chemical MO LCAO method in the PM3 approximation. It was shown that the electrons of destabilized valency shells of 4-coordinated nitrogen cations and anion-dopants make the main contribution to increasing the electronic conductivity of full-doped form of PANI. It was determined the mechanism of electronic conductivity and swelling for PANI reduced form.

Актуальність проблеми. Об'єкти дослідження. Механізм виникнення електронної провідності в електропровідних полімерах (ЕПП) є однією з центральних та актуальних проблем для таких матеріалів і потребує дослідження та обґрунтування різними методами [1 – 4].

Поліанілін (ПАНІ) є типовим представником ЕПП, який має досить стабільні властивості. Відомо, що електронна провідність в ПАНІ виникає тільки після його допування протонами та аніонами. Єдина електронно-провідна форма ПАНІ – сіль емеральдіну (СЕМ). Інші чисельні форми ПАНІ – напівпровідники з низькою електронною провідністю або діелектрики [1, 2].

Експериментальними дослідженнями встановлено, наприклад, що в воді між СЕМ та віологенами (ВІО) відбувається обмін електронегативними частинками - електроном (e^-) та аніоном (X^-).

Електрон переходить від СЕМ до ВІО, а аніон X^- від ВІО до СЕМ та утворює з ним зв’язок $N^+ – Cl^-$ через атом азоту координаційного вузла полімера [5]. В процесі обміну частинками e^- і X^- атом азоту ПАНІ втрачає π-электрон і перетворюється на катіон-радикал.

Окрім того, в результаті утворення зв'язку N^+ — X^- координаційне число (КЧ) азоту підвищується з 3-х до 4-х. Таким чином, в результаті електричних взаємодій між 4-х координованим азотом і зв'язаних з ним атомів, азот переходить в катіон - радикальну форму і електропровідність ПАНІ значно підвищується [1, 2, 5].

Метою даної роботи є теоретичний аналіз електронної структури поліаніліну (ПАНІ) до і посля допування, оцінка впливу окремих іонів (на прикладі катіона H^+ та аніонів $X^- = Cl^-, I^-$) на электропровідність і механічну гнучкість полімеру.

Вибір моделей. Метод розрахунку. Геометрична та електронна структура ПАНІ моделювалась молекулярними кластерми (МК) в синглетному (спіни електронів в вищих занятих молекулярних орбіталях (ВЗМО) антипаралельні – кластери I, II) і в стані з відкритими оболонками (триплетному) (спіни електронів ВЗМО паралельні – кластер III).

Узагальнена формула різних форм ПАНІ має вигляд [1, 2]:

$$[(-(C_6H_4)\text{-}NH\text{-}(C_6H_4)\text{-}NH\text{-})_y\ (-(C_6H_4)\text{-}N{=}(C_6H_4){=}N\text{-})_{1\text{-}y}]_x$$

відновлена форма окиснена форма

Форми ПАНІ відрізняються ступенем окислення. В якості базових нами були вибрані молекулярні кластери, що складаються з n = 5 бензольних кілець, які моделюють геометричну і електронну структуру повністю окисленої форми ПАН (I), емеральдіна-лугу (II) та повністю відновлену форму (III) солі емерельдіна (рис. 1.).

Виконані нами попередні розрахунки показали, що основні геометричні параметри та порядки зв'язків в МК при подальшому збільшенні n практично не змінюються і такі кластери адекватно відображують полімерний ланцюг ПАНІ.

Для розрахунку рівноважних значень геометричних параметрів і електронної структури молекулярних кластерів була використана стандартна квантовохімічна програма методу МО ЛКАО в наближенні РМЗ.

Результати розрахунків представлені на рисунку 2 і в таблицях 1, 2, 3, 4.

Обговорення результатів розрахунку. Повні порядки P(A-B) зв'язків C – C в фенільних кільцях бензоїдної структури молекулярного кластера (I) можуть перевищувати значення 1,44, а в подвійних зв'язках можуть

перевищувати 1,85 (табл. 1). Це пояснюється значним вкладом в формування С – С зв’язків π-складової. В окисненому ПАНІ (І) на атомах азоту і вуглецю зосереджені негативні заряди.

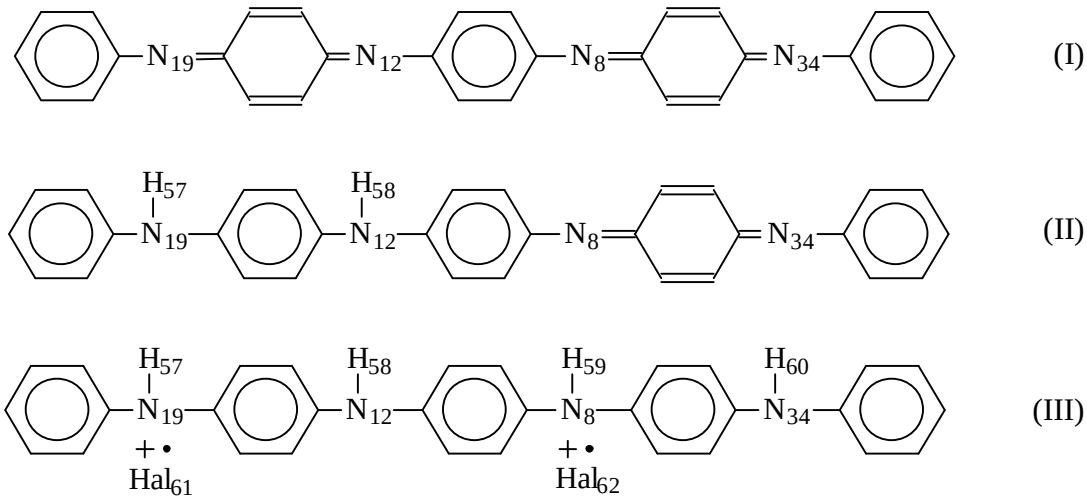


Рис. 1. Молекулярні кластери ПАН: повністю окиснена (І), наполовину відновлена (ІІ) і повністю допована двома молекулами галогену (Hal = Cl, I) форма (ІІІ)

Таблиця 1

Довжини валентних зв’язків R(A-B), Å і відповідні їм порядки зв’язків P(A-B) в кластерах (І), (ІІ)

ЗВ’ЯЗКИ	(I) Синглет			(II) Синглет		
	R(A-B)	P(A-B)	Pπ(A-B)	R(A-B)	P(A-B)	Pπ(A-B)
N_{12}-C_1	1.426	1.038	0.181	1.338	1.730	0.772
N_{12}-C_{13}	1.301	1.823	0.541	1.424	1.074	0.122
N_8-C_7	1.422	1.036	0.182	1.327	1.714	0.757
N_{19}-C_{18}	1.304	1.805	0.600	1.446	1.021	0.125
N_{19}-C_{46}	1.423	1.014	0.127	1.429	0.994	0.079
C_1-C_2	1.401	1.368	0.364	1.437	1.048	0.105
C_2-C_5	1.387	1.442	0.512	1.359	1.813	0.841
C_5-C_7	1.404	1.372	0.365	1.432	1.054	0.107
C_{13}-C_{22}	1.466	1.013	0.198	1.445	1.317	0.375
C_{14}-C_{16}	1.341	1.860	0.724	1.346	1.501	0.529
C_{16}-C_{18}	1.465	1.014	0.183	1.459	1.314	0.376
C_{18}-C_{20}	1.472	1.012	0.160	1.465	1.310	0.372
C_{20}-C_{22}	1.340	1.861	0.718	1.346	1.506	0.374
C_2-H_4	1.097	0.961	-	1.098	0.957	-
C_{14}-H_{15}	1.098	0.959	-	1.096	0.962	-
N_{19}-H_{57}	-	-	-	0.998	0.970	-

Таблиця 2

Довжини валентних зв'язків R(A-B), Å і відповідні їм порядки зв’язків P(A-B) в кластерах, допованних хлором (III-CL) та іодом (III-I) в станах з відкритими оболонками

ЗВ’ЯЗКИ	(III-CL)			(III-I)		
	R(A-B)	P(A-B)	Pπ(A-B)	R(A-B)	P(A-B)	Pπ(A-B)
N_{12}-C_1	1,433	1,061	0,119	1,439	1,041	0,098
N_{12}-C_{13}	1,437	1,049	0,106	1,438	1,044	0,094
N_8-C_7	1,475	0,967	0,039	1,479	0,984	0,050
N_{19}-C_{18}	1,476	0,971	0,042	1,395	0,992	0,051
N_{19}-C_{46}	1,475	0,968	0,039	1,478	0,969	0,141
C_1-C_2	1,399	1,375	0,419	1,403	1,359	0,406
C_2-C_5	1,390	1,429	0,462	1,392	1,451	0,483
C_5-C_7	1,394	1,402	0,448	1,397	1,374	0,418
C_{13}-C_{22}	1,388	1,359	0,405	1,438	1,424	0,472
C_{16}-C_{18}	1,396	1,389	0,435	1,397	1,411	0,001
C_{18}-C_{20}	1,398	1,376	0,426	1,405	1,338	0,382
C_{20}-C_{22}	1,387	1,450	0,282	1,382	1,492	0,523
C_2-H_4	1,099	0,948	-	1,098	0,956	-
N_8-H_{59}	0,997	0,966	-	1,004	0,950	-
N_{12}-H_{58}	0,998	0,962	-	0,997	0,960	-
C_{14}-H_{15}	1,098	0,959	-	1,098	0,960	-
N_{19}-H_{57}	0,996	0,965	-	1,004	0,961	-
N_8-CL_{62}	1,989	0,284	-	-	-	-
N_{19}-CL_{61}	1,989	0,285	-	-	-	-
N_8-I_{62}	-	-	-	2,048	0,297	-
N_{19}-I_{61}	-	-	-	2,042	0,300	-

Із даних результатів розрахунків електронної структури (II) випливає, що протонування ПАНІ викликає значний перерозподіл электронної густини між атомними орбіталями, зв’язками і силовими центрами (рис. 2). Підвищення КЧ імінного азоту з 2-х до 3-х викликає дестабілізацію зв’язків N – C, що знаходить прояв в збільшенні довжини N – C та зниженні значень їх порядків зв’язків (табл. 1). Внаслідок утворення σ (N – H)– зв’язків між азотом і протоном зростає полярність і іонність зв’язків N-C між 3-х координованими атомами азоту і вуглецю (рис. 2). В зв’язку з тим, що на утворені в результаті протонування σ(N-H) – зв’язки зміщується частина електронної густини з атомних орбіталей (АО) азоту, протоновані атоми азоту втрачають понад 70 % π-электронного заряду.

Часткова втрата π-електронної густини азотом приводить до зниження

вкладу π-складової в формування зв'язку N-C та зростання позитивного заряду на азоті ПАНІ. Протонування викликає перетворення подвійних σ-, π-зв'язків N=C (наприклад, N_{19}–C_{18}) і N_{12}–C_{13})) в молекулярному кластері (I) в прості σ(N-C)-зв'язки в кластері (II), їх дестабілізацію та трансформацію хіноїдних кілець в напів-хіноїдні (рис. 2).

Таблиця 3

Повні енергії кластерів III-Cl, III-I в синглетному та триплетному станах

Кластер	Повна енергія кластера, еВ	
	синглет	триплет
III–CL	-5230,834	-5234,022
III–I	-5171,381	-5178,596

Таблиця 4

Енергії вищих занятих молекулярних орбіталей (ВЗМО) і основні вклади атомів в формування ВЗМО в кластерах III-CL, III-I, II, I

Кластер	Енергії ВЗМО, еВ	Атомні орбіталі	Атоми і вклади їх ОА в ВЗМО		Атомні орбіталі	Атоми і вклади їх ОА в ВЗМО	
III-CL	-4,057	-	N_8	N_{19}	-	CL_{61}	CL_{62}
		2s	0,131	0,137	3s	-	-
		2p	0,233	0,252	3p	-0.543	0,573
III-I	-4,171	-	N_8	N_{19}	-	I_{61}	I_{62}
		2s	0,130	0,174	5s	0,028	0,029
		2p	0,218	0,178	5p	0,528	0,511
II	-8,720	-	N_8	N_{19}	-	-	-
		2s	0,039	-0.014	-	-	-
		2p	0,055	0,022	-	-	-
I	-8,495	-	N_8	N_{19}	-	-	-
		2s	0,047	0,004	-	-	-
		2p	0,054	0.051	-	-	-

В результаті зростання іонності зв'язків азот – вуглець та зниження їх ковалентності, полімерний ланцюг ПАНІ стає гнучким, а в результаті пере творення подвійних σ-, π-зв'язків N=C в прості σ(N–C)-зв'язки знижується бар'єр обертання фенільних кілець навколо σ(N-C)-зв'язків.

Включення до складу ПАНІ протона стабілізує ВЗМО в МК (II) в порівнянні з ВЗМО в МК (I), про що свідчить зниження енергії ВЗМО на Δε(ВЗМО) = 0,2249 еВ (табл. 4).

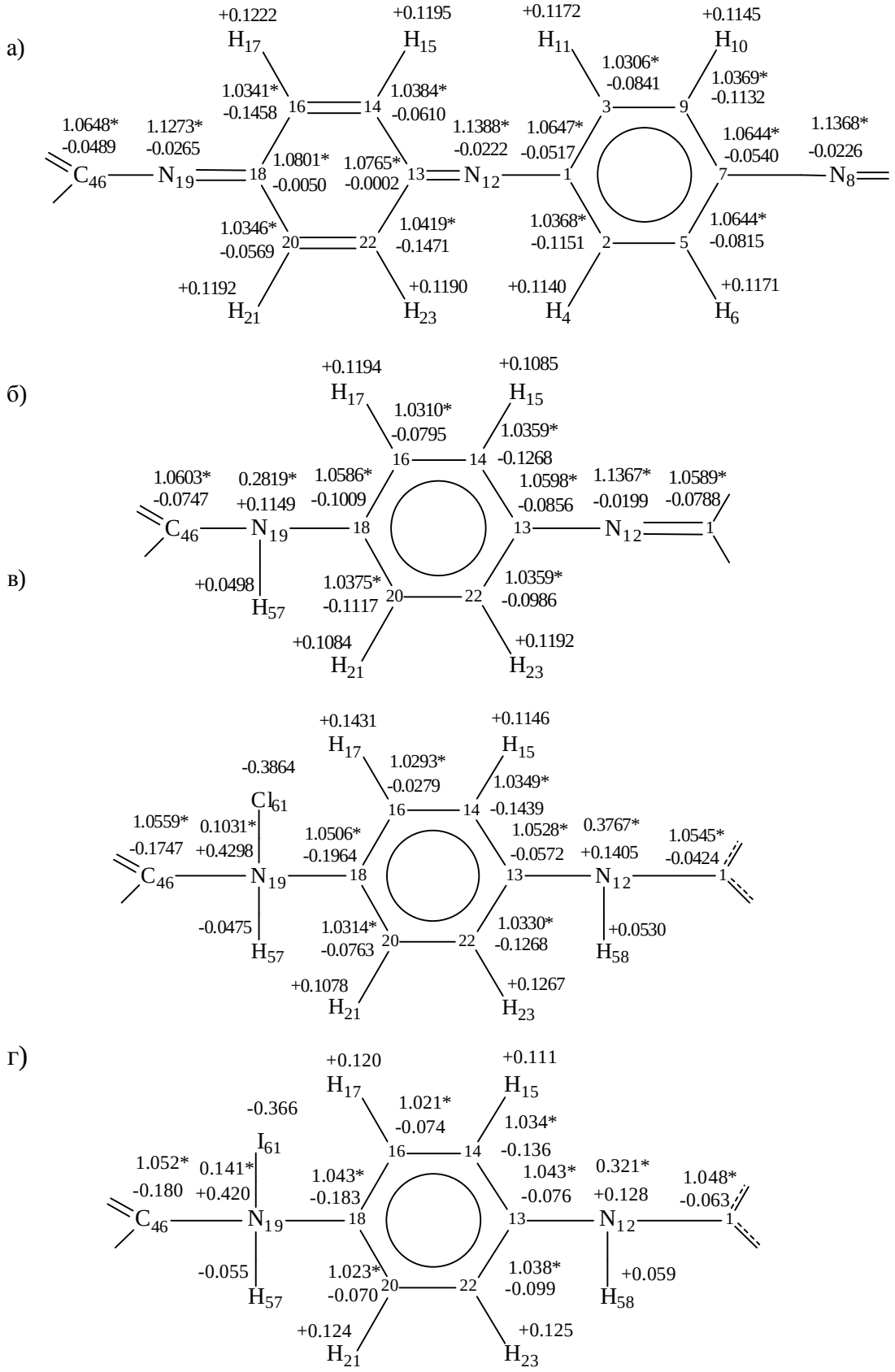


Рис. 2. Розподіл π-електронної густини (*) і зарядів на атомах в молекулярних кластерах I(а), II(б), III-Cl(в), III-I(г)

Як уже було відмічено, експериментальними дослідженями установлено, що в результаті допування емеральдин-луг перетворюється в стабільний напівхіноїдний катіон-радикал - сіль емеральдіну, в якому електронна провідність підвищується на 9 – 10 порядків [1, 2, 5].

Внаслідок приєднання до ПАНІ протонів і аніонів – допантів (типу CL^-, HSO_4^-, CLO_4^- и т.д.) загальна кількість електронів в системі не змінюється, але відбувається процес самовільного розпаровування спінів електронів ВЗМО та утворення однократно заповнених МО з наступним перетворенням напіввідновленої в повністю відновлену форму ПАНІ.

Із результатів виконаних квантово-хімічних розрахунків випливає, що стан з відкритими оболонками є більш енергетично вигідний, що і є причиною самовільного переходу повністю відновленої фази ПАНІ з синглетного в триплетний стан (табл. 3).

Отже, протонування і допування аніонами стабілізує катіон – радикальну форму ПАНІ. Необхідно знов згадати, що із результатів експериментальних досліджень однозначно випливає, що високоелектропровідною є повністю відновлена і допована аніонами форма ПАНІ в стані з відкритими оболонками, тобто однократно заповненими МО.

У відповідності до результатів розрахунків електронної структури кластерів III-Hal в триплетному стані видно, що в III-Hal між аніон-допантами (Cl^-, I^-) і атомом азоту утворюється хімічний іон - ковалентний зв'язок (наприклад, для N_8-Cl_{62} довжина зв'язку R = 1.9890 Å, порядок зв'язку P= 0,2862 (табл. 2)). Довжини і порядки іон-ковалентних зв'язків між 4-координованими катіонами азоту і аніон-допантами Cl^-, I^- в триплетному стані характеризуються близькими значеннями (табл.2).

В синглетному стані кластера III-CL довжини зв’язків N_{19}-CL_{61} і N_8-CL_{62} помітно відрізняються і відповідно дорівнюють $R(N_{19}\text{-}CL_{61})$ = 2,772 Å і $R(N_8\text{-}CL_{62})$ = 1,810 Å. Окрім того, із даних результатів розрахунків випливає, що триплетна фаза III-Hal більш стабільна, ніж синглетна (табл. 3). Отже, основний (нормальний) стан повністю відновленого ПАНІ – триплетний.

В триплетному стані III-Hal під впливом допантів знижується вклад π-кладової в хімічні зв’язки N-C і посилюється їх дестабілізація. Тому N-C зв'язки між 4-х координованими атомами азоту і вуглецю стають більш довгими і ослабленими в порівнянні з аналогічними зв'язками N-C між атомами вуглецю і азоту з КЧ=3 і КЧ=2. В результаті перерозподілу електронної густини ПАНІ, викликаного протонуванням і допуванням

аніонами Hal (Cl^-, I^-), 4-х координовані атоми азоту в III-Hal втрачають частину електронної густини (порядка 0,42 е) і переходять в форму катіонів.

Важливо відмітити, що на атомах (двох С і Hal), які утворюють зв’язки з 4-х координованим азотом, в результаті перерозподілу електронної густини помітно підвищуються негативні заряди (рис. 2).

А це в свою чергу викликає зростання енергії електрон-електронного відштовхування та посилення поляризації електронних оболонок катіонів азоту і аніон-допантів та ослаблення зв'язку їх електронів з позитивним атомним остовом ПАНІ.

Електрони дестабілізованих валентних атомних орбіталей (АО) (2s, -2p- АО азоту, 3p – АО хлору, 5s-, 5p- АО іоду; табл. 4), вносять основний вклад в формування ВЗМО комплексу. Ослаблення зв'язку між електронами валентних оболонок катіон-радикалу азоту та аніон допантів з ядерним остовом кількісно виражається в різкому підвищенні енергії ВЗМО: від –8,7203 еВ в кластері (II) до -4,0572…4,171 еВ в кластерах III-Hal (табл. 4). Із даних табл. 4 слідує, що вклад аніон-допантів хлору і іоду значно перевищує вклад катіон-радикалів азоту в формування ВЗМО.

Із таблиць 2 та 4 слідує, що параметри геометричної та електронної структури молекулярних кластерів III-CL, III-I характеризуються близькими значеннями.

В синглетному стані усі МО валентної зони допованої фази ПАНІ заселені електронами, тому прикладене зовнішнє електричне поле не може викликати перехід π-електронів на більш високі МО і тим самим створити слектричний струм (рис. 3, А).

Самовільний перехід повністю допованої фази ПАНІ з синглетного стану в стан з відкритими оболонками супроводжується розпаруванням спінів ВЗМО та утворенням двох напівзаповнених МО (рис. 3, Б).

В стані з відкритими оболонками під впливом поля π-електрони з більш глибоких МО будуть переходити на верхні частково заповнені МО, і разом з раніше зміщеними на ВЗМО електронами аніон-допантів та катіон-радикалами азоту забезпечують електронну провідність ПАНІ.

Отже, в результаті самовільного переходу повністю допованої фази ПАНІ в стан з відкритими оболонками валентна зона ПАНІ перетворюється в зону провідності, а ПАНІ – в провідник електричного струму.

В [6] відмічається, що "катіон-радикальний стан відрізняється від початкового стану молекули дестабілізацією міжатомних зв’язків та

парамагнетизмом". Наведене зауваження відноситься і до відновленої форми ПАНІ в триплетному стані (табл. 2, 4).

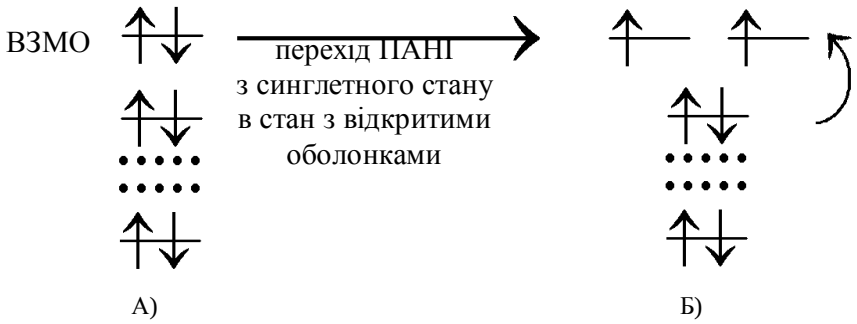


Рисунок 3. Схема молекулярних орбіталей ПАНІ в синглетному стані (А) та в стані з відкритими оболонками (Б)

Набухання ПАНІ відбувається під впливом двох одночасно діючих факторів: протонування (в результаті якого зростає іонність зв'язків азот – вуглець, що робить полімерний ланцюг поліаніліну гнучким), та допування аніонами галогенів (в результаті чого не тільки зростає іонність зв’язків, але і підвищується з 3-х до 4-х КЧ азоту, що обумовлює перехід його атомних орбіталей в тетраедричну sp^3 - гібридизацію). Перехід електронної оболонки азоту в sp^3 - гібридизацію викликає значне збільшення об’єму полімера та його набухання.

Висновки

В результаті протонування і утворення зв’язків N–аніон 4-х корзинований азот втрачає частину електронної густини та переходить в форму катіон-радикала.

Відновлений ПАНІ в триплетному стані більш стабільний, ніж син глетний, а його ВЗМО в значній мірі дестабілізовані. Електропровідність повністю допованої фази ПАНІ (солі емеральдіну) в стані з відкритими оболонками поянюється тим, що під впливом прикладеного зовнішнього електричного поля електрони будуть переходити з більш глибоких МО на частково заповнені вищі МО, і разом з раніше зміщеними на ВЗМО електронами аніон-допантів та катіон-радикалів азоту забезпечують електронну провідність ПАНІ.

Перехід атомів азоту повністю відновленої форми в тетраедричну sp^3-гібридизацію викликає значне збільшення об’єму полімера та його набухання.

Список літератури: 1. *Heeger Alan J.* Semiconduction and Metallic Polymer: The Fourth Generation of Polymeric Materials / *Alan J. Heeger* // The Journal of physical chemistry. – 2001. – V. B105, N 36. – P. 8475 – 8491. **2.** *MacDiarmid Alan G.* "Syntethetic metals": a novel role for organic polymers / *Alan G. MacDiarmid* // Current Applied Physics. – 2001. – P. 269 – 279. **3.** *Heinze J.* Conductivity of Conductive Polumers During Electrochemical Charging / *J. Heinze* // International Workshop on Electrochemistry of electroactive materials, (Poland, Szczyrk, 14-19 July 2009). – P. 22. **4.** *Katashinskii A.S.* An Influence of the Monovalent Dopants on the Electronic Structure and Properties of Polyaniline / [*A.S. Katashinskii, V.Z. Barsukov, V.G. Khomenko, K.V. Lykhnytsky*] // International Workshop on Electrochemistry of electroactive materials, (Poland, Szczyrk, 14-19 July 2009). – P. 64. **5.** *Zhao B.* Interactions between polyaniline and viologens / [*B. Zhao, K.G. Neon, F.T. Liu and etc.*] // Synthetic Metals. – 2001. – V. 123. – P. 263 – 266. **6.** *Дорфман Я.А.* Жидкофазный катализ (орбитальное рассмотрение) / *Я.А. Дорфман*. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. – 364 с.

Надійшла до редколегії 12.11.2009

УДК 541.124.16:665.664:66.040.2

Г.І. ГРИНЬ, докт. техн. наук, ***П.А. КОЗУБ***, канд. техн. наук,
Г.М. СИНИЦЬКА, канд. техн. наук, ***Т.А.ДОВБІЙ,*** аспірант,
НТУ «ХПИ», ***Н.М. ТКАЧУК***, канд. техн. наук, ХНМУ

ВДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСУ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ АЛМАЗОГРАФІТОВОЇ СУМІШІ У ВИРОБНИЦТВІ СИНТЕТИЧНИХ АЛМАЗІВ

Проведено дослідно-промислові випробування роботи реактору газофазного окиснення алмазографітової суміші. Досліджено температурні та гідродинамічні параметри роботи реакторів, що мають різні конструктивні ознаки. Обрано конструкцію реактора, що дозволяє здійснювати розділення алмазографітової суміші з оптимальними витратами реактивів, повітря та енергоресурсів.

Researches of work of a reactor of process of oxidation process are carried out. Temperature and hydrodynamic parameters of work of reactors of a different design are investigated. The construction for separation of diamond-graphite mixture with the optimum expense of reactants, air and power resources are chosen.

Вступ. Від наукової ідеї до втілення її у виробництво необхідно провести велику кількість аналізів, розрахунків та інших складних досліджень, серед яких одним з найважливіших є перехід від теорії та експерименту до

промислового випуску продукції, що здійснюється за допомогою дослідно-промислових випробувань. Синтез штучних алмазів відноситься до малотоннажних виробництв, при проектуванні яких зазвичай не виникає багато труднощів при цьому переході, але воно має особливості, котрі потребують особливої уваги.

Авторами раніше були проведені лабораторні дослідження процесу газофазного окиснення алмазографітової суміші та встановлені оптимальні параметри, за яких досягнені найменші втрати синтетичних алмазів та найбільший ступінь очистки [1 – 3]. Крім того, в ході досліджень було виявлено, що великий вплив на процес мають зміни температури шару алмазографітової суміші та кількість кисню в зоні реакції, тому збільшення об'єму може призвести до зниження продуктивності процесу, що небажано для виробництва [4].

Метою роботи є розробка конструкції реактору окиснювального обпалу алмазографітової суміші та проведення дослідно-промислових випробувань стадії очистки синтетичних алмазів від графіту для усунення основних недоліків, які виникають при переході від лабораторних досліджень до промислового випуску продукції, що дозволить отримати якісний продукт та забезпечить потужність виробництва 25 млн. карат/рік.

Основна частина. При збільшенні об'єму матеріалу, який перероблюється, можливе неконтрольоване підвищення температури шару, а це негативно впливає на процес оскільки при температурі більше 1023 К відбуваються втрати синтетичних алмазів та підвищується ризик виходу з ладу обладнання [4]. Тому, було запропоновано використовувати реактор поличного типу з підігрівом повітря за межами реакційної зони. Для регулювання температури шару використовували перемішування та зміну положення лотків (поворот на 180º в горизонтальній площині), що дозволило забезпечити необхідну потужність 1000 карат/год за умов підтримання оптимальної висоти шару алмазографітової суміші 6 – 8 мм.

Після переробки пробної партії алмазографітової суміші було встановлено основні недоліки процесу окиснення в реакторі даного типу, а саме – нерівномірне нагрівання матеріалу в лотках та неможливість підтримання постійної температури в зоні реакції.

З метою усунення цих недоліків було запропоновано технологічне рішення, що полягало у використанні променевого нагріву. Нагрівальні елементи розташовувались безпосередньо над шаром алмазографітової суміші, за-

вдяки чому здійснювався цілеспрямований нагрів матеріалу, минаючи витрати тепла в навколишнє середовище. Слід зазначити, що алмаз є прозорим до ІЧ-випромінювання, під дією якого нагрівається лише графіт, а алмаз – за рахунок тепловіддачі часток графіту. Це призводить до того, що реакція окиснення графіту перебігає з більшою швидкістю, знижується перегрів шару алмазографітової суміші, який відбувається за рахунок екзотермічних реакцій, та зменшуються втрати синтетичних алмазів.

У реакторі цієї конструкції було оброблено 3000 карат синтетичних алмазів, регулювання температури проводили як за рахунок зміни положення лотків та перемішування матеріалу, так і за рахунок зміни кількості тепла, що подавали в зону реакції. Але аналіз температурного режиму на одній із полок показав, що він не є ідеальним оскільки температура шару алмазографітової суміші перші 40 хвилин підвищувалась до 973 К, а потім, за рахунок зменшення вмісту графіту в суміші, знижувалась нижче 773 К (рис. 1 а). Такі зміни температури негативно впливають на техніко-економічні показники процесу, тому що за умов перегріву мають місце втрати синтетичних алмазів, а при низьких температурах – зменшується швидкість окиснення графіту і знижується продуктивність виробництва.

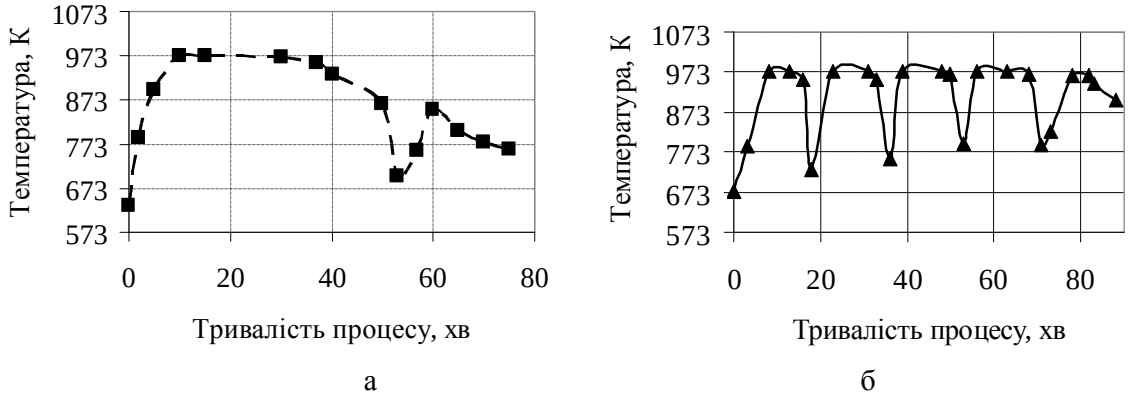


Рис. 1. Залежність температури у шарі алмазографітової суміші від тривалості процесу окиснення: а – положення лотків не змінювали; б – знизу додавали один лоток з новою алмазографітовою сумішшю

Для підтримання стабільності процесу запропоновано проводити випал зі зміною положення лотків: на нижню полку поміщати лоток з новою сировиною, а частково окиснену суміш перемішувати та переміщати на верхню полку. Такий спосіб завантаження забезпечив постійну температуру близько 973 К у шарі алмазографітової суміші на середніх полках (рис. 1 б). Змен-

шення температури до 773 К (рис. 1 б) відбувається тільки тоді, коли лотки вилучають з реактору для перемішування алмазографітової суміші та зміни їх положення.

Наведена конструкція дозволяє ефективно перероблювати алмазографітову суміш на середніх полках, але окиснення графіту на верхній і нижній полках відбувалося не повністю, тому реактор для окиснення графіту було модернізовано таким чином, щоб отримати максимальну кількість полок, на яких тримався стабільний тепловий режим, і при цьому не порушувався гідродинамічний режим подачі повітря.

На кожній полці було встановлено датчики температури, які дозволили з'ясувати причину нерівномірності теплового режиму (рис. 2). На першу полку поступає холодне повітря, що охолоджує шар, а на восьму полку подається газ, насичений вуглець (IV) оксидом та збіднений киснем. Для збагачення газу киснем у верхній частині реактору необхідна додаткова подача байпасного повітря та організації особливого гідродинамічного режиму.

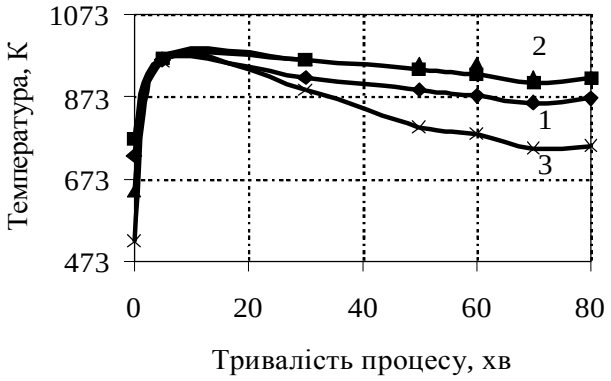


Рис. 2. Залежність температури у шарі алмазографітової суміші від тривалості процесу окиснення:
1 – 1 полка; 2 – 2 – 7 полка; 3 – 8 полка

Тому було створено реактор з променевим нагрівом і паралельним рухом повітря, напрямок якого регулювали за допомогою перемичок між полками та додаткових отворів у реакторі для випалу (рис. 3). Зверху реактора на виході відпрацьованих газів було встановлено вентилятор. Оскільки відпрацьовані гази вміщують частки графіту та синтетичних алмазів, що може призвести до швидкого стирання частин вентилятора, які рухаються, було запропоновано використовувати повітроструминний насос типу «труба в трубі».

Для інтенсифікації процесу окиснення графіту на верхній полці кришка

реактору була оздоблена додатковим шаром теплоізоляційного матеріалу (рис. 3), що дозволило підвищити ступінь розділення алмазографітової суміші на восьмій полці на 5 %, а також зменшити витрати електроенергії в 1,5 – 2 рази.

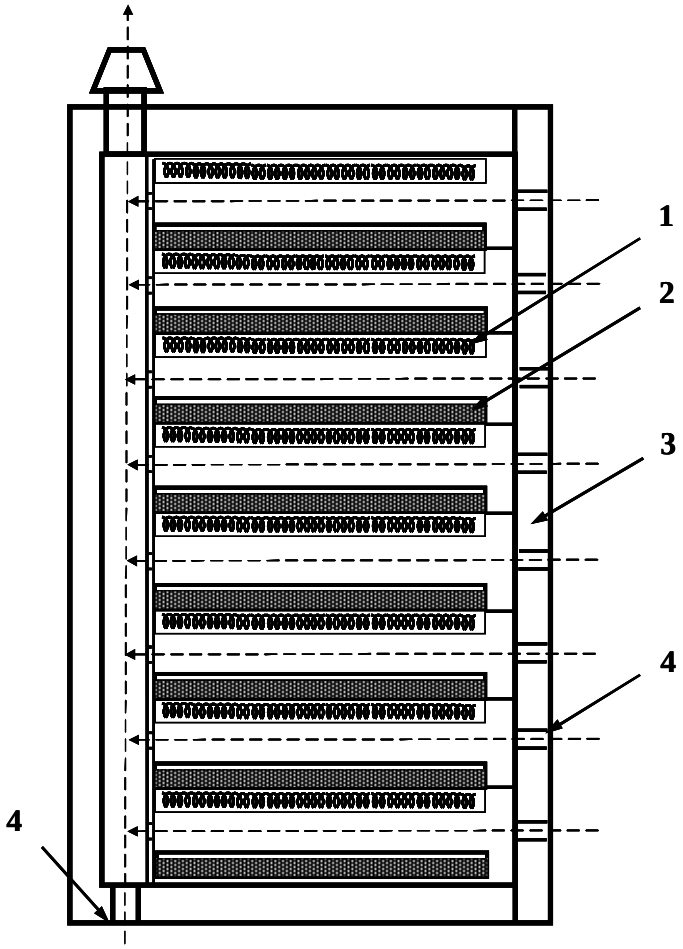


Рис. 3. Реактор з променевим нагрівом шару алмазографітової суміші та паралельним рухом повітря:
1 – променевий нагрів; 2– полка для лотка з алмазографітовою сумішшю;
3 – дверцята реактору; 4 – отвори для подачі повітря.

Стінки окислювальних реакторів для зниження втрат тепла в навколишнє середовище зазвичай футерують вогнетривкою керамікою, але за рахунок ерозії абразивними частинки в алмазографітову суміші можуть потрапляти частики цього матеріалу. Через це внутрішні стінки реактору було виготовлено з легованої сталі Х18Н10Т та футеровано вогнетривкою керамікою. Лотки також було вироблено із сталі Х18Н10Т, яка витримує тривалий підігрів до температури 973 К.

Висновки.

Запропоновані технологічні рішення дозволили розробити конструкцію реактора, що враховує особливості процесу збагачення алмазографітової суміші, такі як променевий нагрів шару, автоматичне регулювання температури, послідовно-паралельний рух повітря в реакторі та оптимальну кількість полок.

За цих умов забезпечується рівномірний нагрів шару в окремих полках, підвищення на 10 % ступеню окиснення графіту, зниження на 20 % енергоспоживання за рахунок скорочення часу, необхідного на підігрів шару до температури, за якої починається процес окиснення графіту.

Дослідження процесів окиснення графіту у реакторі при виробництві дослідно-промислової партії синтетичних алмазів (800 000 карат) дозволило з'ясувати оптимальні режими та встановити, що для більш ефективного випалу необхідно перемішувати шар алмазографітової суміші, при цьому його оптимальна висота становить 6 – 8 мм, а процес випалу необхідно проводити протягом 80 хвилин.

Список літератури: **1.** *Гринь Г.И.* Исследование процесса газофазного окисления графита и алмаза / *Г.И. Гринь, П. А. Козуб, А.М. Синицкая* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2003. – № 11, Т. 1. – С. 49 – 52. **2.** *Козуб П.А.* Термодинамический анализ систем V – C – O и Mo – C – O / *П.А. Козуб, Г.И. Гринь, А.М. Синицкая, Т.В. Федорченко* // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2006. – № 6. – С. 51 – 56. **3.** *Козуб П.А.* Изучение влияния соединений молибдена и ванадия на процесс термического окисления алмазографитовой шихты термогравиметрическим методом / *П.А. Козуб, Г.И. Гринь, А.М. Синицкая, Л.В. Мухина* // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 1. – С. 47 – 50. **4.** *Козуб П.А.* Исследование теплового режима газофазного окисления алмазно-графитовой смеси / *П.А. Козуб, Г.И. Гринь, А. М. Синицкая* // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2005. – № 1. – С. 45 – 51. **5.** *Козуб П.А.* Опытно-промышленные исследования технологии газофазного окисления графита: тези доповідей III Укр. наук.-техніч. конференція з технологгії неорганічних речовин [«Сучасні проблеми технології неорганічних речовин»] / *П.А. Козуб, А.М. Синицкая, Г.И. Гринь,* (Дніпропетровськ, 20-22 вересня 2006 р.). – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2006. – С. 350.

Надійшла до редколегії ***11.10.09***

УДК 621.357.12

Г.Г. ТУЛЬСКИЙ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина;
А.А. СМИРНОВ, аспирант НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина;
ХАССАН МУССА ДИАБ, аспирант НТУ «ХПИ», г. Бейрут, Ливан

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНОГО СОЛЕСОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ НА ВОЗМОЖНОСТЬ ЕЁ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ

Досліджено електрохімічний синтез водного розчину гіпохлориту натрію при електролізі розчинів хлориду натрію з низькою концентрацією. Встановлені граничні густини струму в залежності від концентрації хлориду натрію та температури електролізу. Запропоновано конструкція електродного блоку для проточної ячейки знезаражування води, яка дозволяє мінімізувати омічні втрати напруги та турбулізувати потік рідини.

Electrochemical synthesis of a water solution of hypochlorite sodium at электролизе solutions of chloride of sodium with low concentration is investigated. Limiting density of a current depending on concentration of chloride of sodium and temperature электролиза, are defined. The design of the electrode block of a flowing cell of disinfecting of water that allows to minimized losses of pressure and to mix a liquid stream is offered.

Вступление. Большой интерес для решения проблем водоснабжения в Украине вызывает возможность использования природного солесодержания воды для проведения процессов электрохимического обеззараживания, умягчения и дезодорирования. В настоящее время широко применяемым методом обеззараживания воды является использование «активного хлора» полученного путем прямого электролиза. Учитывая нестабильность растворов «активного хлора», электрохимический метод позволяет создавать установки различной производительности непосредственно на месте потребления дезинфектанта с использованием местного исходного сырья. В качестве которого могут выступать морская вода, естественные рассолы, минерализированные или промышленные стоки и т.д., которые содержат хлорид натрия. В этом случае эксплуатационные затраты определяются в основном затратами электроэнергии, поэтому с целью снижения энергетических затрат процесс целесообразно вести в направлении получения слабоконцентрованных растворов гипохлорита натрия с содержанием активного хлора до 2 г·дм$^{-3}$. При реализации такой схемы на практике электролит без какой-либо предварительной обработки с заданным расходом подается на электролизную уста-

новку, а потом в бак накопитель гипохлорита натрия или непосредственно в обрабатываемые системы.

На сегодняшний день эксплуатируются бездиафрагменные установки периодического действия работающие на растворах с содержанием хлорида натрия не менее 50 г·дм$^{-3}$ [1 – 3]. Их недостатком является низкое содержание гипохлорита натрия из-за процессов восстановления целевого продукта на катоде. Альтернативными являются установки с использованием керамической фильтрующей диафрагмой [5]. Применение диафрагмы позволяет повысить выход по току по гипохлориту натрия. Однако такая технологическая схема требует высокой степени очистки рассола, что делает процесс электрообеззараживания больших объемов воды сложно реализуемым и весьма затратным. Использование проточной бездиафрагменной схемы лишено выше рассмотренных недостатков и требует дополнительного изучения кинетики протекающих процессов.

Широкое использование электролиза тормозится из-за несовершенства анодных материалов и конструкции электролизных установок.

Конструкция электролизера. Нами была предложена конструкция электродного блока состоящего из двух плоскопараллельных водопроницаемых пористых электродов, прижатых друг к другу через тонкую сетчатую разделительную перегородку. Это позволяет минимизировать омические потери напряжения в электродном блоке вследствие низкого солесодержания, обрабатываемого раствора. А структура пористых электродов турбулизирует поток проходящего через него раствора для устранения концентрационных затруднений.

Поток обрабатываемой воды подается перпендикулярно на электродный блок и проходит сквозь него со стороны катода, что позволяет избежать катодного восстановления образовавшегося активного хлора. Для эффективной работы предложенной конструкции в качестве анодного материала был выбран ОРТА. Аноды на основе RuO_2 применяются для промышленного электролиза концентрированных растворов хлоридов. При концентрации хлоридов менее 5 г·дм$^{-3}$ они подвержены значительному износу.

Результаты исследования и их обсуждение. Основными показателями определяющими эффективность процесса электрохимического обеззараживания воды является концентрация хлорид ионов, температура электролиза и ионный состав. Содержание хлорид ионов в природных водах находится в очень широком диапазоне. Предельно допустимое содержание хлорид ио-

нов в питьевой воде составляет 70 мг·дм$^{-3}$, в воде плавательных бассейнов не более 350 г·дм$^{-3}$. Содержание хлоридов в природных водах, используемых для хозяйственно-бытовых нужд предприятий Украины, может достигать 5 – 10 г·дм$^{-3}$.

Обеззараживание всех перечисленных категорий вод путем добавления растворов гипохлорита натрия неизбежно приводит к увеличению содержания хлоридов, что ограничивает применение этого метода обработки. Поэтому были проведены исследования по изучению использования природного солесодержания хлорида натрия от 0,01 до 0,05 г·экв·дм$^{-3}$.

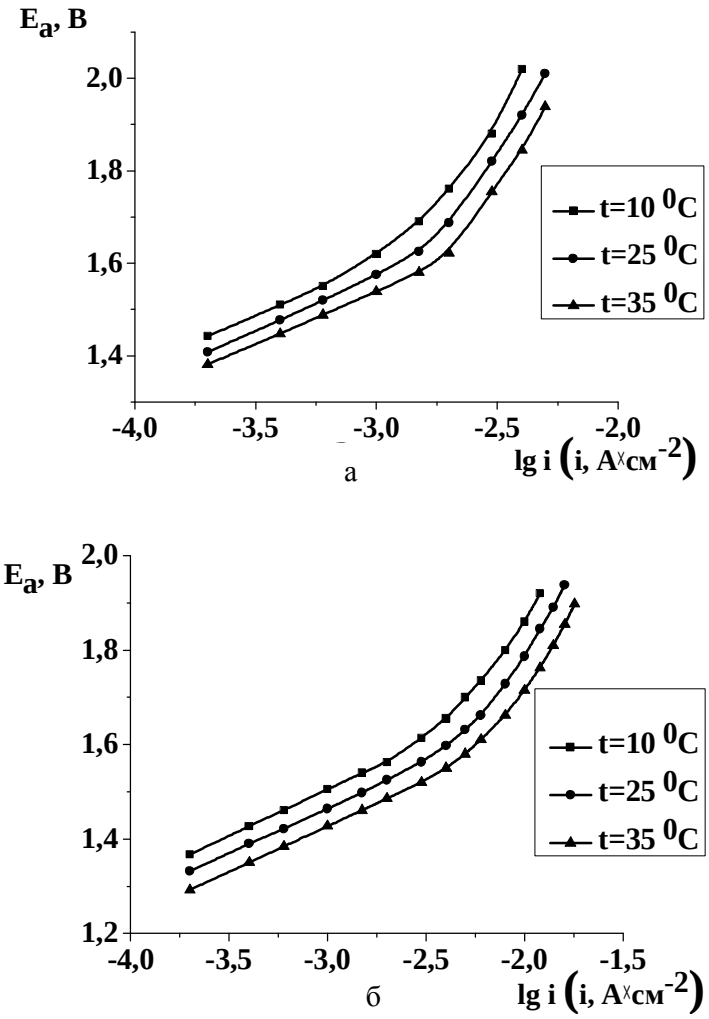


Рисунок – Анодные поляризационные кривые на ОРТА в растворах NaCl с концентрацией (г·экв·дм$^{-3}$): а – 0,01; б – 0,05

Результаты исследования показывают значительное влияние концентрации хлорида натрия на кинетику анодного процесса. Увеличение концентра-

ции хлорида натрия приводит к снижению перенапряжения анодного процесса и увеличению прямолинейного участка поляризационной зависимости, на котором лимитирующей стадией анодного процесса является стадия электрохимического разряда.

Область окончания электрохимического контроля анодного процесса переходит в область, в которой лимитирующим процессом является диффузионный контроль по хлорид ионам. Зона перехода определяет максимально возможную плотность тока выделения хлора в этих условиях. Значения плотности тока для исследуемых концентраций хлорида натрия и температур от 283 К до 308 К приведены в табл. 1.

Таблица 1

Предельные анодные плотности тока ($А·м^{-2}$) в зависимости от содержания хлорид ионов и температуры электролиза

Содержание Cl^-, $г·экв·дм^{-3}$	Температура электролиза, К		
	283	298	308
0,01	5,7	9,1	14,0
0,02	6,5	11,7	16,1
0,03	9,2	14,8	18,1
0,05	12,4	25,4	30,1

Из приведенных, в табл. 1, данных можно с уверенностью говорить о существенном влиянии хлорид ионов на процесс образования хлора, который в результате гидролиза образует соединения активного хлора. Также данные таблицы 1 позволяют установить скорость протекания процесса обработки для каждого конкретного случая содержания хлорид ионов в обрабатываемой воде. Влияние температуры проиллюстрировано на рисунке. Повышение температуры от 283 К до 308 К приводит к существенному росту скорости анодного процесса. Так при значении анодного потенциала 1,5 В показаны в табл. 2.

Таблица 2

Влияние температуры электролиза на скорость анодного процесса при обеззараживании воды (E_a = 1,5 В)

Температура, К	Концентрация хлорида натрия, $г·экв·дм^{-3}$	
	0,01	0,05
283	3,7	9,4
298	5,1	15,3
308	6,9	23,9

Однако, повышение температуры обрабатываемой воды не является однозначным так как нагрев воды выше 313 К приводит к разложению гипохлорита натрия [7]. Снижение температуры с одной стороны делает растворы более стабильными и тормозит побочный процесс – выделение кислорода, но с другой стороны увеличивает удельное сопротивление электролита, что приводит к увеличению омической составляющей падения напряжения в электролизере и таким образом способствует разложению гипохлорита натрия. Однако, как видно из табл. 2 повышение температуры (не превышающее 313 К) позволяет скомпенсировать концентрационные ограничения и за счет этого повысить рабочие плотности тока.

Выводы.

Предложена конструкция электродного блока проточного типа для обеззараживания воды. Показана возможность проведения процесса обеззараживания воды путем электролиза за счет природного солесодержания.

В исследуемом диапазоне температур 283 ... 308 К и концентраций хлорид иона – 0,01 ... 0,05 г·экв·дм$^{-3}$ определены предельно допустимые рабочие плотности тока. Разработаны технологические параметры обеззараживания природной воды в зависимости от солесодержания и температуры прямым электролизом с использованием без диафрагменного проточного электродного блока.

Литература: 1. *Гринберг В.А.* Электрохимическое получение в проточном электролизере растворов гипохлорита натрия медицинского назначения / *В.А. Гринберг, А.М. Скундин, Е.К. Тусеева* // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 4. – С. 500 – 504. **2**. *Баштан С.Ю.* Електрохімічна очистка води в апаратах з розділювальною керамічною мембраною : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.21 «Технологія водоочищення» / С.Ю. Баштан. –К., 2009. – 20 с. **3.** *Гончарук В.В.* Электрохимическое обеззараживание морской воды в плавательном бассейне / *В.В. Гончарук, С.Ю. Баштан, Р.Д. Чеботарева* // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25, № 4. – С. 334 – 341. **4.** *Гончарук В.В.* Умягчение воды в електролизере с керамической мембраной / [*В.В. Гончарук, Р.Д. Чеботарева, В.А. Багрий и др.*] // Химия и технология воды. – 2005. – Т. 27, № 5. – С. 460 – 470. **5.** *Баштан С.Ю.* Получение гипохлорита натрия в электролизере с керамической мембраной / [*С.Ю. Баштан, В.В. Гончарук, Р.Д. Чеботарева и др.*] // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 8. – С. 912 – 915. **6.** *Баштан С.Ю.* Химическая стойкость и электропроводность керамический мембран в водных растворах / *С.Ю. Баштан, В.В. Гончарук, Р.Д. Чеботарева* // Химия и технология воды. – 2001. – Т. 23, № 1. – С. 54 – 63. **7.** *Якименко Л.М.* Электрохимический синтез неорганических соединений / *Л.М. Якименко, Г.А. Серышев*. – М. : Химия, 1984. – 160 с.

Надійшла до редколегії 17.11.09

УДК 66.097.36

О.Л. ОВСІЄНКО, канд. хім. наук, Технологічний інститут
Східноукраїнського національного університету
ім. В. Даля, м. Сєвєродонецьк,
Н.В. ГУБАНОВА, ТОВ "НДПІ "Хімтехнологія"", м. Сєвєродонецьк

БІФУНКЦІОНАЛЬНИЙ КАТАЛІЗАТОР ОДЕРЖАННЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЕФІРУ ІЗ СИНТЕЗ-ГАЗУ. ОПТИМАЛЬНИЙ ХІМІЧНИЙ СКЛАД

Проведені порівняльні дослідження експериментальних мідь-цинк-алюмінієвих зразків біфункціонального каталізатора синтезу ДМЕ, що відрізняються хімічним складом метанолутворюючого компонента:

1) 50 % $2CuO \cdot 1ZnO \cdot 0{,}16Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3;
2) 50 % $1CuO \cdot 1ZnO \cdot 0{,}16Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3;
3) 50 % $2CuO \cdot 1ZnO \cdot 0{,}32Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3.

Найбільша продуктивність по цільовому продукту досягнута на каталізаторі складу 50 % $2CuO \cdot 1ZnO \cdot 0{,}16Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3.

Показано, що збільшення вмісту алюмінію в метанолутворюючій частині каталізатора підвищує ступінь конверсії оксиду вуглецю у ДМЕ і сприяє структурній стабілізації каталізатора.

Comparative investigations of experimental copper-zink-aluminium samples of bifunctional catalyst of dimethyl ether synthesis which differ by chemical composition of methanol forming component:

1) 50 % $2CuO \cdot 1ZnO \cdot 0{,}16Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3;
2) 50 % $1CuO \cdot 1ZnO \cdot 0{,}16Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3;
3) 50 % $2CuO \cdot 1ZnO \cdot 0{,}32Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3 have been carried out.

The highest output of final product has been achieved with the catalyst composing of 50 % $2CuO \cdot 1ZnO \cdot 0{,}16Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3.

It is shown that the increase of aluminium content of methanol forming part of catalyst results in the rise of degree of carbon oxide conversion into dimethyl ether and in structure stabilization of the catalyst.

Вступ. Більшість хімічних процесів, реалізованих у промисловості, є каталітичними. Удосконалення існуючих і створення нових вітчизняних каталізаторів – необхідна умова економічної безпеки хімічного комплексу України. Виробництво диметилового ефіру (ДМЕ) розглядається в усьому світі як перспективне. Добре відомий і реалізований у промисловості спосіб одержання ДМЕ включає дві апаратурно відокремлені каталітичні стадії: конверсію синтез-газу в метанол і конверсію метанолу в диметиловий ефір.

Більш економічним є одностадійний спосіб виробництва ДМЕ, що виключає стадію виділення метанолу. Утворення ДМЕ із синтез-газу в од-

ному реакторі можливо на біфункціональному каталізаторі, що поєднує властивості каталізаторів синтезу метанолу і дегідратації.

Значну кількість досліджень, що проводяться закордонними науковцями, присвячено процесу і каталізаторам прямого синтезу диметилового ефіру із синтез-газу. У тому числі ряд робіт [1 – 7] присвячений біфункціональним каталізаторам на мідно-цинковій основі. Нами проведено комплекс досліджень мідь-цинк-алюмінієвого біфункціонального каталізатора, в результаті яких винайдено оптимальне співвідношення між метанолутворюючим і дегідратуючим компонентами, що становить 1 : 1, а також визначено хімічну форму найбільш ефективного для мідь-цинк-алюмінієвої каталізаторної суміші дегідратуючого компонента серед алюмініймістких сполук – γ-Al_2O_3 [8, 9].

У проведених дослідженнях в якості метанолутворюючого компонента використовувалась співосаджена каталізаторна маса, хімічний склад та технологія приготування якої за даними [10, 11] є такими, що забезпечують максимальні активність, стабільність і селективність каталізатора в синтезі метанолу і реалізовані в промисловому виробництві вітчизняного низькотемпературного каталізатора СНМ-У [12].

За результатами досліджень біфункціонального каталізатора синтезу ДМЕ нами був встановлений взаємний синергетичний вплив метанолутворюючого і дегідратуючого функціональних компонентів [8, 9]. Тому цілком можливо, що оптимізований для окремого процесу синтезу метанолу склад каталізатора $2CuO \cdot 1ZnO \cdot 0{,}16Al_2O_3$ (базовий) не є найкращим для метанолутворюючого компонента у бифункціональному каталізаторі синтезу диметилового ефіру.

Ряд дослідників [13 – 17] вказують на те, що високу активність у синтезі метанолу виявляють мідь-цинк-алюмінієві зразки із співвідношенням компонентів 1 : 1. Тому доцільними є проведення порівняльних досліджень зразків каталізаторів одностадійного одержання ДМЕ, що відрізняються від базового хімічним складом метанолутворюючого компонента. З огляду на дегідратуючу роль сполук алюмінію в каталізаторі доцільним також постає виявлення впливу підвищення вмісту алюмінію в метанолутворюючому компоненті каталізатора.

Мета даної роботи: порівняльні дослідження зразків каталізатора, що відрізняються хімічним складом метанолутворюючого компонента, в рамках вирішення задачі оптимізації загального складу біфункціонального мідь-цинк-алюмінієвого каталізатора одержання ДМЕ із синтез-газу.

Методи досліджень. Термогравіметричні дослідження зразків каталізатора виконані на дериватографі Q-1500 фірми МОМ (Угорщина) у повітряному середовищі в області температур 20 – 600 °С. Маса зразка – 200 мг, швидкість підйому температури – 10 град/хв.

Рентгенофазовий аналіз проведений на дифрактометрі ДРОН-3 в Cu-Kα випромінюванні з використанням програмного забезпечення PDWin.

Величину питомої поверхні визначали на вакуумній установці об'ємного типу методом БЕТ за низькотемпературною адсорбцією азоту.

Випробування активності проводилися на лабораторній каталітичній установці під тиском 5 МПа.

Склад газу на вході в реактор: N_2 – 0,9 – 1,0 об. %, CO –28,0 – 30,0 об. %, CO_2 – 4,0 – 6,0 об. %, H_2 – інше (склад близький до свіжого газу в промислових виробництвах метанолу). Об'ємна швидкість – 5000 год$^{-1}$. Об'єм завантаження каталізатора у реактор – 2 см^3.

Методика приготування зразків каталізатора. Метанолутворюючий компонент готували за нітратно-карбонатною технологією співосадження азотнокислих розчинів міді, цинку, алюмінію й розчину карбонату натрію. Процес осадження здійснювали у два етапи: спочатку осаджували термостабілізуючу цинк-алюмінієву шпінельну основу ($t_{ос.}$ 62 – 65 °С, pH 5,5 – 6,0), на яку потім осаджували мідь-цинк-алюмінієву активну частину ($t_{ос.}$ 65 °С, pH 6,5).

Співвідношення металів у осадках:

1) 2Cu : Zn : 0,16Al (базовий);
2) Cu : Zn : 0,16Al;
3) 2Cu : Zn : 0,32Al.

Осаджені маси відмивали від нітрату натрію глибоко знесоленою водою.

Зразки біфункціонального каталізатора готували мокрим змішуванням: гідроксокарбонатні мідь-цинк-алюмінієві співосаджені маси різного хімічного складу вологістю 60 – 70 % з'єднували у змішувачі з γ-Al_2O_3 ($S_{БЕТ}$ 233 м^2/г).

Дегідратуючий компонент додавали порціями у змішувач до гідроксокарбонатної маси. Співвідношення Cu – Zn – Al гідроксокарбонатної маси (у перерахунку на суху масу оксидів металів) і дегідратуючого компонента γ-Al_2O_3 – 1 : 1. Вологі суміші сушили за температури 90 – 100 °С, а потім прожарювали за температури 300 °С до залишкового вмісту карбонатів (втрати при прожарюванні) 7 – 8 %.

У прожарені каталізаторні маси перед таблетуванням додавали 2 мас. % графіту. Із мас пресували таблетки під тиском 5 МПа.

Експериментальні результати та їх обговорення. Дослідження методом термогравіметрії показали, що за фазовим складом висушені зразки біфункціонального каталізатора ідентичні. Всі термограми містять термічні ефекти, які зумовлені: при 100 – 120 ° С – видаленням вологи, розкладанням при 170 – 180 ° С – гідроалюмінату, при 220 – 240 °С – гідроксиду алюмінію, 250 – 300 °С – деформованого гідроцинкіту, 360 – 375 °С – деформованого малахіту, 500 – 510 °С – оксигідроксиду алюмінію. Всі ці ефекти є характерними для гідроскокарбонатної співосадженої мідь-цинк-алюмінієвої метанолутворюючої маси [10, 11]. Прожарені за температури 300 °С всі зразки каталізатора рентгенографічно являють собою суміш дрібнокристалічних оксидів міді, цинку й γ-оксиду алюмінію. Інтенсивність дифракційних відбитків окремих оксидів корелює із вмістом відповідних металів у зразках. Після таблетування крім перерахованих оксидних фаз у зразках рентгенографічно спостерігається графіт.

За величиною питомої поверхні зразки розрізняються незначною мірою (табл.). Максимальна поверхня, що спостерігається у базового зразка (50 % $2CuO{\cdot}ZnO{\cdot}0{,}16Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3), становить 168 $м^2/г$ і на 7 % перевищує поверхню зразка з однаковим вмістом міді та цинку (50 % $CuO{\cdot}ZnO{\cdot}0{,}16Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3).

Таблиця

Фізико-механічні властивості зразків біфункціонального каталізатора синтезу ДМЕ

Склад зразка	$S_{БЕТ}$, $м^2/г$		Міцність таблеток, МПа		
	до іспитів активності	після іспитів активності	$P_{мін}$	$P_{мах}$	$P_{сер}$
50 % $2CuO{\cdot}ZnO{\cdot}0{,}16Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3	168	153	3,1	6,3	4,6
50 % $CuO{\cdot}ZnO{\cdot}0{,}16Al_2O_3$ + 50% γ-Al_2O_3	157	149	3,0	6,5	4,4
50% $2CuO{\cdot}1ZnO{\cdot}0{,}32Al_2O_3$ + 50% γ-Al_2O_3	161	149	3,7	7,4	5,55

Підвищення вмісту алюмінію в метанолутворюючій частині біфункціонального каталізатора негативно впливає на величину поверхні (табл., останній зразок). Але слід зауважити, що збільшення вмісту алюмінію в метанолутворюючій співосадженій частині підвищує стабільність структури каталізатора.

Порівняння питомої площі поверхні зразків до і після іспитів каталітичної активності в реакційних умовах (табл., стовпці 2 і 3) показує, що для базового зразка зменшення поверхні складає 9 %, а для зразка з подвоєним вмістом алюмінію в метанолутворюючій частині каталізатора – 7 %. Цей результат узгоджується з визнаними уявленнями щодо ролі алюмінію в каталізаторі синтезу метанолу як структурного стабілізатора. Опосередкованим підтвердженням цього є також підвищена міцність зразка з подвоєним вмістом алюмінію в метанолутворюючій частині (табл., стовпці 4 – 6).

Дослідження міцності таблеток експериментальних зразків, які були проведені з огляду на важливість цього фізичного параметра таблетованих каталізаторів для їх промислової експлуатації, показали, що з каталізаторних мас усіх досліджених хімічних складів можна виготовити високоміцні таблетки (згідно ТУ [12]: $P_{середня} > 2,5$ МПа , $P_{мін} > 1,25$ МПа).

Каталітичні властивості зразків біфункціонального каталізатора оцінювали за ступенем конверсії оксиду вуглецю в цільовий продукт – диметиловий ефір, а також у проміжний продукт – метанол. Випробування проводили для трьох температур – 260, 280 і 300 °С.

Результати випробувань наведені на рис. 1 та рис. 2.

Як показали результати каталітичних випробувань, ступінь конверсії оксиду вуглецю в цільовий продукт за один прохід для зразків каталізатора за температури 300 °С становить близько 60 % (рис. 1). Збільшення алюмінію в метанолутворюючій частині каталізатора спричиняє деяке (~ 2 %) підвищення ступеня конверсії СО в ДМЕ.

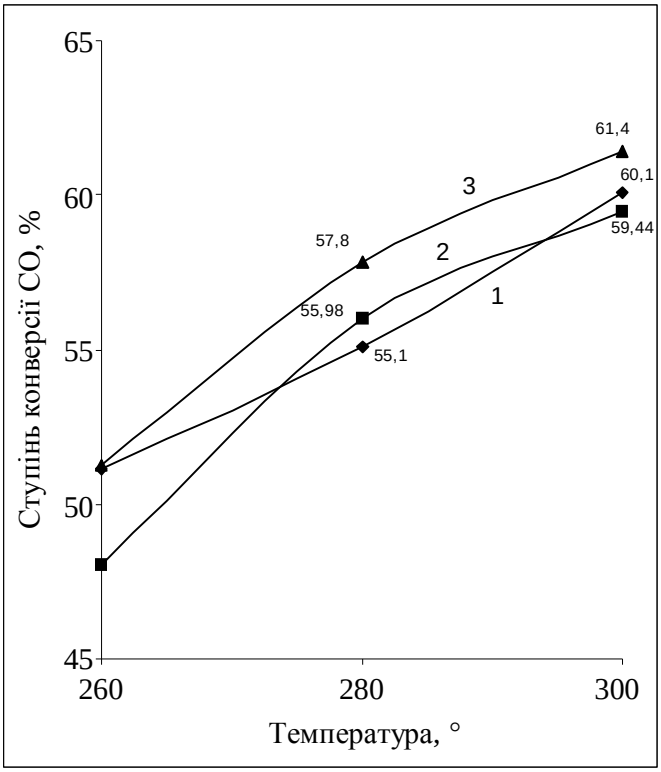
Ступінь конверсії оксиду вуглецю в метанол, який отримується паралельно, в усьому дослідженому інтервалі температур є найбільшим для базового зразка і найменшим для зразка з підвищеним вмістом алюмінію в метанолутворюючій частині каталізатора.

Для всіх зразків із підвищенням температури ступінь конверсії СО в метанол знижується, а в ДМЕ – зростає. Максимальна продуктивність по цільовому продукту (у перерахунку – 18 т/м^{3}·добу) досягається на базовому зразку каталізатора 50 % $2CuO \cdot ZnO \cdot 0,16Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3 за температури 300 °С.

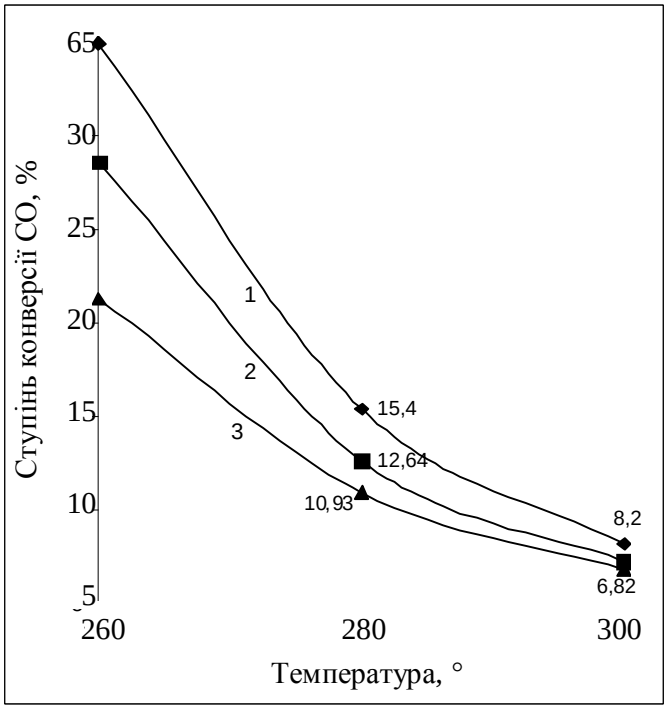
Базовий зразок виявляє і найбільшу продуктивність з метанолу.

Значно меншу продуктивність (на 10 – 20 %) за ДМЕ має зразок із підвищеним вмістом алюмінію в метанолутворюючій частині.

Найнижчу продуктивність по цільовому продукту виявляє зразок з однаковим вмістом міді й цинку.



а)



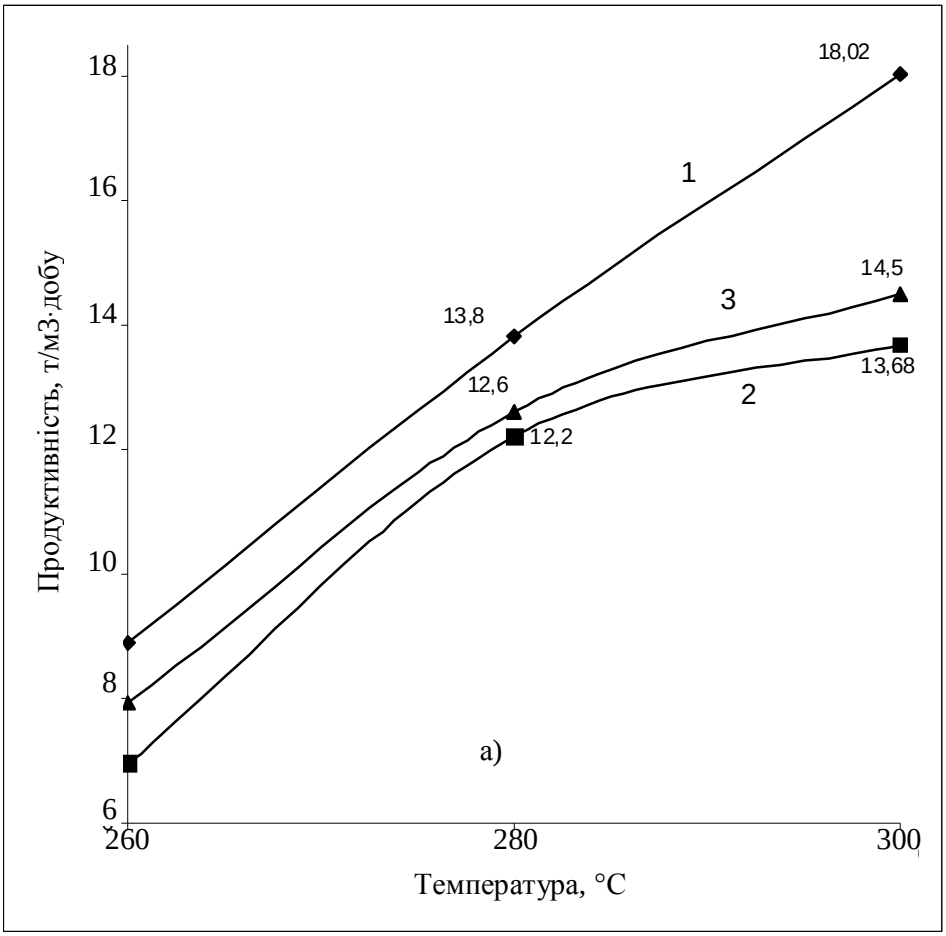
б)

Рис. 1. Ступінь конверсії CO (%) в диметиловий ефір (а) та метанол (б):

1 – 50 % $2CuO{\cdot}ZnO{\cdot}0{,}16Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3,

2 – 50 % $CuO{\cdot}ZnO{\cdot}0{,}16Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3,

3 – 50 % $2CuO{\cdot}ZnO{\cdot}0{,}32Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3



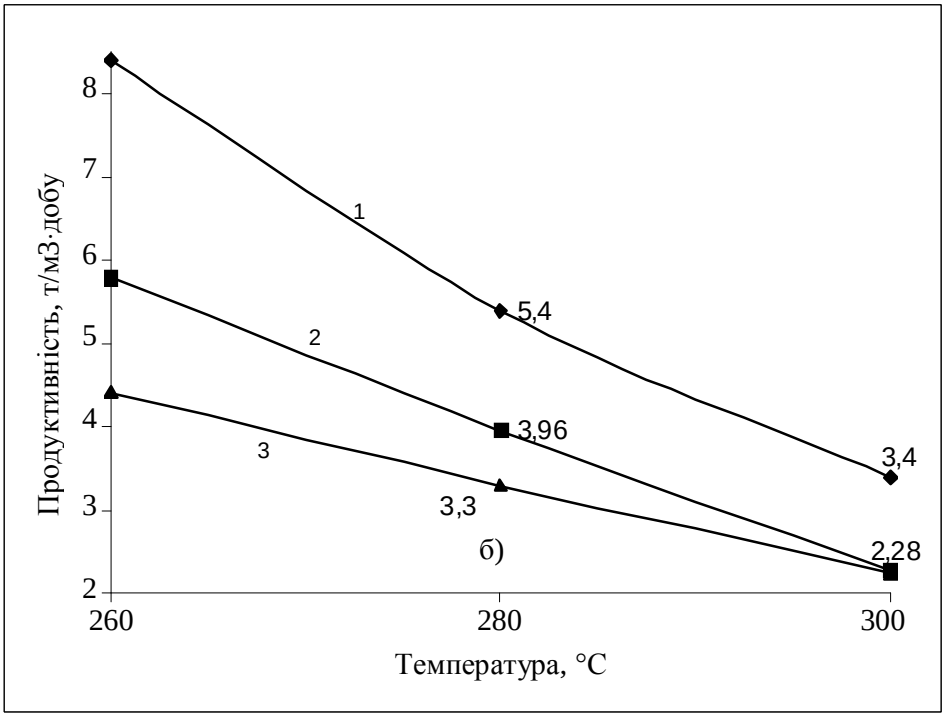


Рис. 2. Продуктивність за диметиловим ефіром (а) та метанолом (б), т/м^{3}·добу: 1 – 50 % $2CuO{\cdot}ZnO{\cdot}0{,}16Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3, 2 – 50 % $CuO{\cdot}ZnO{\cdot}0{,}16Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3, 3 – 50 % $2CuO{\cdot}ZnO{\cdot}0{,}32Al_2O_3$ + 50 % γ-Al_2O_3

Тобто, негативний вплив на процес прямого одержання ДМЕ із синтез-газу дворазового підвищення алюмінію в метанолутворюючій частині каталізатора є меншим, ніж дворазового зменшення активного мідного компонента каталізатора. Продуктивність всіх зразків із ДМЕ з підвищенням температури зростає. Для базового зразка ця залежність практично є лінійною. Продуктивність зразків каталізатора з метанолу з підвищенням температури лінійно спадає.

Висновоки:

1. Порівняльні дослідження експериментальних мідь-цинк-алюмінієвих зразків біфункціонального каталізатора синтезу ДМЕ, виготовлених із метанолутворюючого компонента, отриманого за технологією каталізатора СНМ-У, ще раз довели, що склад СНМ-У є оптимальним для синтезу метанолу, а також для синтезу ДМЕ.

2. Збільшення вмісту алюмінію в метанолутворюючій частині біфункціонального каталізатора сприяє підвищенню на декілька відсотків ступеня конверсії оксиду вуглецю в ДМЕ, але знижує (на 10 – 20 %) продуктивність за цим цільовим продуктом.

Список літератури: **1.** *Dingfeng Jin*. Dimethyl ether synthesis via methanol and syngas over rare earth metals modified zeolite Y and dual Cu – Mn – Zn catalysts / [*Dingfeng Jin, Bing Zhu, Zhaoyin Hou and oth.*] // Fuel. – 2007. – V. 86, I. 17 – 18. – P. 2707 – 2713. **2.** *Kim E.J.* A Reactivity Test of Cu – Zn – Based Catalysts Prepared with Various Precursors and Precipitates for the Direct Synthesis of DME / [*E.J. Kim, N.-K. Park, G.B. Han and oth.*] // Process Safety and Environmental Protection. – 2006. – V. 84, I. 6. – P. 469 – 475. **3.** *Yisheng Tan*. Modification of Cu-based methanol synthesis catalyst for dimethyl ether synthesis from syngas in slurry phase / [*Yisheng Tan, Hongjuan Xie, Haitao Cui, and oth.*] // Catalysis Today. – 2005. – V. 104, I. 1. – P. 25 – 29. **4.** *Ligang Wang*. Influence of Reaction Conditions on Methanol Synthesis and WGS Reaction in the Syngas-to-DME Process / [*Ligang Wang, Deren Fang, Xingyun Huang and oth.*] // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2006. – V. 15, I. 1. – P. 38 – 44. **5.** *Kunpeng Sun*. Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance / *Kunpeng Sun, Weiwei Lu, Fengyan Qiu, Shuwen Liu, Xianlun Xu* //Applied Catalysis A: General. – 2003. – V. 252, I. 2. – P. 243 – 249. **6.** *Kohji Omata*. Low-pressure DME synthe sis with Cu-based hybrid catalysts using temperature-gradient reactor / *Kohji Omata, Yuhsuke Watanabe, Tetsuo Umegaki and oth.*] // Fuel. – 2002. – V. 81, I. 11 – 12. – P. 1605 – 1609. **7.** *Li J.-L.* Improvement in the catalyst activity for direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas through enhancing the dispersion of CuO/ZnO/γ-Al_2O_3 in hybrid catalysts / *Li J.-L., Zhang X.-G., Inui T* // Applied Catalysis A: General. – 1996. – V. 147, I. 1. – P. 23 – 33. **8.** *Овсієнко О.Л.* Каталізатор для одержання диметилового ефіру (ДМЕ) із синтез-газу на основі Cu – Zn – Al метанолутворюючої співосадженої маси й γ-Al_2O_3 / *О.Л. Овсієнко* // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 3. – С. 18 – 24. **9.** *Овсієнко О.Л.* Каталізатор для одержання диметилового ефіру (ДМЕ) із синтез-газу на основі Cu – Zn – Al метанолутворюючої співосадженої маси й AlOOH / *О.Л. Овсієнко, Н.В. Губанова* // Хімічна

промисловість України. – 2009. – № 5. – С. 37 – 41. **10.** *Овсієнко О.Л.* Дослідження формування фазової структури мідь-цинк-алюмінієвого каталізатора синтезу метанолу: дис. … кандидата хим. наук. – М.: НІФХІ ім. Л.Я. Карпова, 1990. – 183 с. **11.** *Овсиенко О.Л.* Медь-цинк-алюминиевые катализаторы синтеза метанола / *О.Л. Овсиенко, Л.М. Родин, Л.П. Сидоренко* // Український хімічний журнал. – 1998. – № 7 – 8. – С. 97 – 102. **12.** Каталізатор мідь-цинк-алюмінієвий (СНМ-У, СНК-2): ТУУ 6-04687873.047-2000. **13.** *Ruiqin Yang* A new method of low-temperature methanol synthesis on $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalysts from $CO/CO_2/H_2$ / [Ruiqin Yang, Xiaocai Yu, Yi Zhang *and oth.*] // Fuel. – 2008. – V. 87, I. 4 – 5. – P. 443 – 450. **14.** *Shin-ichiro Fujita, Shuhei Moribe, Yoshinori Kanamori.* Preparation of a coprecipitated Cu/ZnO catalyst for the methanol synthesis from CO2 – effects of the calcinations and reductions on the catalytic performance / [*Shin-ichiro Fujita, Shuhei Moribe, Yoshinori Kanamori and oth.*] // Applied Catalysis A: General. – 2001. – V. 207, I. 1 – 2. – P. 121 – 128. **15**. *L.Z. Gao*. Mechanistic studies of CO and CO_2 hydrogenation to methanol over a 50Cu/45Zn/5Al catalyst by *in-situ* FT-IR, chemical trapping and isotopelabelling methods / *L.Z. Gao, J.T. Li, C.T. Au.* // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2000. – V. 130, Part 4. – P. 3711 – 3716. **16.** *Xian-ji GUO* Preparation of CuO/ZnO/Al2O3 catalysts for methanol synthesis using parallel-slurry-mixing method / *Xian-ji GUO, Li-min, Shu-min LIU and oth.*] // Jornal of Fuel Chemistry and Technology. – 2007. – V. 35, I. 3. – P. 329 – 333. **17.** *Fujitani T.* The chemical modification seen in the Cu/ZnO methanol synthesis catalysts / *T. Fujitani, J. Nakamura.* // Applied Catalysis A: General. – 2000. –V. 191, I. 1 – 2. – P. 111 – 129. **18.** *Shin-ichiro Fujita.* Methanol synthesis from CO_2 over Cu/ZnO catalysts prepared from various coprecipitated precursors / [Shin-ichiro Fujita, Yoshinori Kanamori, Agus Muhamad Satriyo, Nobutsune Takezawa] // Catalysis Today. – 1998. – V. 45, I. 1 – 4. – P. 241 – 244.

Поступила в редколегію 20.11.09

УДК 666.762.11:666.762.8

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

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ГРАФИТА И АНТИОКСИДАНТНЫХ ДОБАВОК

У роботі представлено результати термодинамічних розрахунків реакцій горіння графіту та окиснення антиоксидантних добавок Al, Si, B, Mg, а також процесів фазових перетворень $M_{тв} \leftrightarrow M_{рідк} \Longleftrightarrow M_xO_{y\ тв} \leftrightarrow M_xO_{y\ рідк}$. Розглянуто протікання реакцій окиснення графіту в широко-

му інтервалі температур (до 1450 °С) з метою прогнозування стійкості до окиснення графітвмісних матеріалів, термодинамічно обґрунтовано ефективність застосування антиоксидантних добавок Al, Si, B, Mg та спрогнозовано їх найбільш імовірнісні фізико-хімічні перетворення.

In work the results of thermodynamic calculations for reactions of graphite burning and oxidation of antioxidant additives Al, Si, B, Mg, and also processes of phase transformations $M_{solid} \leftrightarrow M_{liquid} \Longleftrightarrow M_xO_{y\ solid} \leftrightarrow M_xO_{y\ liquid}$ have been given. The course of reactions of graphite oxidation in a wide interval of temperatures (up to 1450 °C) has been considered with the purpose to forecast resistance to oxidation of graphite-containing materials, thermodynamically the efficiency of application of antioxidant additives Al, Si, B, Mg has been proved and their most probable physico-chemical changes have been predicted.

Срок службы углеродсодержащих огнеупорных изделий определяется как термомеханическим износом, так и химическим при взаимодействии материала футеровки с реагентами плавки, который включает взаимодействие компонентов огнеупора (главным образом оксидов – Al_2O_3, MgO, SiO_2 и др. – и различных антиоксидантных добавок – Al, Si, B, Mg) с твердым углеродом и с газообразными продуктами, образующимися при окислении графита, кокса или антрацита и органических веществ, получающихся при деструкции углеродсодержащих связок (смола, пек и др.), а также взаимодействие огнеупора с примесями золы [1].

Основными компонентами газовой фазы являются CO и CO_2, направление реакций их образования зависит от температуры, суммарного давления газов в системе и отношения парциальных давлений CO и CO_2, а также скорости удаления образующегося продукта CO_2 [2].

Представляет интерес рассмотреть термодинамическую вероятность протекания реакций окисления графита в широком интервале температур с целью прогнозирования стойкости к окислению графитсодержащих материалов, а также термодинамически обосновать эффективность применения различных антиоксидантных добавок – Al, Si, B, Mg – и спрогнозировать их наиболее вероятностные физико-химические превращения с целью направленного синтеза фаз в процессе высокотемпературной эксплуатации.

Теплоту образования [3] оксида углерода (II) и (IV) рассчитывали, используя данные табл. 1, для реакций:

$$C_{гр} + O_2 = CO_2; \qquad \Delta H_I^0 = -393{,}51 \text{ кДж/моль} \qquad (I)$$

$$CO + ½\, O_2 = CO_2; \qquad \Delta H_{II}^0 = -393{,}51 \text{ кДж/моль} \qquad (II)$$

$$C_{гр} + ½\, O_2 = CO; \qquad (III)$$

$$C_{гр} + CO_2 = 2CO \qquad (IV)$$

Вычитая из реакции (I) реакцию (II), получали теплоту реакции (III):

$$\Delta H_{III}^0 = \Delta H_I^0 - \Delta H_{II}^0 = -110{,}53 \text{ кДж/моль} \qquad (V)$$

Реакция (III) неосуществима в чистом виде, поэтому теплоту образования CO можно найти путем вычитания указанным способом. Аналогично находили теплоту реакции (IV):

$$\Delta H_{IV}^0 = \Delta H_I^0 - 2\Delta H_{II}^0 = 172{,}45 \text{ кДж/моль.} \qquad (VI)$$

Таблица 1

Термические константы веществ

Вещество	$\Delta H^\circ_{298,15}$, кДж/ моль	$\Delta S^\circ_{298,15}$, Дж/ моль·град	$C^\circ_{p\ 298,15}$, кДж/моль·град
$CO_{(г)}$ [5]	–110,530	197,548	29,141
$CO_{2\ (г)}$ [6]	–393,510	213,674	–
$C_{(графит)}$ [5]	0	5,74	8,536
$O_{2\ (г)}$ [4]	0	205,035	–

Изучали равновесие реакции окисления графита [7]:

$$C_{графит} + O_2 = CO_2 \qquad (VII)$$

Реакция полного горения может быть представлена как сумма двух ступеней процесса горения:

1) сжигание графита до монооксида углерода;
2) дожигание монооксида углерода, т.е.

$$\begin{array}{c|ll} & C_{графит} + \frac{1}{2} O_2 = CO & (A) \\ + & CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 & (B) \\ \hline \Sigma & C_{графит} + O_2 = CO_2 & (C) \end{array}$$

По закону Гесса, тепловой эффект результирующей реакции равен алгебраической сумме тепловых эффектов всех промежуточных реакций. Для наше случая это означает, что

$$\Delta H^0_C = \Delta H^0_A + \Delta H^0_B$$

$$\Delta H^0_A = -110{,}53 \text{ кДж/моль}; \ \Delta H^0_B = -282{,}98 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_C = -393{,}51 \text{ кДж/моль}$$

Подобным образом вычисляем изобарный потенциал указанных реакций.

$$\Delta G^0_C = \Delta G^0_A + \Delta G^0_B$$
$$\Delta G^0_A = -110,53 - 0,0892905 \cdot T$$
$$\Delta G^0_B = -282,98 + 0,0863915 \cdot T$$
$$\Delta G^0_C = -393,51 - 0,002899 \cdot T$$

При 1073 К: $\Delta G^0_{C\,1073} = -395,8292$ кДж/моль.

Изобарный потенциал каждой из рассмотренных реакций:

$$\begin{array}{c|l} & -\Delta G^0_A = RT \ln K_A \\ + & -\Delta G^0_B = RT \ln K_B \\ \hline & -\Delta G^0_C = RT \ln K_C \end{array}$$

откуда следует, что

$$RT \ln K_C = RT \ln K_A + RT \ln K_B; \quad \ln K_C = \ln K_A + \ln K_B$$

и, следовательно,

$$K_C = K_A \cdot K_B.$$

Для трех рассмотренных реакций (А), (В) и (С)

$$K_A = \frac{P_{CO}}{P_{O_2}^{1/2}}; \qquad K_B = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \qquad K_C = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}}$$

$$K_C = K_A \cdot K_B = \frac{P_{CO} \cdot P_{CO_2}}{P_{O_2}^{1/2} \cdot P_{CO} P_{O_2}^{1/2}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}}$$

При 1073 К: $\ln K_C = 395,8292 / 8,314 / 800 \cdot = 0,0595$, откуда $K_C = 1,0613$.

Также рассматривали окисление монооксида углерода стехиометрическим количеством кислорода при нескольких температурах и давлениях.

Количество присутствующих компонентов выражали в виде долей *e* превращенного CO: $CO + 0,5\,O_2 \leftrightarrow CO_2$

$y_{CO} = 2(1 - e)/(3 - e)$; $y_{O2} = (1 - e)/(3 - e)$; $y_{CO2} = 2e/(3 - e)$.

Энергию Гиббса записывали как функцию e:

$$\frac{G}{RT} = \frac{1}{RT}\sum n_i m_i = \sum n_i \left[\frac{m_{i0}}{RT} + ln(y_i P)\right] = (1-e)\left[\frac{m_{10}}{RT} + ln\frac{2(1-e)P}{3-e}\right] +$$
$$0{,}5(1-e)ln\frac{(1-e)P}{3-e} + e\left[\frac{m_{30}}{RT} + ln\frac{2eP}{3-e}\right]$$

где μ_{i0} – энергии Гиббса образования, кДж/моль.

Были построены графики зависимости константы скорости реакции ($-ln\ K = \Delta G/RT$) от относительной степени превращения монооксида углерода при различных температурах и давлении 1 атм, приведенные на рис. 1.

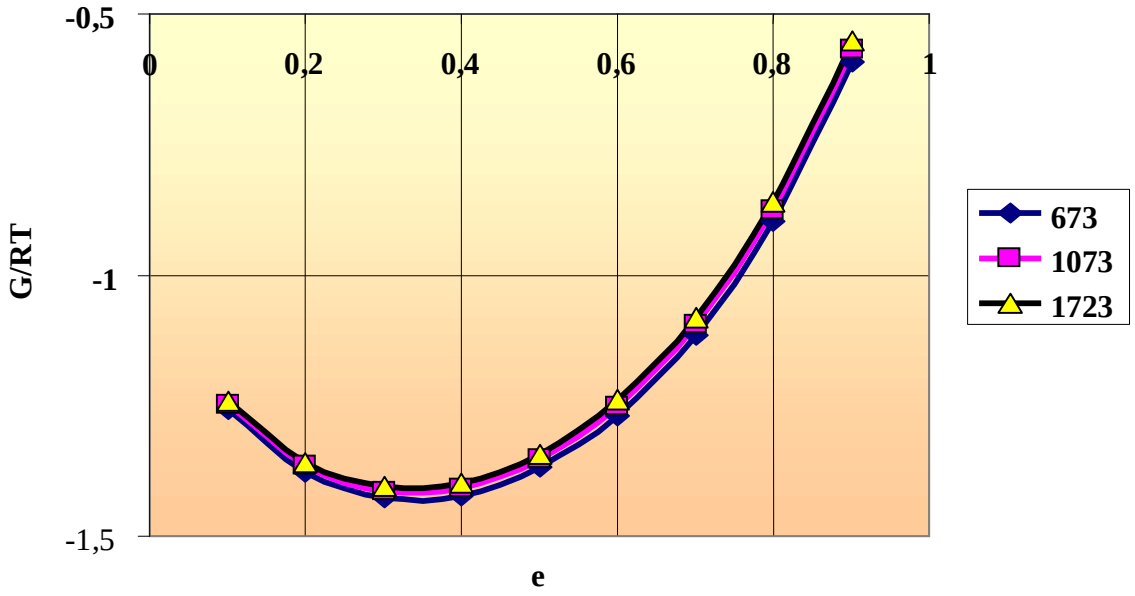


Рис. 1. Зависимость константы скорости реакции ($-\ ln\ K = \Delta G/RT$) от относительной степени превращения e при температурах 673, 1073 и 1723 К и давлении 1 атм

Нижние точки на кривых (рис. 1) при e = 0,3 соответствуют равновесным превращениям.

Для защиты графита от окисления применяются различные антиоксидантные добавки, механизм защитного действия которых определяется бóль-шим сродством к кислороду, чем графит. Нами применялись в качестве антиоксидантов порошки алюминия, кремния, магния и бора. Термодинамический анализ реакций окисления Al, Si, B, Mg проводили при 1073 К

(800 °С) и 1450 °С (1723 К), используя данные табл. 2. Основные расчетные величины приведены в табл. 3.

Таблица 2

Термические константы веществ

Формула вещества	$\Delta H°_{298,15}$, кДж/моль	$S°_{298,15}$, Дж/моль·град	$C°_{p\ 298,15}$, кДж/моль·град
Al [8]	0	28,35	24,354
α-Al_2O_3 [8]	–1675,700	50,92	79,033
Si [9]	0	18,84	–
SiO_2 [9]	–906,585	41,87	–
B $_{(аморф)}$ [8]	0	6,53	11,97
B_2O_3 [8]	–1273,75	54,01	62,80
Mg [10]	0	32,7	–
MgO [10]	–602,100	26,96	37,18
O_2 [10]	0	205,035	–

Таблица 3

Расчетные термодинамические величины для реакций окисления Al, Si, B и Mg

Реакция	$\Delta G_T = f(T)$	$\Delta G°_{1073}$, кДж/моль	$K_{P\ 1073}$	$\Delta G°_{1723}$, кДж/моль	$K_{P\ 1723}$
$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$	–3351,4+0,6267·T	–2678,989	1,3502	–2271,656	1,1718
$Si + O_2 = SiO_2$	–906,585+0,0795·T	–821,295	1,0964	–769,628	1,0552
$4B + 3O_2 = 2B_2O_3$	–3547,5+0,5332·T	–2975,371	1,3959	–2628,788	1,2014
$2Mg + O_2 = 2MgO$	–1204,2+0,2165·T	–971,879	1,1151	–831,145	1,0597

Как видно из приведенных данных, в принятом интервале температур 1073 – 1723 К возможно протекание реакций окисления Al, Si, B, Mg, что указывает на возможность их использования в качестве антиоксидантов для графитсодержащих огнеупорных материалов.

Если при заданных условиях меняется агрегатное состояние веществ, то при расчетах равновесия необходимо учитывать переход из одного состояния в другое.

На основе численных значений $\Delta H°$ и $\Delta S°$ соединений могут быть получены уравнения $ln\ K$ и $\Delta G°$, отвечающие процессу плавления.

Эти величины самостоятельного значения не имеют, но в силу аддитивности логарифмов констант равновесия и изобарных потенциалов они должны учитываться при определении $\Delta G°$ системы, в которой отдельные участники меняют агрегатное состояние.

Если исходной является система, состоящая из твердых веществ, а изучается возможность их взаимодействия при температуре, соответствующей жидкому состоянию, то расчет изобарного потенциала реакции может складываться из последовательного вычисления $\Delta G_1°$ процессов плавления веществ и взаимодействия их в жидком состоянии $\Delta G_2°$.

Изобарный потенциал реакции при температуре выше точки плавления веществ будет равняться сумме изобарных потенциалов плавления и взаимодействия в жидком состоянии.

Уравнение для расчета константы скорости реакции $lnK = -\frac{DH^0_{298}}{RT} + \frac{DS^0_{298}}{R}$ можно представить в иной форме, обозначив $-\frac{DH^0_{298}}{R} = M$ и $\frac{DS^0_{298}}{R} = N$, тогда $ln\,K = \frac{M}{T} + N$.

Определяли тепловые зависимости $ln\ K$ и ΔG для процесса плавления алюминия, кремния, бора и магния.

Исходные и расчетные значения представлены в табл. 4.

Таблица 4

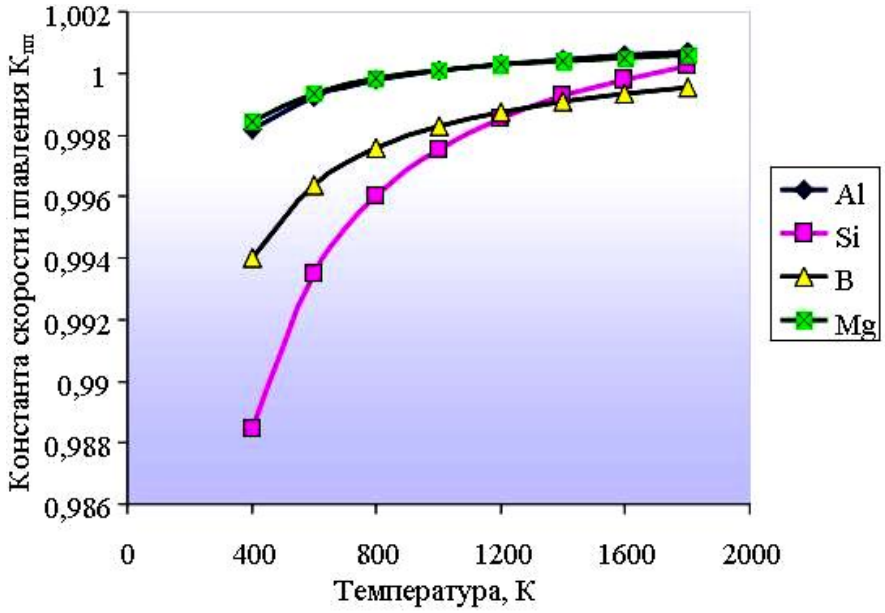
Термодинамические величины фазовых переходов $Al_{тв} \rightarrow Al_{ж}$, $Si_{тв} \rightarrow Si_{ж}$, $B_{тв} \rightarrow B_{ж}$, $Mg_{тв} \rightarrow Mg_{ж}$

Вещество	$T_{пл}$, К	$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	$\Delta S_{пл}$, Дж/(моль·К)	M	N, $\cdot 10^{-3}$	$ln\ K_p = f(T)$	K_{1073}	K_{1723}	$\Delta G_T = f(T)$	ΔG_{1073}, кДж/моль	ΔG_{1723}, кДж/моль
$-Al_{тв}$	933,5	10,75	11,5158	0	0	$\frac{-1,293}{T} + 1,3851 \cdot 10^{-3}$	1,0002	1,0006	10,75 – 0,0115·T	–1,6065	–9,0917
$+Al_{ж}$				-1,2930	1,3851						
Δf				-1,2930	1,3851						
$-Si_{тв}$	1688	50,6	29,9763	0	0	$\frac{-6,0861}{T} + 3,6055 \cdot 10^{-3}$	0,9979	1,0001	50,6 – 0,02998·T	18,4354	–1,0492
$+Si_{ж}$				-6,0861	3,6055						
Δf				-6,0861	3,6055						
$-B_{тв}$	2573	23,6	9,1722	0	0	$\frac{-2,8386}{T} + 1,1032 \cdot 10^{-3}$	0,9985	0,9995	23,6 – 0,0092·T	13,7583	7,7964
$+B_{ж}$				-2,8386	1,1032						
Δf				-2,8386	1,1032						
$-Mg_{тв}$	922	9,20	9,9783	0	0	$\frac{-1,1066}{T} + 1,2002 \cdot 10^{-3}$	1,0002	1,0006	9,2 – 0,00998·T	–1,5067	–7,9926
$+Mg_{ж}$				-1,1066	1,12						
Δf				-1,1066	1,12						

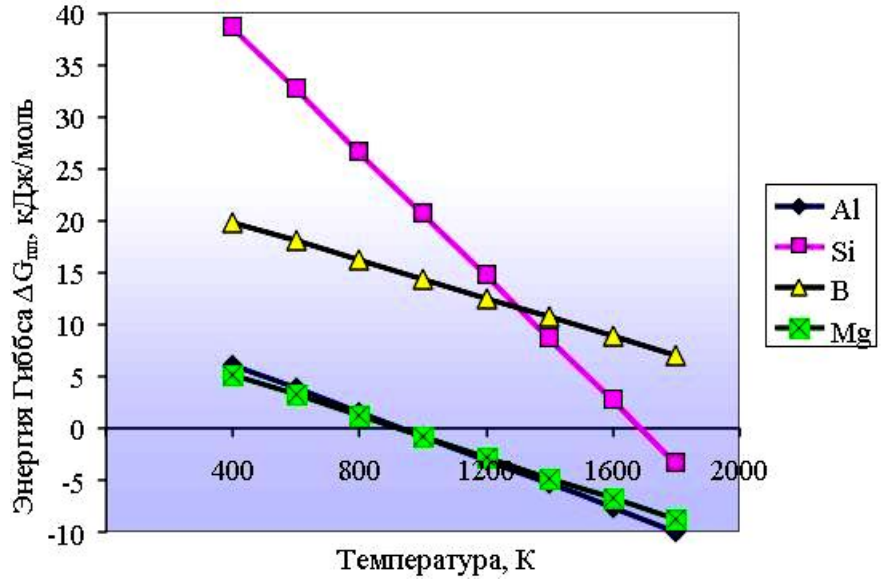
На основе полученных уравнений $ln\ K = f(T)$ и $\Delta G_T = f(T)$ были построе-

ны графики зависимости константы скорости реакции и энергии Гиббса для процессов плавления Al, Si, B и Mg (рис. 2).

Аналогичным образом рассчитаны *ln K* и $\Delta G°$ (табл. 5), отвечающие процессам плавления Al_2O_3, SiO_2, B_2O_3, MgO и построены их графические зависимости от температуры (рис. 3).

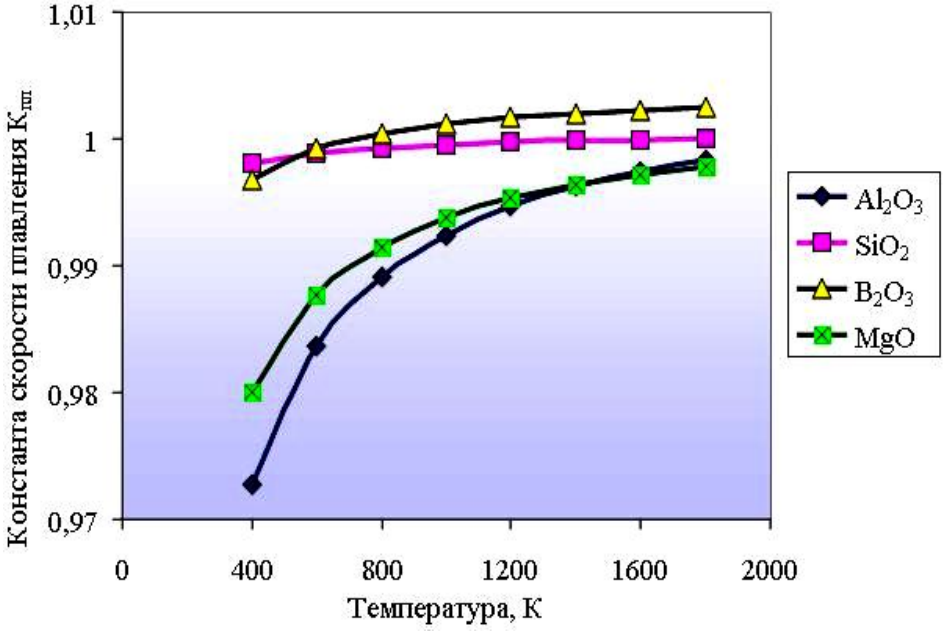


а)

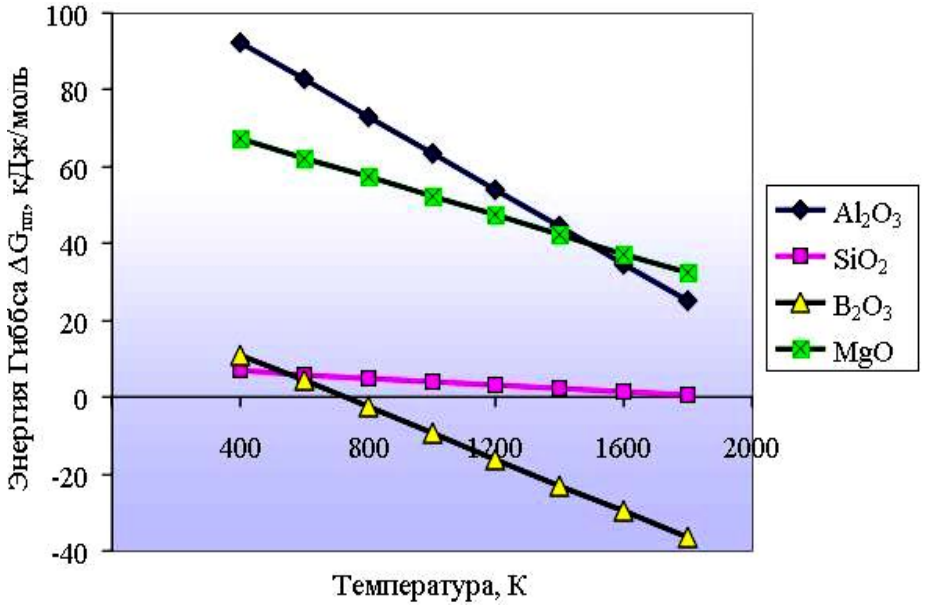


б)

Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции $K_{пл}$ (а) и энергии Гиббса $\Delta G_{пл}$ (б) при плавлении Al, Si, B и Mg



а)



б)

Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции $K_{пл}$ (а) и энергии Гиббса $\Delta G_{пл}$ (б) при плавлении Al_2O_3, SiO_2, B_2O_3, MgO

Анализируя полученные данные, можно заключить, что в принятом интервале температур (до 1800 К) возможно плавление Al, Si, Mg, а также B_2O_3.

С термодинамической точки зрения важен лишь результат процесса, но не путь, по которому он проходил.

Так, для алюминия безразлично, будет ли алюминий сначала затверде-

вать, а потом окисляться до твердого глинозема, или, наоборот, сначала жидкий алюминий окислится, образуя жидкий глинозем, который затвердеет.

Таблица 5

Термодинамические величины фазовых переходов $Al_2O_{3\ тв} \rightarrow Al_2O_{3\ ж}$, $SiO_{2\ тв} \rightarrow SiO_{2\ ж}$, $B_2O_{3\ тв} \rightarrow B_2O_{3\ ж}$, $MgO_{тв} \rightarrow MgO_{ж}$

Вещество	$T_{пл}$, К	ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль·К)	M	N, $\cdot 10^{-3}$	$\ln K_p = f(T)$	K_{1073}	K_{1723}	$\Delta G_T = f(T)$	ΔG_{1073}, кДж/моль	ΔG_{1723}, кДж/моль
$-Al_2O_{3тв}$	2323	-1675,7	50,92	-201,5516	6,1246	$\frac{-13,3991}{T} + 5,7686 \cdot 10^{-3}$	0,8394	0,8969	111,4 – 0,04796·T	59,9440	28,7731
$+Al_2O_{3ж}$		111,4	47,9552	13,3991	-5,7680						
Δf		–	–	-188,1525	0,3566						
$-SiO_{2тв}$	1883	-906,585	41,87	-109,0432	5,0361	$\frac{-1,0272}{T} + 0,5413 \cdot 10^{-3}$	0,9083	0,9435	8,54 – 0,0045·T	3,6736	0,7257
$+SiO_{2ж}$		8,54	4,5353	1,0272	-0,5455						
		–	–	-108,016	4,4906						
$-B_2O_{3тв}$	2573	-1273,75	54,01	-153,2054	6,4963	$\frac{-2,9541}{T} + 4,0859 \cdot 10^{-3}$	0,8714	0,9187	24,56 – 0,03397·T	-11,8893	-33,9696
$+B_2O_{3ж}$		24,56	33,97	2,9541	-4,0858						
Δf		–	–	-150,2514	2,4104						
$-MgO_{тв}$	3100	-602,1	26,96	–72,42	3,2427	$\frac{-9,2615}{T} + 2,9829 \cdot 10^{-3}$	0,9431	0,9643	77 – 0,0248·T	50,3481	34,2029
$+MgO_{ж}$		77	24,84	9,2615	-2,9876						
Δf		–	–	-63,1585	0,2551						

Следовательно, рассматриваемый процесс можно описать следующими пятью уравнениями, из которых процесс (3) будет результирующим как для процессов (1) и (2), так и для процессов (4) и (5):

$$
\begin{array}{ll}
+ & (1) \quad 2\ Al_ж \rightarrow 2\ Al_{тв} \\
 & (2) \quad 2\ Al_{тв} + 1,5\ O_2 \rightarrow Al_2O_{3\ тв} \\
\Sigma & (3) \quad 2\ Al_ж + 1,5\ O_2 \rightarrow Al_2O_{3\ тв} \\
\hline
+ & (4) \quad 2\ Al_ж + 1,5\ O_2 \rightarrow Al_2O_{3\ ж} \\
 & (5) \quad Al_2O_{3\ ж} \rightarrow Al_2O_{3\ тв}
\end{array}
$$

Аналогичным образом определены схемы превращений для Si, B и Mg.

$$
\begin{array}{c|c|c}
+ & (6) & Si_ж \rightarrow Si_{тв} \\
 & (7) & Si_{тв} + O_2 \rightarrow SiO_{2\ тв} \\
\hline
\Sigma & (8) & Si_ж + O_2 \rightarrow SiO_{2\ тв} \\
\hline
+ & (9) & Si_ж + O_2 \rightarrow SiO_{2\ ж} \\
 & (10) & SiO_{2\ ж} \rightarrow SiO_{2\ тв}
\end{array}
$$

+	(11)	$2\ B_{ж} \rightarrow 2\ B_{тв}$
	(12)	$2\ B_{тв} + 1{,}5\ O_2 \rightarrow B_2O_{3\ тв}$
Σ	(13)	$2\ B_{ж} + 1{,}5\ O_2 \rightarrow B_2O_{3\ тв}$
+	(14)	$2\ B_{ж} + 1{,}5\ O_2 \rightarrow B_2O_{3\ ж}$
	(15)	$B_2O_{3\ ж} \rightarrow B_2O_{3\ тв}$

+	(16)	$Mg_{ж} \rightarrow Mg_{тв}$
	(17)	$Mg_{тв} + 0{,}5\ O_2 \rightarrow MgO_{\ тв}$
Σ	(18)	$Mg_{ж} + 0{,}5\ O_2 \rightarrow MgO_{\ тв}$
+	(19)	$Mg_{ж} + 0{,}5\ O_2 \rightarrow MgO_{\ ж}$
	(20)	$MgO_{\ ж} \rightarrow MgO_{\ тв}$

Таким образом, термодинамические расчеты подтверждают, что наиболее эффективным антиоксидантом является добавка бора, в расплав переходят преимущественно алюминий и бор, а из продуктов реакции наибольшее количество расплава образует оксид бора.

Список литературы: **1.** *Кащеев И.Д.* Оксидноуглеродистые огнеупоры / *И.Д. Кащеев*. – М.: «Интермет Инжиниринг», 2000. – 265 с. **2.** *Гельд П.В.* Процессы высокотемпературного восстановления / *П.В. Гельд, О.А. Есин*. – Свердловск: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии. Свердловское отделение, 1957. – 648 с. **3.** *Герасимов Я.И.* Курс физической химии / [*Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин и др.*]. – М.: Госхимиздат, 1963. – Т.1. – 624 с. **4.** Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ. изд. / [под ред. *Косолаповой Т.Я.*]. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с. **5.** *Гурвич Л.В.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание: в 4-х т. / [*Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др.*]. – [3-е изд., перераб. и расширен.]. – М.: Наука, 1979. – Т. II, Кн. 2. – 344 с. **6.** *Елютин В.П.* Взаимодействие окислов металлов с углеродом / *В.П. Елютин*. – М.: Металлургия, 1976. – 360 с. **7.** *Крестовников А.Н.* Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций / *А.Н. Крестовников*. – М.: Металлургиздат, 1963. – 416 с. **8.** Термические константы веществ: справочник в десяти выпусках / [под ред. акад. *В.П. Глушко*]. – М.: ВИНИТИ, 1971. – Вып. V (B, Al, Ga, In, Tl). – 530 с. **9.** Термические константы веществ: справочник в десяти выпусках / [под ред. акад. *В.П. Глушко*]. – М.: ВИНИТИ, 1970. – Вып. IV (C, Si, Ge, Sn, Pb). – Часть 1: Таблицы принятых значений. – 510 с. **10.** *Рябин В.А.* Термодинамические свойства веществ: справочник / *В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит*. – Л.: «Химия», 1977. – 392 с.

Поступила в редколлегию 23.11.09

УДК 622.333-17:691

Э.Б. ХОБОТОВА, докт. хим. наук, ***М.И. УХАНЁВА***, аспирант,
А.В. СОКОЛОВА, студент, ХНАДУ

ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО И РАДИОНУКЛИДНОГО СОСТАВОВ ОТВАЛЬНОЙ ГОРЕЛОЙ УГОЛЬНОЙ ПОРОДЫ

Досліджено мінералогічний та радіонуклідний склад гранулометричних фракцій відвальної вугільної породи. Визначено морфологічні особливості поверхні часток різних фракцій породи. Показано наявність гідравлічної та адсорбційної активності відвальної породи і можливість використання досліджених відходів в якості активного мінерального компонента будівельних матеріалів.

The mineralogical and radionuclide composition of heap coal gangue granulometrical fractions have been researched. The surface morphologic characteristic properties of particles of gangue different fractions have been studied. The hydraulicity and adsorption activity of heap gangue and possibility of utilization of researched wasters as active mineral component of building materials have been shown.

Постановка проблемы.

Угольные шахты постоянно выделяют на поверхность большое количество пустых пород, образуемых при добыче угля и его обогащении. Под складирование угольных пород отчуждаются большие площади, в период горения они выделяют газы, отравляющие атмосферу. Разработка отвальных угольных терриконов и утилизация пород являются важной экологической задачей. Одной из разновидностей отходов угледобывающей отрасли являются горелые угольные породы – продукты самообжига пустых пород. Они являются наиболее распространенным и дешевым сырьем. Перспективным направлением промышленного использования пород угольных терриконов является производство вяжущих материалов. Актуальность этой проблемы определяется недостатком кондиционного сырья для производства неорганических вяжущих материалов в Украине. Близость минералогического состава отвальных угольных пород неорганическим строительным материалам позволяет рассматривать терриконы как техногенные залежи полезных ископаемых. Однако существует ряд препятствий для использования горелых пород в различных отраслях промышленности.

Главным недостатком является неравномерный обжиг породы в терриконе и, следовательно, варьирование химического и минералогического состава породы по террикону.

Установлено [1, 2], что химический состав горелых пород укладывается в интервалы, %: 49 ÷ 62 SiO_2; 20 ÷ 40 Al_2O_3; 2 ÷ 13 Fe_2O_3; 1,5 ÷ 3,5 CaO; 0,3 ÷ 1 MgO; 0,4 ÷ 1,2 MnO; 0,3 ÷ 1,5 SO_3; 0,3 ÷ 1,5 – другие соединения.

Более всего варьируется содержание оксида железа (III). Горелые породы также могут содержать нежелательные примеси несгоревшего угля и глинистых соединений.

Отвальные породы также можно рассматривать как компоненты техногенно измененного радиационного фона. Поэтому их использование в составе бетонов может привести к повышению дозы облучения людей. Следовательно, в каждом отдельном случае вопрос об использовании отвальных горелых пород должен решаться после предварительного изучения представительской пробы и ее разделения на отдельные гранулометрические фракции.

Целью работы являлось изучение радиационно-химических свойств образцов гранулометрических фракций отвальной горелой породы с целью выявления возможности их использования в производстве стройматериалов.

Экспериментальные методы исследования.

В работе изучены отвальные горелые породы шахты "Ольховатская" Донецкой области. Представительская проба доменного шлака отбиралась в соответствии с правилами, изложенными в рекомендациях [3]. Рассеивание на отдельные гранулометрические фракции проводилось с помощью набора сит. Средний гранулометрический состав горелой породы следующий: > 20 мм – 26 %; 10 – 20 мм – 14 %; 5 – 10 мм – 16,7 %; 2,5 – 5 мм – 17,3 %; 1,25 – 2,5 – 8 %; 0,63 – 1,25 мм – 4,7 %; < 0,63 мм – 13,3 %. Большой вклад крупной фракции свидетельствует о том, что исходные пустые породы были прочные и твердые, поэтому материал не подвергся естественному измельчению в результате обжига [1].

Рентгенофазовый анализ образцов фракций выполнен на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении с графитовым монохроматором [4]. Использовано примерно по 0,5 $см^3$ каждого образца. Полнопрофильные дифрактограммы измерены в интервале углов $5 < 2\theta < 120°$ с шагом 0,02° и временем накопления 15 с в каждой точке. Первичный поиск фаз выполнен по картотеке PDF-1 [5], после чего был выполнен расчет рентгено-

грамм по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [6]. Для полной расшифровки рентгенограмм использовались источники [7 – 10].

Гамма-спектрометрический анализ выполнен с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра СЕГ-001 "АКП-С", диапазон измеряемых энергий гамма-излучения которого составляет от 50 до 3000 кэВ. При этом исследуемая проба помещалась в сосуд Маринелли объёмом 1 л. Время измерения активности естественных радионуклидов в среднем составляло 2,5 часа. Предел допускаемой основной погрешности измерения активности для геометрии "Маринелли" (P = 0,95) не более 25 %. Для обработки результатов измерений использовалось программное обеспечение Akwin.

Измерения кислотности поверхностных слоев воды, прилегающих к твердым частицам, проводилось по методике, разработанной в УГНИИ «УкрВОДГЕО» (г. Харьков).

Измерительным прибором служил pH-метр – милливольтметр, включающий твердофазный селективный электрод и модифицированный электрод сравнения в полипропиленовых корпусах. Продолжительность единичного измерения составляла 1 – 2 с. Полученные результаты свидетельствуют, что все фракции горелой породы являются кислыми.

Значения pH для фракций: < 0,63 мм и 2,5 – 5 мм – 5,54; > 20 мм – 5,91.

Гидравлическая активность угольной породы определена по количеству поглощенной извести CaO. Данный метод целесообразно применять по отношению к кислым породам и шлакам. В насыщенном растворе извести плотностью 0,995 г/см^3 выдерживали навеску измельчённого отвального угольного шлака массой 10 г. Содержание активного CaO в растворе через 1 и 3 суток определяли титриметрическим методом по ГОСТ 22688-77.

Адсорбционная активность измельчённых отвальных угольных шлаков изучена спектрофотометрическим методом на приборе SPEKOL 11 при поглощении метиленового синего (МС) из раствора исходной концентрации 0,01 г/л при λ = 620 нм. Минимальное время контакта навески адсорбента 0,5 г с раствором МС 15 мин. Образец горелой породы предварительно измельчали до прохождения через сито 0,125 мм.

Морфологические особенности поверхности частиц образцов изучены по методу электронно-зондового микроанализа (EPMA) на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390 LV с системой рентгеновского микроанализа INCA при увеличении поверхности образцов в 1000 – 10000 раз.

Результаты рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовым анализом трех гранулометрических фракций горелой породы обнаружены следующие основные минералы: кварц SiO_2, брусит $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, гематит Fe_2O_3, альбит $NaAlSi_3O_8$ ($0{,}5Na_2O \cdot 0{,}5Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$) и иллит $KAl_4Si_2O_9(OH)_3$ ($0{,}5K_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 1{,}5H_2O$).

Результаты уточнения дифрактограмм по методу Ритвельда показаны на рис. 1 на примере фракции частиц 2,5 – 5 мм.

Данные по содержанию минералов в образцах приведены в табл. 1. В скобках указаны стандартные отклонения величин, полученные в результате уточнения, которые следует считать нижним пределом ошибки определения.

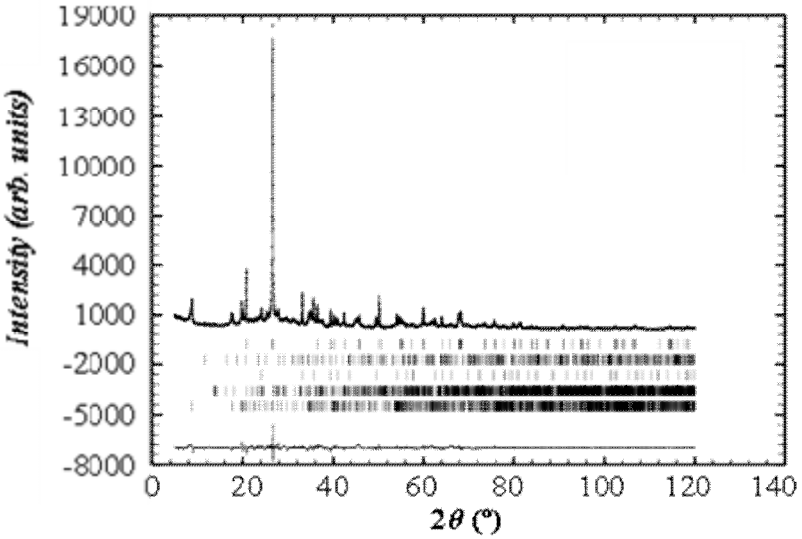


Рис. 1. Результаты уточнения дифрактограммы отвальной горелой породы фракции 2,5 – 5 мм по методу Ритвельда

Таблица 1

Результаты фазового анализа образцов фракций отвальной горелой угольной породы

Фаза	Фракция отвальной горелой угольной породы					
	< 0,63 мм		2,5 – 5 мм		> 20 мм	
	Массовая доля фазы, %	Размер частиц, нм	Массовая доля фазы, %	Размер частиц, нм	Массовая доля фазы, %	Размер частиц, нм
SiO_2	33,7 (3)	97	39,5 (3)	86	46,5 (3)	100
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	10,3 (2)	> 500	0,55 (6)	> 500	4,36 (14)	> 500
Fe_2O_3	7,79 (10)	66	6,50 (10)	105	2,96 (9)	114
$NaAlSi_3O_8$	8,8 (2)	58	2,3 (5)	20	–	–
$KAl_4Si_2O_9(OH)_3$	39,4 (4)	25	51,1 (6)	25	46,1 (4)	25
Ma	0,47		0,53		0,44	
Mc	2,12		1,88		2,28	

$M_{г.ж.}$	0,63	0,65	0,49

Данные табл. 1 показывают, что основными минеральными компонентами исследованных образцов являются кварц и гидроксоалюмосиликат калия, содержание которых больше в крупных фракциях, чем в мелкой. Незначительные количества гидрофосфата кальция и алюмосиликата натрия содержатся преимущественно в мелких фракциях, причем последняя фаза отсутствует в крупной фракции.

Положительной чертой при оценке горелых пород с позиций их использования в качестве заполнителей бетонов и растворов является отсутствие несгоревшего угля и колчеданов (пирита и маркизита). Данные примеси обладают высоким водопоглощением, большим капиллярным всасыванием, гидрофильным характером поверхности и способностью вступать в реакции с кислородом и водой, что приводит к изменениям в объеме отвердевшего изделия [1]. По наличию определенных фаз можно приблизительно определить температуру обжига горелой породы. Отсутствие метакаолинита $Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ и силлиманита $Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ может свидетельствовать о том, что температура обжига больше 600 °С. При таких температурах практически невозможно существование аморфных оксидов.

Отсутствие же углистых примесей (табл. 2) позволяет предположить, что температура обжига достигала 900 – 1000 °С [1]. Более точные сведения о степени самообжига необходимо получить по данным водопоглощения образцов. Нормальным самообжигом следует считать такой, при котором водопоглощение горелой породы изменяется в пределах 5 – 10 %, и повышенным – при водопоглощении черепка менее 5 %. В рассматриваемом случае водопоглощение согласно ГОСТ 12730.3-78 составляло 3,24 %.

При сравнении оксидного состава горелых пород с данными для угольных пород Донецкого угольного бассейна [1] можно отметить, что содержание SiO_2 меньше нижнего значения интервала (53,1 – 73,5 %) для фракции < 0,63 мм. Содержание Al_2O_3 находится на достаточно высоком уровне, интервал по литературным данным 14,22 – 27,91 %. Содержание CaO должно составлять 0,27 – 3,21 %, но в исследованных фракциях известь отсутствует. Разброс литературных значений для Fe_2O_3 составляет 5,55 – 12,18 %, поэтому фракции < 0,63 мм и 2,5 – 5 мм попадают в данный интервал. Содержание железа в окисных невосстановленных формах более желательно, так как при использовании породы в производстве строительных материалов возможно

образование гидроферритов кальция, увеличивающих прочность строительных материалов.

Результаты электронно-зондового микроанализа.

Химический состав отвальных горелых пород также был определен методом электронно-зондового микроанализа с системой рентгеновского микроанализа INCA. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты рентгеновского микроанализа фракций отвальных горелых пород (массовая доля, %)

Элемент	Фракция с диаметром частиц, мм		
	< 0,63	2,5 – 5	> 20
O	54,35	49,66	47,46
Na	0,23	0,55	0,68
Mg	0,44	0,35	0,56
Al	7,45	11,64	9,59
Si	26,98	20,52	18,37
S	0,47	1,72	1,23
K	0,91	3,55	1,96
Ca	0,22	0,49	3,06
Ti	0,54	0,92	0,73
Mn	–	–	0,17
Fe	8,4	10,62	16,2

Можно предположить, что при самообжиге породы все элементы переходят в оксиды. Существует определенное расхождение между направленностью изменения содержания SiO_2, Fe_2O_3 и Al_2O_3 по фракциям горелой породы согласно результатам рентгенофазового анализа и рентгеновского микроанализа. Оно обусловлено тем, что с помощью рентгенофазового анализа были определены только кристаллические фазы, по содержанию которых был проведен расчет содержания оксидов. Результаты рентгеновского микроанализа более полные. Согласно им можно отметить присутствие других элементов, предположительно в оксидной форме.

Характеристика горелых пород по химическому составу не является исчерпывающей для объяснения свойств пород и оценки их качества. Твердение горелой породы определяется степенью дисперсности и физико-химической природой породы, прошедшей обжиг. Важными показателями являются химическая и гидравлическая активность горелых пород, которые можно охарактеризовать по показателям: модулю активности Ма, силикат-

ному модулю Мс, модулю основности Мо и глинитно-железистому модулю $М_{г.ж.}$ [1]. Использование $М_{г.ж.}$ целесообразно, так как горелая порода относится к железистой.

Не представляется возможным рассчитать модуль основности Мо, так как в состав горелой породы не входят оксиды CaO и MgO.

Три остальных модуля рассчитываются по формулам:

$$Ma = (Al_2O_3) : (SiO_2),$$

$$Mc = (SiO_2) : (Al_2O_3),$$

$$М_{г.ж.} = (Al_2O_3 + Fe_2O_3) : (SiO_2).$$

Результаты расчетов модулей по суммарному содержанию оксидов в кристаллических соединениях фракций приведены в табл. 1. Расчеты выполнены без разделения оксидов на активные и неактивные формы. Весь оксид алюминия рассматривался как активный, хотя он обнаружен только в составе минералов. Поэтому результаты расчетов можно рассматривать как относительные. Согласно модульной классификации химическая активность пород тем больше, чем выше значение Ма и ниже Мс. Величина силикатного модуля укладывается в предел до 2,4 для кислых скрытоактивных шлаков [1].

Классификация образцов по активности (значение $М_{г.ж.}$) как железистых горелых пород показывает, что все три фракции горелой породы относятся к высокоактивным ($М_{г.ж.} > 0,49$). Предположительно наиболее активной является фракция 2,5 – 5 мм. Для высокоактивных фракций вещественный состав породы должен определяться присутствием аргиллитов и парцелланитов [1], что подтверждается минералогическим составом породы (табл. 1). Определение в минералогическом составе породы кварца, алюмосиликатов натрия (альбит) и калия (иллит) – разновидностей полевых шпатов, подтверждает, что глинистая порода является аргиллитом.

Расчет модулей по содержанию элементов показывает, что их значения изменяются по фракциям горелой породы. Максимальное значение Ма для фракции 2,5 – 5 мм, максимальное значение $М_{г.ж.}$ для фракции > 20 мм.

Оценка гидравлической активности горелой породы.

Для более точного определения гидравлической активности угольной породы использован метод оценки количества поглощенной извести CaO. Гидравлическая активность горелых пород обусловлена содержанием в них активных форм SiO_2, Al_2O_3 и Fe_2O_3, вступающих в реакцию с известью. По

данным работы [1] в горелых породах содержится достаточно большое количество активного кремнезема до 6,75 %. Значения содержания активных окислов в породах находятся в соответствии с фиксацией извести из водного раствора. Измельченную навеску средней пробы угольной породы (10 г) выдерживали в растворе CaO с исходной концентрацией 5,625 %.

Концентрация CaO контролировалась во времени в процессе взаимодействия с породой. Экспериментальные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Активность терриконной породы по поглощению CaO

Время контакта шлака с раствором CaO, сут.	Содержание CaO в растворе, %	Величина поглощения CaO, %	Величина поглощения CaO, мг/г
1	3,5	2,125	211,4
3	2,375	3,25	323,4

Сравнение полученных данных с имеющимися в литературе показывает, что величина поглощения CaO велика и превышает таковые значения для глиежей – 30 мг/г за 30 суток и горелых пород терриконов – 50 мг/г [1]. Пределы колебаний поглощения извести горелыми породами достаточно широкие, так как они являются смешанными породами и содержат глинитные, железистые и кремнеземистые гидравлические добавки в различных концентрациях. По данным работы [1] кремнеземистые, железистые горелые породы Кузбасса способны поглощать за 30 суток 40 ÷ 130 мг/г извести. В этом отношении они ближе к золам и шлакам, способность которых к поглощению извести равна 41 ÷ 113 мг/г [11]. Обжиг углесодержащих шахтных пород в терриконах при температурах 600 – 1000 °С приводит к переводу оксидов кремния, алюминия и железа в активные (растворимые) модификации, способные к взаимодействию с известью. Обожженные глины и глинисто-песчанистые сланцы характеризуются активностью по величине поглощения извести в пределах от 40 до 150 мг/г [1]. Полученные в настоящей работе величины поглощения извести получены за менее длительный срок – 3 суток, что необходимо учитывать при сравнении с литературными данными. Поглотительная способность угольных пород шахты "Ольховатская" сравнима с количественными показателями для кислых гидравлических добавок: опаловидных пород (трепелов, диатомитов, опок) – 250 ÷ 400 мг/г [12]. Столь высокая поглотительная способность свидетельствует о значительной гидравлической активности и возможности использования горелых пород в качест-

ве активных добавок к цементному клинкеру. Согласно [13] в качестве гидравлических добавок используют глинистые минералы, обожженные при подземных пожарах в угольных слоях и при самовозгорании отвалов пустых шахтных пород. Данные добавки должны поглощать не менее 50 мг/г извести за 30 суток. При меньшем значении гидравлической активности добавки относятся к инертным.

Оценка адсорбционной активности горелой породы.

Высокая гидравлическая активность горелой породы подтверждена в опытах по определению адсорбционной активности. Сорбционная емкость пород зависит от многих факторов: температуры обжига, содержания углистых примесей, адсорбционной активности глинисто-сланцевых пород и др. На практике прослеживается прямая корреляция между содержанием угля в породе и адсорбционной активностью. В рассматриваемом случае углистые частицы полностью отсутствуют. Ранее было сделано предположение о высокой температуре самообжига в терриконе, что косвенно подтверждено окраской породы, отсутствием метакаолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и силлиманита $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, низким водопоглощением. Поэтому адсорбционная активность породы будет определяться суммой других факторов за исключением присутствия несгоревшего угля.

Статическую обменную ёмкость (СОЕ) породы при поглощении МС определяли по формуле

$$\text{СОЕ} = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}, \text{ мг/г},$$

где C_1 – начальная концентрация МС, 0,01 г/л; C_2 – концентрация МС после адсорбции, г/л; V – объём раствора МС при адсорбции, 50 мл; m – масса навески отвальной угольной породы, 0,5 г.

Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Адсорбция МС горелой угольной породой

Время контакта с раствором МС	Оптическая плотность, D	C_2, г/л	СОЕ, мг/г
15 мин.	0,490	0,0041	0,59
1 ч.	0,275	0,00235	0,765
24 ч.	0,016	0,00025	0,975

3 сут.	0,004	0,0002	0,98

Изменение оптической плотности раствора МС по сравнению с исходным значением D = 1,1 ($C_{МС}$ = 0,01 г/л) лежит в интервале 0,61 ÷ 1,096.

За 3 суток оптическая плотность уменьшается на 99,6 %. По величине разности оптических плотностей исследованную породу можно отнести к группе адсорбентов, характеризующихся очень высокой адсорбционной активностью и величиной емкости поглощения 5 ÷ 30 мг-экв [1]. Соответственно потери при прокаливании для рассматриваемой классификационной группы составляют 2 ÷ 14 % на сухое вещество. Ввиду большого разнообразия минералогического состава горелых пород величина сорбционной активности может характеризовать степень самообжига пород только в пределах определенной литологической группы [1]. Полученные в эксперименте значения СОЕ (табл. 4) не являются предельными, малая величина СОЕ обусловлена низкой начальной концентрацией МС. О высокой сорбционной емкости угольной породы свидетельствует величина эффективности сорбционной очистки раствора индикатора: в течение 15 мин. она достигает 59 %, за сутки выходит на максимально высокое значение 97,5 %. Высокую сорбционную способность горелой угольной породы на фоне отсутствия углистых примесей и эффективного самообжига можно объяснить присутствием глинистых частиц в высокодисперсном состоянии. Угольная порода предварительно была тщательно измельчена, а согласно данным работы [1] растирание используют для возвращения цемянкам их активности.

Результаты гамма-спектрометрического исследования.

Гамма-спек-трометрическое исследование позволило определить удельные активности естественных радионуклидов и среднюю эффективную удельную активность $C_{эф.}$, согласно величине которой возможно ранжирование фракций горелой породы по классам радиационной опасности.

Результаты гамма-спектрометрического анализа приведены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты гамма-спектрометрического анализа фракций отвальной горелой породы

Гранулометрическая фракция	$C_{эф.}$, Бк/кг	$C_{сум.}$, Бк/кг	C_i, Бк/кг (вклад, %)		
			^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th
Представительская проба	251 ± 31,7	1190	1050 (88,1)	73,7 (6,2)	67,7 (5,7)
> 20 мм	240 ± 30,1	1100	968 (87,7)	67,4 (6,1)	68,9 (6,2)
10 – 20 мм	257 ± 31,7	1160	1010 (87,2)	77,2 (6,6)	71,8 (6,2)
5 – 10 мм	258 ± 33,0	1250	1110 (88,7)	69,4 (5,5)	71,7 (5,7)

2,5 – 5 мм	270 ± 33,0	1280	1130 (88,2)	77,5 (6,0)	73,7 (5,7)
1,25 – 2,5 мм	278 ± 34,3	1270	1110 (87,3)	84,1 (6,6)	76,4 (6,0)
0,63 – 1,25 мм	270 ± 33,2	1230	1070 (87,2)	84,4 (6,9)	72,3 (5,9)
< 0,63 мм	305 ± 31,7	1110	912 (82,0)	111 (10,0)	89,3 (8,0)

Согласно величине $C_{эф.}$ все фракции горелой породы относятся к I классу радиационной опасности и могут использоваться в строительстве без ограничений [14]. Изменение $C_{эф.}$ ЕР в зависимости от размера частиц иллюстрируется рис. 2.

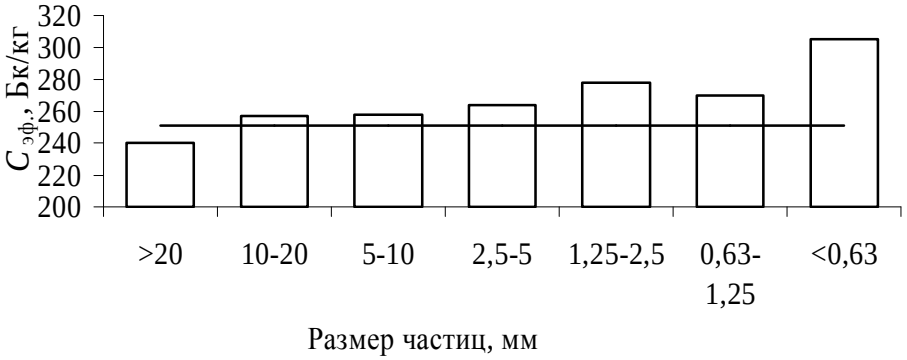


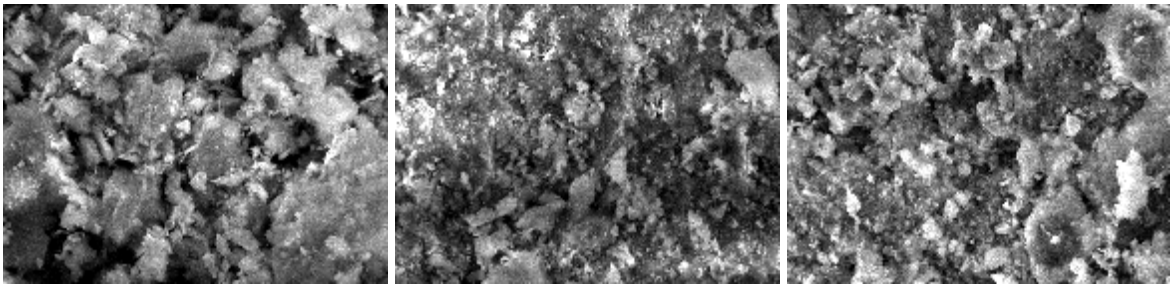
Рис. 2. Изменение $C_{эф.}$ по размерам частиц горелой породы: сплошная линия соответствует $C_{эф.}$ представительской пробы

Нормирование учитывает один из опасных факторов – гамма-излучение материалов. Второй фактор радиационной опасности – выделение изотопов радона строительными материалами в настоящее время НРБ Украины не учитывается. Поэтому сохраняется определенная опасность при использовании материалов с повышенной удельной активностью изотопов ^{226}Ra, при естественном распаде которых образуются изотопы ^{222}Rn. Диффундируя по порам и трещинам строительного материала, изотопы радона попадают в объем помещения. Существует прямая корреляция между удельной активностью радия и объемной концентрацией радона в воздухе помещения, повышение которой является причиной увеличения легочной дозы облучения человека.

Из рассмотренных фракций горелой породы наиболее опасными с позиций радоновыделения являются мелкие фракции < 2,5 мм и особенно < 0,63 мм. Повышение удельной активности ^{226}Ra приводит к возрастанию $C_{эф.}$ фракции < 0,63 мм на 17,7 % по сравнению с представительской пробой и на 21,3 % – по сравнению с фракцией горелой породы > 20 мм, обладающей наименьшим значением $C_{эф.}$. Таким образом, с позиций радиационной

безопасности для использования в производстве строительных материалов можно рекомендовать наиболее крупную фракцию > 20 мм.

Микрофотографии образцов фракций (рис. 3), полученные с помощью электронного растрового микроскопа, дают представление о степени разрыхления поверхности и размерах частиц, входящих в состав спеченного агломерата. Фракция 2,5 – 5 мм характеризуется практически отсутствием разрыхления. На хорошо спеченной поверхности отмечено незначительное количество мелких частиц. Степень разрыхления поверхности наибольшая для мелких и крупных фракций. Для фракции < 0,63 мм отмечается присутствие частиц спеченного агломерата максимального размера до 30 ÷ 50 мкм. Некоторые частицы распушенные или имеют игольчатую форму. Они хаотически расположены друг по отношению к другу. Подобные факторы могут повышать адсорбционную способность поверхности агломератов. Можно предположить, что повышенные значения $C_{эф.}$ данной фракции связаны с более эффективной адсорбцией радионуклидов, а именно ^{226}Ra и ^{232}Th, чей вклад в суммарную активность возрастает для рассматриваемой фракции.



а) б) в)

Рис. 3. Микрофотографии поверхности частиц фракций горелой породы (увеличение 2000 раз):
а – < 0,63 мм; б – 2,5 – 5 мм; в – > 20 мм

Размер частиц агломератов фракции > 20 мм несколько меньше и максимально составляет 20 ÷ 30 мкм. Визуально меньше по численности частиц, которые составляют агломераты. Частицы имеют четко очерченные края. По сравнению с фракцией < 0,63 мм меньше частиц с распушенными краями. Если связывать величину удельной эффективной радиоактивности с сорбционной способностью поверхности, то необходимо отметить, что фракции 2,5 – 5 мм и > 20 мм имеют примерно одинаковую способность к адсорбции радионуклидов. Основными факторами, повышающими сорбционную ем-

кость поверхности агломерата, являются форма частиц и их количество. Размер частиц является второстепенным фактором.

Выводы.

Таким образом, высокие значения адсорбционной активности обожженной породы позволяют рассматривать ее как активный минеральный адсорбент и рекомендовать к применению в качестве микронаполнителей для асфальтовых вяжущих.

Наличие же высокоактивных модификаций кремнезема, глинозема и железистых окислов в горелой породе подтверждает возможность использования ее в качестве активной минеральной добавки или пуццоланово-глинитного компонента строительных материалов.

Активные (или гидравлические) добавки обладают способностью в высокодисперсном состоянии химически связывать оксид кальция и образовывать цементирующие новообразования.

Практическое отсутствие углистых частиц разрешает добавление в клинкер горелых пород во время помола.

Поэтому перспективой дальнейших исследований в данном направлении является изготовление опытных образцов стройматериалов с использованием отвальной горелой породы и изучение их физико-механических свойств.

Список литературы: **1.** *Книгина Г.И.* Строительные материалы из горелых пород / *Г.И. Книгина*. – М.: Стройиздат, 1966. – 297 с. **2.** *Резниченко П.Т.* Охрана окружающей среды и использование отходов промышленности / *П.Т. Резниченко, А.П. Чехов*. – Днепропетровск: Проминь, 1979. – 73 с. **3.** Радиационно-гигиеническая оценка строительных материалов, используемых в гражданском строительстве УССР / под общ. ред. *Сергеева Н.П.* – К.: Будівельник, 1987. – 21 с. **4.** *Бокий Г.Б.* Рентгеноструктурный анализ: в 2 т. / *Г.Б. Бокий, М.А. Порай-Коши*. – М.: Изд-во МГУ, 1964. – Т. 1. – 564 с. **5.** JCPDS PDF-1 File // International Committee for Diffraction Data. PA, USA. – 1994. **6.** *Rodriguez-Carvajal J.* FullProf. 98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction / *J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel* // Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography. – Newsletter. – 1998. – № 20. – 26 p. ***7. Moore P.B.*** The crystal strucutre of Bredigite and the genealogy of some alkaline earth orthosilicates / ***P.B. Moore, T. Araki*** // American Mineralogist. – 1976. – Vol. 61. – P. 74 – 87. **8.** *Curry N.A.* Crystal structure of brushite, calcium hydrogen orthophosphate dihydrate: A neutron-diffraction investigation / *N.A. Curry, D.W. Jones* // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. – 1971. – P. 3725 – 3729. **9.** *Downs R.T.* The high-pressure crystal chemistry of low albite and the origin of the pressure dependency of Al-Si ordering / ***R.T. Downs, R.M. Hazen, L.W. Finger*** // American Mineralogist. – 1994. – Vol. 79. – P. 1042 – 1052. **10.** *Антипин М.Ю.* Распределение электронной плотности в гематите, α-Fe_2O_3, по прецизионным рентгендифракционным данным / [М.*Ю. Антипин, В.Г. Цирельсон, М.П. Флюгге и др.*] // Докл. АН СССР. – 1985. – Т. 281. – С. 854 – 857. **11.** *Горбачев Д.Е.* О взаимодействии пылевидных зол ТЭЦ с известью и гипсом / *Д.Е. Горбачев* // Исследования. Бетоны и растворы: сб. науч. тр. НИИЖБ. – М.:

Госстройиздат, 1957. – 119 с. **12.** *Бутт Ю.М.* Шлаковые цементы без добавок – возбудителей твердения / *Ю.М. Бутт, Е.Л. Горбаковская, Л.Д. Вайсфельд* // сб. трудов РОСНИИМС. – М.: Промстройиздат, 1953. – № 3 – 189 с. **13.** Справочник по производству цемента / под ред. *И.И. Холина*. – М.: Госстройиздат, 1963. – 851 с. **14.** Норми радіаційної безпеки України (НРБУ-97). – К.: МОЗ, 1997. – 121 с.

Поступила в редколлегию 18.11.09

УДК: 678.664: 557.152

Я.В. ЗАЧИНЯЕВ, докт. хим. наук, Российская Военно-медицинская академия, г. Санкт-Петербург, Россия,
А.А. АНИЩЕНКО, канд. хим. наук, ДНУ, г. Днепропетровск, Украина,
И.И. МИРОШНИЧЕНКО, аспирантка,
А.В. ЗАЧИНЯЕВА, докт. биол. наук, Российская Военно-медицинская академия, г. Санкт-Петербург, Россия

МИКРОБНАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИУРЕТАНА

Біодеградація поліуретанів у грунті проходить під дією мікроорганізмів, які здібні в процесі життєдіяльності розкладатись, або засвоювати в своїй біомасі фрагменти полімерних ланцюгів. Ефективність такого процесу залежить як від властивостей самого полімеру, так і від видового складу мікробіоти та її життєвої здібності, а також від властивостей самого грунту. Вивчення процесу розкладання двох зразків поліуретану в грунтах показали, що повної біодеградації полімеру не виникає, незалежно від хімічного складу грунтів. Поліуретан трьохмірної будови підданий поверхневій біодекструкції, яка не приводить до змін хімічної структури полімеру. Біодекструкція зразка полімеру поліуретану лінійної будови проходить в поверхневому шарі, як і в об’ємі і супроводжується розкладанням гідролітично не стійких зв’язків в полімері.

Biodegradation of polyurethanes in a soil occurs over the influence of microorganisms, that can decompose or digest during life activity in its biomass fragments of polymer chains. The efficient of that process dependence on properties of that polymer and of species microbiota composition and its life ability and also of properties itself soil. The researching of process decomposition of two polyurethane samples in a soil showed, that complete biodegradation of polymers doesn’t occur, independently of chemical composition of a soil. Polyurethane with solid composition is subject to surface biodestruction, that doesn’t lead to changing of chemical structure of polymer. Biodestruction of polyurethane samples with linear structure events in surface layer and in volume and accompanied by disintegration of hydrolytic unstable polymer bonds.

Экологические проблемы, связанные с захоронением промышленных отходов, требуют особого внимания к пластмассам. Кроме того, из-за нехватки сырья, такого как неочищенная нефть, использующаяся при изготовлении пластмасс, особого внимания требует вопрос переработки отходов этих ма-

териалов, поэтому важно изучение и объяснение процессов, протекающих в результате разрушения полиуретанов. Полиуретаны являются важным и разнообразным классом синтетических полимеров, используемых в широком спектре товаров, применяемых в медицине, автомобилестроении и в других отраслях промышленности.

Среди используемых вспомогательных веществ встречаются удлинняющие цепочку агенты (например, короткие цепочки диолов), сшивающие полимерагенты (например, короткие цепочки полиолов с тремя и более гидроксильными группами), реагирующие с группами изоцианатов, дополнительные агенты для процесса производства полиуретана и агенты «улучшения» (например, силиконовые соединения, используемые в качестве антипенных веществ и ароматические эфиры для придания эластичности). В качестве полиолов используются полиолы на основе простых и сложных полиэфиров. Большинство используемых в настоящее время полиуретанов – это простые полиуретаны, т.е. синтезированные из полиола на основе простого полиэфира.

Полиизоцианаты включают в себя ароматические и алифатические соединения. Часто используются толуиленовый диизоцианат и диизоцианат дифенилметана [1, 2].

Простой полиуретан редко восприимчив к микробной биодеградации. Отмечено, что ряд простых полиуретанов разрушался штаммом КН 11 *Staphylococcus epidermidis,* но биодеградация проходила очень медленно, поскольку механизм биодеструкции включает в себя деполимеризацию экзотипа [3].

Цель работы – исследование механизма биоповреждения простых полиуретанов трехмерного (образец 1) и линейного (образец 2) строения почвенными микроорганизмами.

Исследование процесса разложения двух образцов полиуретана в почвах в течение 20 месяцев с помощью ИК-спектроскопии показало, что полной биодеградации полимера не происходит, независимо от химического состава почв.

Об этом свидетельствует наличие в ИК-спектрах образцов (после выдерживания в почве) полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям ассоциированной имино-группы в области 3346 - 3340 см$^{-1}$ (с., шир.) и карбонильной группы (амидной) в области 1734 – 1730 см$^{-1}$ (с., резк.), ν (С–Н в арилах) в области 3010 см$^{-1}$ (с., резк.), ν (С–Н) в области 2924 – 2920 см$^{-1}$

(с., резк.), ν (C–H) в области 2852 – 2850 $см^{-1}$ (с., резк.), ν (C=C в аренах) в области 1597 $см^{-1}$ (с., резк.), деформационным колебаниям δ (NH) в области 1526 – 1524 $см^{-1}$ (с., резк.) и др.

О частичной биодеградации второго полиуретанового образца свидетельствует исчезновение плеча – NH– в области 3450 $см^{-1}$, а также полос поглощения в ИК-спектрах в области 1665 $см^{-1}$ ($\nu_{C=O\ сопряж.}$), 1122 $см^{-1}$ (ν_{C-O-C} в простых эфирах), 885 $см^{-1}$ (ν_{C-C}) и одной из полос валентных колебаний C=C ароматич. в области 1600 $см^{-1}$.

Деградация этого образца полиуретана обусловлена, на основании результатов ИК-спектроскопии, гидролизом простой эфирной связи:

$$\sim R_1\text{-O-}R_2\sim + HOH \rightarrow \sim R_1\text{–OH} + \sim R_2\text{-OH}.$$

Электронная микроскопия исходного образца полиуретана показала, что оба образца полимера характеризуются глобулярным типом надмолекулярных структур (рис. 1 и рис. 2).

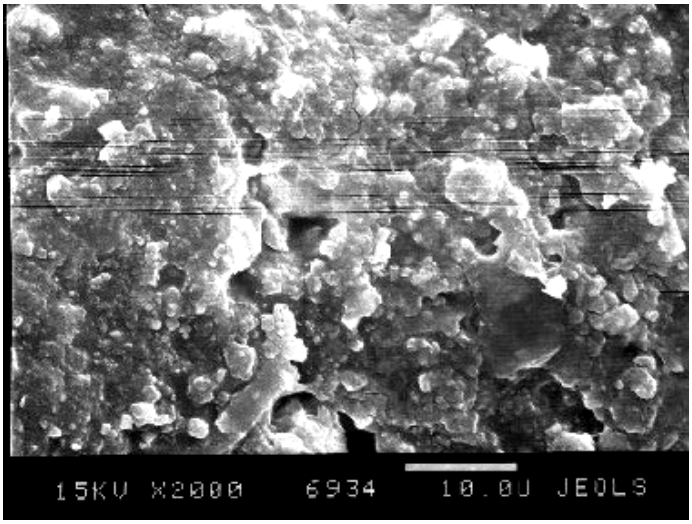


Рис. 1. Поверхность контрольного образца № 1

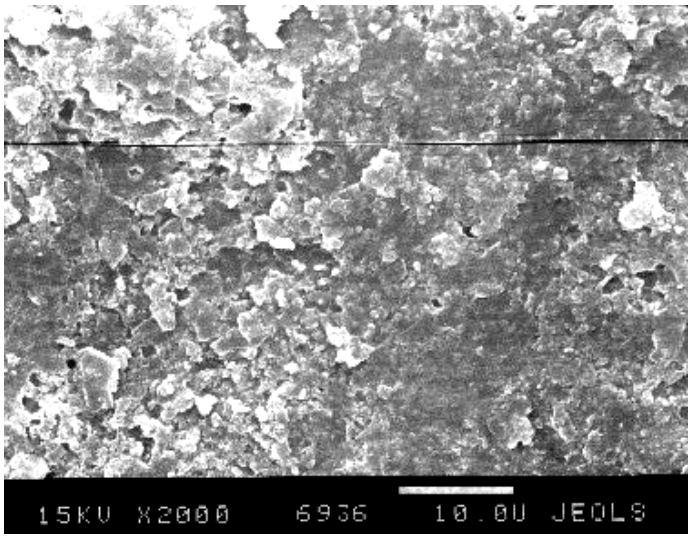


Рис. 2. Поверхность контрольного образца № 2

В процессе биодеструкции полимера тип этих структур остается таким же, но изменяются их размеры. Образцы полиуретана в результате инкубации в почвенном образце 1 покрылись мощной биоплёнкой, что свидетельствует о начальном этапе микробиологического повреждения – адгезии микроорганизмов (рис. 3 и рис. 4).

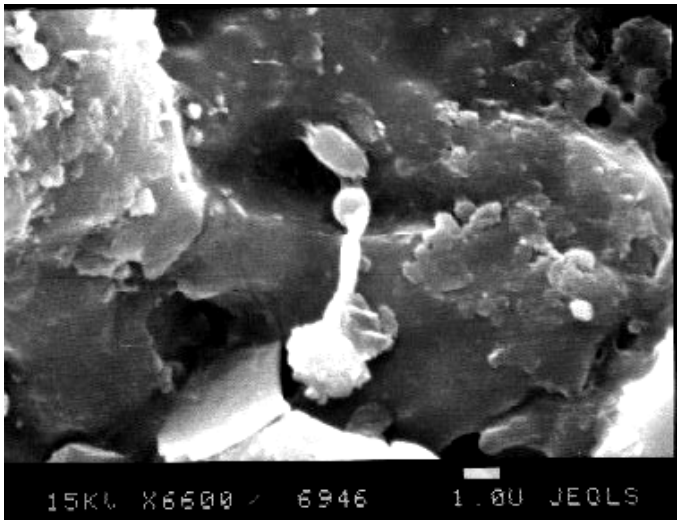


Рис. 3. Поверхность образца № 1 после инкубации в лесной дерново-подзолистой почве

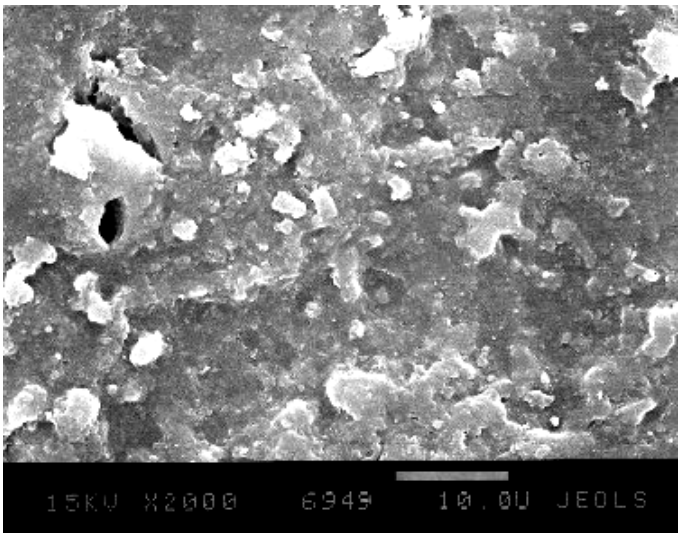


Рис. 4. Поверхность образца № 2 после инкубации в лесной дерново-подзолистой почве

На образцах полиуретана в результате инкубации в почвенном образце 2 отмечалось развитие псевдомицелия актиномицетов и мицелия грибов (рис. 5 и рис. 6).

Эти образцы полимера подверглись следующему этапу микробиологического повреждения – росту микроорганизмов-биодеструкторов.

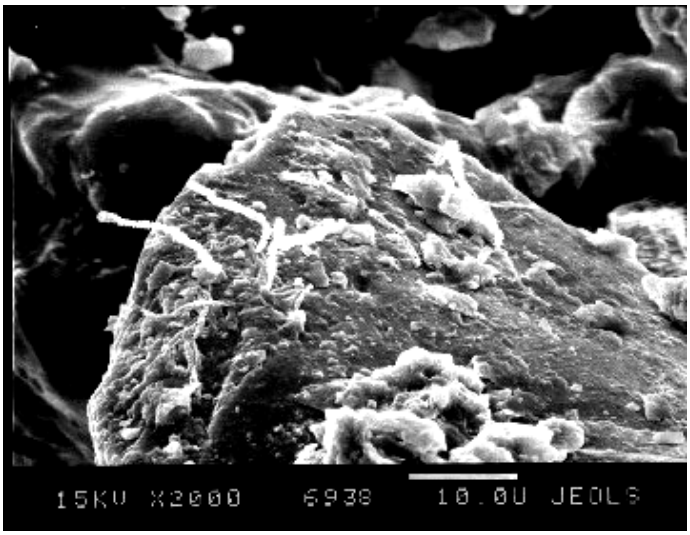


Рис. 5. Поверхность образца № 1 после инкубации в суглинистой почве

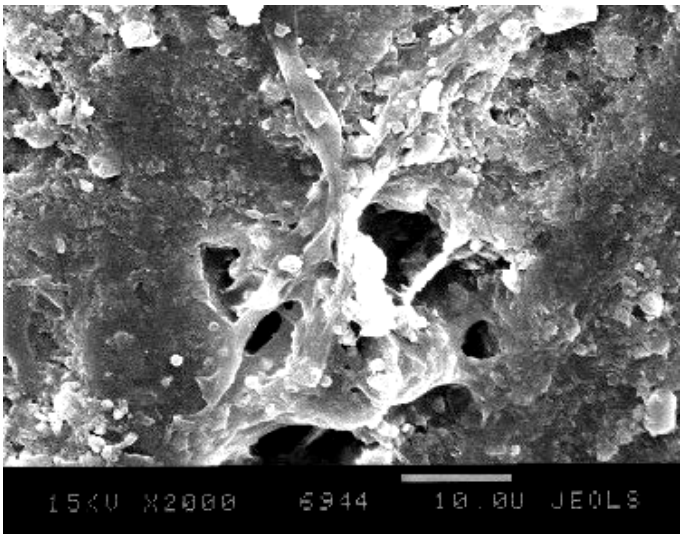


Рис. 6. Поверхность образца № 2 после инкубации в суглинистой почве

Адгезия клеток бактерий – палочек и кокков была отмечена на полимерных образцах, прошедших инкубацию в почвенном образце 3 (рис. 7 и рис. 8).

Таким образом, результаты электронной микроскопии показали, что образец полиуретана трехмерного строения подвержен поверхностной биодеструкции, которая не приводит к изменению химической структуры полимера.

Биодеструкция образца полиуретана линейного строения происходит как в поверхностном слое, так и в объеме и сопровождается распадом гидролитически нестойких связей в полимере.

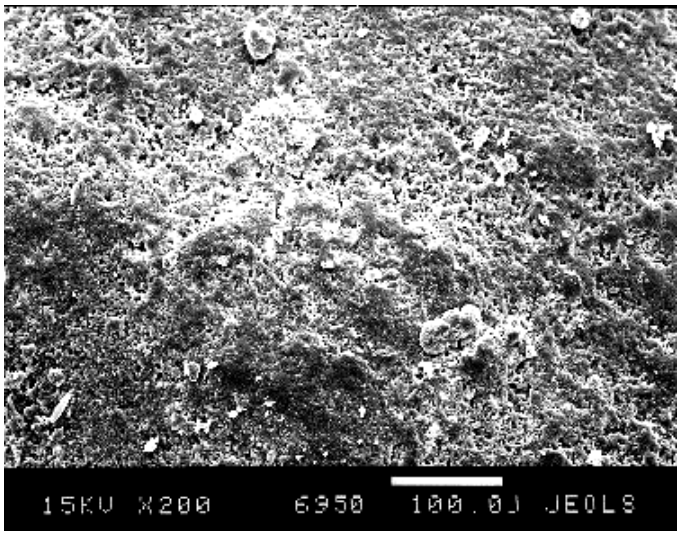


Рис. 7. Поверхность образца № 1 после инкубации в торфянисто-дерновоподзолистой почве

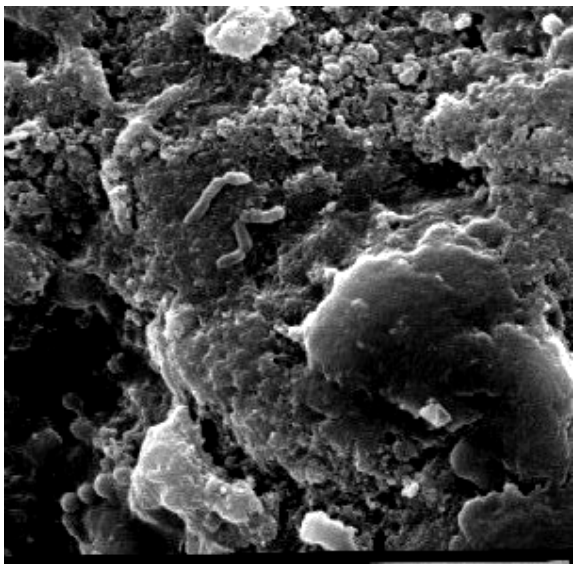


Рис. 8. Поверхность образца № 2 после инкубации в торфянисто-дерновоподзолистой почве

Экспериментальная часть.

В работу были взяты:

- Обр. 1 – лесная дерново-подзолистая почва в окрестностях г. Советска (Калининградская обл.);

- Обр. 2 – тёмно-серый, пылеватый суглинок (Орловская обл., деревня Большое Сотниково);

- Обр. 3 – торфянисто-дерновоподзолистая почва (Ленинградская обл., Выборгский р-он, окрестности п. Рощино).

Полиуретановые гранулы были помещены в почву на 20 месяцев (Т = 18 – 20 °С). Химические свойства почв определены по общепринятым методикам [4].

Результаты проведенных исследований представлены в таблице.

Таблица

Химический состав почв

№ Образца	pH водный	Гидр. кислотность, мг экв на 100 г	Сумма обменных оснований, мг экв на 100 г	Степень насыщ. оснований, мг экв на 100 г	Обменная кислотность, мг экв на 100 г
1	6,7	1,06	32,5	96,8	1,17
2	5,7	5,37	20,41	79,2	1,17
3	4,4	19,3	2,86	12,9	22,62

Al + H	Al	C, %	N, %	C/N	N, мг/кг	P_2O_5, мг/кг	K_2O, мг/кг
0,78	0	1,48	0,12	12,8	53,5	26,7	200,2
1,56	0	2,60	0,16	16,1	49,7	24,9	108,0
42,12	0,77	8,77	0,38	23,1	94,7	47,4	88,0

Поверхность полимера была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа «JMS-5400 (Jeol)», образцы полимера были наклеены на двухстороннюю углеродную клейкую ленту и покрыты напыленным в вакууме слоем золота.

ИК-спектры образцов полиуретанов регистрировались на ИК Фурье – спектрофотометре «Shimadzu FTIR 8300» (Япония).

Область записи спект-ров: 4000 – 350 $см^{-1}$, погрешность определяемой частоты 0,25 $см^{-1}$. Исследуемые образцы таблетировались с бромидом калия (5 мг образца + 50 мг KBr).

Выводы:

1. Полной биодеградации полимера не происходит, независимо от химического состава почв.

2. Полиуретан трехмерного строения, подвержен поверхностной биодеструкции, которая не приводит к изменению химической структуры полимера.

3. Биодеструкция образца полиуретана линейного строения происходит как в поверхностном слое, так и в объеме и сопровождается распадом гидролитически нестойких связей в полимере.

Список литературы: 1. *Пхакадзе Г.А.* Биодеструктируемые полимеры / *Г.А. Пхакадзе*. – К.: Наукова думка, 1990. – 160 с. **2.** *Cosgrove L., McGeechan P.L., Robson G.D., Handley P.S.* // Applied and Environmental Microbiology. – 2007. – Vol. 73. – P. 5817 – 5825. **3.** *Nakajima-Kambe T., Shigeno-Akutsu Y., Nomura N., Onuma T. // Nakahara T.* Appl. Microbiol. Biotechnol. – 1999. – Vol. 51. – P. 134 – 139. **4**. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв / *Е.В. Аринушкина*. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. – 487 с.

Поступила в редколлегию 18.11.09

Содержание

1.	***М.С. ЮР'ЄВА*** СТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛИПИДЫ В СОВРЕМЕННОМ ПИТАНИИ	3
2.	***О.Л. СМІРНОВА***, ***М.О. ГЛУШКОВА*** ПЕРЕРОБКА ВІДПРАЦЬОВАНИХ ПОЛІГРАФІЧНИХ ПЛІВОК, ЩО МІСТЯТЬ СРІБЛО	9
3.	***Р.О. ШЕВЧЕНКО***, ***М.Д. САХНЕНКО*** ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ МЕХАНІЗМ ВИНИКНЕННЯ УСКЛАДНЕНЬ ПРИ БУРІННІ СВЕРДЛОВИН НА НАФТУ ТА ГАЗ	14
4.	***Н.Н. ПРОСКУРИН***, ***М.В. ВЕДЬ***, ***Н.Д. САХНЕНКО***, ***А.С. ШЕПЕЛЕНКО*** ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ИНГИБИТОРНОЙ КОМПОЗИЦИИ СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ	18
5.	***Ю.Є. СКНАР*** УТВОРЕННЯ КОНВЕРСІЙНОГО ПОКРИТТЯ НА ЦИНКУ У РОЗЧИНАХ ТАНІНУ	22
6.	***О.Ю. КРОТ*** АНАЛІТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ РУХУ МАТЕРІАЛУ В	26

	БАРАБАННО-ВАЛКОВОМУ АКТИВАТОРІ БЕЗПЕРЕРВНОЇ ДІЇ	
7.	***С.В. ЛИТОВЧЕНКО*** РОЗРАХУНОК ШВИДКОСТЕЙ ПЕРЕРОЗПОДІЛУ ФАЗУ ДИФУЗІЙНИХ СИЛІЦИДНИХ ПОКРИТТЯХ ПРИ ЇХНІЙ ЕКСПЛУАТАЦІЇ В ПОВІТРІ	43
8.	***П.А. БИЛЫМ*** ДИАМИНОДИНАФТИЛЫ – ОТВЕРДИТЕЛИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭПОКСИДОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬЮ	52
9.	***О.П. ЧУМАК, О.В. ФЕДОРЧЕНКО*** ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ТА ПРОБЛЕМИ ВИНОРОБСТВА В УКРАЇНІ	56
10.	***Г.И. ГЛУШКО, О.П. ЧУМАК, К.В. МАРКОВ*** ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ХРАНЕНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЛОДОВ АБРИОКОСА	60
11.	***Н.Ф. ТЮПАЛО, В.В. БОНДАРЬ, И.Н. ШАПОВАЛОВА, Т.Н. СЕМЕНЮК*** ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ ПИРИДИНОВ СОЕДИНЕНИЯМИ Cr^{VI} В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ	66
12.	***Н.Г. ЕМЕЛЬЯНЕНКО, Н.Д. БАЛЕРА, А.Т. ГОРДИЕНКО, Л.В. САЕНКО*** АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВИБРОГРОХОЧЕНИЯ ДИСПЕРСНИХ МАТЕРИАЛОВ	74
13.	***П.О. НЕКРАСОВ*** ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ФЕРМЕНТАТИВНОЇ ЕТЕРИФІКАЦІЇ	81
14.	***В.И. УБЕРМАН, А.Е. ВАСЮКОВ, Л.А. ПОЛОСУХИНА, В.В. КАРТАШЕВ, А.М. КАСИМОВ, А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, Л.А. ВАСЬКОВЕЦ*** ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – ФИЗИЧЕСКИЕ И ДИСПЕРСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	88
15.	***О.В. САВВОВА, О.В. БАБІЧ, Р.М. ВОРОЖБІЯН*** ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ БЕЗБОРНИХ АПАТИТОВИХ ПОКРИВНИХ ЕМАЛЕЙ	100
16.	***В.В. РЕЗНІЧЕНКО, А.М. БУТЕНКО, О.Я. ЛОБОЙКО, Н.Б. МАРКОВА*** ВПЛИВ ПРИРОДИ ОХОЛОДЖУВАЛЬНИХ СУМІШЕЙ НА МІКРОТВЕРДІСТЬ ВТОРИННОЇ ВОЛЬФРАМВМІСНОЇ СИРОВИНИ	104
17	***О.П. ЧУМАК, Д.А. КОЗЛОВ*** ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ В КАЧЕСТВЕ РАСТОВРИТЕЛЕЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЦЕННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАСЕЛ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ	109
18.	***А.С. КАТАШИНСЬКИЙ, К.В. ЛИХНИЦЬКИЙ, В.З. БАРСУКОВ, В.Г. ХОМЕНКО*** ВПЛИВ ОДНОАТОМНИХ ОДНОЗАРЯДНИХ ІОНІВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІАНІЛІНУ	114
19.	***Г.І. ГРИНЬ, П.А. КОЗУБ, Г.М. СИНИЦЬКА, Т.А.ДОВБІЙ, Н.М. ТКАЧУК*** ВДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСУ ГАЗОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ АЛМАЗОГРАФІТОВОЇ СУМІШІ У ВИРОБНИЦТВІ СИНТЕТИЧНИХ АЛМАЗІВ	123
20.	***Г.Г. ТУЛЬСКИЙ, А.А. СМИРНОВ, ХАССАН МУССА ДИАБ*** ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНОГО СОЛЕСОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ НА ВОЗМОЖНОСТЬ ЕЁ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ	129

21.	***О.Л. ОВСІЄНКО*, *Н.В. ГУБАНОВА*** БІФУНКЦІОНАЛЬНИЙ КАТАЛІЗАТОР ОДЕРЖАННЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЕФІРУ ІЗ СИНТЕЗ-ГАЗУ. ОПТИМАЛЬНИЙ ХІМІЧНИЙ СКЛАД	134
22.	***Л.А. АНГОЛЕНКО*, *Г.Д. СЕМЧЕНКО*, *М.А. КУЩЕНКО*, *С.В. ТИЩЕНКО*, *Е.Е. СТАРОЛАТ*, *В.В. ПОВШУК*, *В.Н. СИДОРОВ*** ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ГРАФИТА И АНТИОКСИДАНТНЫХ ДОБАВОК	142
23.	***Э.Б. ХОБОТОВА*, *М.И. УХАНЁВА*, *А.В. СОКОЛОВА*** ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО И РАДИОНУКЛИДНОГО СОСТАВОВ ОТВАЛЬНОЙ ГОРЕЛОЙ УГОЛЬНОЙ ПОРОДЫ	153
24.	***Я.В. ЗАЧИНЯЕВ*, *А.А. АНИЩЕНКО*, *И.И. МИРОШНИЧЕНКО*, *А.В. ЗАЧИНЯЕВА*** МИКРОБНАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ПОЛИУРЕТАНА	166

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ "ХПІ"

Тематичний випуск
"Хімія, хімічна технологія та екологія "

Збірник наукових праць

Випуск № 46
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. № 176-09

Підп. до друку 13.12.2009 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. № 937. 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