

ВЕСТНИК
НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

Сборник научных трудов

Тематический выпуск

«Химия, химическая технология и экология»

11'2010

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. Елифанов, 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

e-mail: szelentcov@kpi.kharkov.ua

УДК 621.833

Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2010. – № 11. – 180 с.

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

Для наукових співробітників, викладачів, аспірантів, спеціалістів.

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

Для научных работников, преподавателей, аспирантов, специалистов.

**Друкується за рішенням Вченої ради НТУ “ХПІ”,
протокол № 3 від 06.04.2010 р.**

ISSN 2079-0821

© Національний технічний університет «ХПІ», 2010

И.С. БЕЛОГУР, канд. техн. наук, *И.М. РЫЩЕНКО*, канд. техн. наук,
А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина,
Л.Н. ЭРАЙЗЕР, докт. техн. наук, ОНТУ, г. Одесса, Украина

ДИАГРАММА СИСТЕМА $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ НИТРАТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НОВО-АМВРОСИЕВСКОГО ФОСФОРИТА

Проведен графоаналітичний розрахунок процесу азотнокислотного розкладання фосфоритів на базі Ново-Амвросіївського концентрату в системі H^+ , $\text{Ca}^{2+}||\text{NO}_3^-$, PO_4^{3-} , H_2O . Досліджені фізико-хімічні діаграми чотирьохкомпонентних взаємних систем, встановлені фазовий склад азотнокислотного розчину, виявлені області існуючих сольових систем.

The graph-analytic calculation of process of azotnokislotozno decomposition of phosphorite is conducted on a base Novo-Amvrosivsk of concentrate in the system of H^+ , $\text{Ca}^{2+}||\text{NO}_3^-$, PO_4^{3-} , H_2O . The research physicochemical diagrams of the four-component mutual systems, ascertainment phase composition of nitro-acid solution, are probed, found out the areas of the existent salt systems.

В технологии азотно-фосфорных удобрений наметились тенденция по вовлечению в производственный цикл низкосортных фосфоритов. Как показал обзор известных способов получения азотно-фосфорного удобрения, одним из наиболее перспективных является азотнокислотный метод [1 – 2].

Целью исследований данной работы, явилось графоаналитическое и экспериментальное обоснование технологического процесса получения N-P удобрения.

В качестве фосфорсодержащего компонента, использовали фосфат-глауконитовый концентрат Ново-Амвросиевского месторождение Донецкой области, состав которого представлен в оксидных формах (масс. %): P_2O_5 – 13,0 – 13,3; CaO – 30,0 – 31,0; H_2O – 3,0 – 4,0; MgO – 1,0 – 2,0; Fe_2O_3 – 3,0 – 4,0; Al_2O_3 – 2,0 – 3,0; CO_2 – 6,0 – 10,0; K_2O – 3,0 – 4,0; Na_2O – 0,4 – 1,0; F – 1,0 – 1,5; SiO_2 – 28,0 – 30,0.

Для разработки технологии было исследовано влияние основных технологических параметров, а именно: концентрация исходных компонентов, соотношения реагирующих компонентов, температурного режима процессов на выход и состав образующегося продукта [3 – 4].

Проведенными исследованиями по разложению фосфоритов азотной кислотой установлено, что в интервале температур (40 – 60 °С) достигается

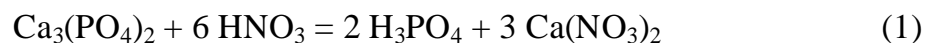
степень извлечения P_2O_5 – 97 – 98 масс. %. Концентрация азотной кислоты для разложения сырья составляло 54 – 58 масс. % HNO_3 , норма затрат 110 – 120 % от стехиометрической: время полного извлечения P_2O_5 – за 30 минут. Для сравнения, высококачественные фосфорит (Хибин, Каратау) норма азотной кислоты составляет 105 – 108 %, разложение проводят до 2 часов [1, 3]. Благоприятным фактором является перемешивание реакционной массы, которое составляет 80 – 250 об./мин.

В результате разложения получаем нитратную вытяжку (АКВ) следующего состава (масс. %): HNO_3 – 4,5 – 5,0; H_3PO_4 – 8,0 – 9,0; $Ca(NO_3)_2$ – 37,5 – 40,0; H_2O – 43,0 – 44,0; $Fe(NO_3)_3$ – 3,3–4,0; $Al(NO_3)_3$ – 3,8 – 4,5; $Mg(NO_3)_2$ – 2,0 – 3,0; $NaNO_3$ – 0,05 – 1,0; KNO_3 – 0,8 – 1,0; H_2SiF_6 – 0,3 – 0,4.

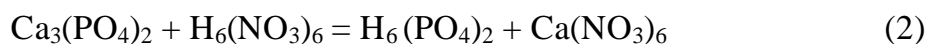
Выбор метода переработки солевых систем невозможен без применения физико-химических диаграмм состояния. Это основа для технических расчетов, которые позволяют критически рассмотреть существующие схемы и наметить новые пути совершенствования технологических процессов.

Для исследования процесса разложения фосфорсодержащего сырья азотной кислотой изучали фазовые равновесия в системе $CaO - P_2O_5 - N_2O_5 - H_2O$. Неизменным параметром процесса выбрали температуру от 40 – 60 °С, которая соответствует технологическим условиям разложения фосфорсодержащего сырья. Для построения квадратичной диаграммы, составов азотно-кислотной вытяжки, использовали метод Енеке (рис. 1) применяемый для изучения многокомпонентных систем [1 – 4].

При построении диаграммы, в углах квадрата размещены кислоты и соли, участвующие в упрощённой реакции – азотнокислотном разложении трикальцийфосфата:



Соотношение 3 CaO : $(PO_4)_2$ в $Ca_3(PO_4)_2$ равно 0,7. Для уравнивания числа катионов и анионов формулы солей и кислот в углах квадрата записаны с учётом стехиометрических коэффициентов реакции (1), представив её в виде:



Удвоенное знание молей H_3PO_4 и соответственное увеличение молей

HNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ необходимы для уравнивания числа анионов и катионов, образующихся при разложении $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и принятых за единицу (или 100 %). Таким образом, в правом нижнем углу диаграмме число катионов 3CaO и анионов $(\text{PO}_4)_2$ равно по единице и мольное отношение их также равно единице. При применении низкосортных фосфоритов фосфатная часть представлена гидроксилapatитом ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) в котором отношение $3\text{CaO} : (\text{PO}_4)_2$ составляет 1,1 – 1,15, т.е. кальция в нем больше на 11 – 12 % по сравнению с трикальций фосфатом. В соответствии с этими фигуративная точка для фосфорита на диаграмме (точка) расположена ниже абсциссы по вертикали на 0,11 единиц. В любой другой точке на сторонах или внутри квадрата сумма ионов $[(\text{Ca}^{2+})_3] + [(\text{H}^+)_6] = [(\text{PO}_4^{-3})_2] + [(\text{NO}_3^-)_6]$, т.е. равной единице. Тогда диаграмма содержит известное соотношение между компонентами в солевой (безводной) ее части.

Координаты фигуративных точек основных веществ приведены в табл.1.

Таблица 1

Индексы кислот и солей

Вещество	HNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	H_3PO_4	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Индекс	$\text{H}_6(\text{NO}_3)_6$	$\text{Ca}_3(\text{NO}_3)_6$	$\text{H}_6(\text{PO}_4)_2$	$(\text{Ca}_3)_{10/9}(\text{PO}_4)_2(\text{OH}_6)_{1/9}$
x	0	0	1	1
y	1	0	1	-0,11

Примечание: x – мольное отношение $(\text{PO}_4^{-3})_2$ к сумме анионов; y – мольное отношение $(\text{H}^+)_6$ к сумме катионов.

В верхней стороне табл. 1 даны формулы соединений в обычной форме согласно уравнению (1), во второй – в эквивалентной записи согласно уравнению (2). Из модифицированных формул второй строки сразу следуют значения индексов x и y – третья и четвертая строки. Некоторых пояснений требует гидроксилapatит. Чтобы не отступать от принятого единообразного определения индексов формально нужно считать, что в этой щелочной соли число ионов $(\text{H}^+)_6$ отрицательно, и по модулю равно числу гидроксильных групп $[\text{OH}^-]$. Сравнение отношений $(\text{Ca}^{2+})_3 : [(\text{PO}_4^{-3})_2]$ в трикальцийфосфате и в гидроксилapatите показало, что в первом случае оно равно 1, во втором 1,11. Поэтому в принятой системе координат x – y фигуративная точка гидроксилapatита лежит вне квадрата на продолжении стороны $\text{H}_6(\text{PO}_4)_2 - \text{Ca}_6(\text{PO}_4)_2$ в отрицательном направлении оси «y» (положительном направлении оси Z) в полном соответствии с численными значениями этих

индексов. Подобным образом далее произведён расчёт индекса «у» для Ново-Амвросиевского концентрата, с учетом полученных данных построена рабочая диаграмма, данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сводная таблица индексов фигуративных точек материальных комплексов в диаграмме H_6^+ , $\text{Ca}^{2+}_3 \parallel (\text{NO}_3)_6$, $(\text{PO}_4)^{3-}_2$, H_2O

Материальный комплекс	Обозначение	Индексы		
		x	y	m
Концентрат	К	1	-1,39	2,07
Азотная кислота	А	0	1	19,1
Азотно-кислотная вытяжка	В	0,3	0,4	14,05
Кислотный остаток АКВ	С	0,3	1	0

Графическое отображение процесса азотнокислотного разложения концентрата Ново-Амвросиевских фосфоритов представлено на рисунке.

По данным сводной таблицы на квадратной, нанесены узловые точки материальных комплексов, по которым проведены луч разложения АК и отрезок NS, концы которого соответствуют солевому (нитрат кальция и кислотному (смесь фосфорной и азотной кислот) остаткам азотнокислотной вытяжки. Как видно точка пересечения этих отрезков совпадает с расчетной точкой В безводного состава АКВ; на водной проекции расчетная точка В' азотнокислотной вытяжки также совпадает, найденной графически.

В нижней части водной проекции показано сечение поверхности ликвидус вертикальной плоскостью, включающей луч разложения АК.

Сечение построено по изогидрическим данным квадратной диаграммы.

Проведенные построения наглядно свидетельствуют, что фигуративная точка азотнокислотной вытяжки лежит значительно выше ликвидуса. Отсюда следует вывод, что разложение Ново-Амвросиевского концентрата азотной кислотой при 50 °С не осложняется кристаллизацией твердых фаз.

Таким образом, с использованием метода графоаналитического анализа диаграмм растворимости теоретически обоснован наиболее рациональный путь и оптимальные технологические параметры азотнокислотного метода получения азотно-фосфорного удобрения.

Подтверждены и объяснены экспериментальные данные о влиянии от-

дельных технологических параметров на выход продукта и содержание в нем различных солей.

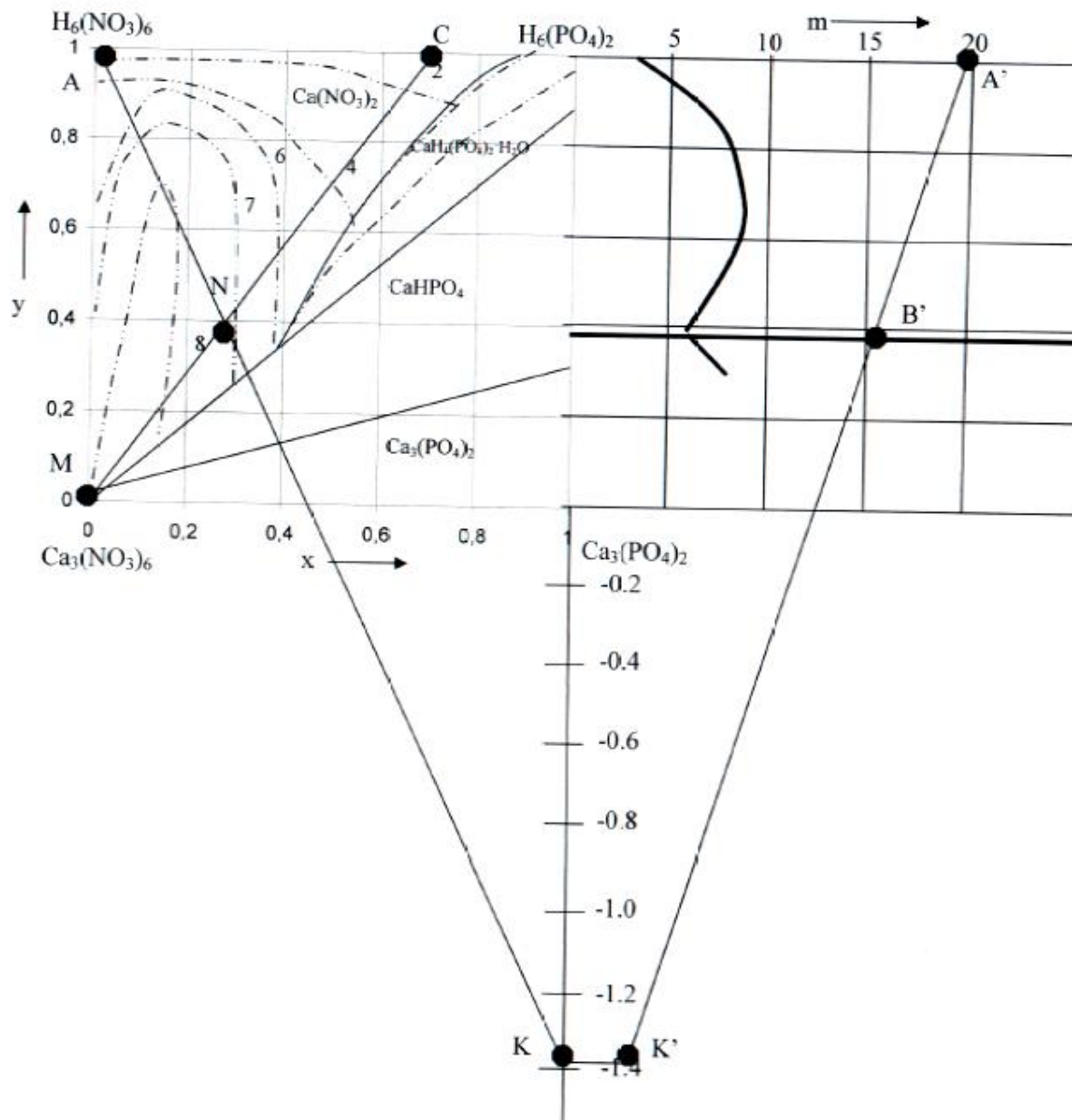


Рисунок – Диаграмма состояния системы $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ при $50\text{ }^\circ\text{C}$

Список литературы: 1. Гольдинов А.Л. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / А.Л. Гольдинов, Б.А. Копылев. – Л.: Химия, 1982. – 208 с. 2. Дормешкин О.Б. Производство водорастворимых комплексных удобрений / О.Б. Дормешкин. – Минск: БГТУ, 2006. – 248 с. 3. Эвенчика С.Д. Технология фосфора и комплексных удобрения / С.Д. Эвенчика, А.А. Бродского. – М.: Химия, 1987. – 463 с. 4. Соколовский А.А. Применение равновесных диаграмм растворимости в технологии минеральных солей / А.А. Соколовский, Е.Л. Яхонтова. – М.: Химия, 1982. – 264 с.

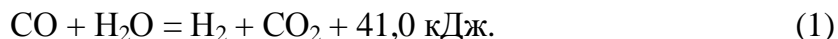
А.М. БУТЕНКО, канд. техн. наук, *О.Л. СІНЧЕСКУЛ*,
В.О. ЛОБОЙКО, *Н.Б. МАРКОВА*, НТУ “ХПІ”, м. Харків, Україна

АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ІМОВІРНИХ ПРОМОТОРІВ КАТАЛІЗАТОРА СТК

У статті наведено результати аналізу різноманітних промоторів каталізатора середньотемпературної конверсії СО водяною парою. Запропоновано універсальну формулу, яка дає можливість приблизно оцінити каталітичний потенціал додатків, які промотують каталізатор СТК. Встановлено, що більшість з відомих оксидів, як промоторів, дозволяють проводити процес конверсії за більш низьких температур ніж Fe_3O_4 . Сполуки V_2O_5 , MnO та MoO_2 навпроти за температури 350°C не виявляють необхідної активності. Стосовно Bi_2O_3 PbO , то за даних умов конверсії їх застосування неможливо за рахунок доволі низької температури плавлення їх активних фаз.

The results of analysis of different promoters for high temperature CO shift conversion catalyst are represented. A Universal formula was suggested. It allows to estimate catalytic potential approximately of additives that are promoters for HTC catalyst. It is defined that the majority of known oxides – promoters allow to hold a conversion process at lower temperatures than Fe_3O_4 . Compounds V_2O_5 , MnO and MoO_2 do not show the required activity at 350°C . As far as Bi_2O_3 and PbO are concerned it is impossible to use them as promoters for HTC catalyst because of low melting point of their active phases.

Каталітична реакція конверсії Карбон (II) оксиду водяною парою є складовою частиною процесу одержання синтез-газу для виробництва амоніаку. Вона протікає за таким рівнянням (1):



В промислових умовах процес здійснюється в дві ступені.

На першій, так званій середньотемпературній, конверсію проводять на оксидному залізохромовому каталізаторі в області температур $320 - 450^\circ\text{C}$. Це забезпечує високу інтенсивність процесу за неповному перетворенні СО, яке обумовлено станом рівноваги.

Після першої ступені одержують конвертований газ із залишковою концентрацією СО приблизно 2,5 – 3,5 об. %.

Другу ступень проводять за температури $180 - 240^\circ\text{C}$.

Так як у цьому випадку конвертується незначна кількість СО, то температура в шарі каталізатора підвищується на $20 - 25^\circ\text{C}$ (10°C на 1 % СО), що дозволяє про-

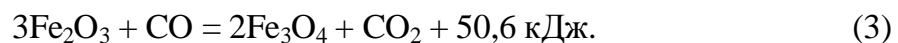
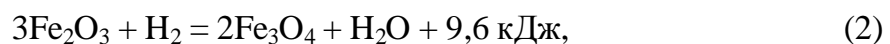
водити процес практично до рівноваги. Отриманий конвертований газ містить не більше 0,5 – 0,8 об. % Карбон (II) оксиду [1].

Конверсія Карбон (II) оксиду є зворотною й екзотермічною реакцією, і за принципом Ле-Шательє її слід проводити по можливості за більш низьких температур, але для цього необхідно мати відповідні каталізатори. Стосовно тиску, то воно згідно з принципом Ле-Шательє не впливає на вихід цільового продукту, але значно збільшує продуктивність агрегатів, причому пропорційно його зростанню.

Позитивний вплив на швидкість процесу також виявляє і підвищення концентрації водяної пари. Однак збільшення її кількості в парогазовій суміші, що піддається конверсії, вимагає технологічного та економічного обґрунтування, що, в свою чергу, пов'язане із проведенням додаткових досліджень. Тому повнота протікання реакції (1) буде визначатися, в основному, температурою процесу і природою каталізатора [2].

Для зміщення рівноваги убік утворення продуктів реакції, а саме H_2 необхідно зниження температури. У той же час, для досягнення достатньої швидкості процесу конверсії нажалі треба підвищувати температуру, що може призвести до збільшення швидкості зворотного процесу, до утворення вихідних речовин. Тому, щоб знизити температуру перебігу реакції (1) та прискорити досягнення рівноважного стану, необхідний відповідний каталізатор.

Зараз використовуються залізохромові контакти, які добре зарекомендували себе за досить довгий час роботи. Активною фазою всіх залізохромових каталізаторів відносно реакції конверсії Карбон (II) оксиду водяною парою є магнетит – Fe_3O_4 . До первісного складу товарного каталізатора входить $\alpha-Fe_2O_3$ – кристалічний оксид Феруму ромбоєдричної структури. Для перетворення $\alpha-Fe_2O_3$ в активний магнетит каталізатор відновлюють газовою сумішшю, яка містить CO , H_2 , CO_2 і водяну пару. Процес проводять за температури не вище $500\text{ }^\circ C$ і атмосферним тиском за наступними реакціями (2) і (3):



Хром (III) оксид, який входить до складу даного каталізатора, відіграє роль текстурного промотора, який збільшує термостійкість каталізатора. На разі нагрівання каталізатора в процесі його відновлення з'являється Fe_3O_4 за реакціями

(2) і (3), який зв'язує Cr_2O_3 в шпінель. А той магнетит, що залишився, утворює зі шпінеллю твердий розчин типу $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, в результаті того, що обидва компонента мають одну і ту ж кубічну ґратку [3].

Порівняння активності чистої фази Fe_3O_4 і твердого розчину показує, що їх каталітичні властивості приблизно однакові [4].

Також використовують деякі активуючі добавки до каталізатора, які підвищують його активність. Вони змінюють хімічний склад каталізатора і тим самим прискорюють цільову реакцію.

У теперішній час спеціалісти в області каталізу вже визначилися з найбільш оптимальним складом каталізатора СТК.

І вітчизняні, і закордонні промислові залізохромові каталізатори містять, у перерахунку на оксиди, 80 – 90 мас. % Ферум (III) оксиду і 7 – 10 мас. % Хром (III) оксиду, а також іноді 1,5 – 2,5 мас. % Купрум (II) оксиду як промотора, що підвищує активність.

Стосовно імовірних активуючих добавок, які можна вводити до складу даного контакту для покращення його каталітичних властивостей, то найбільш відомими з літератури є оксиди Купруму (II), Мангану (IV), Цинку, Кобальту (II), Ніколу (II), Плюмбуму (II), Аргентуму, Стибію (III), Молібдену (IV), Стануму (IV), Бісмуту (III), Кадмію (II), Ванадію (V) тощо [5].

Нажаль причина і механізм їх каталітичної дії до сьогоднішнього часу поки що не визначені.

Детальний аналіз особливостей проведення деяких каталітичних процесів, а також фізико-хімічних властивостей активних компонентів каталізатора СТК і запропонованих раніше промоторів дав змогу вивести універсальну формулу стосовно оцінки оптимальної температури роботи того або іншого промотора:

$$T_{\text{опт}} = T_{\text{пл. (р.)}} \cdot K, \quad (4)$$

де $T_{\text{опт}}$ – оптимальна температура роботи промотора; $T_{\text{пл. (р.)}}$ – температура плавлення або розкладання його активної фази після відновлення каталізатора; K – емпіричний коефіцієнт температурної залежності.

За основу каталітично активної речовини обрали магнетит Fe_3O_4 .

В процесі термічної обробки він не піддається плавленню, а розкладається за температури 1538°C ($T_p = 1538^\circ\text{C}$) [6].

Оптимальна температура проведення процесу середньотемпературної кон-

версії Карбон (II) оксиду водяною парою становить 350 °С [2]. Отже, відповідно формулі (4) коефіцієнт К буде становити 0,23.

Таким чином вказана формула прийматиме вигляд:

$$T_{\text{опт}} = 0,23T_{\text{пл. (р.)}} \quad (5)$$

Дана залежність дозволяє доволі точно прогнозувати оптимальну температуру роботи обраного додатку, який промотує каталізатор в умовах проведення процесу парової конверсії СО.

Детальні дані наведені в таблиці.

Таблиця

Температурні характеристики можливих промоторів каталізатора СТК

№	Промотор	Активна фаза	$T_{\text{пл. (р.)}}$, °С	$T_{\text{опт}}$, °С
1	CuO	Cu	1084,5	250
2	NiO	Ni	1455	335
3	CdO	CdO	900	207
4	Ag ₂ O	Ag	962	221
5	V ₂ O ₅	V ₂ O ₃	1970	453
6	ZnO	ZnO	1300	299
7	MnO	MnO	1780	409
8	MoO ₂	MoO ₂	1800	414
9	CoO	Co	1494	344
10	Sb ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	655	151
11	Bi ₂ O ₃	Bi	272	–
12	SnO ₂	SnO ₂	1630	375
13	PbO	Pb	327,5	–

Достовірність розрахункових даних підтверджується тим, що визначена оптимальна температура для активного CuO становить 250 °С. Це відповідає тим температурним умовам, в яких відбувається низькотемпературна конверсія СО водяною парою на каталізаторі НТК, де CuO є основним активним компонентом.

Також аналіз наведених в таблиці даних дає змогу стверджувати, що оксиди Бісмуту (III) та Плюмбуму (II) не можуть бути використані як промотори.

Це пояснюється тим, що в процесі відновлення каталізатора СТК оксиди вказаних металів легко переходять до металічного стану.

В такому вигляді вони мають доволі низьку температуру плавлення ($T_{\text{пл.}}^{\text{Pb}} = 375,5 \text{ }^\circ\text{C}$ та $T_{\text{пл.}}^{\text{Bi}} = 272 \text{ }^\circ\text{C}$) в той час, як оптимальна температура самої конверсії становить $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Отже за умов проведення процесу середньотемпературної конверсії СО вони будуть спікатися, і, відповідно, буде зменшуватися їх питома поверхня, що у підсумку призводить до зниження активності самого каталізатора.

Зразки під номерами 1 – 4 та 6, 9 і 10 дозволяють проводити процес конверсії за більш низьких температур ніж Fe_3O_4 . Останні ж напроти за умов $350 \text{ }^\circ\text{C}$ не виявляють необхідної активності.

Таким чином, знайдена залежність оптимальної температури процесу від температур плавлення, або розкладання активних фаз імовірних промоторів середньотемпературного контакту дає можливість оцінити їх каталітичний потенціал і без особливих трудованих витрат визначити фізико-хімічну доцільність їх використання за даних умов.

Список літератури: 1. Семенов В.П. Производство аммиака / [В.П. Семенов, Г.Ф. Киселев, А.А. Орлов и др.]; под ред. В. П. Семенова. – М.: Химия, 1985. – 368 с. 2. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ Л.Л. Технологія зв'язаного азоту: підручник / [Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, О.Я. ЛОБОЙКО, І.О. СЛАБУН та ін.]; під ред. О.Я. ЛОБОЙКА. – Х.: НТУ «ХПІ», 2007. – 536 с. 3. Кукушкин И.И. О причинах потери активности и работоспособности катализатора конверсии оксида углерода / И.И. Кукушкин. – Луганск: Луганское областное издательство, 1961. – 87 с. 4. Маркина М. И. Исследование каталитической активности железохромовых катализаторов в процессе взаимодействия окиси углерода с водяным паром. / [М.И. Маркина, Г.К. Боресков, Ф.П. Ивановский и др.] // Кинетика и катализ. – 1961. – Т. 2. – С. 867. 5. Лобойко А.Я. История, проблемы и перспективы железохромового катализатора конверсии оксида углерода (II). / [А.Я. Лобойко, Е.А. Михайлова, Н.Б. Маркова и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 6. – С. 116 – 128. 6. Р.А. Лидин. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; под ред. Р.А. Лидина – М.: Химия, 2000. – 480 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10

М.Д. ВОЛОШИН, докт. техн. наук, ДГТУ,
Н.П. ПОЛІТОВА, аспірантка, ТОВ «Завод ТехноНіколь»,
м. Дніпродзержинськ, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СТАРІННЯ БІТУМУ ЗА ПОКАЗНИКОМ ТЕМПЕРАТУРИ КРИХКОСТІ

В статті зображено результати вивчення процесу старіння бітуму при впливі підвищених температур у вентиляваній печі. Аналіз змін властивостей бітуму проводився за допомогою виміру температури крихкості у відповідності з ГОСТ 11507. На основі отриманих даних був зроблений розрахунок константи швидкості штучного старіння бітуму. Отриманні данні представлені в статті у вигляді таблиць, графіків та діаграм.

In the article the results study of process of senescence of bitumen is shown under influence of the increased temperatures in the ventilated dryer cell. The analysis of changes of properties of bitumen was made by means of measuring of temperature of fragility in accordance with GOST 11507. On the basis of findings was done calculation constant of speed of artificial senescence of bitumen. Findings are presented in the article as tables, graphs and diagrams.

Вступ.

Будівельні матеріали, що містять в собі в якості основного компоненту бітум, є досить розповсюдженими у наш час і користуються великим попитом.

Бітум – типовий будівельний матеріал, історія використання якого нараховує декілька тисячоліть.

Традиційним методом отримання бітумів для нафтопереробних заводів багатьох країн світу є метод окиснення гудронів.

Відомо, що гудрони містять в собі високомолекулярні сполуки – мастила, смоли і асфальтени.

Мастила створюють середовище, в якому розчиняються смоли і набухають асфальтени, смоли підвищують цементуючі властивості та еластичність, асфальтени надають бітуму твердість і високу температуру розм'якшення [1].

Якість бітумів забезпечують умовами окиснення гудронів, а також добавками високомолекулярних ароматичних залишків від термодеструктивної переробки нафти.

В процесі окиснення в контакт з повітрям мастила, смоли і асфальтени перетворюються в більш високомолекулярні сполуки, які забезпечують дос-

татньо високі якості бітумів – глибину проникнення голки (пенетрацію), температуру розм'якшення, розтяжність (дуктильність), температуру хрупкості, адгезію, температуру спалу, реологічні властивості.

Бітуми містять вуглецю 80 – 85 %, водню 8 – 11,5 %, кисню 0,2 – 4 %, сірки 0,5 – 7 %, азоту 0,2 – 0,5 %, метали (ванадій, нікель, залізо, натрій і ін.) [2].

Наявність сірки підвищує якість окислених бітумів, а присутність металів – зменшує.

За даними [3] наявність в молекулах асфальтенів гетеро атомів задає їм більш високу стабільність. Інгібіруючими центрами в молекулах асфальтенів є гетеро атоми, що містять рухомі атоми водню.

При експлуатації будівельних матеріалів на основі бітумів спостерігається процес їхнього старіння внаслідок окиснення асфальтенів, який призводить до погіршення показників якості, в тому числі температури крихкості. Тому важливим є прогнозування терміну придатності цих матеріалів.

Під час штучного та природного окислення при експлуатації, бітум втрачає свої низькотемпературні властивості такі як еластичність. Значно погіршується відносно з початковою його показник дуктильності, а також температура крихкості, що в подальшому призводить до повної його деструкції.

Постанова задачі.

Ціллю даного дослідження було розглянути зміну одної з якісних характеристик бітуму, такої як температура крихкості (за Фраасом) після відносно тривалого впливу високих температур у вентильованій печі. Повітря в печі повинно циркулювати таким чином, щоб зразки які проходять тестування могли зберігатись при постійній температурі протягом усього періоду тестування [4]. Для проведення досліджень був взятий бітум що відповідає за своїми показниками якості ДСТУ 4044-2001. Проба бітуму була піддана витримці у печі при температурах 80 °С, 100 °С та 130 °С.

Метода проведення експерименту. Для виміру температури крихкості використовували прилад виконаний відповідно до ГОСТ 11507, тип АТХ-02. Підготовка проб до визначення температури крихкості також проводилась згідно з вимогами віще вказаного стандарту. Було обрано режим роботи приладу при якому охолодження зразка бітуму проходило зі швидкістю (2 – 3) °С/хв. Після досягнення зразком температури, що перевищує на 15 °С

ймовірну температуру крихкості, апарат автоматично переходить в стандартний режим. При якому зразок продовжує охолоджуватись але вже зі швидкістю 1 °С/хв. Після досягнення зразком температури, що перевищує на 10 °С ймовірну температуру, розпочинається деформація зразка бітуму.

Результати роботи та їх обговорення. Для дослідження був використаний бітум виробництва Лисичанського нафтопереробного заводу марки БНД 90\130. Якісні характеристики які мав бітум перед початком проведення дослідження наведені у табл.1.

Витримка проб бітуму у вентильованій печі була проведена у відповідності з [4], який в свою чергу не дає значення даних, а лише описує процедуру впливу.

Таблиця 1

Якісні характеристики проби дослідного бітуму

№ п/п	Назва показника	Метод випробування	Норма	Фактично
1	Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, $m \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	ГОСТ 11501	від 91 до 130	98
2	Температура розм'якшення за кільцем та кулею, °С	ГОСТ 11506	від 43 до 49	44
3	Зміна властивостей після прогріття:	ДСТУ 4044 п. 8.3	1,0	0,2
3.1	Зміна маси після прогріття, %, не більше			
3.2	Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С у залишок, % відсоток від початкової величини, не менше			
3.3	Зміна температури розм'якшення, °С, не більше	ДСТУ 4044 п. 8.5	6,0	3,7
4	Температура крихкості, °С, не вище	ГОСТ 11507	-15	-18
5	Температура спалахнення у відкритому тиглі, °С, не нижче	ГОСТ 4333	230	286
6	Індекс пенетрації	ДСТУ 4044 п.8.7.	від -2,0 до +1,0	-1,3

Після витримки проб бітуму при підвищеній температурі спостерігаються закономірні зміни його температури крихкості які наведені в табл. 2.

Як можна бачити з таблиці, температура крихкості з впливом часу зростає, в усіх інтервалах температур в яких був проведений експеримент.

Зміни температури крихкості з впливом високих температур

Крихкість бітуму після витримки його при температурах:	Тривалість експерименту, год.					
	0	24	65	75	105	118
80 °С	-18	-15	-15	-13	-13	-8
100 °С	-18	-15	-14	-13	-13	-7
130 °С	-18	-15	-14	-12	-12	-6

Як будь-яку хімічну реакцію, процес окислення бітуму атмосферним повітрям при підвищених температурах можливо представити кінематичним рівнянням.

$$\ln \frac{dT}{dt} = \ln f(T), \quad (1)$$

На рис. 1 зображено логарифмічну форму залежності зміни температури крихкості від часу впливу підвищеної температури. Для зручності проведення розрахунків показник температури був взятий у абсолютних величині (Кельвін).

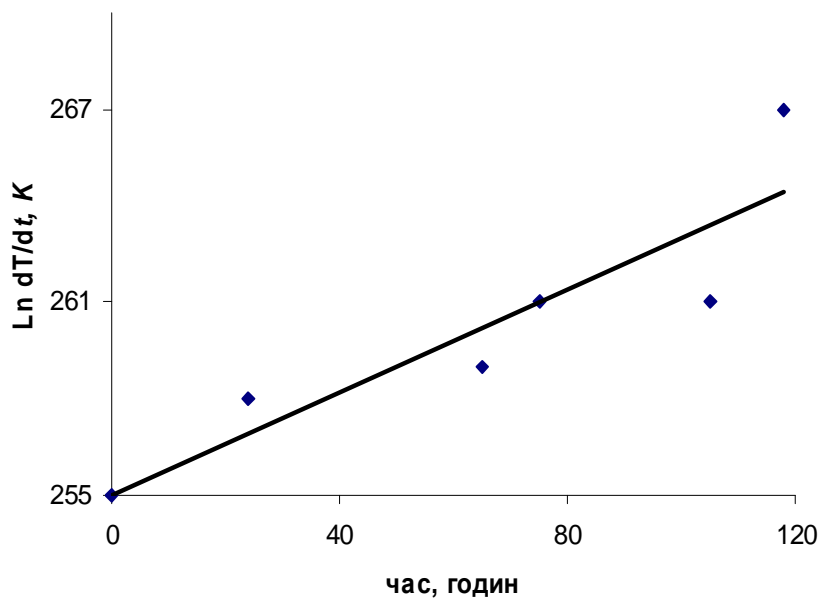


Рис. 1. Логарифмічна залежність зміни температури крихкості від часу витримки при підвищенні температури до 130 °С

Оскільки tg кута нахилу між логарифмічною залежністю та віссю абсцис (вісь часу) приблизно дорівнює одиниці.

То можемо розглядати процес підвищення температури крихкості після впливу підвищених температур при використанні бітуму, і підвищених навколишнього середовища як реакцію першого порядку.

Тому для проведення розрахунків і визначення сумарної константи швидкості реакції, можна скористатись формулою Д. Ц. Локвуда [3] але адаптувавши до отриманих нами даних під час експерименту при 130 °С:

$$K_0 = \frac{1}{t} \ln \frac{T_{p,t}}{T_{p,0}}, \quad (2)$$

де K_0 – сумарна константа швидкості реакції, c^{-1} ; t – тривалість реакції, год.; $T_{p,t}$ – крихкість зразка бітуму в момент часу t , К; $T_{p,0}$ – крихкість зразка бітуму в початковий момент часу, К.

Зробивши певні розрахунки, отримані данні можливо відобразити у вигляді порівняльної діаграми (рис. 2).

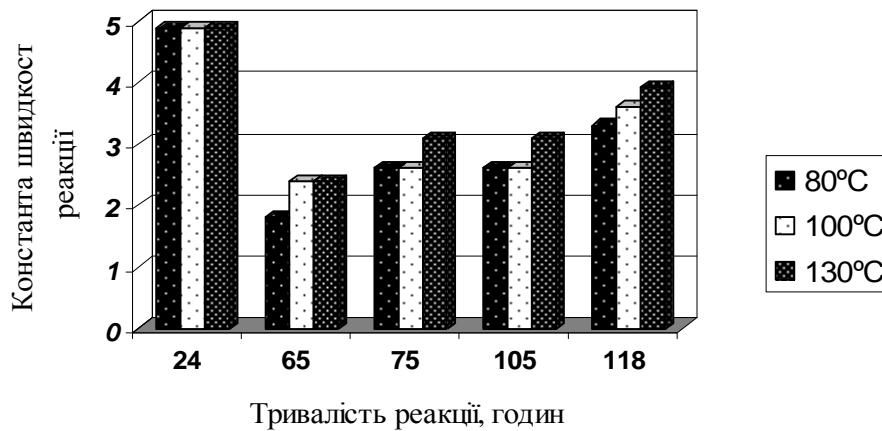


Рис. 2. Сумарна константа швидкості реакції при різних температурах

На ній можливо спостерігати досить високу швидкість реакції протягом перших годин проведення експерименту, в перші часи впливу підвищених температур бітум втрачає значну кількість компонентів легкої фракції, які знаходяться у верхньому шарі зразка бітуму. Найбільш швидко реакція «природного окислення» проходить при 130 °С. Однак це оптимальна температура при якій зберігається тимчасово бітум, у стані придатному для перекачу-

вання по трубопроводах для використання його на виробництві покрівельних матеріалів.

Висновки.

Результати проведених досліджень дозволяють зробити головний висновок, що під дією підвищених температур викликаних технологічними операціями, такими як транспортування, тимчасове зберігання та інше, призводять до значних негативних наслідків – зміни якісних властивостей бітумів.

Зокрема погіршення його температури крихкості, і як наслідок зменшення еластичності через незначний проміжок часу, що призводить до використання бітумів у виробництві з непередбачуваними властивостями.

Таким чином природному процесу старіння бітуму, що входить до складу покрівельних матеріалів, завжди передує більше або менше штучне старіння бітуму при його використанні під час виробництва покрівельних матеріалів.

Слід також враховувати все вище сказане при модифікуванні бітуму під час виробництва покрівельних матеріалів, та при розрахунку кількості модифікатору.

Список літератури: **1.** Черножуков Н.И. Технология нефти и газа. Часть 3. Очистка и разделение сырья, производство товарных нефтепродуктов / Н.И. Черножуков. – М.: Химия, 1978. – 424 с. **2.** Танатаров М.А. Технологические расчеты установок переработки нефти / [М.А. Танатаров, М.Н. Ахметшина, Р.А. Фасхутдинов и др.]. – М.: Химия, 1987. – 352 с. **3.** Гун Р.Б. Нефтяные битумы / Р.Б. Гун. – М.: Химия, 1973. – 432 с. **4.** Гибкие водостойкие изделия. – Битумные изделия из пластмассы и каучука для покрытия крыш. – Метод искусственного старения путем продолжительного воздействия высокой температуры: EN 1296:2000E. – [Введен с 2000-11-23]. – ЕС: Европейский комитет по стандартизации, 2000. – 5 с. **5.** Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С.Р. Сергиенко. – М.: Химия, 1964. – 540 с.

Надішла до редколегії 22.03.10

О.В. ІВАНЮК, канд. техн. наук, **І.М. АСТРЕЛІН**, докт. техн. наук,
В.І. СУПРУНЧУК, канд. хим. наук, **Н.О. СТЕЛЬМАХ**, студентка,
НТУУ «КПІ», Київ, Україна

ТЕРМОДИНАМІЧНІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСІВ ШПІНЕЛЕУТВОРЕННЯ ПРИ СИНТЕЗІ НЕОРГАНІЧНИХ ПІГМЕНТІВ

В статті пропонується метод термодинамічного аналізу систем з використання принципу незалежності протікання послідовно-паралельних реакцій з застосування понять енергії та ентропії переходу в октаедричні позиції в оксигенному каркасі шпінельної структури.

In the article the method of thermodynamics analysis of the systems is offered from the use principle of independence of flowing consistently parallel reactions from application of energy and entropy of passing to octahedral positions in oxygen framework of spinel structure.

Одними із промислових відходів, які важко утилізуються, є шлами після очищення стічних вод гальванічних виробництв, які відрізняються різноманітністю складів та містять значну кількість сполук заліза та кольорових металів. Якісний та кількісний склад шламів різних підприємств змінюється у широких межах.

Проведений аналіз кадастру подібних відходів та відомостей щодо їх утилізації вказує на те, що немає науково та технологічно обгрунтованого підходу до дійсно рентабельної і екологічно безпечної утилізації гальванічних шламів. Тільки невелику кількість гальванічних шламів використовують як наповнювачі або добавки до шихти в будівельних матеріалах, не використовуючи специфічних властивостей багаточисельних кольорових металів як складових гальванічних шламів. Окрім того в більшості із них співвідношення оксидів заліза(III) та кольорових металів наближається до складу неорганічних пігментів.

При розробці технології утилізації гальванічних шламів врахували поведінку перетворення та можливі взаємодії компонентів гальванічних шламів при високотемпературному синтезі неорганічних пігментів. З цією метою нами вивчено термодинамічні характеристики процесу формування шпінелей-хромофорів. Кольороутворюючими структурами є шпінельні спо-

луки типу $A[B]_2O_4$, $B[AB]O_4$, або тверді розчини шпінелей типу $(A'A'')[B'B'']_2O_4$. Саме шпінелі і є основою неорганічних пігментів.

Окрім того, синтез на основі гальваношламів саме шпінелеподібних структур, з одного боку, є умовою одержання якісних хромофорів а, з другого, іммобілізація і нерозчинність важких металів в шпінелях, синтезованих в високотемпературних умовах гарантує екологічну безпеку кінцевого продукту.

Для виявлення умов формування кольору пігментів, які синтезовано з еквівалентною заміною відповідних оксидів в складі прийнятних в заводській практиці шихт на гальваношлами, проведено термодинамічний аналіз утворення сполук-хромофорів шпінельного типу в системах: $Fe_2O_3 - ZnO - Al_2O_3 - MgO$, вохристі $Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - ZnO - Al_2O_3$, бірюзові та сині $Cr_2O_3 - Co_2O_3 - ZnO - Al_2O_3$. При синтезі неорганічних пігментів на основі гальваношламів можуть утворюватися обернені, нормальні і змішані структури в шпінельних системах: $Zn[Al]_2O_4$, $Co[Cr]_2O_4$, $Fe[Cr]_2O_4$, $Co[Cr,Al]_2O_4$, $Zn[Fe,Al]_2O_4$ та ін. Утворення таких шпінелей та катіонне розподілення в них у залежності від температури підтверджується проведеним далі термодинамічним аналізом.

Як підгрунття для термодинамічного аналізу використано поняття енергії δE та ентропії δS переходу катіонів із тетраедричного в октаедричне поло-

ження оксигенного каркасу кристалічної ґратки шпінелі.

Процес утворення складних змішаних шпінелей можна формалізувати розупорядкуванням катіонів двох- та трьохвалентних металів між тетра- та октаедричними порожнинами оксигенного каркасу кристалічної ґратки шпінелі за схемою: $A + [B] \Leftrightarrow [A] + B$. Якщо різноіменними є катіони двовалентного металу, а різноіменним - тривалентного та навпаки і процес розупорядкування можна представити у вигляді двох паралельних процесів: $A' + [B] \Leftrightarrow [A'] + B$, $A'' + [B] \Leftrightarrow [A''] + B$, яким відповідають наступні загальні стехіометричні формули змішаних шпінелей такого типу: $A_{1-x} B_x [A_x B_{2-x}] O_4$ та $A'_{1-n-x} A''_{n-y} B_{x+y} [A'_x A''_y B_{2-x-y}] O_4$, де x, y – міра глибини протікання відповідних реакцій, n - молярна частка однієї із шпінеллю.

Цим процесам відповідають наступні системи рівнянь ізотерм хімічної реакції переходу із тетра- в октаедричні порожнини оксигенного каркасу:

- для першого випадку:

$$x^2 / [(1-x)(2-x)] - \exp [(S_A - S_B)/R - (E_A - E_B)/(RT)] = 0,$$

- для другого:

$$[x(x+y)]/[(1-n-x)(2-x-y)] - \exp[(S_A' - S_B)/R - (E_A' - E_B)/(RT)] = 0,$$

$$[y(x+y)]/[(n-x)(2-x-y)] - \exp[(S_A'' - S_B)/R - (E_A'' - E_B)/(RT)] = 0.$$

Рішення систем цих рівнянь, з залученням стандартної комп'юторної програми MathCard, дає змогу визначити коефіцієнти розупорядкування x , y , змішаних шпінелей, які використовували для розрахунків ентальпії, ентропії та енергії Гіббса утворення складних шпінелей із простих оксидів.

Результати розрахунків та залежність енергії Гіббса від зміни молярної частки n однієї із шпінелей та температури представлено рисинку.

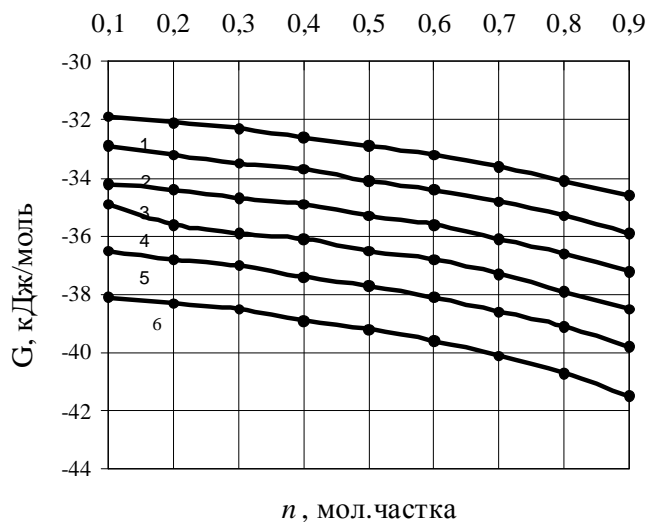
Як видно з залежності значення енергії Гіббса для всіх наведених шпінелей змішаного типу, що можуть утворитися за рівняннями набуває суттєво від'ємного значення. Це говорить про те, що прості шпінелі $\text{Co}[\text{Al}]_2\text{O}_4$, $\text{Co}[\text{Cr}]_2\text{O}_4$, $\text{Zn}[\text{Al}]_2\text{O}_4$, $\text{Zn}[\text{Fe}]_2\text{O}_4$ можуть змішуватись у різних пропорціях, утворюючи безперервні ряди твердих розчинів, що сприяє утворенню відтінків кольору при синтезі синіх, зелених, коричневих та вохристих пігментів.

Так, для змішаної шпінелі $\text{Co}[\text{Al},\text{Cr}]_2\text{O}_4$, синє-зеленого кольору при температурі 1623 К значення енергії Гіббса утворення шпінелі із простих оксидів змінюється від мінус 38,4 кДж/моль до мінус 42,5 кДж/моль при збільшенні $\text{Co}[\text{Cr}]_2\text{O}_4$ від 0,2 до 0,8 мол. часток.

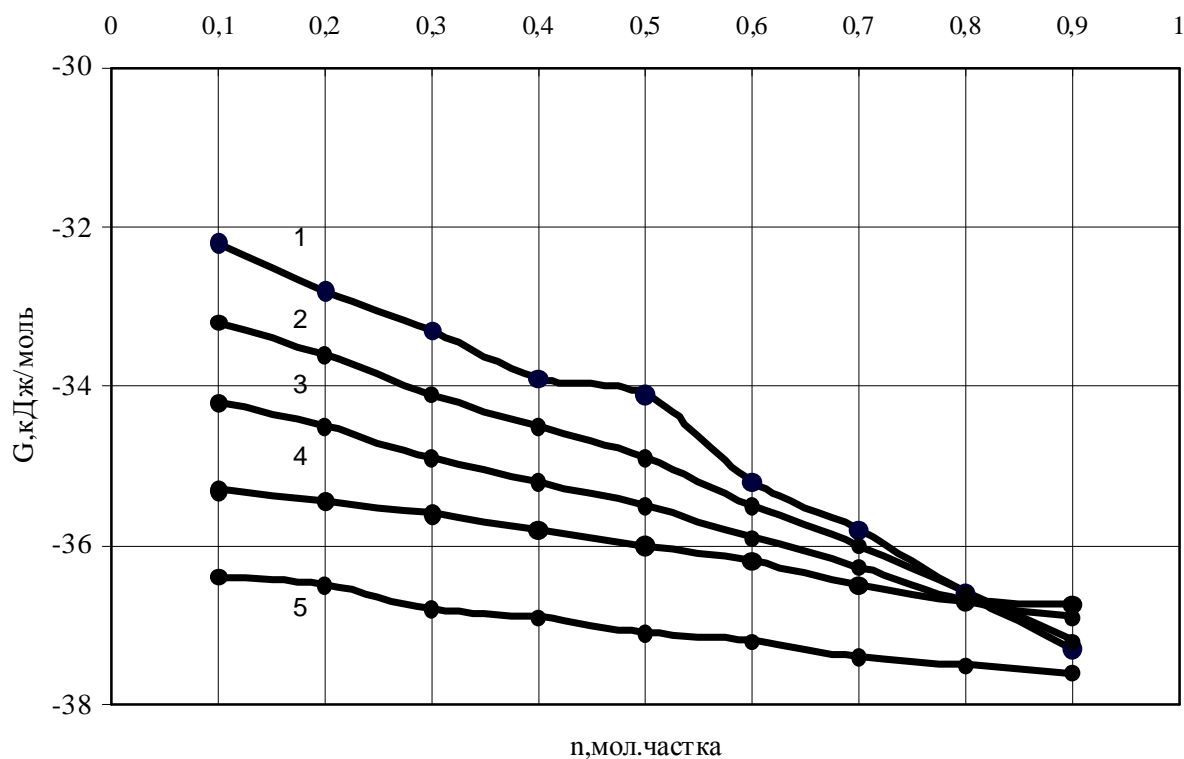
Для цинк-залізо-хромової шпінелі коричневого кольору при всіх зазначених температурах ΔG поступово зменшується, а при оптимальній температурі 1623 К набуває найменших зачень та змінюється від -36,7 кДж/моль до -37,5 кДж/моль при збільшенні молярної частки залізо-алюмінієвої шпінелі $\text{Fe}[\text{Al}]_2\text{O}_4$ від 0,1 до 0,9. Це свідчить про те, що формування бірюзових та вохристо-коричневих відтінків пігментів є результатом не тільки простого фізичного змішування кольорів, а й утворення змішаних кобальт-алюмохромової та цинк-залізо-алюмінієвої шпінелей.

На основі результатів теоретичних та експериментальних досліджень розроблено технологічні умови синтезу пігментів на основні вихідних гальванічних шламів. Пігменти з використанням гальванічних шламів було синтезовано у лабораторних та напівпромислових умовах при наступних раціональних температурних режимах: коричневі та вохра 1550 К, сині та синьо-

бірюзові – 1620 К. Шихти пігментів обпалювали протягом 14 – 15 годин у відповідності з кривою набору температури.



а)



б)

Рисунок – Залежність енергії Гіббса утворення змішаної шпінелі від концентрації шпінелі та температури синтезу:

а – кобальт-алюмо-хромова шпінель, б – цинк-залізо-алюмінієва шпінель;
1 – 1100 К, 2 – 1200 К, 3 – 1300 К, 4 – 1400 К, 5 – 1500 К, 6 – 1623 К.

Методом пробних синтезів виявлено оптимальні з критерію кольору склади синіх, синьо-бірюзових, коричневих та вохристих пігментів наведених в таблиці.

Таблиця

Характеристики пігментів, синтезованих з використанням гальванічних шламів

Індекс пігменту	Спів-відношен. Cr : Fe	Компоненти шихти, мас. %					Характеристики пігменту			
		ГШ	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	MgO	Колір	Колористичні властивості декору		
								фарфор	фаянс	
Промисловий	1,07	Al ₂ O ₃ 15,1	16,8	15,7	52,4	-	Коричневий Темний	Коричневий, темний	Коричневий, темний	
K1-10	0,54	50,0	12,5	15,0	22,5	-	Чорно-коричн.	Коричневий, темний	Шоколадно-коричневий	
K2-6	3,7	58,0	22,0	-	20,0	-	Коричневий темний, насич.	Шоколадно-коричневий	Коричневий, насичений	
K3-8	1,52	53,0	17,0	13,0	17,0	-	Коричневий темний	Коричневий, темний	Шоколадно-коричневий	
Промисловий	1,07	Fe ₂ O ₃ – 15,0	16,0	60,0	9,0	-	Темна вохра	Коричневий	Темна вохра, насичена	
B1-11	0,92	35	-	20,0	45,0	-	Світла вохра яскрава	Вохра	Вохра, яскрава, темна	
B2-7	7.10	60,0	5,0	30,0	5,0	-	Темна вохра яскрава	Темна вохра	Вохра темна, яскрава	
B3-10	1,34	45,0	9,0	41,0	5,0	-	Вохра	Вохра з коричневим	Вохра темна, яскрава	
Промисловий	2.54	Co ₂ O ₃ - 33	13,0	20,0	30,0	H ₃ BO ₄ - 4,0	Темносиній	Синій	Синій	
C1-13	2.05	32,8	Co ₂ O ₃ - 8,0	Al ₂ O ₃ - 20,0	38,2	1,0	Синій	Синій темний	Синій	
C2-8	1.79	17,2	Co ₂ O ₃ - 5,8	Al ₂ O ₃ - 13,8	63,2	-	Бірюзовий з блакитним	Синьо-зелений	Темний синьо-зелений	

C3-6	1,26	63	Co ₂ O ₃ - 10.0	-	-	27	Зелений насиче- ний	Зелений	Зелений, насичений
------	------	----	--	---	---	----	---------------------------	---------	-----------------------

У таблиці представлено розроблені склади шихт з використанням гальванічних шламів. з яких видно, що при шихтуванні синіх та зелених складів досягається майже 100 % економія дорогого та дефіцитного оксиду хрому(III), а також 50 % економія оксиду кобальту (II).

Для коричневих та вохристих досягається значна економія чистих оксидів заліза (III) та алюмінію.

Список літератури: 1. Пат. 30992А, Україна, МКІ 6 С 03С 1/04. Неорганічний пігмент синьо-зеленого кольору / [Іванюк О.В., Астрелін І.М., Супрунчук В.Л]; заявник та патентовласник НТУУ «КПІ». – № 98063364; заявл 26.06.98; опубл.15.12.2000, Бюл. № 7-П. 2. Иванюк Е.В Синезеленые неорганические пигменты, синтезированные с использованием отходов гальванических производств / Е.В. Иванюк, И.М. Астрелин, В.И. Супрунчук // ЖПХ. – 1999. – Т. 72, Вып. 9. – С. 1429 – 1432. 3. Резницкий Л.А. Энергии предпочтения ионів и теплоты образования шпинелей / Л.А. Резницкий // Вестник МГУ. – 1977. – Т. 18. – № 1. – С. 66 – 77.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК: 66. 094. 37

Г.И. ГРИНЬ, докт. техн. наук, **П.А. КОЗУБ**, канд. техн. наук,
А.А. ЛАВРЕНКО, канд. техн. наук, **А.М. СИНИЦКАЯ**, канд. техн. наук,
Д.Н. ДЕЙНЕКА, канд. техн. наук, **Л.Н. БОНДАРЕНКО**, НТУ «ХПІ»

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПРИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

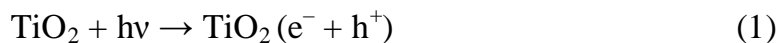
Досліджено зміну рН, ОВП та електропровідності розчинів з плином часу для вивчення фотокаталітичних процесів. Установлено, що внесення фотокаталізатора TiO₂ сприяє утворенню пероксочасток у водяному розчині, ультрафіолетове випромінювання прискорює цей процес, що підтверджує перспективність даного методу досліджень.

Change pH, ORP and electroconductivity solutions was investigated for studying photocatalytic processes. Entering of photocatalyst TiO₂ promotes occurrence of peroxide of hydrogen in a water solution and ultraviolet radiation accelerates this process was determined. Confirms perspectivity of the given method of researches was confirmed.

В решении актуальных вопросов современности, таких как очистка атмосферы и природных вод от загрязняющих веществ естественного и техногенного происхождения, искусственный фотосинтез, разработка способов запасания энергии солнечного света и фотохимического разложения воды, применяют гетерогенный фотокатализ на полупроводниковых материалах [1 – 2].

Среди наиболее известных полупроводников в качестве фотокатализатора нашел широкое применение диоксид титана с кристаллической модификацией анатаза [3 – 4].

Электронная структура TiO_2 с образованием зон валентности и проводимости обуславливает его каталитические свойства. В объеме частицы этого полупроводника при поглощении кванта света образуются свободный электрон (e^-) и электронная дырка (h^+), которые рекомбинируют и мигрируют, а также заполняют дефектные центры кристаллической решетки.



Захваченные поверхностью электрон и дырка являются вполне конкретными химическими частицами. Они чрезвычайно реакционноспособны, поэтому на поверхности TiO_2 могут быть окислены практически любые органические соединения до CO_2 и H_2O , а также CO , NO_x , H_2S , NH_3 до простейших веществ.

Однако, кроме оксида титана существуют другие фотокатализаторы, которые могут обладать и лучшими свойствами, но они пока еще неизвестны или плохо изучены.

Причиной плохой изученности является сложность самого процесса, заключающаяся в том, что фотогенерирование электрических зарядов в системе фотокатализатор – адсорбат (который зачастую состоит из окислителя и адсорбируемого вещества) находится в динамическом равновесии с их миграцией и рекомбинацией. Эффективность переноса электронов в данной системе определяется относительным положением валентной зоны, зоны проводимости катализатора и величиной окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) адсорбата.

Было установлено, что в широком интервале рН значение ОВП восстановления фотогенерированных дырок выше ОВП окисления воды, гидро-

кисильных ионов и большинства органических соединений, что дает термодинамическую возможность протекания процесса фотокатализа [1, 3, 4].

Основными окисляющими соединениями в гетерогенных каталитических реакциях являются гидроксильные, пероксидные и гидропероксидные радикалы, что характерно и для гомогенных каталитических водоочистных систем [5]. Однако скорость фотокаталитического гетерогенного процесса зависит также и от удельной поверхности катализатора, природы активных центров и других параметров системы, таких как глубина проникновения действующего света, а в случае применения амфотерных фотокатализаторов, таких как TiO_2 – от кислотно-основного равновесия системы.

В связи со сложностью всех этих процессов и быстротой протекания ионных взаимодействий требуется разработка специального подхода к изучению кинетики и механизма взаимодействия катализатора с составляющими водного раствора. В основу его был положен метод изучения фотокаталитических свойств, основанный на одновременных замерах ОВП, рН и электропроводности.

Одновременные замеры и сопоставление этих величин позволяет получить представление об окислительно-восстановительных процессах (ОВП), установить участие ионов водорода в химическом процессе (рН), определить возникновение или исчезновение других ионов.

Для возможности сравнения полученных результатов с результатами других исследований в качестве образца для отработки технологии был выбран анатаз, а в качестве эталонного раствора была рассмотрена дистиллированная вода.

На рис. 1 представлено изменение электрохимических характеристик воды и раствора пероксида водорода при перемешивании и воздействии ультрафиолета и без такого воздействия.

Установлено, что при перемешивании раствора в течение 60 мин. значение рН снижалось до 5,6 (кривая 2, рис. 1 а) в то время как при воздействии ультрафиолетовых лучей в тот же промежуток времени это значение уменьшилось до 5,0 (кривая 5, рис. 1 а). Подкисление воды при перемешивании можно объяснить захватом кислорода и его дальнейшим взаимодействием с водой, этот процесс усиливается при ультрафиолетовом (УФ) облучении.

ОВП для эталонного раствора равен 150 mV (кривая 1, рис.1 б), при перемешивании он увеличивается до 200 mV (кривая 2, рис. 1 б), а при воздействии УФ значение ОВП увеличивается приблизительно до 300 mV, что

близко к значениям ОВП для раствора перекиси водорода (кривые 3, 4). Электропроводность раствора без воздействия УФ не превышает 0,1 мS (кривые 1, 2, рис. 1 в), а при воздействии УФ за счет появления заряженных частиц (кривая 5, рис. 1 в) возрастает от 0 до 0,22 мS.

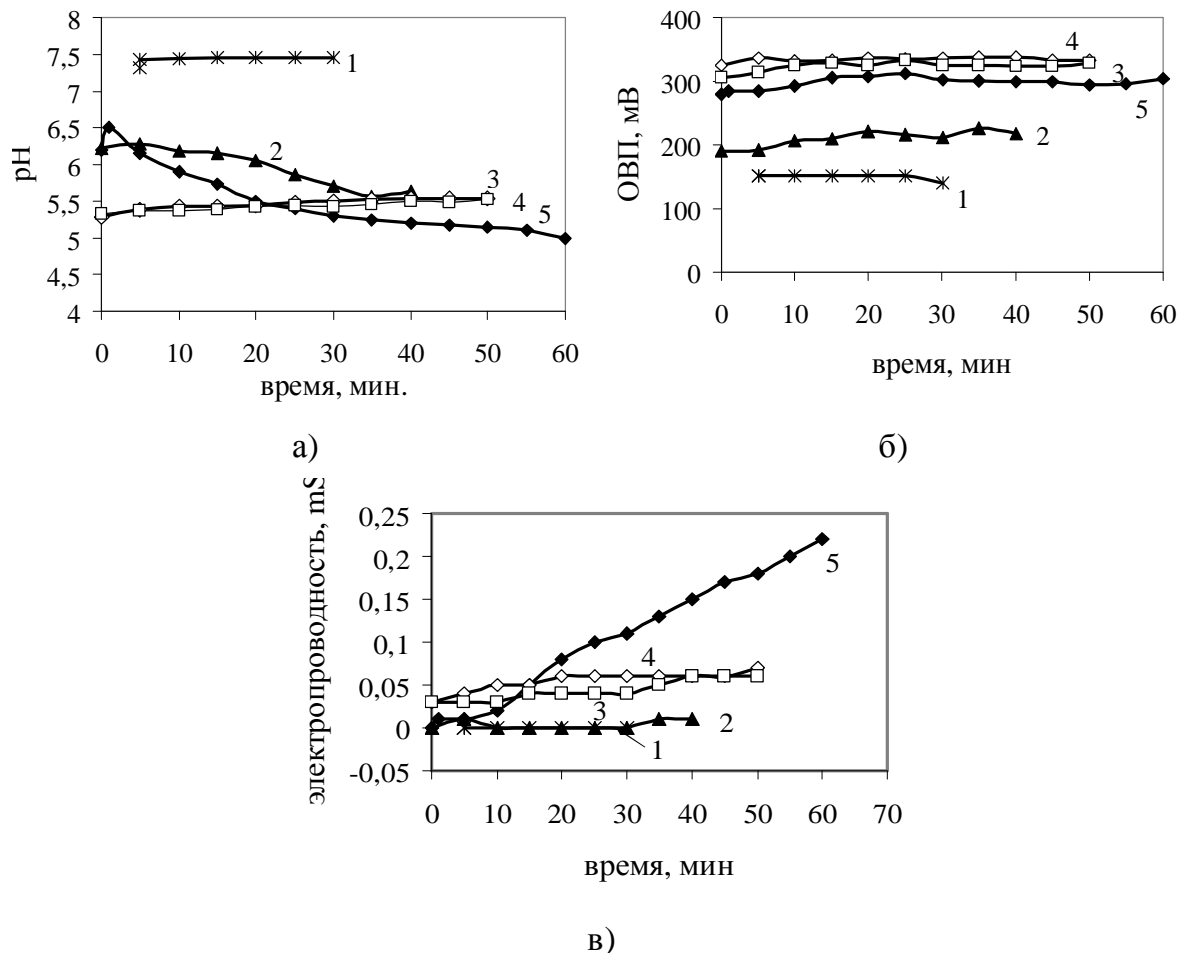


Рис. 1. Электрохимические характеристики растворов
 1 – раствор без перемешивания; 2 – раствор с перемешиванием;
 3 – раствор с перекисью водорода;
 4 – раствор с перекисью водорода (УФ);
 5 – вода с перемешиванием (УФ).

Добавление к эталонному раствору 1 % пероксида водорода способствует уменьшению значения pH с 7 в начале эксперимента до 5,3, а через 60 мин. до 5,5 (кривая 3, рис. 1 а). Влияния УФ на величину pH в данном случае не наблюдалось (кривая 4, рис. 1 а).

Значение ОВП для раствора пероксида водорода вследствие наличия пероксочастиц повышается до 300 – 330 мV (кривые 3, 4, рис. 1 б) и практиче-

ски не изменяется под воздействием УФ. Электропроводность увеличивается с 0,03 мS в начальный момент времени до 0,07 мS через 60 мин. (рис. 1 в).

Поскольку ОВП эталонного раствора с УФ и раствора H_2O_2 очень близки, было сделано предположение об образовании пероксочастиц в эталонном растворе.

Для исследования поведения диоксида титана (анатаза) в исходный раствор добавляли 1 % порошкообразного анатаза марки ХЧ с размером частиц < 1 мкм.

Изменение электрохимических характеристик при внесении TiO_2 представлено на рис. 2.

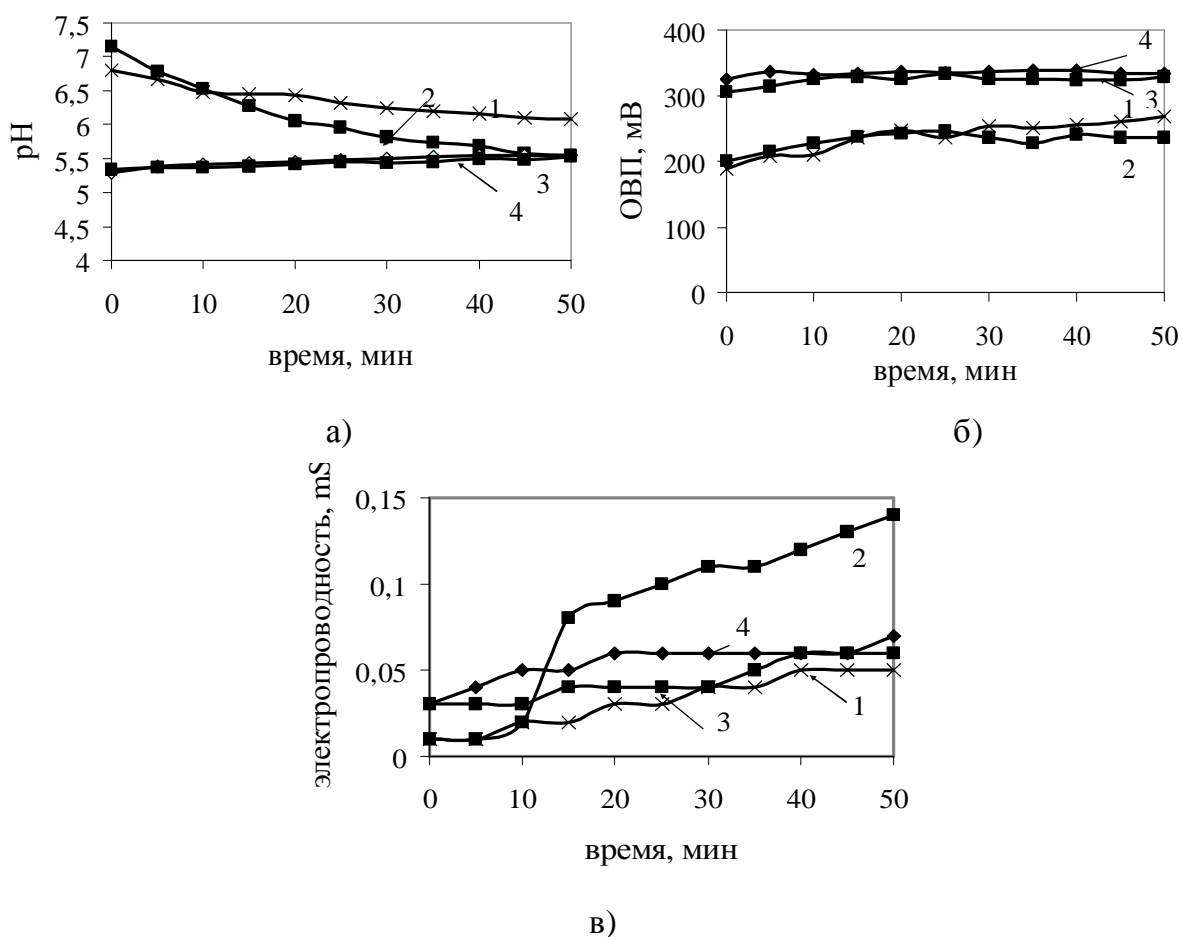


Рис. 2. Электрохимические характеристики растворов:
 1 – раствор с H_2O_2 и TiO_2 ; 2 – раствор с H_2O_2 и TiO_2 (УФ);
 3 – раствор с H_2O_2 ; 4 – раствор с H_2O_2 (УФ)

Кривая рН уменьшается от 7 до 5,5, а ОВП увеличивается от 200 до 270 мV(рис. 2 а и 2 б), что близко к значениям этих величин для раствора перок-

сида водорода, что подтверждает предположение об образовании пероксочастиц в растворе.

При воздействии ультрафиолета в присутствии TiO_2 и без него значения ОВП растворов имеют близкие значения (кривые 1 и 2, рис. 2 б), что свидетельствует о протекании одного и того же процесса, однако, резкое снижение рН раствора (кривая 2, рис. 2 а) показывает, что УФ ускоряет образование пероксочастиц. Таким образом, выполненные эксперименты согласуются с теоретическими основами, изложенными в литературе, относительно механизма фотокатализа в водных растворах [1, 3].

Согласно такому механизму, при восстановлении кислорода электронами образуются суперпероксидный, гидропероксидный радикалы и пероксид водорода, который образуется также и при взаимодействии гидропероксидных и рекомбинации гидроксильных радикалов.

Под воздействием ультрафиолетовых лучей гидроксид водорода диссоциирует с образованием гидроксильных радикалов, а растворенный кислород и пероксид водорода эффективно присоединяют фотогенерируемые электроны по схеме:



В результате проведенных экспериментов подтверждена перспективность предложенного метода исследований, что позволяет перейти к более детальному изучению физико-химических свойств материалов, которые могут быть использованы в качестве фотокатализаторов.

Список литературы: 1. *Соболева Н.М.* Гетерогенный фотокатализ в процессах обработки воды / *Н.М. Соболева, А.А. Носонович, В.В. Гончарук* // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, № 2. – С. 125 – 159. 2. *Крюков А.И.* Энергетика электронных процессов в полупроводниковых фотокаталитических системах / *А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Проходенко* // Теор. и эксперимент. химия. – 2000. – Т. 36, № 2. – С. 69 – 89. 3. *Furchi C.S.* Destruction of water contaminants / *C.S. Furchi, D.F. Ollis* // Environmental Science and Technology. – 1991. – Т. 25, № 9. – P. 1523 – 1529. 4. *Wilke K.* Transition metal doped titania: Physical properties and photocatalytic behaviour / *K. Wilke, H.D. Breuer* // Z. Phys. Chem. – 1999. – S. 135 – 140. 5. *Гончарук В.В.* Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды / [*В.В. Гончарук, Н.А. Клименко, Л.А. Савчина и др.*]. // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 1. – С. 3 – 53.

Поступила в редколлегию 22.03.10

И.В. КОВАЛЕНКО, канд. хим. наук, **Л.В. ЧЕРНЕНКО**, НТУУ “КПИ”,
С.В. ХАЙНАКОВ, PhD of Chemistry, Department of Organic and Inorganic
Chemistry, University of Oviedo, Spain,
Н.М. СТЕПАНЕНКО, **А.А. АНДРИЙКО**, докт. хим. наук,
НТУУ “КПИ”, г. Киев, Украина

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА ТИТАНА (IV) МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА В РАСПЛАВАХ НИТРАТОВ

Вивчено умови одержання нанодисперсних порошків оксиду титану методом окиснення металічного Ті в еквімольному розплаві $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ при 450 – 550 °С. Встановлено, що в залежності від кількості гідрофториду амонію в реакційній суміші, утворюються порошки різної морфології: при значномому вмісті фториду ($\text{F} : \text{Ti} > 45$ мас. %) утворюються звичайні (3D) кристали розмірами біля 30 нм, а при більш низькій концентрації фториду – кристали у вигляді нановолокон довжиною до 300 нм і діаметром 15 – 20 нм. Умови синтезу та результати досліджень обговорюються згідно до концепції основності розплавів теорії Люкса-Флуда

Experimental conditions have been studied for preparation of titanium oxide nanopowders by oxidation of the Ti metal in molten $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$ media at 450 – 550 °C in the presence of ammonium hydrofluoride as a depassivator of the surface of metal. It was found that depending on the content of the fluoride in the reaction mixture, the nanopowders of the different morphologies can be prepared: common (3D) nanocrystals about 30 nm in size are formed at large ($\text{F} : \text{Ti} > 45$ wt. %), whereas the crystals in form of nanowires up to 300 nm long and 15 – 20 nm in diameter are formed at lower content of the fluoride. The synthesis conditions and the results are discussed on the basis of Lux – Flood theory of basicity.

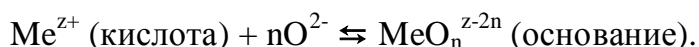
Метод синтеза нанодисперсных порошков оксидов металлов путем окисления металлов или их соединений в нитратных расплавах использовался ранее для получения как простых, так и сложных оксидов [1].

Установлено, что этим методом можно получить порошки оксидов размерами 10 – 50 нм, что представляет интерес для развития современных нанотехнологий.

Процесс окисления металла можно представить двумя полуреакциями:



Каждая из этих реакций протекает с участием ионов O^{2-} , поведение которых в подобных расплавах принято учитывать в рамках теории кислот и оснований по теории Люкса-Флуда: кислотой является вещество-акцептор ионов O^{2-} , а основанием – их донор. Потому можно ожидать, что „основность” расплава по Люксу-Флуду, которая будет тем больше, чем выше содержание ионов O^{2-} , будет оказывать влияние на состав и свойства полученных продуктов. „Основность” расплава можно регулировать введением в расплав тех или иных добавок, влияющих на равновесие:

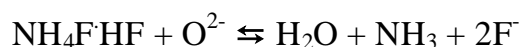


Целью настоящей работы было исследование метода синтеза оксида титана (IV) окислением металлического титана в эквимольной смеси $KNO_3 - NaNO_3$.

Такие оксиды в нанодисперсном состоянии представляют интерес для применения в литиевых ХИТ, электрохромных устройствах, фото- и электрокатализе [2].

В первых же опытах было установлено, что для проведения реакции необходима активация поверхности металла для устранения пассивной пленки на его поверхности.

В качестве активатора нами был выбран $NH_4F \cdot HF$, который способен взаимодействовать с поверхностными оксидами. Одновременно это вещество является кислотной добавкой, связывающей ионы O^{2-} по реакции:



Потому можно ожидать, что количество введенного гидрофторида аммония будет оказывать влияние не только на скорость окисления, но и на состав и свойства конечного продукта.

Для синтеза использовался порошок титана металлического ПТХ-6-1 с размерами частиц 0,088 – 0,06 мм.

В качестве реакционной среды использовался расплав нитратов калия и натрия марки “ХЧ”, взятых в эквимольном соотношении с избытком относительно стехиометрии реакции.

Было установлено, что для прохождения реакции окисления порошка титана его поверхность необходимо активировать, поскольку она покрыта пассивирующим слоем оксида.

С этой целью использовалась добавка гидрофторида аммония $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ марки “ЧДА”.

Синтез проводился в алундовых тиглях в вертикальной электропечи в атмосфере воздуха.

Навеску порошка титана, предварительно активированного гидрофторидом аммония, помещали в тигель с расплавленным нитратом калия и натрия.

Готовились несколько образцов с увеличивающимся содержанием гидрофторида аммония.

Тигли медленно нагревались до $250\text{ }^\circ\text{C}$ и затем выдерживались около 30 минут при этой температуре.

После окончания реакции тигель нагревался до $550\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживался 0,5 часа.

Полученный плав охлаждался до комнатной температуры и обрабатывался дистиллированной водой с последующей декантацией. Полученный осадок высушивался на воздухе при температуре около $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3М в $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ излучении исследован фазовый состав продукта.

Размеры частиц рассчитаны по уширению пиков на дифрактограмме по методу Дебая-Шеррера.

Получено ряд образцов при увеличении введенной добавки гидрофторида аммония.

При небольшом содержании фторида ($F < 45$ масс. %) когда «основность» реакционной смеси не сильно отличается от таковой в расплаве нитратов, образуются фазы полититанатов $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{TiO}_2$, причем содержание TiO_2 в этих фазах увеличивается при увеличении концентрации $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$.

Полученные кристаллы имеют вид нановолокон типа (1D) длиной до 300 нм и диаметром 15 – 20 нм, что подтверждается данными проникающей электронной микроскопии (рис. 1).

При введении в реакционную смесь большего количества гидрофторида аммония ($F \geq 45$ масс. %) кислотность расплава резко увеличивается, что обуславливает изменение механизма растворения титана и, соответственно, фазового состав продукта.

Волокнообразная фаза исчезает, образуются (3D) кристаллы обычной формы TiO_2 модификации анатаз с размерами частиц 30 – 50 нм, как видно на рис. 2, что подтверждается расчетом размеров частиц по методу Дебая-Шеррера. Дальнейшее увеличение кислотности расплава нежелательно, пос-

кольку это может привести к образованию соединений титанила, растворимых в расплаве. Исследована электрохимическая активность полученных фаз TiO_2 относительно реакции интеркаляции лития в апротонных электролитах.

Установлено, что полученные порошки способны обратимо восстанавливаться в диапазоне потенциалов 0,9 – 2,1 В (рис. 3), что является перспективным для их использования в литиевых аккумуляторах.

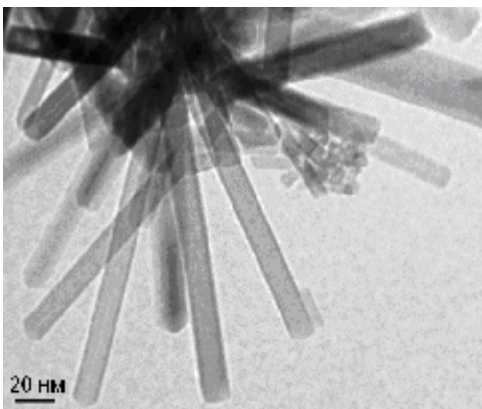


Рис. 1. Микрофотография образца, полученного при введении меньше 45 масс. % фтора на единицу массы титана. (Смесь полтитанатов: $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ і $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$).

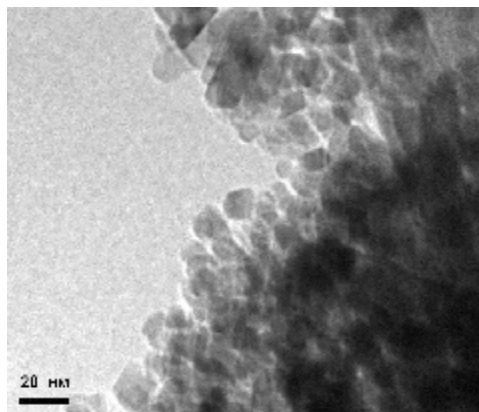


Рис. 2. Микрофотография образца, полученного при добавлении больше 45 масс. % фтора на единицу массы титана. (Образуются нанокристаллы TiO_2 модификации анатаз).

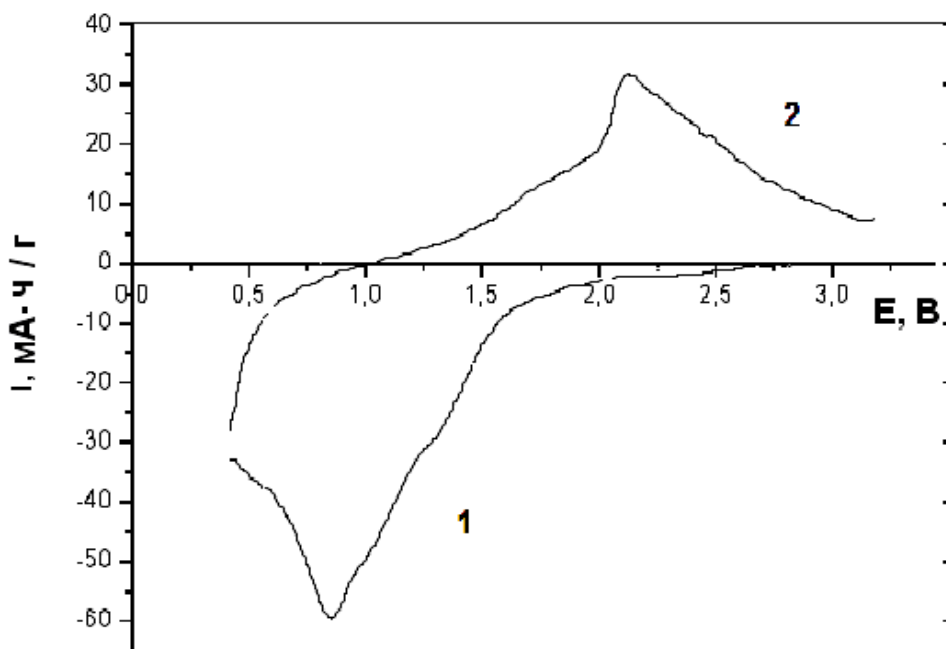


Рис. 3. Потенциодинамические кривые, которые характеризуют

электрохимическую активность. Скорость развертки потенциала 0,1 мВ/с.

1 – режим разряда (интеркаляции лития); 2 – режим заряда (деинтеркаляции лития).

Однако полученная величина заряд-разрядной емкости не очень высокая – около 70 мА·ч/г.

Последнее можно объяснить недостаточным токосъемом крупнокристаллического графита как электронпроводящей добавки в электродный материал, что требует уменьшения размера частиц проводящей добавки.

Выводы.

Проведенные исследования показали, что при окислении порошка металлического титана в расплаве нитратов при контролируемой кислотности среды образуются нанокристаллические порошки оксидов титана (IV), различных модификаций и морфологии.

При небольшом количестве введенного фторида ($F < 45$ масс. %) образуются нановолокна (1D) диаметром 15 – 20 нм и длиной до 300 нм, при увеличении кислотности среды ($F \geq 45$ масс. %) образуются нанокристаллы TiO_2 рутила и анатаза с размерами частиц около 30 нм.

Полученные порошки являются электрохимически активными, что может быть использовано для разработки на их основе новых электродных материалов литиевых источников тока.

Список литературы: 1. Волков С.В. Синтез в нітратно-нітритних розплавах нано-порошків складних оксидів титану і цирконію / С.В. Волков, С. М. Малеваный, Е. В. Панов // Украинский химический журнал. – 2000. – Т. 66, № 11. – С. 3 – 10. 2. Klabunde K.J. Nanoscale Materials in Chemistry / K.J. Klabunde. – Wiley. – 2001. – 304 p.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 05.17.01

Г.В. КРИМЕЦЬ, І.М. АСТРЕЛІН, докт. техн. наук,
Н.М. ТОЛСТОПАЛОВА, канд. хім. наук,
В.І. СУПРУНЧУК, канд. хім. наук,
Є.В. КОВТУН, магістр, НТУУ „КПІ”, м. Київ, Україна

МЕХАНІЗМ ВЗАЄМОДІЇ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ З КАОЛІНОМ

В статті представлено характеристики перебігу процесу взаємодії H_2SO_4 з каоліном за новою економічно вигідною низькотемпературною методикою, наведено обґрунтування доцільності використання цього процесу для отримання коагулянтів на основі алюмінію, встановлено область перебігу процесу. Зроблено відповідні висновки згідно виконаних розрахунків і отриманих експериментальних даних.

In article are presented characteristics of course of process of interaction H_2SO_4 with caoline on new economic profitable lowtemperature method, necessary motivations of using this process for reception coagulant on base of aluminum are brought, the area of course this process is determined. Corresponding conclusions are made depending on the executed calculations and the received experimental data.

За рівнем раціонального використання водних ресурсів, за якістю води та за наявністю очисних споруд, Україна, за даними ЮНЕСКО, із 122 країн світу посідає 95 місце [1].

Вирішення проблеми покращення екологічного стану довкілля, зокрема за рахунок удосконалення процесів очищення стічних вод, часто-густо упирається в необхідність використовувати реагенти, що дорого коштують.

Як відомо, поширеним способом очищення рідких стоків є коагуляція, яка дозволяє видаляти широкий спектр домішок, при цьому процес реалізується у доволі простих апаратах.

В якості коагулянтів, в основному, використовують сполуки алюмінію та заліза.

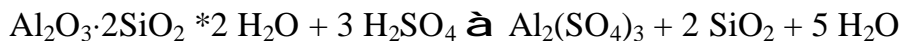
В практиці вітчизняного водоочищення широке застосування знайшли коагулянти саме на основі алюмінію, а з алюмінієвих коагулянтів найчастіше використовують сульфат алюмінію очищений, який за спеціальною технологією отримують з досить дорогої сировини.

Проте в процесах водоочищення доцільно використовувати й неочищений сульфат алюмінію на основі каолінової сировини українських родовищ, який навіть має переваги над очищеним.

Відомі технології отримання неочищеного сульфату алюмінію як методом сульфатнокислотного розкладання [2 – 4], так і методом сульфатнокислотного спікання [5, 6].

Метод спікання виглядає більш економічно привабливим, тому що не потребує складного обладнання і характеризується відносно невеликими енергетичними витратами. Проте технологічний режим цього процесу не виглядає обґрунтованим і температура спікання суміші каолін – сульфатна кислота вища, ніж температура кипіння сульфатної кислоти, що призводить до помітних втрат останньої з шкідливими для довкілля наслідками. Отже напрями всебічного удосконалення процесу обумовлюються поглибленим дослідженням і, головним чином, виявлення достовірного механізму перебігу процесу, відмічаємо, що у наведених вище роботах ці питання залишилися поза увагою дослідників.

Виконані нами [7] термодинамічні розрахунки процесу сульфатизації каоліну свідчать, що ефективність процесу утворення сульфату алюмінію при сульфатизації каоліну лімітується не термодинамічним, а кінетичним гальмуванням, а основна реакція



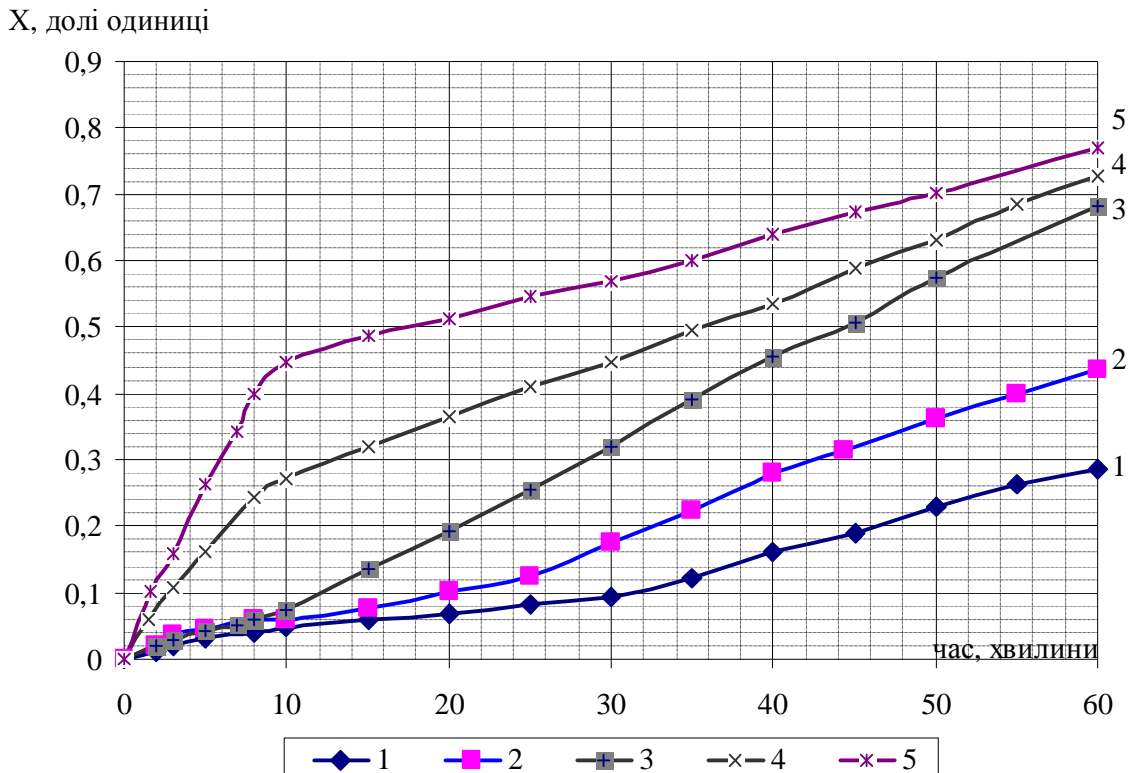
сульфатизації каоліну протікає в декілька стадій, включаючи стадію концентрування сульфатної кислоти.

З метою уточнення механізму взаємодії каоліну з сульфатною кислотою у процесі спікання нами проведено кінетичні дослідження сульфатизації каоліну в ізотермічних умовах, ґрунтуючись на класифікації цього процесу як типового гетерогенного некаталітичного.

Об'єктом досліджень кінетики сульфатизації слугував каолін Просянівського родовища (38 мас. % Al_2O_3) та сульфатна кислота (80 мас. % H_2SO_4).

З каоліну та сульфатної кислоти готували пасти, наносили її тонким шаром на платинові платівки, які розміщували в попередньо нагріту до заданої температури піч. Зразки витримували певні проміжки часу. Термооброблені зразки аналізували на вміст водорозчинного оксиду алюмінію за стандарт-

ною методикою. Залежність ступеню перетворення (x), тобто повноти переходу алюмінію у водорозчинну форму від часу процесу за різних температур



наведено на рис 1.

Рис. 1. Залежність ступеню перетворення каоліну в сульфат алюмінію в процесі сульфатизуючого спікання при різних температурах:
1 – 473 К, 2 – 480 К, 3 – 523 К, 4 – 548 К, 5 – 573 К.

Аналіз графічної залежності впливу температури і тривалості спікання на ступінь перетворення каолініту у сульфат алюмінію вказує на те, що хід кривих дещо відрізняється кутом нахилу температурних залежностей у початковий термін спікання – (0 – 30) хвилин і у кінці процесу – (30 – 60) хвилин, що може свідчити про зміну механізму перебігу процесу сульфатизації каоліну.

Такого типу криві характерні для процесів з індукційним періодом, типовими представниками яких є криві 1, 2, на яких ця стадія процесу чітко відмічається.

На кривих 3 – 5 спостерігається явище поступового виродження індукційного періоду.

В даній системі поява індукційної ділянки і її виродження, скоріш за все, зумовлена концентруванням сульфатної кислоти.

Для підтвердження або спростування даного припущення було проаналізовано залежності реальних та розрахункових масовтрат в системі, а також зміни концентрації сульфатної кислоти від тривалості та температури процесу. Розрахунок теоретичних масовтрат ґрунтувався на матеріальному балансі процесу з припущенням, що вся вода, яка утворилась у ході реакції, видаляється у вигляді пари.

Практичні значення масовтрат отримали експериментально.

Залежність масовтрат від тривалості процесу наведено на рис. 2, а зміна концентрації сульфатної кислоти – на рис. 3.

Криві наведені для трьох температур: 473 К – нижчий рівень температур, 480 К – середня температура процесу, 573 К – максимальна температура.

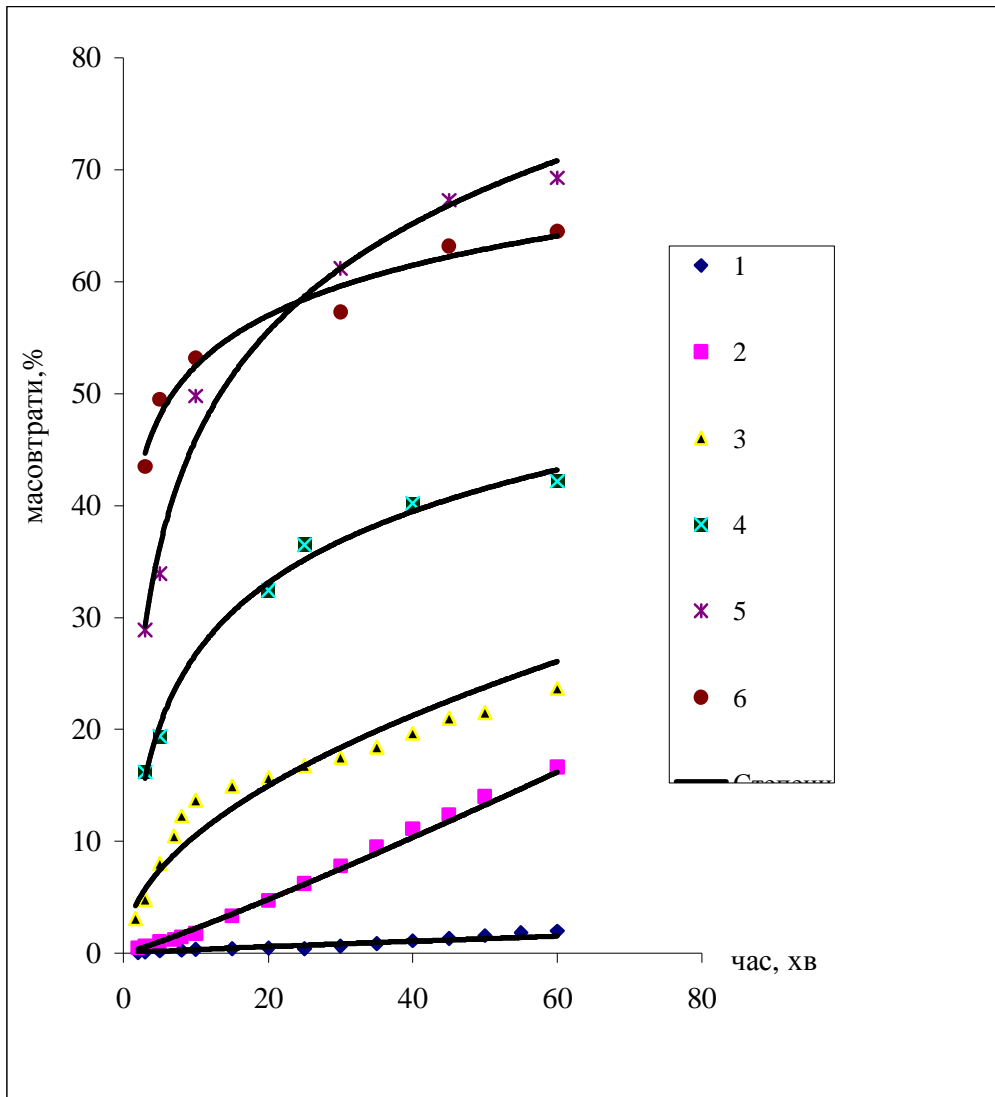


Рис. 2. Практичні та теоретичні масовтрати при спіканні суміші каолін – сульфатна кислота в залежності від температури процесу.

Теоретичні масовтрати за температури:

1 – 473 К, 2 – 480 К, 3 – 573 К;

Практичні масовтрати за температури:

4 – 473 К, 5 – 480 К, 6 – 573 К.

Криві 1 – 3 теоретично розраховані, отримані з матеріального балансу головної реакції з урахуванням X.

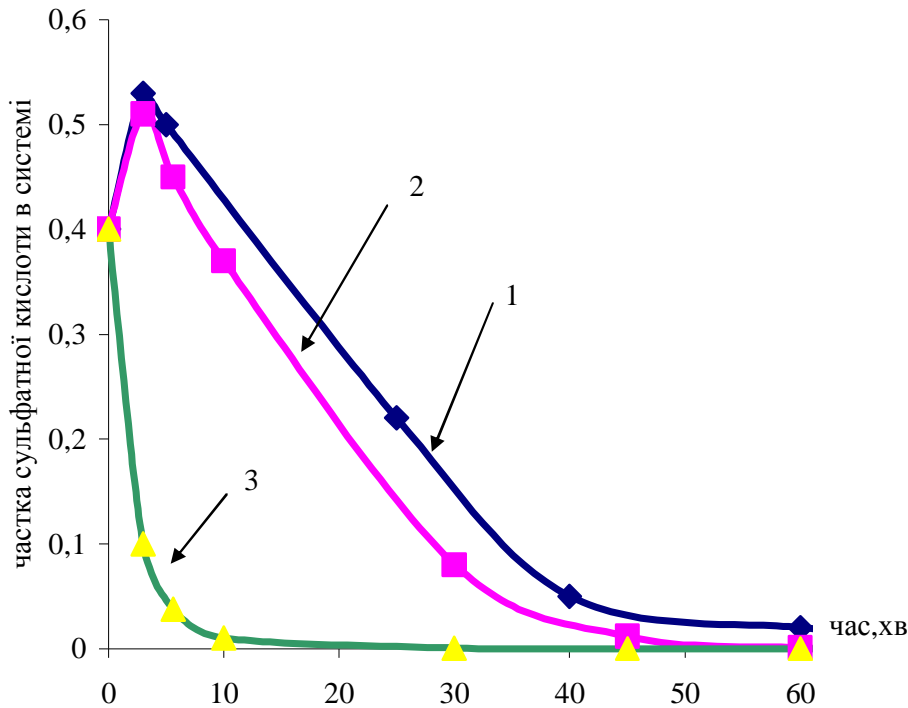


Рис. 3. Зміна концентрації сульфатної кислоти за різних температур в залежності від тривалості процесу спікання суміші каолін – H_2SO_4 :
1 – 473 К, 2 – 480 К, 3 – 573 К

Як видно з рис. 2, практичні масовтрати протягом всього процесу перевищують теоретично розраховані для досягнутого ступеню конверсії каоліну за основною реакцією. Оскільки в системі масовтрати можуть бути зумовлені, головним чином, видаленням води, то таку різницю між практичними та теоретичними масовтратами можна пояснити лише протіканням процесу концентрування сульфатної кислоти.

Це припущення підтверджується аналізом кривих зміни концентрації сульфатної кислоти в залежності від тривалості процесу (рис. 3).

Як видно з кривих 1, 2, в температурному інтервалі 473 – 480 К в початковий момент часу (до 10 хв.) дещо збільшується концентрація сульфатної кислоти, що пояснюється наступним: вода, яка утворюється за реакцією кон-

версії каоліну, сприяє розведенню сульфатної кислоти до ~ 70 – 77 % з температурами кипіння в інтервалі 442 – 469 К. Отже розпочинається процес концентрування відповідних розчинів H_2SO_4 за рахунок випаровування не тільки набутої, а й натривної води вихідної сульфатної кислоти.

На кривій 3 (температура 573 К) такого ефекту не спостерігається, оскільки температура 573 К більша за температуру кипіння 80%-го розчину сульфатної кислоти (483,35 К) і процес видалення води (концентрування кислоти) протікає одразу і досить швидко.

На основі аналізу наведених вище залежностей можна зробити висновок, що в системі за енергетично-тепловим впливом може перебігати декілька паралельних і консекутивних процесів: концентрування сульфатної кислоти, її розведення (тимчасове і зникаюче) та безпосередня взаємодія H_2SO_4 з каоліном. Такі висновки частково підтверджуються й попередніми дослідженнями [8].

Взаємодію каоліну з сульфатною кислотою можна віднести до топохімічного процесу, для кінетичного опису якого зазвичай застосовують відоме рівняння Колмогорова-Єрофєєва (рівняння (1)), проте оскільки процес ускладнений взаємодією кислотного реактанту зі всією доступною поверхнею (в т.ч. і внутрішньою) твердої фази, для його опису прийнятним представляється й рівняння Рогінського (рівняння (2)) [8]:

$$k * t^n = - \ln(1 - X) ; \quad (1)$$

$$k * t^n = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} , \quad (2)$$

де X – ступінь перетворення, k – кінетична константа, τ – тривалість процесу, n – удаваний порядок реакції.

Для перевірки наведених вище припущень щодо механізму процесу обробку експериментальних даних проводили за двома кінетичними описами (1) і (2). Для обчислення константи швидкості процесу використали формулу Саковича (3) [8], а для розрахунку енергії активації скористались рівнянням Арреніуса у логарифмічній формі (4).

$$K = n * k^{\frac{1}{n}} , \quad (3)$$

$$\ln K = \ln k + \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T}, \quad (4)$$

де K – константа швидкості процесу, n – загальний порядок реакції, T – температура, R – універсальна газова стала, E_a – енергія активації процесу.

Значення кінетичних параметрів отриманих в результаті обробки рівнянь (1) – (3), наведені в табл. 1 і табл. 2, а константи швидкості та енергія активації процесу – в табл 3.

Таблиця 1

Кінетичні параметри процесу за рівнянням Колмогорова-Єрофєєва

Температура		Інтервал перебігу процесу					
°C	К	0 – 30 хвилин			30 – 60 хвилин		
		n	k	K	n	k	K
200	473	0,61	0,0086	0,00115	1,88	0,00016	0,0183
207	480	0,59	0,0151	0,001157	1,57	0,00136	0,0167
250	523	0,93	0,0115	0,02594	1,48	0,00275	0,0259
275	548	0,84	0,0420	0,02566	0,96	0,03274	0,0176
300	573	1,00	0,0616	0,05934	0,57	0,17153	0,1381

Таблиця 2

Кінетичні параметри процесу за рівнянням Рогінського

Температура		Інтервал перебігу процесу					
°C	К	0 – 30хвилин			30 – 60 хвилин		
		n	k	K	n	k	K
200	473	0,73	0,0287	0,00025	1,84	0,0287	0,00059
207	480	0,63	0,00521	0,00015	1,48	0,0521	0,0471
250	523	0,92	0,00325	0,00186	1,39	0,00325	0,01021
275	548	0,77	0,01573	0,00361	0,91	0,01573	0,0768
300	573	0,96	0,02021	0,01668	0,42	0,06247	0,00933

Таблиця 3

Результати обрахунку енергії активації та константи швидкості процесу

Інтервал, хв.	За рівнянням Колмогорова-Єрофєєва		За рівнянням Рогінського	
	E_a , кДж/моль	K_0 , 1/с	E_a , кДж/моль	K_0 , 1/с
0 – 30	97,5	$3,5 \cdot 10^7$	93,8	$4,4 \cdot 10^7$
30 – 60	0,4	0,04	51,24	1408

Отже, як видно з наведених вище даних, в початковий період перебігу процесу (0 – 30 хвилин) превалує концентрування сульфатної кислоти, яке супроводжується частковою взаємодією концентрованої H_2SO_4 з часточками каолініту, на що вказують порядки реакцій (всі розраховані порядки реакцій близькі до першого) та величини енергії активації, характерні для дифузійних топохімічних процесів.

Це підтверджується й порівнянням теоретичних та практичних масовтрат в системі.

В інтервалі ж перебігу процесу 30 – 60 хвилин превалує взаємодія H_2SO_4 з каолінітом за топохімічним механізмом зі зростаючим дифузійним гальмуванням за рахунок опору продукційних кірок і уповільненої дифузії реактанту у пори і мікродфекти поверхні твердої фази, на це вказують порядки реакцій та результати розрахунку константи швидкості.

Отже, можна стверджувати, що в інтервалі 0 – 30 хвилин процес перебігає за механізмом «масового злиття ядер» (на це вказують практично однакові результати розрахунку енергії активації та констант швидкості за методами Колмогорова-Єрофєєва (модель з непрореагованим ядром) і Рогінського (модель доступної реакційної поверхні)).

Таке явище можна вважати типовим для систем, в яких процес розвивається не в «точці», а за всім об'ємом.

Подальша взаємодія концентрованої сульфатної кислоти з каоліном відбувається вже виключно за механізмом реакційної поверхні. На це вказує те, що кінетичні розрахунки за рівнянням Колмогорова-Єрофєєва неадекватно описують перебіг процесу (енергія активації та K_0 наближається до 0), а за рівнянням Рогінського розрахункові величини мають реальні значення і адекватно описують процес.

Таким чином, можна зробити висновок, що процес сульфатизації каоліну, в досліджених температурних умовах, перебігає, в основному, у дві стадії, які відрізняються механізмом топохімічного процесу.

Іншим практично цінним висновком з результатів роботи є рекомендація щодо використання в процесі сульфатно кислотної конверсії вітчизняної каолінової сировини у коагулянт відносно концентрованої H_2SO_4 (~ 80 %) і реалізації в процесі економічного низькотемпературного режиму ($T \leq 480$ К). При зазначених параметрах процесу сульфатна кислота має достатньо високу реакційну активність і, в той же час, не випаровується і шкідливі викиди у навколишнє середовище відсутні.

Список літератури: 1. *Овчаренко С.В.* Все про воду: Збірник матеріалів про воду / *С.В. Овчаренко, Р.І. Гарсєв.* – Черкаси: Вертикаль, 2006. – 141 с. 2. *Hoibye L.* Sustainability assessment of advanced wastewater treatment technologies / [*L. Hoibye, J. Clauson-Kaas, H. Wenzel Vasilev and oth.*] // *Water Science Technology.* – 2008. – V. 5. – № 5. – P. 963 – 968. 3. *Артюх Ю.В.* Порошкоподібний флококоагулянт – сорбент, виготовлений на основі української сировини / *Ю.В. Артюх, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова* // *Вісник Черкаського державного технологічного університету.* – 2004. – № 3. – С. 120 – 123. 4. *Крimeць Г.В.* Пошук оптимальних умов процесу одержання неочищеного сульфату алюмінію з каоліну / [*Г.В. Крimeць, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова, О.М. Светлейша*] // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2008. – № 4. – С. 126 – 129. 5. *Ткачев К.В.* Технология коагулянтов / *К.В. Ткачев, А.К. Запольский, Ю.К. Кисиль* – Л.: Химия, 1978. – 185 с. 6. *Лapінський А.В.* Дослідження стадії сірчаноокислотного розкладу каолінового концентрату при отриманні на його основі алюмінієвого коагулянта / [*А.В. Лapінський, В.І. Супрунчук, І.М. Астрелін, Ю.О. Омельченко та ін.*] // *Хімічна промисловість.* – 1994. – № 5 – 6. – С. 36 – 38. 7. *Крimeць Г.В.* Термоэффекты процесу сульфатизації каоліну / [*Г.В. Крimeць, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова, В.І. Супрунчук*] // *Збірник наукових праць Дніпродержжинського державного технічного університету (технічні науки). Тематичний випуск „Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”.* – 2008. – С. 43 – 46. 8. *Крimeць Г.В.* Дослідження неізотермічної кінетики процесу сульфатизуючого випалу каоліну / [*Г.В. Крimeць, І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова, А.Л. Концевой та ін.*] // *Наукові вісті НТУУ „КПІ”.* – 2009. – № 2. – С. 130 – 134. 9. *Теорія процесів виробництва неорганічних речовин: навч. посібник / під ред. А.К. Запольського.* – К.: Вища школа, 1992. – 399 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК 661.8, 678.02

И.Г. КРУТЬКО, канд. техн. наук, **А.В. КИПРЯ**, канд. хим. наук,
В.А. КОЛБАСА, ДонНТУ, **А.С. КОМАРОВ**, ЗАО «Донсталь»,
К.А. САЦЮК, НПО «Технодон», г. Донецк

О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРОУГЛЕРОДА ИЗ ГОЛОВНОЙ ФРАКЦИИ СЫРОГО БЕНЗОЛА ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В статті розглянуто фізико-хімічні основи процесу взаємодії сірковуглецю головної фракції сирого бензолу з аміаком. Досліджено вплив температури та мольного співвідношення реагентів на ступінь вилучення сірковуглецю з головної фракції. Показано можливість повного вилучення сірковуглецю з головної фракції обробкою її водним розчином аміаку.

Physicochemical basis of carbon disulphide from crude benzene head fraction interaction with ammonia were considered. The effect of temperature and molar ratio of reagents on extraction degree of carbon

disulphide from head fraction was studied. The possibility of carbon disulphide complete removal from head fraction by processing an aqueous solution of ammonia was shown.

Сырой бензол, получаемый в процессе коксования каменных углей, сам по себе не находит практического применения и подвергается дальнейшей переработке для получения чистых продуктов. Схема переработки сырого бензола включает стадию предварительной ректификации, обеспечивающую отделение низкокипящих и высококипящих сернистых и непредельных соединений. Получаемая при этом смесь низкокипящих компонентов, называемая головной, или сероуглеродной фракцией содержит 25 – 45 % сероуглерода, 15 – 25 % циклопентадиена, и 15 – 35 % бензола. Выход головной фракции составляет 2,0 – 3,5 % [1, 2].

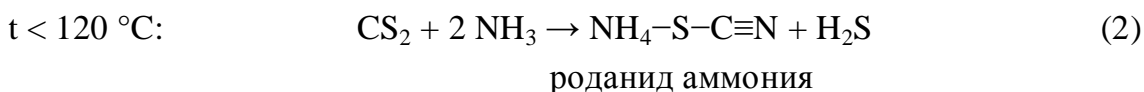
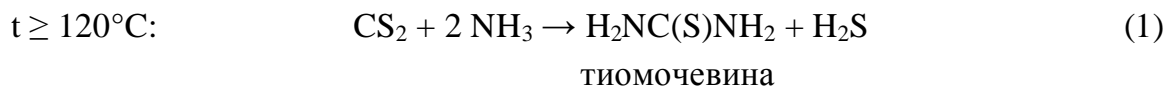
Сероуглерод и циклопентадиен обладают близкими температурами кипения (42,5 и 46,5 °С соответственно) поэтому их практически невозможно разделить только ректификацией. В настоящее время в промышленности переработку головной фракции ведут методом термической полимеризации, основанным на свойстве циклопентадиена образовывать под действием нагрева дициклопентадиен с намного более высокой, чем у всех остальных компонентов фракции температурой кипения 166,6 °С [1, 2].

Такой способ переработки головной фракции сырого бензола требует громоздкого оборудования, больших затрат времени и энергии. Процесс сопровождается большими (до 30 %) потерями сероуглерода, бензола, циклопентадиена, сырьем для получения которых является в данном случае каменный уголь – невозобновляемый источник энергии. Упомянутые вещества являются весьма токсичными, попадая в атмосферу, они наносят вред окружающей среде. Таким образом, безвозвратные потери энергии и ресурсов сопровождаются ухудшением экологической обстановки. Выделение сероуглерода из головной фракции в свободном виде сопряжено с пожаро- и взрывоопасностью [1, 2].

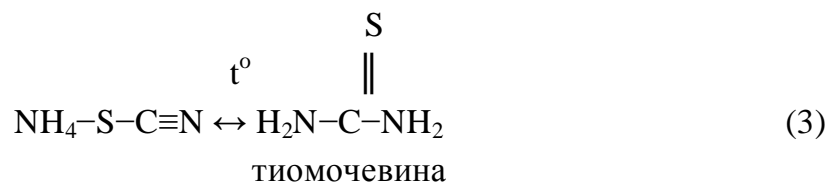
В свете вышеизложенного представляется актуальной разработка новых методов переработки сероуглеродной фракции сырого бензола.

В настоящей статье представлены результаты по исследованию в лабораторных условиях способа извлечения сероуглерода из головной фракции путем связывания его химическим реагентом с получением ценных химических продуктов, безопасных при использовании, хранении и транспортировке.

В качестве реагента для извлечения сероуглерода из головной фракции был испытан водный раствор аммиака. Выбор аммиака обусловлен тем, что он является относительно недорогим и доступным. В зависимости от температуры химизм процесса взаимодействия сероуглерода с аммиаком может быть представлен следующими реакциями [3 – 5]:



Изомеризация роданида аммония в тиомочевину, $t \geq 160^\circ\text{C}$:



Основной задачей на данном этапе исследований ставилось извлечение сероуглерода из головной фракции. Было изучено влияние соотношения реагентов, температуры и времени контакта реагентов на степень извлечения сероуглерода из головной фракции.

В лабораторных условиях была проведена серия экспериментов, в которой использовалась головная фракция следующего состава, масс. %:

- сероуглерод – 26,6;
- циклопентадиен и дициклопентадиен – 39;
- бензол – 26,7;
- легкокипящие ненасыщенные и насыщенные углеводороды – 7,8.

Компонентный состав головной фракции до и после взаимодействия определяли хроматографическим методом. Аммиак использовали в виде водного раствора с концентрацией NH_3 – 25 %, плотностью $0,910 \text{ г/см}^3$ (15°C).

Первые опыты показали, что реакция аммиака с сероуглеродом при комнатной температуре ($20 - 25^\circ\text{C}$) в реакторе с мешалкой протекает чрезвычайно медленно, а повышение температуры приводит к большим потерям из-за высокой летучести компонентов реакционной смеси. Поэтому реакцию проводили в герметичном автоклаве, куда помещали смесь головной фракции и водного раствора аммиака, при температуре $80 - 150^\circ\text{C}$.

На рис. 1 представлены результаты экспериментальных исследований зависимости степени извлечения CS_2 из головной фракции от мольного соотношения $NH_3 : CS_2$. Из полученных данных видно, что при изменении соотношения $NH_3 : CS_2$ с 2:1 до 7:1 степень извлечения сероуглерода увеличивается с 77,3 % до 99,8 %. При стехиометрическом соотношении $NH_3 : CS_2 = 2 : 1$ степень извлечения CS_2 составляет 77,3 %. Образующийся по реакциям (1) и (2) сероводород взаимодействует с аммиаком по схеме 4, что приводит к дополнительному расходу аммиака:



Возрастание избытка аммиака способствует увеличению степени извлечения сероуглерода до 93,6 % ($NH_3 : CS_2 = 4 : 1$) и достигает значения 99,5 % при соотношении $NH_3 : CS_2 = 6 : 1$.

Данные по влиянию температуры на процесс представлены на рис. 2.

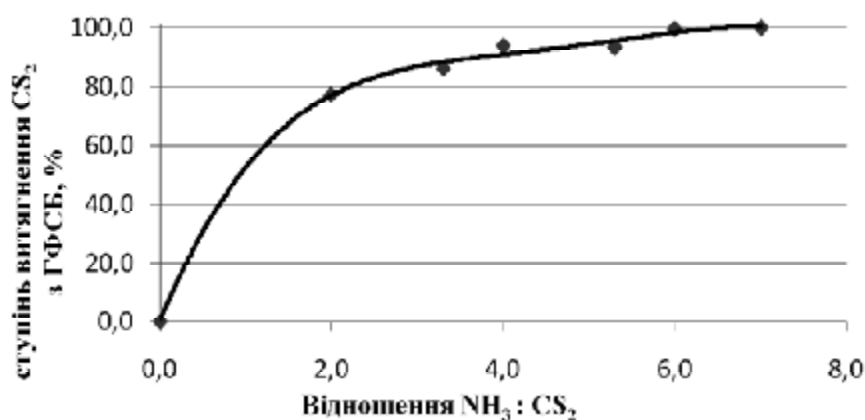


Рис. 1. Зависимость степени извлечения CS_2 от соотношения $NH_3 : CS_2$ температура 120 °С, время выдержки 3 ч

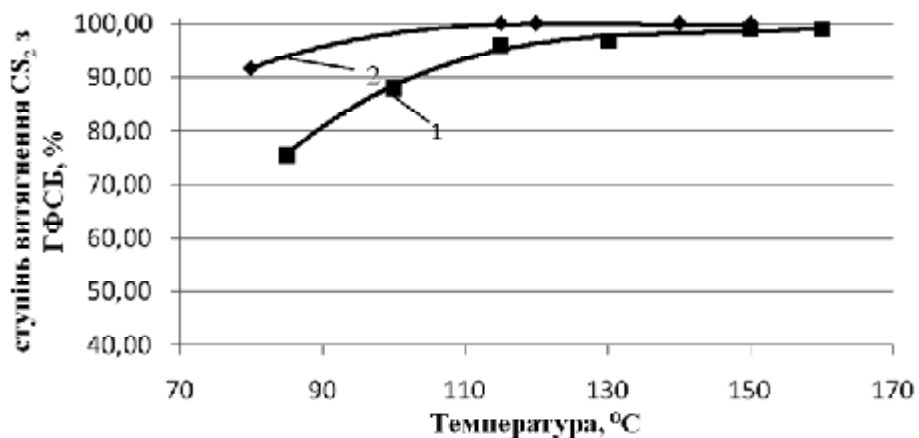


Рис. 2. Зависимость степени извлечения сероуглерода от температуры:

1 – соотношение $\text{NH}_3 : \text{CS}_2 = 5 : 1$, 2 – соотношение $\text{NH}_3 : \text{CS}_2 = 7 : 1$

Анализ полученных данных показал, что при увеличении температуры с 85 до 150 °С степень извлечения сероуглерода возрастает с 75,5 до 98 % (соотношение $\text{NH}_3 : \text{CS}_2 = 5 : 1$).

При температуре 115 °С достигается практически полное извлечение сероуглерода из органической фазы в водную в форме роданистых соединений (при соотношении $\text{NH}_3 : \text{CS}_2 = 7 : 1$).

Кинетические кривые степени извлечения сероуглерода и степени его превращения в роданистый аммоний представлены на рис. 3.

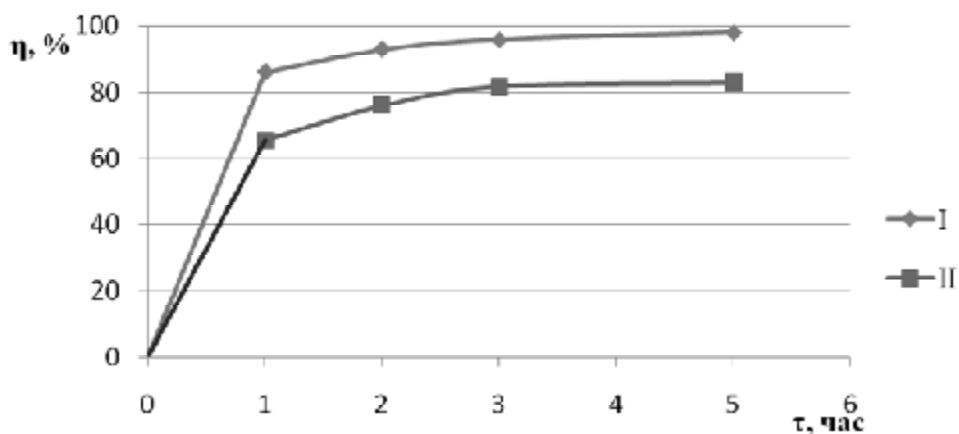


Рис. 3. Кинетические кривые степени извлечения сероуглерода из головной фракции(I) и степени превращения сероуглерода в роданистый аммоний (II) при соотношении $\text{CS}_2 : \text{NH}_3 = 5 : 1$, $t = 115 \text{ }^\circ\text{C}$

По кинетическим кривым можно сделать вывод, что взаимодействие сероуглерода и аммиака при $t = 115 \text{ }^\circ\text{C}$ идет преимущественно с образованием роданида аммония, так как степень превращения CS_2 в NH_4SCN составляет 87 % от степени извлечения сероуглерода из головной фракции.

Выводы.

Показана возможность извлечения сероуглерода из головной фракции сырого бензола обработкой ее водным раствором аммиака.

По кинетическим кривым определено, что взаимодействие сероуглерода и аммиака при температуре 115 °С идет преимущественно с образованием роданида аммония.

Установлено, что при мольном соотношении $\text{NH}_3 : \text{CS}_2 = 7 : 1$ достигается практически полное извлечение сероуглерода из органической фазы в водную в форме роданистых соединений.

Список литературы: 1. Лейбович Р.Е. Технология коксохимического производства / Р.Е. Лейбович, Е.И. Яковлева, А.Б. Филатов. – М: Металлургия, 1982. – 360 с. 2. Коляндра Л.Я. Новые способы переработки сырого бензола / Л.Я. Коляндра. – М.: Металлургия, 1976 – 192 с. 3. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под. ред. Н.С. Зефирова]. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. – Т. 4. – 1995 – 639 с. 4. Губен И. Методы органической химии: в 4 т. / И. Губен – М: ОНТИ, 1935. – Т. 3, Вып. 3. – 1935 – 628 с. 5. Кульберг Л.М. Синтезы органических реактивов для неорганического анализа / Л.М. Кульберг. – М: Госхимиздат, 1947 – 165 с.

УДК 661.546.175.323

К.А. КУЧЕР, Министерство промышленной политики Украины
В.И. СОЗОНТОВ, докт. техн. наук, **В.В. КАЗАКОВ**, докт. техн. наук,
ЗАО "Северодонецкое объединение Азот", г. Северодонецк, Украина
Г.И. ГРИНЬ, докт. техн. наук, НТУ "ХПИ", г. Харьков. Украина

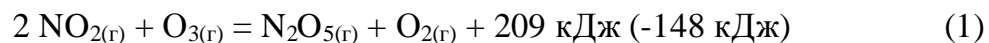
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА (IV) ОЗОНОМ И ПОГЛОЩЕНИЯ N_2O_5 КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

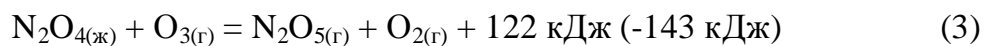
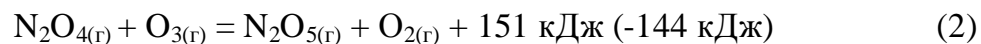
Розраховані константи рівноваги хімічних реакцій, які протікають під час окислення оксида азоту (IV) озоном та абсорбції пентаоксида діазоту, що виникає, концентрованою азотною кислотою. Визначені концентрації компонентів при досягненні рівноваги, та показана можливість отримання ефективних нітруючих сумішей для синтезу нітросполук.

Equilibrium constants are calculated for chemical reactions proceeding during oxidation of nitric oxide (IV) with ozone and absorption of produced dinitrogen pentoxide by concentrated nitric acid. Equilibrium concentrations of components are determined and a possibility is shown to obtain effective nitrosulphuric acids for nitro-compound synthesis.

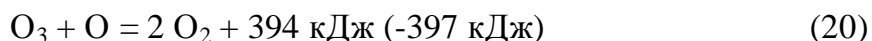
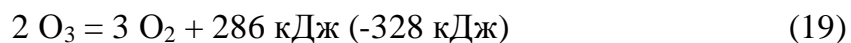
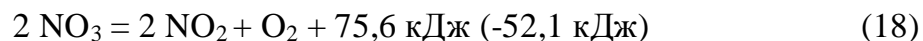
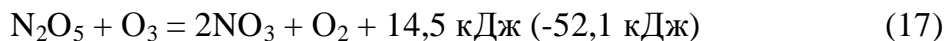
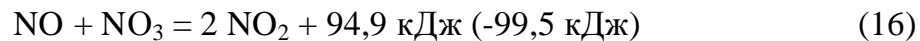
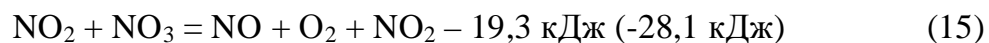
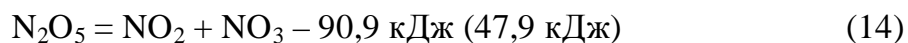
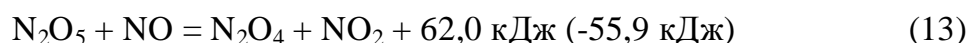
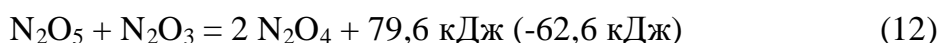
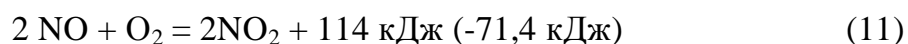
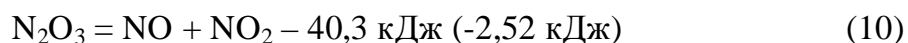
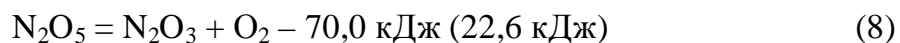
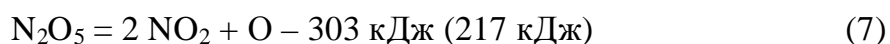
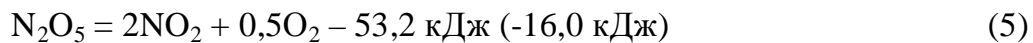
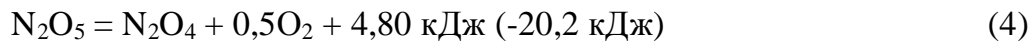
Одним из наиболее простых способов получения растворов $\text{HNO}_3 - \text{N}_2\text{O}_5$ является окисление оксида азота (IV) озono-кислородной смесью и поглощение образующегося N_2O_5 концентрированной азотной кислотой [1].

Получение N_2O_5 описывается уравнениями (в скобках указаны значения изменений стандартных свободных энергий) [2]:





На выход продукта могут влиять побочные реакции, протекающие в газовой фазе:



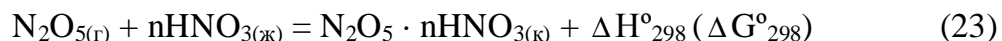
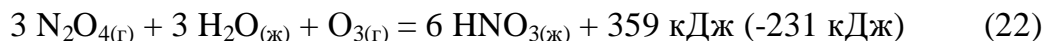
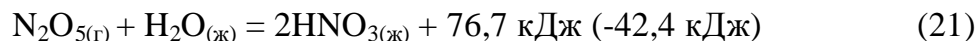
Термодинамические расчеты реакций (1) – (20) показывают, что процесс окисления оксида азота (IV) озоном в жидкой и газовой фазах по уравнениям (1) – (3) сопровождается выделением большого количества тепла, которое в значительной мере будет способствовать протеканию побочных эндотермических реакций и тем самым снижать выход N_2O_5 . Поэтому при создании процесса немаловажным фактором является уменьшение температуры в реакторе за счет отвода тепла. Следует отметить, что при окислении N_2O_4 озоном в газовой (2) и жидкой (3) фазах выделяется меньше тепла, чем при окислении NO_2 (1). Следовательно, целесообразно проводить процесс по реакциям (2) и (3). С учетом испарения оксидов азота и диссоциации N_2O_4 энергетические затраты могут быть существенно понижены.

Из уравнений (1) – (3) видно, что стандартные изменения свободных энергий (энергий Гиббса) отрицательные и имеют достаточно близкие значения, равные $-148 \div -143$ кДж/моль, т.е. равновесия рассматриваемых реакций при $25\text{ }^\circ\text{C}$ практически полностью смещены в правую сторону. На снижение выхода N_2O_5 заметное влияние оказывает его самопроизвольное разложение, а также взаимодействие с озоном. Экзотермическая реакция (4) скорее всего является суммарной реакцией (5) и (6). Маловероятно разложение N_2O_5 по уравнению (7) вследствие положительной энергии Гиббса, равной 214 кДж/моль. Наиболее достоверными механизмами разложения N_2O_5 являются реакции (8) и (12), (9) и (13), (14) – (16), в которых образуются промежуточные продукты N_2O_3 , NO , NO_2 и NO_3 .

Экзотермическая реакция взаимодействия N_2O_5 с озоном (17) имеет отрицательное значение энергии Гиббса, равное $-52,1$ кДж/моль, что свидетельствует о достаточно сильном смещении равновесия в сторону образования NO_3 и O_2 . В свою очередь NO_3 является неустойчивым соединением, которое разлагается по уравнению (18) с выделением тепла.

Не исключено и экзотермическое разложение озона, которое протекает по реакциям (19) и (20), имеющим отрицательные энергии Гиббса, равные -328 и -397 кДж/моль соответственно. Понижение температуры будет смещать равновесие реакций (17) – (20) вправо и, следовательно, снижать выход N_2O_5 . Откуда следует, что процесс необходимо вести таким образом, чтобы выходящий из реактора нитрозный газ содержал избыток оксида азота (IV), а не озона. Это позволит, с одной стороны, повысить степень использования дорогостоящего озона, а, с другой стороны, предотвратить снижение выхода продукта.

При поглощении N_2O_5 концентрированной азотной кислотой протекают гетерогенные реакции:



Экзотермические реакции (21) и (22) имеют отрицательные энергии Гиббса и, следовательно, с понижением температуры их равновесия будут еще сильнее смещаться в правую сторону.

В литературе отсутствуют термодинамические константы сольватных соединений $N_2O_5 \cdot nH_2O$, что не дает возможности определить тепловой эффект реакции (23) и изменение ее свободной энергии. Однако можно предположить, что эта реакция сопровождается выделением тепла, а энергия Гиббса при низких температурах отрицательна, но близка к нулю, и понижение температуры приведет к образованию сольватов. Термодинамическими расчетами реакций, протекающих с образованием N_2O_5 , а также побочных продуктов, показана возможность и направление процессов при стандартных условиях. Из расчетов видно, что они не идут до полного исчезновения исходных веществ и останавливаются при достижении определенного состояния химического равновесия. С практической точки зрения важно знать, на сколько сдвинуто равновесие и при каких условиях, так как это позволяет определить максимально достижимый выход конечных продуктов. Для решения этой задачи необходимо найти параметры, от которых зависит изменение равновесия в необходимом направлении.

Равновесное состояние системы характеризуется константой равновесия, которая определяет отношение парциальных давлений или концентраций продуктов и исходных веществ. Между константой равновесия и изменением свободной энергии химической реакции существует непосредственная связь [3]:

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K_p \quad (24)$$

где ΔG° – изменение свободной энергии, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль · град); T – температура, К; K_p – константа равновесия, (моль/л) $^{\Delta n}$; Δn – изменение числа молей при реакции.

Зависимость константы равновесия реакции от температуры описывается уравнением Вант-Гоффа:

$$d \ln K_p/dT = \Delta H/RT^2, \quad (25)$$

где ΔH – тепловой эффект реакции, Дж/моль.

Если принять, что тепловой эффект химической реакции не зависит от температуры, то получим уравнение:

$$\ln K_p(T)/K_p(298) = \Delta H_{298}^{\circ}/R(1/298,2 - 1/T) \quad (26)$$

Если известны зависимость теплового эффекта от температуры и истинные молекулярные теплоемкости при постоянном давлении, то, представив C_p в виде степенных рядов по T , можем написать:

$$C_p = a + bT + cT^2 + c'/T^2 \quad (27)$$

Тепловой эффект химической реакции как функция температуры, согласно уравнения Кирхгофа, может быть записан в виде:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta dT + 1/2 \Delta bT^2 + 1/3 \Delta c \cdot T^3 - \Delta c'/T \quad (28)$$

В этом уравнении ΔH_0 является постоянной интегрирования, а Δa , Δc , и Δd – алгебраические суммы коэффициентов в уравнениях, выражающих зависимости теплоемкостей каждого компонента реакции. Подставляя в уравнение Вант-Гоффа (25) значения ΔH из уравнения (28) и интегрируя, получаем:

$$\ln K_p = \Delta H_0/RT + \Delta a \ln T/R + \Delta b \cdot T/2R + \Delta c' \cdot T^2/6R - \Delta c'/2R + I \quad (29)$$

Для того чтобы найти значение постоянной интегрирования I , необходимо определить константу равновесия хотя бы при одной температуре. Как правило, константу равновесия рассчитывают при стандартных условиях, т.е. при атмосферном давлении и 298 К, по уравнению (24) и подставляют в уравнение (29).

Рассчитанные по уравнению (24) константы равновесия реакций (1) – (3), при стандартных условиях соответственно равны $6,3 \cdot 10^{25}$, $(1,1 - 1,0) \cdot 10^{25}$.

Так как реакция (1) протекает с уменьшением объема, то повышение давления будет приводить к смещению равновесия в сторону образования N_2O_5 . Однако существующие промышленные озонаторы работают под атмосферным давлением и, кроме того, реакции (2) и (3) протекают без изменения объема, что указывает на целесообразность осуществления процесса без повышения давления.

Температура кристаллизации N_2O_5 составляет $32,5\text{ }^\circ\text{C}$, а температура кипения – $45 \div 50\text{ }^\circ\text{C}$, следовательно, температурный интервал процесса должен находиться в указанных пределах.

Константы равновесий этих реакций при температуре $45\text{ }^\circ\text{C}$ могут быть рассчитаны достаточно точно по уравнению (26).

Во-первых, изменение температуры незначительно по отношению к стандартным условиям, что практически не влияет на теплоемкости, и, следовательно, тепловые эффекты реакций.

Во-вторых, отсутствуют температурные зависимости теплоемкостей N_2O_5 и озона, что не позволяет рассчитать изменение тепловых эффектов реакций от температуры по уравнению (28).

Константы равновесной реакции (1) – (3) при $45\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно равны $3,1 \cdot 10^{23}$, $(2,6 - 2,5) \cdot 10^{23}$. Несмотря на уменьшение констант равновесий по сравнению со стандартными условиями почти на 2 порядка, все же они имеют большие значения, указывающие на практически полное смещение равновесий в правую сторону.

Константы равновесий реакций разложения N_2O_5 (4) и (5) при $25\text{ }^\circ\text{C}$ равны $3,3 \cdot 10^3$ и $6,1 \cdot 10^2$, а при 45°C – $2,9 \cdot 10^3$ и $2,3 \cdot 10^3$. Константа равновесия реакции (4) с повышением температуры понижается, что, вероятно, связано с диссоциацией образующегося N_2O_4 .

Равновесие реакции разложения N_2O_5 (7) практически смещено в левую сторону, поскольку константа равновесия при 25 и $45\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно равна $1,5 \cdot 10^{-38}$ и $3,2 \cdot 10^{-35}$.

Рассматривая наиболее вероятные механизмы разложения N_2O_5 , следует отметить, что константы равновесия реакций (8) и (12) при $45\text{ }^\circ\text{C}$ составляют $7,6 \cdot 10^{-4}$ и $1,1 \cdot 10^{10}$. И если реакция (8) смещена влево, то сопутствующая ей реакция (2.12) смещена вправо. Поэтому взаимодействие образующегося N_2O_3 с N_2O_5 будет приводить к смещению равновесия реакции (8) в сторону образования N_2O_3 и O_2 .

Константа равновесия реакции (9) при 45 °С равна $5,8 \cdot 10^{-3}$, т.е. равновесие смещено в левую сторону. Однако, образующийся NO реагирует с N_2O_5 по реакции (13), константа равновесия которой составляет при 45 °С $1,2 \cdot 10^9$, что свидетельствует о смещении равновесия вправо. Именно этот факт и будет способствовать разложению N_2O_5 по уравнению (9).

Реакция разложения N_2O_5 , протекающая по уравнению (14), смещена в левую сторону, так как ее константа равновесия при 45 °С равна $4,4 \cdot 10^{-8}$.

Но сопутствующие реакции (15) и (16), имеющие константы равновесия при этих условиях $1,3 \cdot 10^5$ и $2,1 \cdot 10^{10}$, будут способствовать разложению N_2O_5 .

Количество разложившегося N_2O_5 можно рассчитать исходя из реакции (5), константа равновесия которой описывается уравнением:

$$K_p = P_{NO_2}^2 \cdot P_{O_2}^{0,5} / P_{N_2O_5} \quad (30)$$

или

$$2,3 \cdot 10^3 = (2x/1+1,5x)^2 \cdot (0,5x/1+1,5x)^{0,5} : 1-x/1+1,5x \quad (31)$$

Откуда находим число молей разложившегося N_2O_5 , которое составляет 0,9997.

Существенное влияние на разложение N_2O_5 оказывает присутствие озона в системе.

Константа равновесия реакции их взаимодействия (17) составляет при 25 и 45 °С соответственно $1,2 \cdot 10^9$ и $8,5 \cdot 10^8$, что свидетельствует о смещении равновесия в правую сторону.

Кроме того, равновесие реакции разложения озона (19) практически полностью смещено вправо, так как константа равновесия равна при 25 и 45 °С $1,5 \cdot 10^{57}$ и $1,0 \cdot 10^{54}$ соответственно.

Константа равновесия реакции взаимодействия N_2O_5 с водой (21), которая протекает при его поглощении концентрированной азотной кислотой, при 25 и 0 °С составляет соответственно $2,5 \cdot 10^7$ и $4,3 \cdot 10^8$, т.е. равновесие сильно смещено в сторону образования HNO_3 .

Практически полностью смещено в правую сторону равновесие реакции (22), поскольку константа равновесия при 25 и 0 °С равна $1,8 \cdot 10^{40}$ и $9,4 \cdot 10^{45}$.

Таким образом, на основании теоретических расчетов показано, что равновесия реакций окисления оксида азота (IV) озоном практически полностью

смещены в сторону образования N_2O_5 , а степень его разложения при достижении равновесия в условиях проведения процесса составляет 99,20 – 99,7 %.

Установлено, что при абсорбции N_2O_5 концентрированной азотной кислотой протекающие реакции практически полностью смещены в правую сторону.

Список литературы: 1. *Неницеску К.* Общая химия / *К. Неницеску:* [пер. с рум.]. – М.: Мир, 1968. – 816 с. 2. *Карапетьяну М.Х.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / *М.Х. Карапетьяну, М.Л. Карапетьяну.* – М.: Химия, 1968. – 470 с. 3. *Бурмистрова О.А.* Практикум по физической химии / *О.А. Бурмистрова, М.Х. Карапетьяну;* под ред. *С.В. Горбачева.* – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.

Поступила в редколлегию 22.03.04

УДК 552.574+535-15

Р.В. МАКОВСКИЙ, аспирант,

Л.Ф. БУТУЗОВА, докт. хим. наук, ДонНТУ, г. Донецк,

С. МАРИНОВ, ИОХ БАН, г. София, Болгария

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ГРУПП ПРОДУКТОВ ТЕРМОФИЛЬТРАЦИОННОГО ЦЕНРИФУГИРОВАНИЯ УГЛЕЙ И УГОЛЬНЫХ ШИХТ

В статті вперше детально вивчена поведінка при термічній переробці шихт на основі газового та жирного вугілля різного генетичного типу за відновленністю (ГТВ). Показаний значний вплив ГТВ вказаних компонентів на вихід та склад продуктів термофільтрації у відцентровому полі (ТФВ). Виявлений оптимальний склад шихти (Га + Жв), що дозволяє отримати високий вихід «пластичного» шару.

In the article for the first time the behaviour is studied in detail during thermal processing of coal blends on the basis of some rank coals of different genetic types by reductivity (GTR). Essential influence of GTR of the specified components on the yield and composition of thermofiltration products in a centrifugal field is shown. The optimum composition of coal blend is defined. This composition permits to receive a high yield of the "plastic" layer.

Уголь представляет собой сложную многокомпонентную структуру органического происхождения. Свойства углей определяются их структурной, надмолекулярной организацией, условиями диагенеза, а также составом [1].

В связи с этим, возникает проблема рационального использования углей в процессах термической переработки. Одним из основных факторов, влияющим на поведение углей при пиролизе, является генетический тип по восстановленности, учет которого необходим при составлении шихт для коксования с целью получения качественной продукции.

Ранее нами было показано существенное влияние ГТВ углей на выход и состав продуктов пиролиза [2 – 9].

Целью данного исследования является изучение влияния типа по восстановленности (сернистости) отдельных компонентов угольной шихты на выход и характеристики пластического слоя, ответственного за спекание.

В качестве объектов исследования использовали две пары изометаморфных газовых и жирных углей Донбасса, однородных по петрографическому составу, но различающихся типом по восстановленности (типы «а» и «в»).

На их основе составлены шихты (Ж : Г = 70 : 30) при всех возможных сочетаниях углей типов «а» и «в».

В работе использовался метод термофльтрации (ГОСТ 17621-89), а также ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием.

Термическую деструкцию углей с отделением пластической массы проводили методом термофльтрации в центробежном поле, являющимся единственным методом, позволяющим отделить первичные продукты, составляющие пластическую массу, не допуская их вторичных преобразований.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре “Bruker” FTS-7 с использованием техники DRIFT. Полуколичественную обработку ИК-спектров проводили с помощью программного пакета Origin 6.1 методом базовой линии.

Результаты определения интенсивности полос поглощения на DRIFT спектрах твердых остатков (НО) и жидкоподвижных продуктов (ЖНП) термофльтрации исследуемых углей и шихт представлены на рис. 1 и рис. 2.

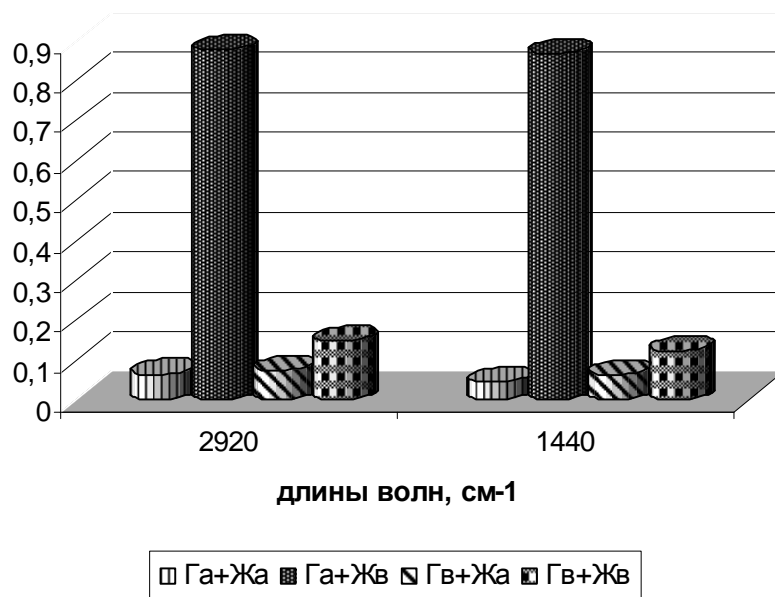


Рис. 1. Абсолютная интенсивность полос поглощения ЖНП шихт

Как видно, при замене жирного угля типа «а» на жирный уголь типа «в» в шихтах наблюдается увеличение концентрации кислородсодержащих ОН- групп ($3150 - 3380 \text{ см}^{-1}$) и увеличение содержания $\text{СН}_{\text{алиф}}$ групп (2920 см^{-1}).

Из табл. видно, что шихта $\Gamma_a + \text{Ж}_b$ характеризуется минимальным содержанием -О-, -S- групп (I_{1260} / I_{2920} , I_{1260} / I_{1440} , I_{1260} / I_{1600}) и $\text{СН}_{\text{ар}}$ групп.

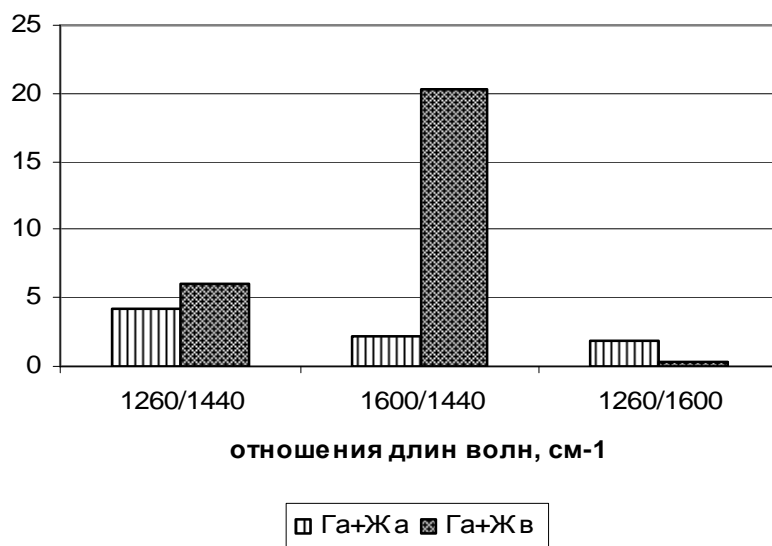


Рис. 2. Относительная интенсивность полос поглощения твердых остатков шихт

Очевидно, уголь Ж_в, обогащенный алифатическим водородом, способствует увеличению выхода ЖНП. Данная гипотеза подтверждается увеличением интенсивности полос валентных и деформационных колебаний СН₃-, СН₂- и СН- групп (2920см⁻¹, 1440см⁻¹), а также уменьшением относительной интенсивности полос I₃₀₄₀ / I₂₉₂₀ и I₁₆₀₀ / I₁₄₄₀.

При сравнении жидкоподвижных продуктов углей Ж просматривается аналогичная тенденция к снижению относительного содержания СН_{ар}, эфирных и тио-эфирных групп (I₃₀₄₀ / I₂₉₂₀, I₁₁₉₀ / I₂₉₂₀) у ЖНП углей восстановленного типа по сравнению со слабовосстановленным.

Сравнение двух твердых остатков, отличающихся типом по восстановленности жирного угля в шихте (Г_а + Ж_а и Г_а + Ж_в) показывает, что во втором случае твердый остаток характеризуется практически в 10 раз более высоким относительным содержанием ароматического водорода (I₁₆₀₀ / I₁₄₄₀), а надсечный остаток обогащен эфирными и тио-эфирными группами (рис. 2).

Таким образом, при добавлении в указанную шихту угля Ж_в происходит резкое насыщение ЖНП водородом, а твердого остатка – ароматическими и мостиковыми фрагментами, что способствует образованию пластического слоя и последующему образованию спекшегося кокса.

Данные обработки DRIFT спектров показали, что происходит химическое взаимодействие компонентов шихт, которое зависит от генетического типа по восстановленности (ГТВ) исходных углей и определяет качество пластического слоя.

Таблица

Значения относительных интенсивностей характеристических полос углей типов «а» и «в» и шихт на их основе (Ж : Г = 70 % : 30 %)

Уголь, шихта, продукты ТФЦ	Относительная интенсивность					
	I _x / I ₂₉₂₀			I _x / I ₁₄₄₀		I _x / I ₁₆₀₀
	1190	1260	3040	1260	1600	1260
УГ а	0,367	0,338	0,303	0,447	1,894	0,236
УГ в	0,326	0,315	0,262	0,409	1,804	0,226
УЖ а	0,370	0,305	0,233	0,360	1,638	0,220
УЖ в	0,310	0,250	0,192	0,314	1,321	0,238
ЖНПГ а	0,282	0,240	0,355	0,454	1,458	0,312
ЖНПГ в	0,204	0,181	0,338	0,376	0,928	0,406
ЖНПЖ а	0,446	0,393	0,268	0,524	2,071	0,253
ЖНПЖ в	0,402	0,317	0,232	0,356	1,671	0,213
ЖНП(Г в + Ж в)	0,415	0,338	0,249	0,409	1,586	0,258
ЖНП(Г а + Ж в)	0,044	0,034	0,025	0,035	0,179	0,194

ЖНП(Г а + Ж а)	0,554	0,484	0,484	0,703	2,417	0,291
ЖНП(Г в + Ж а)	0,647	0,550	0,422	0,651	2,253	0,289
НОГ а				2,779	13,540	0,205
НОГ в	2,835	1,052	3,224	0,477	5,002	0,095
НО(Г в + Ж в)				1,878	7,638	0,246
НО(Г а + Ж в)				6,029	20,352	0,296
НО(Г а + Ж а)				4,175	2,165	1,928
НО(Г в + Ж а)				4,420	17,155	0,258

В целом, замена одного из компонентов шихты на изометаморфный уголь иного ГТВ изменяет структурно-групповой состав продуктов термофильтрации.

Полученные результаты однозначно указывают на необходимость учета генетического типа по восстановленности при составлении шихт для коксования.

Список литературы: 1. Саранчук В.И. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля / В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев. – К.: Наук. думка, 1988. – 192 с. 2. Кучер Р.В. Структура ископаемых углей и их способность к окислению / Р.В. Кучер, В.А. Компанец, Л.Ф. Бутузова. – К.: Наук. думка, 1980. – 166 с. 3. Butuzova L. The paramagnetic characteristics of pyrolysis products for coals treated by alkali and acid / L. Butuzova, A. Krzton, I. Kozlova: Proceedings 9th International Conference on Coal Science, (Essen, Germany). – Essen, 1997. – V. 1. – P. 91 – 94. 4. Бутузова Л.Ф. Структурно-химические превращения модифицированного бурого угля при пиролизе и гидрогенизации / [Л.Ф. Бутузова, А. Кристонь, В.И. Саранчук и др.] // Химия твердого топлива. – 1998. – № 4. – С. 36 – 45. 5. Бутузова Л.Ф. Особенности термодеструкции углей слабовосстановленного и восстановленного типов Донецкого бассейна / [Л.Ф. Бутузова, Г.П. Маценко, С.П. Маринов и др.] // Химия твердого топлива. – 2002. – № 2. – С. 11 – 22. 6. Бутузова Л.Ф. Статистические характеристики состава и свойств низкометаморфизованных углей Донбасса разных генетических типов / [Л.Ф. Бутузова, О.Н. Турчанина, Е.И. Збыковский и др.] // Угলেখимический журнал. – 2003. – № 3 – 4. – С. 7 – 12. 7. Бутузова Л.Ф. Полукоксование углей разных генетических типов: збірка доповідей науково-практ. конференції [“Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів”], (Донецк, 13 – 15 апреля 2001 г.) / Л.Ф. Бутузова, О.Н. Турчанина. – Донецк, 2001. – Т. 2. – С. 175 – 176. 8. Бутузова Л.Ф. Петрографическая и химическая характеристика углей Донбасса маловосстановленного и восстановленного типов / [Л.Ф. Бутузова, С. Маринов, О.Н. Турчанина и др.] // Наукові праці ДонНТУ. – 2002. – Вип. 44. – С. 75 – 79. 9. Butuzova L. Effect of the coal genetic type on the pyrolysis products composition and structure / [L. Butuzova, O. Turchanina, L. Isaeva and oth.]: Proc. 9th Coal Geology Conf., (Prague, Czech Republic). – Prague, 2001. – P. 4.

Поступила в редколлегию 22.03.10

Ф. ФЕНДРИ, Т.Е. МИТЧЕНКО, докт. техн. наук,
З.В. МАЛЕЦКИЙ, НТУУ "КПИ", г. Киев, Украина

ОПТИМИЗАЦИЯ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ МОРСКОЙ ВОДЫ ДЛЯ НУЖД ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ

Стаття присвячена розробці економічно оптимальної технології демінералізації морської води для потреб електроенергетики. Показана економічна доцільність застосування двостадійної зворотньоосмотичної технології з використанням мембран середнього і низького тиску для демінералізації води Чорного моря. Запропонована енергоефективна технологія отримання питної води з морської, що не вимагає постремінералізації.

Economical effectiveness of seawater desalination process for power producing industry is considered in the article. It is shown that double-stage reverse osmosis utilizing low and middle pressure membranes is the most preferable for demineralization of Black Sea water. Energy effective membrane technology for drinking water producing is suggested, which is cost-effective due to needless of remineralization stage.

Перечень сокращений

BW – (англ. – Brackish Water) обозначение мембран для обессоливания солоноватых вод;

NF – (англ. – NanoFiltration) обозначение нанофильтрационных мембран;

SW – (англ. – Sea Water) обозначение мембран для обессоливания морской воды;

TW – (англ. – Tap Water) обозначение мембран для обессоливания водопроводной воды;

ИО – ионный обмен;

ОСС – общее солесодержание;

ОЭЗ – основные эксплуатационные затраты;

СВ – сточные воды;

ФСД – ионообменный фильтр смешанного действия;

ХВО – химическая водоочистка;

Введение. Тепловые и атомные электростанции относятся к крупным промышленным водопользователям. Необходимость применения в технологических процессах этих предприятий глубоко деминерализованной воды

продиктована высокими тепловыми нагрузками на оборудование, использующее воду в качестве рабочего тела (парогенерирующие установки) или теплоносителя (контуры охлаждения). Технологические потери в оборотных циклах ТЭЦ и АЭС восполняются за счет подпиточной воды, кондиционирование которой производится на станции ХВО производительностью 150 – 300 м³/ч [1].

Необходимость разрешения энергетических проблем регионов прибрежной зоны морей и океанов привело к появлению энергогенерирующих объектов, для обеспечения водного цикла которых используется морская вода с содержанием 10 – 45 г/дм³. Технологии деминерализации в этих случаях, как правило, двухстадийные: обратноосмотические либо комбинированные, включающие стадии обратного осмоса и ионного обмена (Н-катионирование на сильнокислотном катионите и ОН-анионирование на высокоосновном анионите) [2]. Повышенные требования к качеству деминерализованной воды во всех случаях обеспечиваются включением в технологию стадии финишной очистки – ФСД либо электродеионизации.

На рис. 1 приведена многостадийная принципиальная схема процесса кондиционирования морской воды для нужд электроэнергетики.

С точки зрения оптимизационного анализа экономических и экологических параметров наибольший интерес представляет стадия деминерализации воды, так как именно на этой стадии формируется основная часть эксплуатационных и энергетических затрат, а также образуются стоки, определяющие экологию процесса в целом.

В настоящее время для обессоливания морской воды широкое распространение получили обратноосмотические технологии, основанные на применении мембран типа SW и насосов высокого давления с рекуперацией энергии [3], которые обеспечивают возможность снижения минерализации морской воды с исходным ОСС ~ 40 г/дм³ до значений ~100 – 500 мг/дм³ в одну стадию. С экономической точки зрения наиболее уязвимым местом данной технологии является большой расход электроэнергии, в основном потребляемой насосами высокого давления, а также значительные капитальные и эксплуатационные затраты, обусловленные высокой стоимостью мембран типа SW [4].

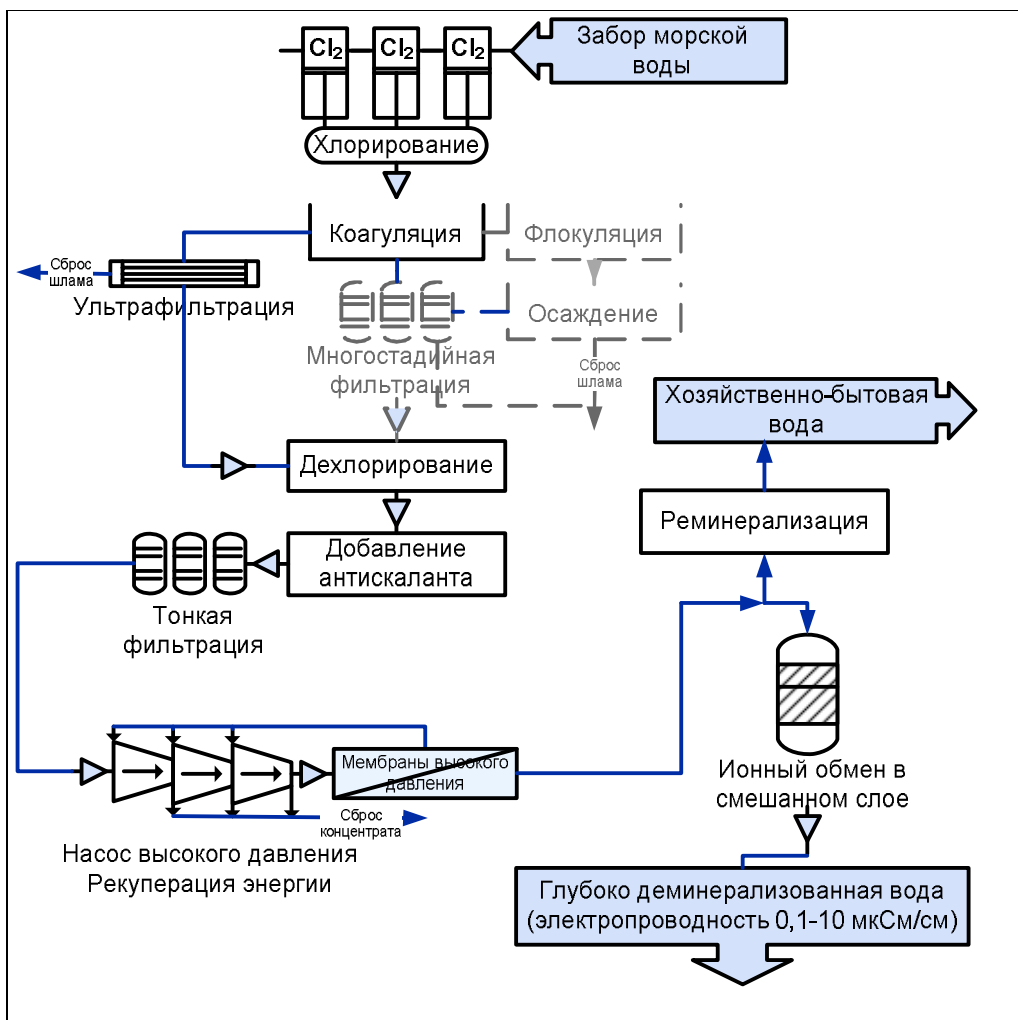


Рис. 1. Принципиальная схема процесса кондиционирования морской воды для нужд электроэнергетики. Технологии, считающиеся менее приоритетными, однако, достаточно распространенные в практике, показаны на схеме серым пунктиром

С точки зрения экологии мембранная группа методов может быть охарактеризована как сравнительно благополучная, поскольку требует применения минимального количества химических реагентов. Однако, все мембранные процессы сопровождаются сбросом в море в качестве СВ концентратов мембранного разделения с содержанием минеральных компонентов не менее чем в 2 – 3 раза превышающим ОСС морской воды. Это оказывает негативное влияние на морскую флору и фауну. В соответствии с рядом исследований, допустимым может считаться ОСС СВ не превышающее минерализацию природной морской водой более чем в 1,5 – 2 раза [5].

Интенсивное развитие в области исследования и создания новых мембранных материалов существенно расширило возможности оптимизации

процесса мембранной деминерализации за счет использования мембран различной плотности – высокой (SW), средней (BW) и низкой (TW, LE и NF).

Так, в работе [6] показана экономическая целесообразность применения нанофильтрационных и обратноосмотических мембран низкой и средней плотности взамен морских для опреснения воды Каспийского моря с ОСС ~ 10 г/дм³.

Цель работы. В рамках настоящей работы проведен оптимизационный анализ основных эксплуатационных затрат процессов деминерализации воды Черного моря, реализованных с использованием одностадийного обратного осмоса с применением мембран высокой плотности, двухстадийного обратного осмоса с применением мембран низкой и средней плотности и комбинированных схем, включающих обратноосмотическую и ионообменную стадии.

Объекты и методы расчетов. В качестве исходной воды рассмотрена вода Черного моря, типичный состав которой приведен в табл. 1.

Таблица 1

Типичный состав воды Черного моря [8]

Компонент	Содержание, мг/дм ³
Ca ²⁺	146
Mg ²⁺	548
Na ⁺ + K ⁺	4530
HCO ₃ ⁻	81
SO ₄ ²⁻	1305
Cl ⁻	8626
Сухой остаток	15000

В качестве основных эксплуатационных затрат обратноосмотической технологии рассматривали главные ценообразующие параметры [7]:

– приведенную стоимость мембранных элементов с учетом их срока службы в контрольных условиях, определенных производителем в технических спецификациях;

– приведенные энергетические затраты.

В качестве основных эксплуатационных затрат ионообменной технологии рассматривали:

– приведенную стоимость ионообменной смолы с учетом дополнительного ежегодного расхода (10 % от общего объема);

– приведенную стоимость регенерирующих агентов (кислоты и щелочи).

Оценка экологических рисков, связанных с эксплуатацией технологий деминерализации включает следующие факторы:

– объем образующихся СВ или их удельный объем, отнесенный к 1 м³ полученного пермеата;

– ОСС СВ, отражающее изменение природного ОСС морской воды в местах сброса СВ;

– удельный сброс солей со СВ, отнесенный к 1 м³ пермеата, который дает количественную массовую оценку экологического влияния.

В качестве варьируемых параметров рассматривали типы используемых мембран, как для мембранных, так и для комбинированных схем. В работе рассматривались материалы производства компании Dow Chemical – обратноосмотические и нанофильтрационные элементы Filmtec и ионообменные смолы Dowex, как одни из наиболее надежных и широко используемых. К деминерализованной воде, поступающей на стадию ионного обмена в смешанном слое, применялось ограничение $OCC \leq 100 \text{ мг/дм}^3$.

Расчеты проводили для производительности 200 м³/ч по деминерализованной воде с использованием систем автоматизированного расчета мембранных (ROSA) и ионообменных (CADIX) установок, разработанных компанией Dow Chemical [9, 10].

Для расчетов одностадийных мембранных схем нами были выбраны два типа элементов Filmtec SW30XHR-400i и Filmtec SW30XLE-400i, характеристики которых представлены в табл. 2. В элементах SW30XHR-400i применяются поликомпозиционные полиамидные мембраны наивысшей плотности, следовательно, характеризующиеся наиболее высоким солеизвлечением.

Таблица 2

Характеристика мембранных элементов высокой плотности (SW) [9, 10]

Характеристика	Filmtec SW30XHR-400i	Filmtec SW30XLE-400i
Активная площадь, м ²	37	37
Производительность по пермеату, м ³ /сут.	23	34
Солеизвлечение, %	99,8	99,7

Элементы типа Filmtec SW30XLE-400i на основе менее плотных мембран аналогичного состава характеризуются более высокой производительностью по пермеату при меньшем солеизвлечении, за счет чего данный тип

элементов является наиболее экономичным по ОЭЗ в классе морских мембран. Технологическая схема с применением данного типа элементов построена на принципе непрерывного разделения (рис. 2).

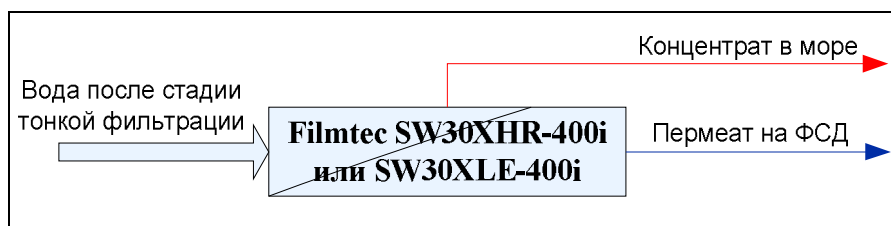


Рис. 2. Технологическая схема мембранной деминерализации морской воды с применением мембран высокой плотности

Технологии деминерализации морской воды, основанные на применении мембран низкой и средней плотности, отличаются, прежде всего, принципом компоновки схем: пермеат первой стадии является исходной водой второй стадии, при этом чаще всего концентрат второй стадии замыкается в линию подачи исходной воды (рис. 3).

Расчеты проведены для трех схем, использующих пять типов мембранных элементов: для первой стадии – Filmtec BW30LE-440, NF90-400, NF270-400, для второй стадии – Filmtec BW30-400, LE-400.

Необходимо отметить существенное различие между нанофильтрационными (NF) и обратноосмотическими (BW, LE) элементами, заключающееся в разной плотности мембран – нанофильтрационные мембраны значительно менее плотные, чем обратноосмотические, что одновременно снижает процент солеизвлечения и энергетические затраты. Среди рассмотренных элементов наименее плотная мембрана применяется в элементах NF270-400, а наиболее плотная в BW30-400.

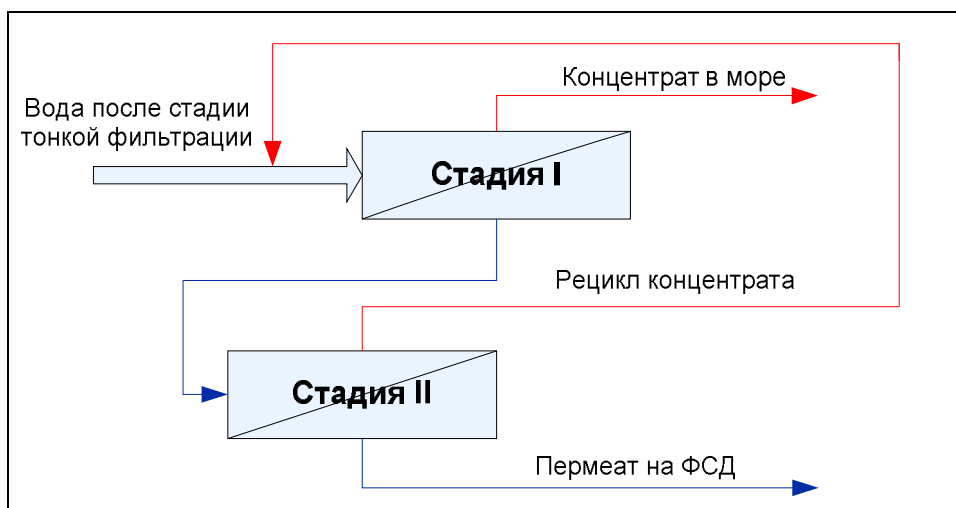


Рис. 3. Технологическая схема мембранной деминерализации морской воды с применением мембран низкой и средней плотности

Характеристики мембранных элементов приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики мембранных элементов низкой и средней плотности [9, 10]

Тип элемента	Активная площадь, м ²	Производительность по пермеату, м ³ /сут.	Солеизвлечение, %
Наночислтрационные элементы			
NF270-400	37	80	40-60
NF90-400	37	48,4	85-95
Обратноосмотические элементы (для соленоватых вод)			
BW30LE-440	41	44	99
BW30-400	37	40	99,5
LE-400	37	44	99,3

Расчеты двухстадийных комбинированных технологий проводились для схем обратный осмос – ионный обмен. Конфигурация первой стадии была такой же, как в технологиях двухстадийного обратного осмоса, а для второй стадии использована последовательность Н-катионирование – ОН-анионирование с противоточной технологией регенерации UPCORE (рис. 4).

Характеристика ионообменных смол, использованных в комбинированной технологии, приводится в табл. 4.

При расчетах стадии финишной деминерализации воды в ФСД в качестве исходной воды рассматривали пермеаты, полученные после различных технологий. ОСС воды после ФСД принимали не более 0,019 мг/дм³ (элек-

тропроводность – 0,2 мкСм/см). Характеристика ионитов, использованных при расчете стадии ФСД, приводится в табл. 5.

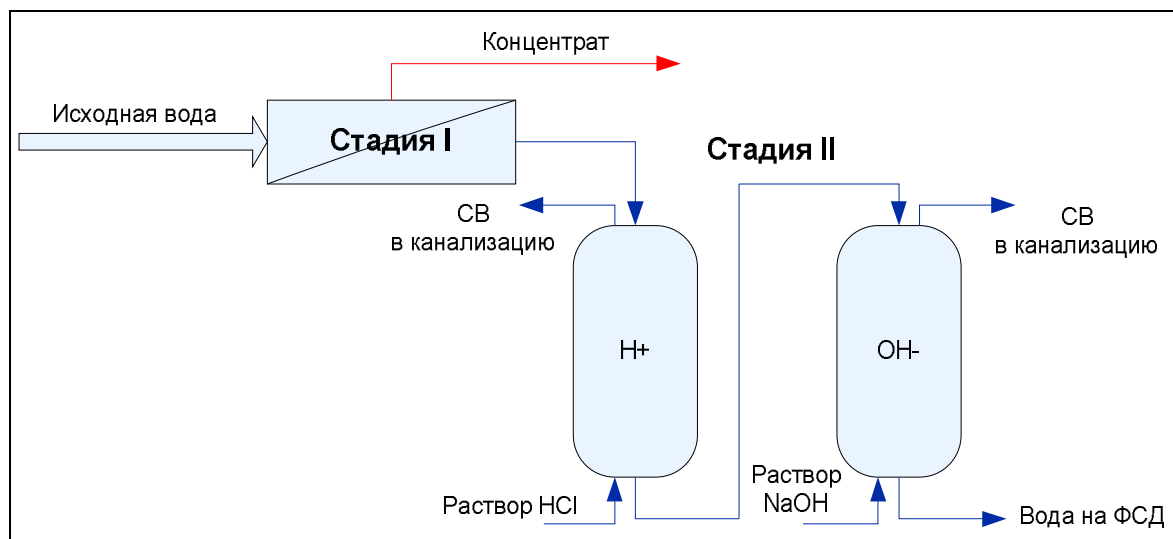


Рис. 4. Комбинированная технология деминерализации морской воды

Таблица 4

Характеристики ионообменных смол [9, 10]

Характеристика	Катионит Dowex UPCORE Моно С-600	Анионит Dowex UPCORE Моно А2-500
Тип	Катионит сильнокислотный	Анионит сильноосновный тип-II
Функциональные группы	Сульфогруппы	Диметилэтаноламинные
Полная обменная ёмкость, г-экв/дм ³	1,8	1,2
Влагосодержание, %	50 – 56	46 – 55
Гранулометрический тип	Моносферный	
Насыпной вес, г/дм ³	800	690

Таблица 5

Характеристика ионитов, использованных в ФСД [9, 10]

Характеристика	Катионит Dowex Monosphere 650С	Анионит Dowex Monosphere 550А
Тип	Катионит сильнокислотный	Анионит сильно- основный тип-I
Функциональные группы	Сульфогруппы	Четвертичные аминные
Полная обменная ёмкость, г-экв/дм ³	2,0	1,1
Влагосодержание, %	46-51	55-65
Гранулометрический тип	Моносферный	
Насыпной вес, г/дм ³	785	657
Объемное соотношение, катионит/анионит	1/1,7	

Обсуждение результатов. Результаты расчетов обратноосмотической стадии технологии кондиционирования морской воды для нужд электроэнергетики с применением мембран высокой плотности приводятся в табл. 6.

Таблица 6

Результаты расчетов экономических и экологических параметров стадии деминерализации морской воды при использовании мембран высокой плотности

№ технологии	Тип элементов	ОЭЗ, \$/м ³	ОСС пермеата, мг/дм ³	Приведенный объем СВ, м ³ -СВ/м ³ -перм.	ОСС СВ, г/дм ³
1	SW30XHR-400i	0,134	30	1	29,94
2	SW30XLE-400i	0,106	83	1	29,89

Как следует из таблицы 6, применение элементов типа SW30XHR-400i с более плотной мембраной, чем в SWXLE-400i, позволяет получать пермеат в > 2 раза ниже по солесодержанию, однако ОЭЗ при этом выше на 26 %.

Результаты расчетов обратноосмотической стадии технологии кондиционирования морской воды для нужд электроэнергетики с применением мембран низкой и средней плотности приводятся в таблице 7.

Таблица 7

Результаты расчетов экономических и экологических параметров стадии деминерализации морской воды при использовании мембран низкой и средней плотности

№ технологии	Стадия	Тип элементов	ОЭЗ, \$/м ³	ОСС пермеата, мг/дм ³	Приведенный объем СВ, м ³ -СВ/м ³ -перм.	ОСС СВ, г/дм ³
3	I	BW30LE-440	0,115	423	1,17	27,80
	II	BW30-400		9		
4	I	NF90-400	0,091	1611	1,43	25,47
	II	LE-400		56		
5	I	NF270-400	0,089	5650	2,08	22,12
	II	LE-400		156		

Как следует из табл. 7, вода, прошедшая двухстадийную деминерализацию по схеме № 5, не соответствует критерию, предъявляемому к воде, поступающей на ФСД ($OCC \leq 100$ мг/дм³), следовательно, такая схема не может применяться для глубокой деминерализации. В тоже время, OCC 156 мг/дм³ соответствует требованиям, предъявляемым к воде хозяйственно-бытового назначения. Таким образом, этот метод можно использовать для того чтобы

получать из морской воду питьевого качества, не требующую последующей реминерализации. Эти данные показывают, что себестоимость воды питьевого качества, полученной по технологии № 5, на 15 – 35 % ниже, чем воды, полученной при использовании традиционных технологий № 1 и № 2, даже без учета затрат на реминерализацию.

Результаты расчетов стадии деминерализации технологии кондиционирования морской воды для нужд электроэнергетики с применением комбинированной обратноосмотической-ионообменной схемы приводятся в табл. 8.

Таблица 8

Результаты расчетов экономических и экологических параметров стадии деминерализации морской воды при использовании комбинированной схемы

№ технологии	Конфигурация схемы	ОЭЗ, \$/м ³	ОСС пермеата, мг/дм ³	Приведенный объем СВ, м ³ -СВ/м ³ -перм.	ОСС СВ, г/дм ³
6	BW30LE-440 ИО	1,043	0,38	0,88	31,97
7	NF90-400 ИО	2,781	0,38	1,27	26,21

Анализ данных табл. 8 показывает, что переход на нанофильтрационные элементы в комбинированных технологиях приводит к росту ОЭЗ более чем в 2,5 раза с одновременным ухудшением экологии процесса. ОЭЗ комбинированных технологий контрастируют со значениями, полученными для мембранных технологий (табл. 6, 7), однако вместе с тем солесодержание деминерализованной воды минимально.

Результаты расчетов, полученные для различных конфигураций стадии деминерализации морской воды (табл. 6, 7, 8), были взяты за основу для оценочного расчета стадии финишной очистки в ФСД. Суммарные результаты расчетов представлены в табл. 9.

Как показали полученные данные (табл. 9), оптимальной технологией деминерализации морской воды для нужд электроэнергетики является технология № 3, основанная на применении мембран средней плотности BW30LE-440 – BW30-400. Так, использование данной технологии позволяет снизить ОЭЗ на 15 – 30 % по сравнению с традиционными схемами обессоливания морской воды на мембранах высокой плотности (№ 1 и № 2). В то же время использование комбинированных технологий, включающих стадию ионного обмена (№ 6 и № 7), увеличивает ОЭЗ на 60 – 80 % по сравнению со

схемой № 3. Следует отметить, что технология № 4, основанная на применении пары мембранных элементов NF90-400 – LE-400 по экономическим показателям близка к традиционным схемам № 1 и № 2.

Таблица 9

Результаты расчетов экономических и экологических параметров стадии деминерализации морской воды с применением различных технологий, включая стадию финишной очистки в ФСД

№ технологии	Параметры технологии	ОЭЗ, \$/м ³	ОСС СВ, г/дм ³	Объем СВ, м ³ /ч
Одностадийные мембранные технологии				
1	SW30XHR-400i	0,821	29,93	200
2	SW30XLE-400i	0,973	29,89	200
Двухстадийные мембранные технологии				
3	BW30LE-440 BW30-400	0,700	27,79	234
4	NF90-400 – LE-400	0,863	25,47	286
Комбинированные технологии				
6	BW30LE440 – ИО	1,662	31,97	175
7	NF90-400 – ИО	3,400	26,21	253

Данные по экологической оценке рассматриваемых технологий приведены на рис. 5.

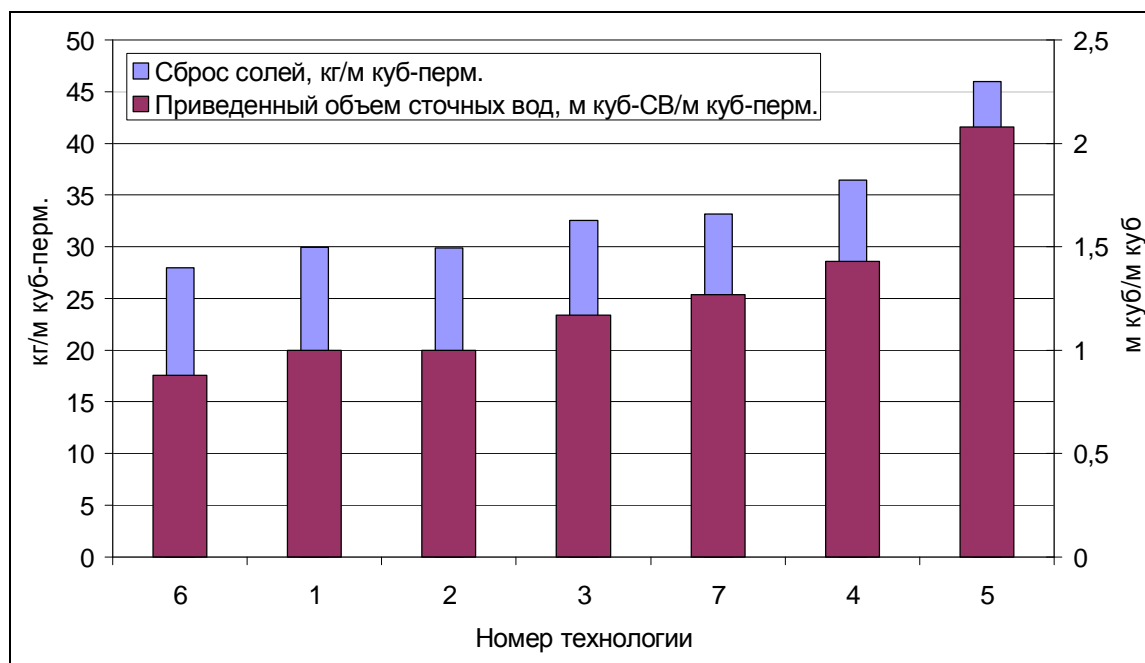


Рис. 5. Экологическая оценка различных технологий деминерализации морской воды

Как свидетельствуют данные, представленные на рис. 5 и в табл. 9, с точки зрения экологии оптимальный вариант среди рассмотренных технологий отсутствует. Так, наименьшую минерализацию имеют СВ, сбрасываемая при эксплуатации схемы № 4 (превышение ОСС морской воды в ~ 1,8 раз), однако, при этом максимальными являются приведенный объем СВ – ~ 1,5 м³/м³-перм. и приведенный сброс солей – > 35 г/дм³.

Наиболее концентрированные СВ (превышение ОСС морской воды в ~ 2,3 раза) сбрасываются в объеме 175 м³/ч при эксплуатации комбинированной технологии № 6.

Следует отметить, что в случае экономически оптимальной технологии № 3, превышение ОСС морской воды не выходит за рамки допустимой величины, а по приведенному объему и сбросу солей занимает среднее положение среди рассмотренных схем.

Выводы.

Таким образом, на основе результатов проведенных расчетов, установлено что:

- применение двухстадийной обратноосмотической технологии с использованием мембран среднего и низкого давления для деминерализации воды Черного моря является экономически целесообразным по сравнению с традиционным подходом, основанном на применении SW мембран высокой плотности;

- экономически оптимальной технологической схемой деминерализации черноморской воды для нужд электроэнергетики является схема с применением двухстадийного обратного осмоса с мембранами средней плотности Filmtec BW30LE-440 – BW30-400 и финишной очисткой в фильтре смешанного действия. Эксплуатационные расходы для указанной технологии на 15 – 28 % ниже, чем для традиционной, а солесодержание образующихся сточных вод превышает ОСС морской воды в 1,85 раза.

- обессоливание воды Черного моря с применением двухстадийной мембранной технологии, основанной на использовании низкоплотных мембран NF-270-400 – LE-400, позволяет получать воду хозяйственно-бытового назначения, не требующую последующей реминерализации. При этом эксплуатационные расходы могут быть снижены на 15 – 35 % по сравнению с традиционной технологией, даже без учета расходов на реминерализацию.

Список литературы: 1. *Кишиневский В.А.* Системы обработки воды в энергетике / *В.А. Кишиневский*. – Одесса: Астропринт, 2003. – 158 с. 2. *Akili D. Khawaj.* Advances in seawater desalination technologies / *D. Khawaji Akili, K. Kutubkhanah Ibrahim, Wie Jong-Mihn* // *Desalination*. – 2008. – № 221. – P. 47 – 69. 3. *Richard L. Stover.* Energy recovery devices for seawater reverse osmosis / *L. Stover Richard* // *ERI Technology office*. – 2006. 4. *Lauren F. Greenlee.* Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges / *F. Greenlee Lauren, F. Lawler Desmond, D. Freeman Benny* // *Water Research*. – 2009. – № 43. – P. 2317 – 2348. 5. *Al-Barwani H.H.* Re-assessing the impact of desalination plants brine discharges on eroding beaches / *H.H. Al-Barwani, Anton Purnama* // *Desalination*. – 2007. – № 204. – P. 94 – 101. 6. *Pervov A.* A new solution for the Caspian Sea desalination: low-pressure membranes / *A. Pervov* // *Desalination*. – 2003. – № 157. – P. 377 – 384. 7. *Fritzmann C.* State-of-the-art of reverse osmosis desalination / *C. Fritzmann, J. Löwenberg, T. Wintgens* // *Desalination*. – 2007. – № 216. – P. 1 – 76. 8. *Рябчиков Б.Е.* Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / *Б.Е. Рябчиков*. – М.: ДеЛи Принт, 2004. – 301 с. 9. *Dow Chemical, 2008.* Filmtec Reverse Osmosis Membranes Technical Manual / *Dow Water Solutions*. – Dow: Chemical, 2008. 10. *Техническая информация по ионообменным смолам DOWEX и мембранам Filmtec [Электронный ресурс] / Dow Chemical Corporation // Dow Water Solutions*. – 2009. – Режим доступа: www.dowwatersolutions.com.

Поступила в редколлегию 22.03.2010

УДК 628.218(031)

Ю.С. НАГОРНИЙ, канд. техн. наук, **А.Ю. РУЖИНА**, **С.Ю. НАГОРНА**,
ДДТУ, м. Дніпродзержинськ, Україна

ПІДГОТОВКА ПИТНОЇ ВОДИ ДЛЯ НАСЕЛЕННЯ МІСТА ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬКА

Наведена динаміка зміни якості води у Дніпродзержинському водосховищі в період 2005 – 2008 років, а також виконаний більш глибокий аналіз середньорічних показників якості води за 2008 рік. Визначені вузькі місця в схемі підготовки питної води на Аульському водозаборі. Розроблені заходи для покращення перемішування коагулянту з водою, а також виготовлена у масштабі пілотної установки удосконалена реакційна камера.

The dynamics of the change of the quality of water in Dniprodzerzhinsk water-storage reservoir is presented during the period of 2005 – 2008 years and the richer analysis of the average annual rates of the quality of water for the 2008 year is done. The bottlenecks in the scheme of the drinking-water preparation in Auli intake are determined. Measures for improvement of interfusion of coagulant with water are worked out and the improved reaction chamber is made at scales of pilot facility.

Основним джерелом питної та технічної води для населення і промислових підприємств міста є ріка Дніпро та розташоване на ній Дніпродзержинське водосховище, а також річка Суха Сура.

В місті функціонують 4 водопроводи, в тому числі Аульський, ПУВКГ, ВАТ “ДніпроАзот”, ВАТ “Баглійкокс”. Постачання міста питною водою основним чином здійснює Аульський водозабір.

В загальному вигляді на Аульському водозабірї технологія підготовки питної води для населення міста наступна: вода забирається з Дніпродзержинського водосховища і піддається подвійному хлоруванню, відстоюванню з додаванням коагулянту і фільтрації крізь шари активованого вугілля, природного цеоліту і піску, які не підлягають відновленню, а лише поповнюються при необхідності. На водозабірї відсутній блок очистки води від поверхнево-активних речовин.

На правому березі міста вода розподіляється по житлових масивах двома насосними станціями, що належать КВП «Дніпродзержинськводоканал», який має лабораторію контролю якості питної води. На лівий берег міста хлорована вода подається безпосередньо з аульського водозабору. В місті діють ще декілька дрібних водозабірїв, які розташовані на території промислових підприємств. Багато свердловин з насосами мається в приватних садибах, дачних ділянках, де водопідготовка практично відсутня.

В таблиці 1 представлена динаміка зміни якості води у Дніпродзержинському водосховищі в період 2005 – 2008 років.

Аналізи води за 2005 – 2007 рр. виконані хіміко-бактеріологічною лабораторією (ХБЛ) Аульського водозабору, за 2008 р. – ХБЛ і водною лабораторією ДДТУ. Дослідження води проведені на основі державних санітарних правил і норм „Вода питна. Гігієнічні вимоги для якості води централізованого господарсько-питного водопостачання”, що затверджені наказом Міністерства охорони здоров’я України № 383 від 23.12.96.

Як видно із таблиці, вихідна вода, яка забирається з водосховища на глибині 10 м із однієї з виробіток колишнього гранітного кар’єра на протязі останніх 4-х років незначно змінювалась по основним показникам якості і в більшості випадків показники якості води не перевищували ГДК.

Стосовно будь-якого виду водокористування головне значення має питання про мінералізацію води і складу головних має питання про мінералізацію води і складу головних іонів. Досліджена вода є слабомінералізованою. Небажаною і навіть шкідливою є питна вода з дуже високою (більше

1000 мг/дм³), так і з дуже низькою (менше 100 мг/дм³) мінералізацією. Вода з мінералізацією 50 – 100 мг/дм³ і менше не має доброго смаку і сприймається як дуже прісна.

Таблиця 1

Якість води у Дніпродзержинському водосховищі за період 2001 – 2004 роки

Інгредієнт	БСК повн., мг/дм ³	Амоній сольов., мг/дм ³	Нітриди, мг/дм ³	Нітрати, мг/дм ³	Залізо заг., мг/дм ³	Хлориди, мг/дм ³	Нафтопродукти, мг/дм ³	Сухий залишок, мг/дм ³	Фосфати, мг/дм ³	Алюміній, мг/дм ³	ХСК, мг/дм ³	Зваж. речов., мг/дм ³	Сульфати, мг/дм ³
Точка відбору проб у Дніпрі вище 500 м													
ГДК	до 3	0,24	0,04	2	0,22	22	0,1	260	0,35	0,5	22	10,75	500
2005р	2,396	0,178	0,0198	1,21	0,13	17,87	0,016	244,77	0,189	0,04	12,67	14,52	22,27
2006р	2,86	0,208	0,0186	1,48	0,164	21,19	0,052	248,18	0,231	0,04	20,15	24,7	28,18
2007р	2,28	0,192	0,0146	1,15	0,11	21,07	0,085	241,93	0,316	0,05	18,54	10,4	20,29
2008р	2,44	0,209	0,0186	1,56	0,117	19,43	<0,1	248,53	0,294	<0,05	21,61	5,72	28,29

Вода не містить сірководню і метану, що надають їй неприємний запах і смак. Однак у воді міститься значна кількість зважених речовин, що сприймається як доказ вмісту у воді шкідливих для здоров'я людини речовин. Це зумовлене тим, що крім піску, мулу, залишків розпаду органічних і неорганічних речовин вода вміщує значну кількість фітопланктону і продуктів його розпаду. Найбільш несприятливий щодо якості води весняний період. Саме в цей час підвищується кольоровість, каламутність, різко збільшується кількість фітопланктону, зростає індекс бактерій групи кишкової палички (БГКП) та вірусне забруднення. Значне прогрівання майже стоячої води у водосховищі призводить до масового розвитку фітопланктону в основному у вигляді синьо-зелених водоростей.

По даним досліджень за період 2005 – 2008 років середньорічні показники по вмісту у воді зважених речовин коливались від 5,72 до 24,7 мг/дм³ при нормі 10,75 мг/дм³. Як буде показано надалі, таке перевищення ГДК по вмісту зважених речовин у воді водосховища зумовлює погіршення органо-

лептичних показників питної води – понад 20 % відібраних на аналіз проб питної води визначаються як нестандартні по кольоровості, мутності. Мутність, яка залежить від вмісту у воді завислих мінеральних частинок, зумовлює прозорість води, від якої залежить інтенсивність фотосинтезу, глибина проникнення світла в товщу води.

Чиста вода при малому шарі води – безкольорова, при великому шарі – має блакитний відтінок. Решта відтінків кольору вказує на вміст домішок. Так, солі заліза забарвлюють воду в червонуватий (іржавий) колір, дрібний пісок та глина – в жовтий, гумусні: речовини (продукти розпаду трави, листя, кори і інше) – від жовтого до коричневого. Вода у водосховищі практично не має смаку, це зумовлене незначним вмістом солей; наприклад NaCl – дає солоний, MgCl₂ – гіркий, кислоти – кислий, органічні речовини – солодкуватий смак.

Проаналізуємо якість питної води (табл. 2). Аналізи виконані ХБЛ Аульського водовозу і водною лабораторією ДДТУ у відповідності до державних санітарних правил і норм „Вода питна. Гігієнічні вимоги для якості води централізованого господарсько-питного водопостачання” № 383 від 23.12.96.

Як видно із табл. 2, такий середньорічний органолептичний показник питної води як запах і смак становлять 2 бали. Санітарні норми передбачають значення цього показника не більше 2 балів, тобто показник знаходиться на верхній межі санітарної норми. Вміст у питній воді кальцію і магнію становить 46,87 і 14,53 мг/дм³ відповідно.

Ці показники мають такі ж значення і для води водосховища. Іншими словами – технологія підготовки питної води на Аульському водозаборі не передбачає очистку води від солей жорсткості.

Для пиття може використовуватись відносно жорстка вода, через те, що вміст солей кальцію і магнію не дуже шкідливий для здоров'я людини. Однак, в дуже жорсткій воді погано розварюється м'ясо і овочі, прання білизни пов'язане з додатковою витратою води, тканини зношуються, фарби тьмяніють.

Взагалі, дуже м'яка вода як і надзвичайно велика загальна її жорсткість погано відбиваються на здоров'ї людини.

Питна вода по зрівнянню з водою водосховища містить більше сульфатів і алюмінію. В питній воді сульфатів 36,56 мг/дм³, у воді водосховища 27,61 мг/дм³; алюмінію у питній воді 0,106 мг/дм³, у воді водосховища – 0,04 мг/дм³. Забруднення питної води названими компонентами зумо-

влено використанням на Аульському водозаборі коагулянту – сульфату алюмінія ($Al_2(SO_4)_3$) для очистки води.

Таблиця 2

Якість питної води за 2008 р. (середньорічні показники)

Найменування інгредієнтів	Показники		
	Max	Min	Середн.
Температура, °С	23	1	10,6
Кольоровість, град	20	7	13,86
Мутність, мг/дм ³	1,97	<0,58	0,82
Запах, бал	2бх	2бх	2бос
Присмак, бал	1бн	1бн	1бн
РН	8,3	6,95	7,49
Лужність, моль/дм ³	3,8	2,2	2,91
Сухий залишок, мг/дм ³	295,05	208,05	258,35
Жорсткість, моль/дм ³	4,40	2,9	3,53
Кальцій, мг/дм ³	61,12	32,0	46,87
Магній, мг/дм ³	18,85	10,94	14,53
Хлориди, мг/дм ³	26,52	18,5	22,30
Сульфати, мг/дм ³	48,45	27,15	36,56
Аміак, мг/дм ³	0,17	0,03	0,086
Нітрити, мг/дм ³	<0,002	<0,002	<0,002
Нітрати, мг/дм ³	<2,25	<2,25	<2,25
Окислюваність, мг O ₂ /дм ³	8,4	3,2	5,59
Розчин, O ₂ мг O ₂ /дм ³		–	
БПК 5, мг O ₂ /дм ³		–	
БПК повне		–	
Молібден, мг/дм ³	<0,0025	<0,0025	<0,0025
Ортофосфати, мг/дм ³	0,380	0,0	0,142
Свинець, мг/дм ³	0,008	0,006	0,007
Хром, мг/дм ³	<0,05	<0,02	0,042
Зал. хлор загальн, мг/дм ³	1,72	0,92	1,19
Зал. вільн. хлор, мг/дм ³	0,5	0,06	0,264

Звертає на себе увагу ефект зниження у питній воді по зрівнянню з вихідною водою вмісту заліза з 0,131 до 0,098 мг/дм³, марганцю з 0,067 до 0,024 мг/дм³, фтору з 0,24 до 0,14 мг/дм³. Цьому сприяє технологія очистки води на Аульському водоводі з використанням коагулянту і фільтрації води.

Як показано раніше, у воді водосховища вміст зважених речовин пере-

вищує норму, особливо це спостерігається восени і як наслідок – біля 20 % проб питної води визначаються як нестандартні по кольоровості, мутності. По фізико-хімічним і бактеріологічним показникам в поточному році майже 5 % проб питної води мали відхилення від санітарних норм. На Аульському водоводі приймають заходи для стабілізації якості питної води, частіше шляхом корегування (збільшення) дози коагулянта ($Al_2(SO_4)_3$) і хлору. Цей прийом має негативні наслідки – питна вода забруднюється алюмінієм, сульфатами, хлором. Значна частина коагулянта потрапляє з осадом відстійників знову у Дніпро. Зрозуміло, що необхідно не збільшувати дозу коагулянта, а забезпечити більш ефективно його використання в схемі очистки води. Це забезпечить зменшення забруднення питної води іонами коагулянту, хлору, поліпшить очистку питної води від зважених і інших речовин і нарешті забезпечить економію досить дорогого коагулянту.

Нами визначені, а керівництвом Аульського водогону підтверджені вузькі місця в схемі підготовки води. Перш за все це недостатнє перемішування коагулянту з водою і незадовільна робота реакційної камери із-за виходу із ладу чотирьох рамних мішалок, які розташовані у реакційній камері. Внаслідок цього вода недостатньо очищується, мають місце перевитрати коагулянту, який не в повній мірі використовується із-за недостатнього перемішування його з водою; конгломерати пластівців осаджуються прямо в реакційній камері із-за порушення режиму перетоків води у камері. У реакційній камері вода повинна знаходитись на протязі 20 – 30 хв. Цього часу достатньо для утворення конгломератів пластівців, які надалі у відстійнику будуть висаджуватись у вигляді мулу. При осадженні до конгломератів будуть прилипати мікро- і макроречовини, зважені у воді; при цьому вода освітлюється.

Нами розроблена схема і обладнання для покращання перемішування у жолобі перемішувача коагулянта з водою, а також пристрій для поліпшення роботи реакційної камери. Виготовлені у масштабі пілотних установок камери перемішування і реакційна камера дозволили провести лабораторні дослідження. Розроблені два варіанти оформлення камери перемішування і реакційної камери.

I-й варіант – в жолобі перемішувача по обом сторонам установлені розміщені під кутом 45° колосникові перегородки, які дозволяють до 10 разів змінити на 90° напрямок течії води у жолобі і ефективно її перемішати. Реакційна камера забезпечує течію води по лабіринту з швидкістю 0,3 м/с. При цьому мілкі конгломерати не осаджуються, а крупні – не руйнуються.

II-й варіант – забезпечує оптимальний режим пластівкоутворення в реакційній камері за рахунок виключення застійних зон в камері. Це забезпечується установкою труби діаметром 200 – 300 мм, верхній край якої розміщується на початку камери перемішування, а нижній – в застійних зонах реакційної камери. Вода, потрапляючи в трубу без перешкод з більшою швидкістю стікає в реакційну камеру і перемішує воду в застійних зонах.

Основний потік води стікає по перемішувачу, зустрічаючи на своєму шляху перешкоди – ґрати. В наслідку чого швидкість основного потоку води знижується по зрівнянню з водою, яка потрапляє в переточну трубу.

Прийнято рішення технічної ради Аульського водопроводу від 20.09.2004 року про включення цих заходів в проект генеральної реконструкції комплексу „Аульське водопровідне управління”, розробку якого доручено Харківському проектному інституту УкркомунНДПроект.

Список літератури: 1. *Бахир В.М.* Дезинфекция питьевой воды: проблемы и решения / *В.М. Бахир* // Вода и экология. – 2003. – № 1. – С.13 – 20. 2. *Топкин Ю.В.* Определение органического углерода в воде жидкофазным окислением примесей и реакционной газовой хроматографией / *Ю.В. Топкин* // Химия и технология воды. – 2001. – Т. 23, № 4. – С. 387 – 394.

Надійшла до редколегії 22.03.10

Е.А. МИХАЙЛОВА, канд. техн. наук, **А.Я. ЛОБОЙКО**, докт. техн. наук,
И.В. БАГРОВА, НТУ «ХПИ»,
В.А. ПАНАСЕНКО, докт. техн. наук, НИОХИМ, г. Харьков, Украина

ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ОТХОДЫ СОДОВЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ИХ УТИЛИЗАЦИИ

Розглянуто екологічну проблему содових заводів України, пов'язану з розміщенням виробничих відходів та їх впливом на довкілля. Запропоновано спосіб утилізації відходів шляхом одержання товарного продукту – хімічно осадженого карбонату кальцію. Встановлено оптимальні параметри та розроблено технологічну схему виробництва. Умови проведення процесу дозволяють одержати продукт, що відповідає вимогам ГОСТ 8253 – 79.

The ecological problem of soda factories of Ukraine connected with placing of an industrial waste and their influence on environment is considered. The way of recycling of a waste by reception of a commodity product - chemically precipitated calcium carbonate is proposed. Optimum parameters are defined and the technological scheme of manufacture is developed. Conditions of carrying out of process allow to receive a product which meets the requirements of GOST 8253 – 79.

Проблема размещения и утилизации различных производственных отходов в настоящее время является очень актуальной, а ее решение – приоритетным направлением в работе любого промышленного предприятия, в том числе и химического. В Украине действуют два предприятия по производству кальцинированной соды и содопродуктов: ОАО «Крымский содовый завод» (г. Красноперекоск) и ОАО «Лисичанская сода» (г. Лисичанск). В их производственной деятельности образуется и выбрасывается в окружающую среду большое количество твердых и жидких отходов, создавая при этом экологическую проблему. К ним относятся высокоминерализованные отходы в виде дистиллерной суспензии и шлама рассолоочистки, слабоминерализованные сточные воды очистки газа известково-обжигательных печей и химводоочистки, а также избыточные маточные растворы производства бикарбоната натрия. Наиболее объемным отходом является дистиллерная суспензия, образующаяся в количестве 8 – 10 м³ на 1 т кальцинированной соды [1].

На сегодняшний день все указанные выше отходы полностью сбрасываются в шламонакопители, так называемые «белые моря».

Накопитель-испаритель «Крымского содового завода» расположен в северной части озера Красное, которое входит в состав Перекопской группы

соленых бессточных озер (Киятское, Кирлеутское, Красное) и располагается в 10 км от Каркинитского залива Черного моря. Общая площадь этого отстойника составляет чуть больше 23 млн. м².

Накопитель предприятия «Лисичанская сода» представляет собой сооружение общей площадью 2 млн. м², разделенное дамбами на 4 отсека. В настоящее время действуют только 3 отсека.

В шламонакопителях происходит самопроизвольное разделение суспензии на твердую и жидкую фазу. Твердая фаза, массовая концентрация которой достигает 25 г/дм³, состоит из гидроксида, карбоната и сульфата кальция (массовая доля их в шламе составляет 80 %), а также оксидов магния, кремния, алюминия и железа. Жидкая фаза представляет собой дистиллерную жидкость, принадлежащую к хлоридно-натриево-кальциевому типу вод с массовой концентрацией всех растворенных солей 220 – 230 г/дм³ [2].

Следует отметить, что в накопителе ОАО «Лисичанская сода» происходит образование дополнительного количества шлама за счет сброса избыточных маточных растворов производства очищенного бикарбоната натрия, которые не находят применения в цикле производства пищевой соды. Они представляют собой концентрированный содовый раствор, содержащий смесь карбонатных и гидрокарбонатных солей натрия. При взаимодействии этого раствора с хлоридом кальция, содержащимся в дистиллерной жидкости, образуется нерастворимый карбонат кальция. Этот осадок оседает в шламонакопителе, тем самым, увеличивая объемы твердых отходов, а, следовательно, уменьшая свободный объем накопителя и срок его службы.

По мере заполнения шламонакопителей жидкая фаза сбрасывается в близлежащие водоемы. Сброс жидких отходов осуществляется во всех странах, где производится кальцинированная сода методом «Сольве». В некоторых государствах жидкие отходы сбрасываются в водоемы в течение всего года с учетом норм ПДК. Так как основным загрязняющим веществом для содового производства являются хлориды, то в качестве таких норм приняты ПДК хлоридов для водоемов рыбохозяйственного назначения, которое составляет 300 мг/дм³ [3]. В настоящее время на «Крымском содовом заводе» избыточная жидкость постоянно сбрасывается в Каркинитский залив Черного моря, а на «Лисичанской соде» – в паводковый период, в реку Северский Донец.

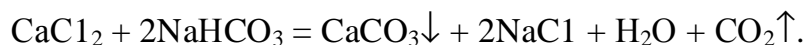
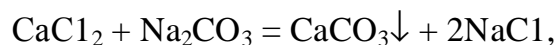
Поскольку в Украине, до недавнего времени, сброс сточных вод на предприятиях по производству содопродуктов осуществлялся только в па-

водковые периоды, то размеры накопителей определялись с учетом аккумуляции годового объема жидкости, которая накапливается в межпагодковий период. Однако годовое накопление жидкости создает дополнительный напор на профильтрационный экран и в некоторых случаях приводит к инфильтрации жидкой фазы из шламонакопителей. Это создает угрозу загрязнения подземных вод в месте расположения накопителей, а также возможность попадания вредных веществ в открытые водоемы, в том числе и питьевого назначения. Таким образом, шламонакопители содовых заводов являются крупнейшими в Украине хранилищами жидких промышленных отходов, обладают высокой потенциальной экологической опасностью и включены в список экологически опасных объектов Украины.

Перспективным направлением в решении экологических проблем содовых заводов, является создание малоотходных ресурсосберегающих технологий, состоящих в переработке компонентов отходов с получением товарных продуктов. Основанием для этого может служить химический состав отходов, в которых находится значительное количество ценных соединений.

Нами в качестве товарного продукта предложено получение химически осажденного карбоната кальция, который широко используется во многих отраслях промышленности для создания различных композиционных материалов. Он применяется в качестве наполнителя в производстве бумаги, резинотехнической и кабельной продукции, пластмасс, лакокрасочных материалов, сухих строительных смесей, штукатурок, затирок. Также синтетический карбонат кальция является основным компонентом зубных паст и порошков, медицинских препаратов и косметических средств. Кроме того, его используют в производстве пищевых кислот и виноделии [4].

В качестве сырья предлагается использовать дистиллерную жидкость, которая является отходом производства кальцинированной соды и избыточные маточные растворы, образующиеся в производстве очищенного бикарбоната натрия. Состав указанных отходов, приведенный в таблице, позволяет получить осадок карбоната кальция в соответствии с уравнениями реакции:



Нами были проведены экспериментальные исследования, направленные на определение оптимальных параметров процесса осаждения, позволяющих получить продукт, отвечающий требованиям к данному виду наполнителей.

По результатам исследований разработана принципиальная схема производства CaCO_3 (рисунок), которая предусматривает наличие следующих основных стадий: предварительной очистки дистиллерной жидкости от взвешенных частиц, смешения исходных растворов в заданном технологическом режиме, фильтрации и промывки осадка CaCO_3 до полного удаления ионов хлора, а затем сушки, измельчения, отсева и затаривания готового продукта. Маточный раствор, отделенный от осадка в процессе фильтрации, представляет собой раствор хлорида натрия, содержащий до $150 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$. Этот раствор является своего рода жидким отходом и может быть использован в производстве кальцинированной соды для получения исходного рассола [5].

Таблица

Химический состав отходов содового производства

Дистиллерная жидкость		
Состав	н.д.	г/дм ³
CaCl_2	53,98	149,77
NaCl	23,88	69,78
CaSO_4	1,71	5,81
MgCl_2	1,03	2,44
Избыточные маточные растворы		
Состав	н.д.	г/дм ³
NaHCO_3	35	145,25
Na_2CO_3	20	52,99
NaCl	1,8	5,26

Использование предложенного способа позволяет получить осажденный карбонат кальция, качество которого полностью соответствует требованиям ГОСТ 8253-79. В этом случае содержание основного вещества составит не менее 99,1 масс. %, белизна – не ниже 97 %, а доля свободной щелочи в пересчете на CaO – не более 0,014 масс. %. Насыпная плотность CaCO_3 не будет превышать $0,24 \text{ г/дм}^3$, а дисперсность составит 0,02 – 0,05 мкм [6].

Таким образом, рассмотренный способ получения химически осажденного карбоната кальция на основе жидких отходов содового производства дает возможность не только утилизировать ценные компоненты этих отходов и уменьшить сбросы высокоминерализованных растворов в водоемы, но и получить качественный продукт, нашедший широкое применение в различных отраслях промышленности, потребление которого в течение последних лет устойчиво возрастает.

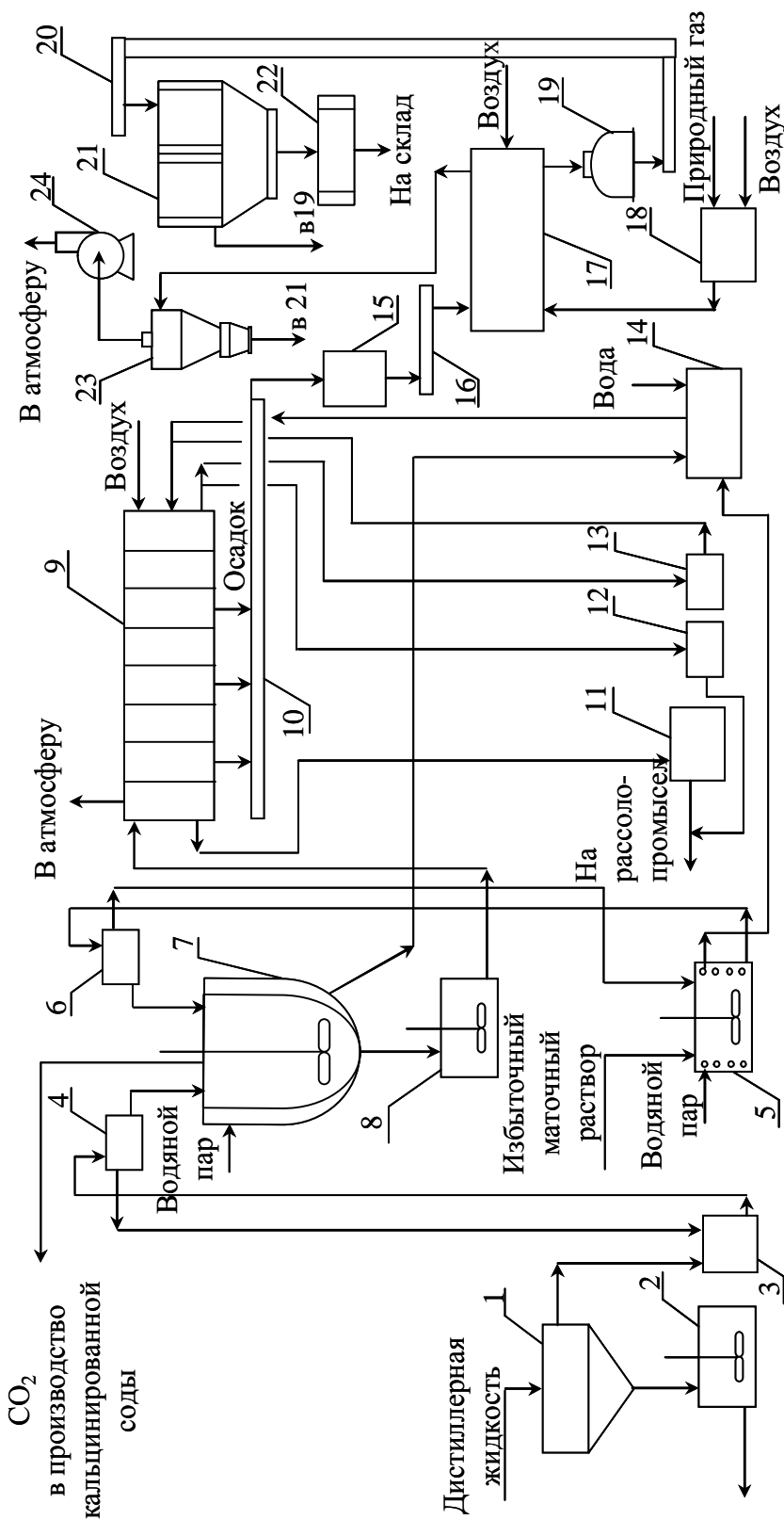


Рисунок – Принципиальная схема производства химически осажденного карбоната кальция из отходов содового производства:

- 1 – отстойник; 2, 8 – бак с мешалкой; 3 – сборник осветленной дистиллерной жидкости; 4, 6 – мерный бак;
- 5 – сборник гидрокарбонатного раствора; 7 – реактор-осадитель; 9 – камерный фильтрпресс; 10 – ленточный транспортер;
- 11 – сборник фильтра; 12 – сборник промфильтрата I; 13 – сборник промфильтрата II; 14 – сборник конденсата;
- 15 – бункер-накопитель; 16 – скребковый транспортер; 17 – ленточная сушилка; 18 – топка; 19 – дезинтегратор; 20 – элеватор;
- 21 – ситобурат; 22 – шнековая расфасовочная машина; 23 – циклон; 24 – дымосос.

Кроме того, внедрение данной технологии на базе уже действующих предприятий по производству содопродуктов позволит организовать безотходное производство с комплексным использованием сырья.

Список литературы: 1. *Зайцев И.Д.* Производство соды / *И.Д. Зайцев, Г.А. Ткач, Н.Д. Стоев.* – М.: Химия, 1986. – 312 с. 2. *Зозуля А.Ф.* Исследование свойств шламов содовых производств и возможные пути их утилизации / *А.Ф. Зозуля, А.М. Искендеров, И.Г. Валеев* // *Хімічна промисловість України.* – 2000. – № 5. – С. 3 – 5. 3. *Валеев И.Г.* Определение условий регулируемого сброса сточных вод содовых предприятий Донецкого бассейна в реку Северский Донец / [*И.Г. Валеев, В.П. Белогуров, С.А. Петренко и др.*] // *Хімічна промисловість України.* – 1998. – № 3. – С. 18 – 21. 4. *Залесский В.И.* Тонкодисперсный технический мел: применение, шансы роста производства и потребления в Украине / *В.И. Залесский, В.И. Миголь, Т.В. Ковеня* // *Хімічна промисловість України.* – 2003. – № 3. – С. 52 – 56. 5. *Молчанов В.І.* Хімічно осаджений карбонат кальцію з рідинних відходів содового виробництва. Технологічні та кінетичні аспекти / [*В.І. Молчанов, О.Я. Лобойко, Є.О. Михайлова та ін.*] // *Хімічна промисловість України.* – 2006. – № 1(72). – С. 3 – 7. 6. Пат. № 78408 Україна, МПК⁶ C01F11/00. Спосіб одержання хімічно осадженого карбонату кальцію / *О.Я. Лобойко, Є.О. Михайлова, В.О. Панасенко, В.І. Молчанов*; заявник та патентовласник НТУ „ХПР”. – № а200505957; заявл. 17.06.2005; опубл. 15.03.2007, Бюл. № 3.

Поступила в редколлегию 22.03.10

Т.І. ОБУШЕНКО, І.М. АСТРЕЛІН, докт. техн. наук,
Н.М. ТОЛСТОПАЛОВА, канд. техн. наук, **Ю.М. ФЕДЕНКО**, магістр,
М.А. ВОРОЖЦОВ, магістр, НТУУ «КПІ», м. Київ, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ФЛОТОЕКСТРАКЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ МІДІ ЗІ СТИЧНИХ ВОД

Вивчено процес флотоекстракції для видалення іонів міді з модельних розчинів. Обрано флотоекстрагент та збирач – поверхнево-активна речовина. Встановлено оптимальні умови реалізації процесу, а саме: рН 5 – 5,2, концентрацію іонів міді (100 мг/дм³) та поверхнево-активної речовини (0,05 моль/дм³), тривалість процесу (10 – 15 хв.), за яких досягається 97 – 98 % вилучення міді з розчинів. Проаналізовано склад сублатів, що утворюються, методом ІЧ-спектроскопії.

It was conducted studying of solvent sublation process for removing copper ions from modeling solutions. It was chosen flotoextraction agent and collector – surfactant. It was determined optimized conditions of the process, namely pH 5 – 5,2, concentration of copper ions (100 mg/L) and surfactant (0,05 mol/L), time of the process (10 – 15 minutes), under which it is reached 97 – 98 percent of removing copper from solutions. It was analyzed content of the sublates, which are formed by the method of IR-spectroscopy.

1. Вступ. Євроінтеграція України передбачає побудову та реалізацію основних принципів моделі „сталого розвитку”, що полягає в необхідності розвитку суспільства в гармонії з навколишнім середовищем. Необхідна узгодженість дій усього світового співтовариства для підтримки глобального балансу між енергетичними, матеріальними, ресурсними потребами людства та можливостями біосфери. Поняття „сталого розвитку” припускає забезпечення багаторівневої рівноваги між суспільством та природою в економіці, промисловості, екології. Розглядаючи стан України з позицій вищезгаданої концепції, слід відзначити відсутність такого балансу.

Останнім часом у світовому вимірюванні техногенне навантаження на біосферу зростає. Збільшуються викиди шкідливих газів у атмосферу, кількість відходів, які утворюються при видобутку корисних копалин, промисловій діяльності, в побуті, забруднюється водний басейн. За період активної промислової діяльності в Україні теж накопичено мільярди тонн відходів різноманітного походження, значна кількість яких містить небезпечні речовини. Під сховища відходів витрачаються сотні тисяч гектарів площі.

2. Постановка проблеми. Небезпечними забрудниками навколишнього середовища є важкі метали. Потрапляючи разом зі стічними водами у водойми, важкі метали порушують хід природних процесів і знижують якість природних вод.

Наприклад, гранично допустима концентрація (ГДК) іонів міді у воді водойм господарсько-побутового використання становить 1 мг/дм^3 , а для водойм рибо-господарського призначення – $0,001 \text{ мг/дм}^3$. Стічні води гальванічних виробництв є одними з основних джерел забруднення поверхневих вод важкими металами. Це пов'язано з тим, що утворюються висококонцентровані токсичні стічні води, приблизний річний об'єм яких в Україні досягає 500 млн. м^3 . Гальванічні стоки містять солі важких металів, кислоти, луги, поверхово-активні речовини (ПАР) та ін. Під час гальванічного технологічного процесу втрачається $50 - 70 \%$ кольорових металів та $80 - 95 \%$ кислот та лугів. Іони металів, що безповоротньо втрачаються зі стічними водами, після видалення та переробки могли б повторно використовуватись: в гальванічних цехах як анодні матеріали (наприклад, мідь, цинк, нікель), в лакофарбових виробництвах для отримання пігментів (сполуки хрому, ZnO , ZnS , CuO) в деревообробній промисловості (ZnSO_4 , ZnCl_2), у хімічних процесах отримання сахарину, гідрохінону, пористих пластиків та шліфувально-полірувальних паст (Cr_2O_3 , солі хрому), виготовленні акумуляторів, каталізаторів для знешкодження газових викидів та в інших галузях. Часткова регенерація металів електролізом з відпрацьованих розчинів здійснюється лише на одиничних підприємствах з великими виробничими потужностями. У той час як промивні води, що становлять $90 - 95 \%$ усіх рідких відходів гальванічного виробництва із вмістом металів $100 - 150 \text{ мг/дм}^3$, майже не використовуються і метали з них не вилучаються. Проблема значних втрат кольорових металів та їх вилучення зі стічних вод стає все більш актуальною в умовах ресурсної залежності України від зовнішніх постачальників сировини [1].

Для видалення іонів важких металів зі стічних вод гальванічних виробництв використовують хімічне осадження, рідинну екстракцію, іонний обмін, електродіаліз. Всі ці методи мають ряд суттєвих недоліків. Так, хімічне осадження ускладнюється утворенням осадів колоїдного рівня дисперсності та підвищеним солевмістом очищеної води. Для екстракції характерні великі втрати органічної фази й утворення стійких емульсій. Використання іонного

обміну потребує попереднього очищення розчинів від механічних домішок, олій та жирів. Недоліками електродіалізу є значна витрата електроенергії, складність заміни мембрани, їх чутливість до зміни складу домішок.

Розробляють біологічні методи, які є економічно ефективними й екологічно доцільними. Проте недоліками біологічних методів є тривалість адаптації мікроорганізмів і труднощі в роботі при порушенні технологічного режиму очищення. Це, так само як і недоліки методів, що розглянуті вище, обмежують область їх застосування [2].

Пошук нових, більш досконалих та економічно доцільних методів, що дозволяють не тільки видаляти токсичні іони, а також регенерувати коштовні компоненти, є одним з основних напрямків розвитку технологій очищення стічних вод.

З цієї точки зору привабливими виглядають флотаційні методи, а саме, флотоекстракція, яка є прогресивним розвитком іонної флотації [3] і безумовно превалює над останньою у тих випадках, коли є небажаним утворення піни, необхідної для процесів іонної флотації, або метою є кількісне відокремлення домішок з води для аналітичних потреб. Характерною рисою флотоекстракційного процесу є відділення сфлотованої бульбашками речовини (сублата), що концентрується в шарі органічної рідини на поверхні водної фази: сублат може як розчинятися в органічному шарі, так і утворювати суспензію, що утримується завдяки змочуванню. Спочатку вважалося, що головна перевага флотоекстракції над звичайною іонною флотацією полягає тільки у відсутності піни. Проте останнім часом визначено [4 – 6], що флотоекстракція виявляє себе з кращого боку у порівнянні як з флотацією, так і з екстракцією, ще й незалежністю процесу від об'єму органічної фази і коефіцієнту розподілу речовини між органічною і водною фазами, значним зменшенням витрат органічної фази, потенційно більшою селективністю, неможливістю утворення емульсій, легкістю роботи з великими об'ємами розчинів.

На даний час флотоекстракція (як метод розділення й концентрування) застосовується лише при очищенні стічних вод від органічних домішок [7 – 11] і в аналітичній хімії як спосіб кількісного визначення слідів металів [12 – 19] і поверхнево-активних речовин [20, 21]. Дослідження і виявлення фізико-хімічних закономірностей процесу флотоекстракції для очищення стічних вод від іонів важких металів поки що не одержали належного розвитку. Проте така особливість флотоекстракції як можливість багатократного

концентрування іонів металів у невеликих об'ємах органічного розчинника поза залежністю від коефіцієнта розподілу вказує на перспективність цього методу для очищення стічних вод, забруднених важкими металами, з метою подальшої регенерації останніх.

Отже метою даної роботи було обрано дослідження процесу флотоекстракції іонів важких металів на прикладі іонів міді. Крім визначення раціональних умов проведення процесу, дослідження були спрямовані на вивчення складу сполук, що формуються під час процесу, виявлення стадій процесу й факторів, що дозволяють підвищити ступені вилучення, розподілення і концентрування іонів металів.

3. Методика дослідження. Для утворення сублату використовували натрієві та калієві мила насичених карбонових кислот. Як відомо, насичені жирні кислоти відносяться до поверхнево-активних речовин (ПАР) та вже тривалий час використовуються як збирачі при флотації, дякуючи їхньому утворенню важкорозчинних сполук з іонами металів і поверхневій активності.

Процес флотоекстракції проводився в скляній колонці, виконаній у вигляді циліндра, дном якого служив фільтр Шотта. Крізь пористу перегородку подавався азот під тиском із балону. Щоб уникнути можливих змін об'єму розчину, азот пропускався через склянку Дрекслея з водою для насичення водяною парою. Витрати азоту контролювалися ротаметром на вході в колонку. Флотоекстракцію проводили до постійних залишкових концентрацій іонів міді, які визначали за стандартними методиками [22]. Мірою ефективності процесу обрано ступінь вилучення металу (X). Експериментально було підібрано для більш ефективного видалення іонів міді збирачі-ПАР: каприлат натрію та лаурат калію, а в якості флотоекстрагенту – ізоаміловий спирт.

4. Результати експериментів. Вплив концентрації іонів міді. При внесенні стехіометричної кількості ПАР з короткою довжиною алкільного ланцюга до низькоконцентрованого розчину, що містить $< 25 \text{ мг/дм}^3$ іонів міді, новоутворюються важкорозчинні часточки, що формують агрегативно стійку колоїдну систему, флотоекстракція якої не ефективна. При більшій ($\geq 100 \text{ мг/дм}^3$) вихідній концентрації іонів міді (рис. 1) починається спонтанне утворення сублату і процес флотоекстракції проходить ефективно з досягненням ступеню вилучення до 98,2 %. Аналогічна картина спостерігається

при внесенні лаурату калію (досягається 99,3 %-й ступінь вилучення міді при тій же вихідній концентрації металу).

У випадку, коли концентрація міді більш ніж у 0,25 – 1,5 рази перевищує стехіометрично необхідну для утворення сполуки $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$, зв'язування іонів міді каприлат-іонами й флотоекстракція сполук, що утворюються, відбувається менш ефективно, ніж при співвідношенні $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa} = 1 : 1,5$.

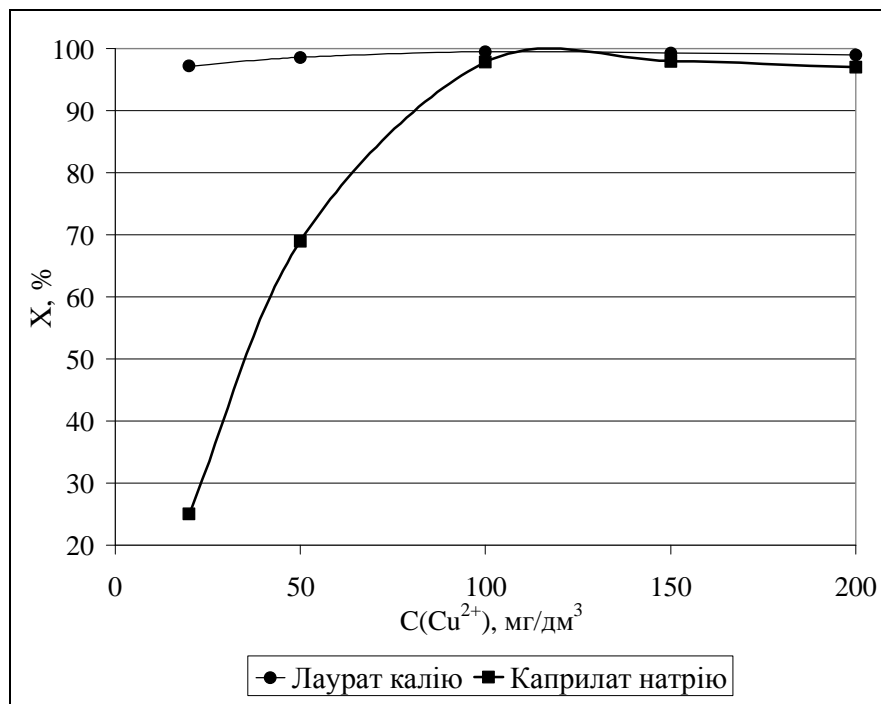


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення міді (X, %) від вихідної концентрації іонів міді в розчині при постійному молярному співвідношенні $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa} = 1 : 2$ та $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK} = 1 : 1,5$; тривалість флотоекстракції 15 хв; об'єм органічної фази – ізоамілового спирту – 5см^3 .

У випадку лаурату калію ступінь вилучення іонів міді теж досить високий (93 – 99 %) в широкому діапазоні молярних співвідношень $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$ – від 0,5 до 3 (рис. 2 і рис. 3).

У обох випадках при концентрації іонів міді 100 мг/дм^3 вилучення йде краще за рахунок сорбції катіонів (рис. 3).

При цих концентраціях перевищується поріг коагуляції, що призводить до додаткової адсорбції потенціал-визначаючих іонів.

При збільшенні концентрації іонів міді значну роль відіграє також концентраційна коагуляція (збільшення концентрації електроліту в

дисперсійному середовищі призводить до стискання подвійного електричного шару і тим самим – до зниження висоти енергетичного бар'єру й до зсуву його убік поверхні).

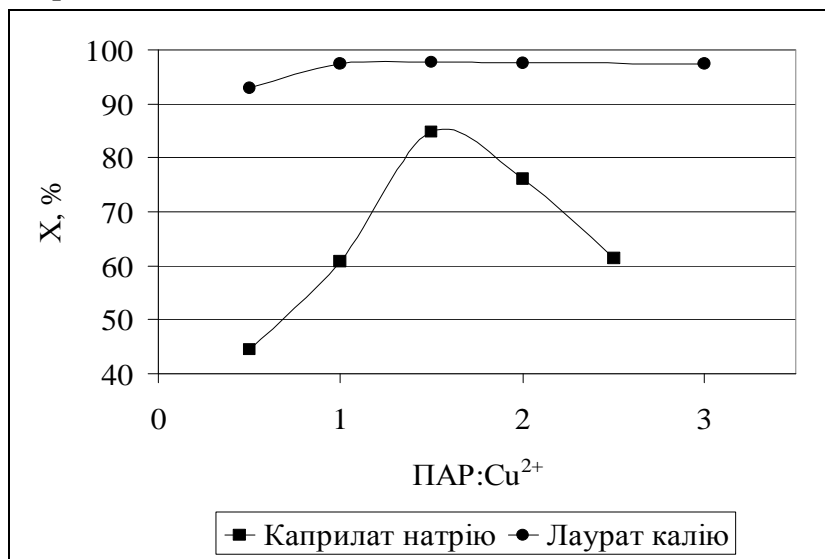


Рис. 2. Залежність ступеня вилучення міді від молярного співвідношення ПАР : Cu²⁺ : початкова концентрація іонів міді 20 мг/дм³; тривалість процесу 15 хв.; об'єм органічної фази – 5 см³.

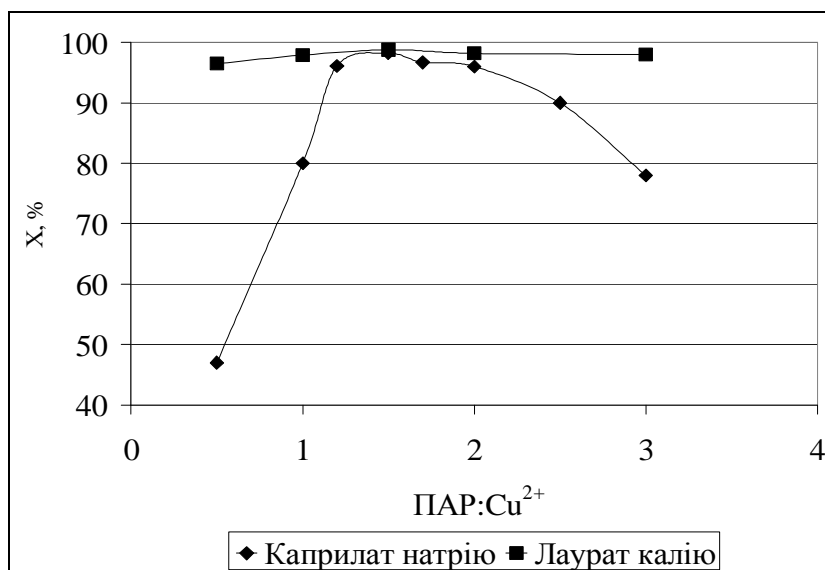


Рис. 3. Залежність ступеня вилучення міді від молярного співвідношення ПАР : Cu²⁺ : початкова концентрація іонів міді 100 мг/дм³; тривалість процесу 15 хв.; об'єм органічної фази – 5 см³.

Вплив рН модельного розчину на процес флотоекстракції. Початковий показник рН модельного розчину міді (Cu²⁺) складає 4,3. Після додаван-

ня до цього розчину каприлата натрію в молярному співвідношенні $\text{Cu} : \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa} = 1 : 1,5$ показник рН досягає значення 5,2 і візуально можна спостерігати утворення чималої кількості сублату яскраво-блакитного кольору. При зсуву рН до низьких значень сублат поступово розчиняється, хоча розчин не втрачає типового блакитного забарвлення. При підвищенні рН сублат теж руйнується з утворенням нерозчинного гідроксиду міді (II), частинки якого світліше та дрібніші частинок сублату (рис. 4).

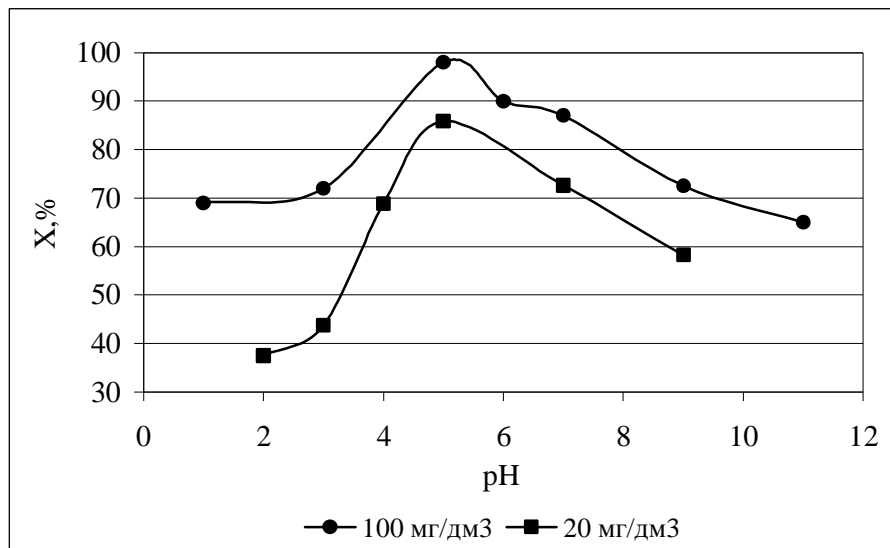


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення міді (X, %) від рН розчину до флотоекстракції; рН вихідного розчину після утворення сублату 5,2; тривалість процесу – 5 хв.; об’єм органічної фази – 5 см³.

Дослідження впливу об’єму органічної фази та тривалості процесу на ступінь вилучення міді. Було проведено дослідження впливу об’єму органічної фази на ефективність процесу вилучення міді. Органічна фаза – ізоаміловий спирт. Оскільки при концентрації іонів міді 100 мг/дм³ вилучення йде краще, то саме її використовували в дослідженнях з молярними співвідношеннями $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa} = 1 : 1,5$; рН 5,2 та $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK} = 1 : 1,5$; рН 6.

Отже, коли об’єм органічної фази становить 3 см³, її об’єму, як екстрагента, недостатньо для екстрагування всього сублату (X = 89,98 %), а при збільшенні органічної фази до 5 см³ ступінь вилучення підвищується приблизно на 8 %. Слід зауважити, що навіть за такого малого об’єму органічної фази (3 см³) не відбувається її розриву.

При збільшенні об'єму екстрагенту ступінь вилучення зменшується незначно. Аналогічна картина спостерігається у випадку лаурату калію (рис. 5): максимальний ступінь видалення (99,3 %) досягається при об'ємі органічної фази 5 см³. Для встановлення характеру залежності ступеня вилучення іонів міді від тривалості флотоекстракції було використано розчини міді з концентрацією 50, 100, 150 мг/дм³ з додаванням каприлата натрію у молярному співвідношенні $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa} = 1 : 1,5$ при рН розчину після утворення сублата 5,2. У випадку лаурата калію досліджувався розчин з концентрацією міді 100 мг/дм³ при молярному співвідношенні $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK} = 1 : 1,5$ при рН 6.

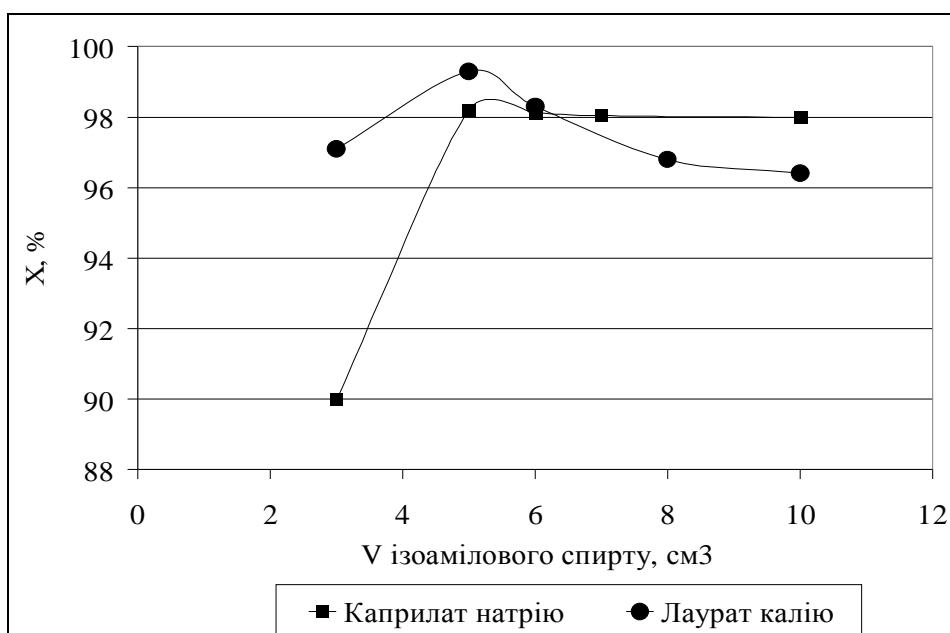


Рис. 5. Залежність ступеня вилучення іонів міді від об'єму органічної фази – ізоамілового спирту при молярних співвідношеннях $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa} = 1 : 1,5$ та $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK} = 1 : 1,5$; тривалість флотоекстракції 15 хвилин.

Тривалість процесу флотоекстракції варіювали від 5 до 30 хв. з кроком в 5 хв. Як показали результати експериментів, незалежно від початкової концентрації іонів міді характер кривої для каприлату є однаковим, проте при 100 мг/дм³ реалізуються найвищі ступені видалення (рис. 6). Максимальна ефективність процесу досягається вже за 10 хв. При роботі установки протягом 5 хв прийнятні результати не досягаються. У випадку лаурату калію процес досягає найвищої ефективності лише за 15 хвилин.

Склад сублатів. З метою з'ясування складу сублату, утвореного при взаємодії збирача (каприлату натрію, лаурата калію) з іонами міді, були отримані ІЧ-спектри мідьвмісних сублатів. Поряд зі смугами, властивими аліфатичним ланцюгам карбонових кислот ($1400 - 1300 \text{ см}^{-1}$), і широкою смугою, характерною для кристалізаційної води ($\sim 3400 \text{ см}^{-1}$), в спектрах присутня інтенсивна смуга іонізованих карбоксильних груп ($\sim 1590 \div 1560 \text{ см}^{-1}$). В той же час в ІЧ-спектрах вказаних сублатів відсутня смуга поглинання, характерна для неіонізованих карбоксильних груп жирних кислот ($\sim 1700 \text{ см}^{-1}$), і смуга поглинання, властива гідроксидним групам ($\sim 3500 \text{ см}^{-1}$). Це підтверджує, що досліджувані сублати – середні мила карбонових кислот (рис. 7).

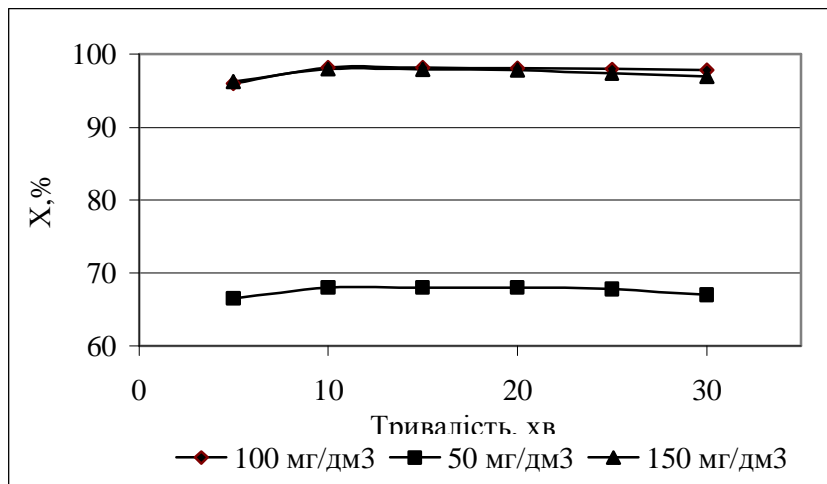


Рис. 6. Залежність ступеня вилучення іонів міді від тривалості флотоекстракції при молярному співвідношенні $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa} = 1 : 1,5$; рН 5,2; об'єм ізоамілового спирту – 5 см^3 .

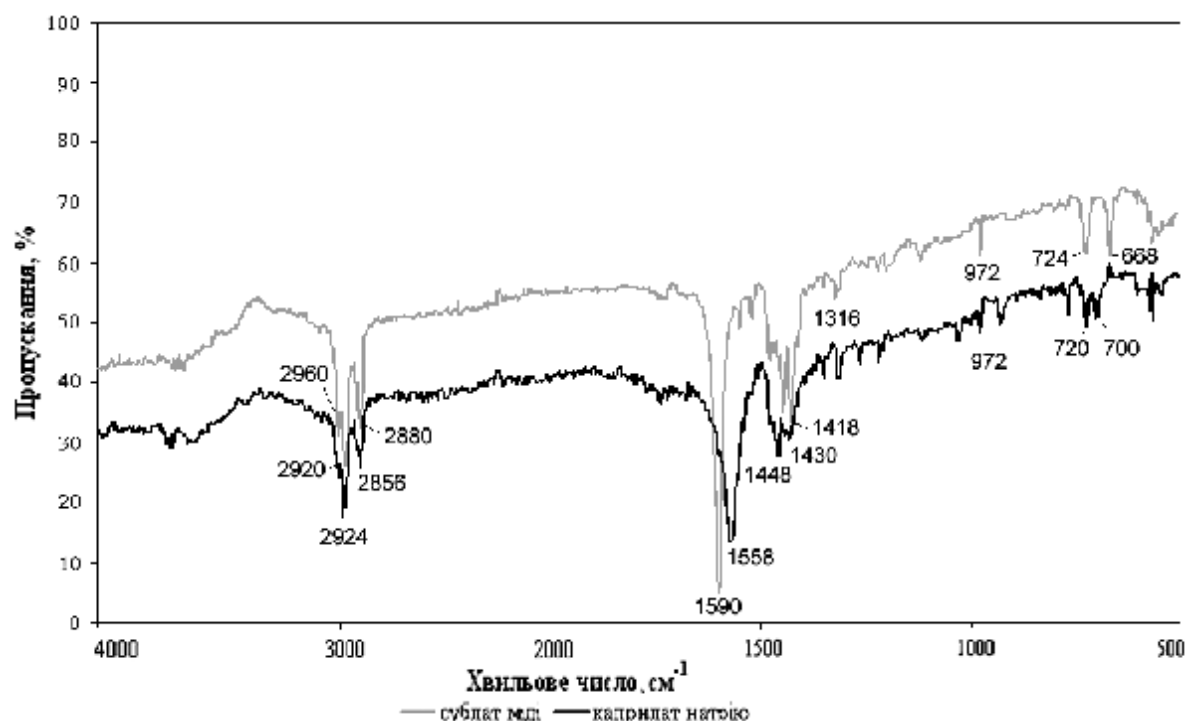


Рис. 7. ІЧ-спектри каприлату міді та каприлату натрію.

Висновки. Проаналізувавши дві системи ($\text{Cu}^{2+} - \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa}$ та $\text{Cu}^{2+} - \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK}$), можна констатувати, що у випадку з каприлатом натрію слід проводити процес флотоекстракції при $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONa} = 1 : 1,5$; рН 5,2, а у випадку лаурату $\text{Cu}^{2+} : \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOK} = 1 : 1,5$; рН 6. Оптимальною тривалістю процесу є 15 хвилин. У якості екстрагента можна використовувати ізоаміловий спирт. Мідь видаляється у вигляді середніх миль карбонових кислот.

Список літератури: 1. Пляук Л. Д. Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні / Л.Д. Пляук., О.С. Мельник // Вісник СумДУ. Серія Технічні науки. – 2008. – № 2. – С. 116 – 121. 2. Сазонова В.Ф. Экспериментальное и теоретическое исследование концентрирования ионов polyvalentных металлов / [В.Ф. Сазонова, М.Г. Бельдуй, М.А. Кожемяк и др.] // Вісник ОНУ. – 2003. – Т. 8. – Вип. 3. – С. 41 – 66. 3. Себба Ф. Ионная флотация / Феликс Себба; [пер. с англ. В.П. Неберы и А.М. Гольмана]. – М.: Металлургия, 1965. – 170 с. 4. Lu Y.-J. Solvent sublation: theory and application / Y.-J. Lu, X.-H. Zhu // Separation and Purification Methods. – 2001. – Vol. 30, № 2. – P. 157 – 189. 5. Lu Y.-J. A mathematical model of solvent sublation of some surfactants / Y.-J. Lu, X.-H. Zhu // Talanta. – 2002. – Vol. 57, № 5. – P. 891 – 898. 6. Гольман А.М. Ионная флотация / А.М. Гольман. – М.: Недра, 1982. – 144 с. 7. Thoma G.J. Dissolved air precipitation solvent sublation for oil-field produced water treatment / G.J. Thoma, M.L. Bowen, D. Hollensworth // Separation and purification Technology. – 1999. – Vol. 16, № 2. – P. 101 – 107. 8. Valsaraj K. Solvent sublation for the removal of hydrophobic chlorinated compounds from aqueous solutions / K. Valsaraj, L. Thibodeaux // Water resources. – 1986. – Vol. 20, № 9. – P. 1161 – 1175. 9. Bryson G. Solvent sublation for waste minimization in a process water stream – a pilot scale study / G. Bryson, K. Valsaraj // Journal of

Hazardous Materials. – 2001.– Vol. B 82. – P. 65 – 75. **10.** *Smith J.* Bubble column reactors for wastewater treatment. 3. Pilot-scale solvent sublation of pyrene and pentachlorophenol from simulated wastewater / *J. Smith, K. Valsaraj* // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1997. – Vol. 36. – P. 903 – 914. **11.** *Womack J. L.* The promise of solvent sublation / *J. L. Womack* // *Separation Science and Technology.* – 1982.– Vol. 7, № 17. – P. 897 – 924. **12.** *Womack J.* Removal of refractory organics from water by aeration. II. Solvent sublation of methylene blue and methyl orange / *J. Womack, J. Lichter, D. Wilson* // *Separation science and technology.* – 1982. – Vol. 17, № 7. – P. 897 – 924. **13.** *Kim Y.-S.* Determination of Zinc and Lead in water samples by solvent sublation using ion pairing of metal-naphthoate complexes and tetra-n-butylammonium ion / [*Y.-S. Kim, Y.-S. Choi., W. Lee, Y.-I. Lee*] // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 22, № 8. – P. 821 – 826. **14.** *Kim Y.-S.* Studies on solvent extraction and flotation technique using metal-dithizone Complexes(II). Determination of trace elements in water samples by solvent sublation / *Y.-S. Kim, Y. Choi, H.-S. Choi* // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 1998. – Vol. 19, № 10. – P. 1036 – 1042. **15.** *Kim Y.-S.* Solvent sublation using 8-hydroxyquinoline as a ligand for determination of trace elements in water samples / [*Y.-S. Kim, J.-H. Shin, Y. Choi et al.*] // *Microchemical Journal.* – 2001. – Vol. 63, № 2 – 3. – P. 99 – 107. **16.** *Croot P.L.* Determination of Fe(II) and total iron in natural waters with 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine (PDT) / *P.L. Croot, K.A. Hunter* // *Analytica Chimica Acta.* – 2002. – Vol. 406, № 2. – P. 289 – 302. **17.** *Elhanan J.* Solvent sublation of iron (III) Chloride by Tri-n-Octylamine / *J. Elhanan, B.L. Karger* // *Analytical Chemistry.* – 1969. – Vol. 41, № 4. – P. 671 – 674. **18.** *Kim Y.-S.* Solvent sublation of trace noble metals by formation of metal complexes with 2-mercaptobenzothiazole / [*Y.-S. Kim, J.-H. Shin, Y.-S. Choi et al.*] // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2001. – Vol. 22, № 1. – P. 19 – 24. **19.** *Kim Y.-S.* Extraction equilibria and solvent sublation for determination of ultra trace Bi (III), In(III), Tl(III) in water samples by ion-pairs of metal-2-naphthoate complexes and tetrabutylammonium ion / *Y.-S. Kim, Y.-S. Choi, W. Lee* // *Bull. Korean Chem.Soc.* – 2002. – Vol. 23, № 10. – P. 1381 – 1388. **20.** *Lu Y.-J.* A mathematical model of solvent sublation of some surfactants / *Y.-J. Lu, X.-H. Zhu* // *Talanta.* – 2002. – Vol. 57, № 5. – P. 891 – 898. **21.** *Lu Y.-J.* The kinetics and thermodynamics of surfactants in solvent sublation / [*Y.-J. Lu, Y.-S. Wang, Y. Xiong, X.-H. Zhu*] // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 2001. – Vol. 370. – P. 1071 – 1076. **22.** *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод / *Ю.Ю. Лурье* – М.: Химия, 1984. – 448 с.

Поступила до редколегії 22.03.10

УДК 543.426

О.М. ОГУРЦОВ, докт. ф.-м. наук, **О.М. БЛИЗНЮК**, канд. техн. наук,
Н.Ю. МАСАЛІТІНА, аспірант, НТУ "ХПІ", м. Київ, Україна

**КІНЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ НАКОПИЧЕННЯ ДЕФЕКТІВ В
РАДІАЦІЙНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ СТРУКТУРИ
КРИСТАЛІВ ОПРОМІНЕННЯМ**

Запропонована кінетична модель процесу формування точкового дефекту внаслідок релаксації електронних збуджень в конденсованих системах. Проведений аналіз дозових кривих інтенсивності смуг люмінесценції в кристалах інертних елементів. Одержані значення характеристичних кінетичних констант добре узгоджуються з відомою ієрархією процесів релаксації електронних збуджень.

Kinetic model for the process of point defect formation induced by electronic excitation relaxation in condensed systems is proposed. The analysis of dose curves of intensity of noble crystal luminescence bands was made. The determined characteristic kinetic constants are found to be in good agreement with known hierarchy of electronic excitation relaxation processes.

Вступ. Серед численних технологій обробки матеріалів однією з найбільш гнучких та адаптовуваних є радіаційна технологія модифікації кристалічної структури опроміненням струменями частинок з низькими енергіями [1]. Нагальність інтеграції до сучасного виробництва цієї технології потребує розробки дистанційних неруйнуючих безперервних аналітичних методів контролю відповідних технологічних процесів. У той же час проблема кінетичного контролю модифікації складу й мікроскопічної структури речовин є однією із центральних проблем аналітичної хімії твердого тіла [2]. Особливо слід відзначити клас ван-дер-ваальсових кристалів, серед яких модельними є атомарні кристали інертних елементів, технологічне використання яких наразі тільки починається, але спектроскопічні характеристики радіаційно-індукованих процесів у яких вже досить докладно досліджені [3]. У попередніх публікаціях були описані люмінесцентні смуги, що використовувались для аналізу [4] (рис. 1), детальна схема установки для вирощування та дослідження кріокристалів [5], та кінетична модель накопичення дефектів внаслідок автолокалізації екситонів [6].

В статті пропонується аналітичний кінетичний метод контролю процесу утворення точкових дефектів, що індуковані локалізацією електронних збуджень, та наводиться застосування цього методу для модельної системи – ван-дер-ваальсових атомарних кріокристалів інертних елементів.

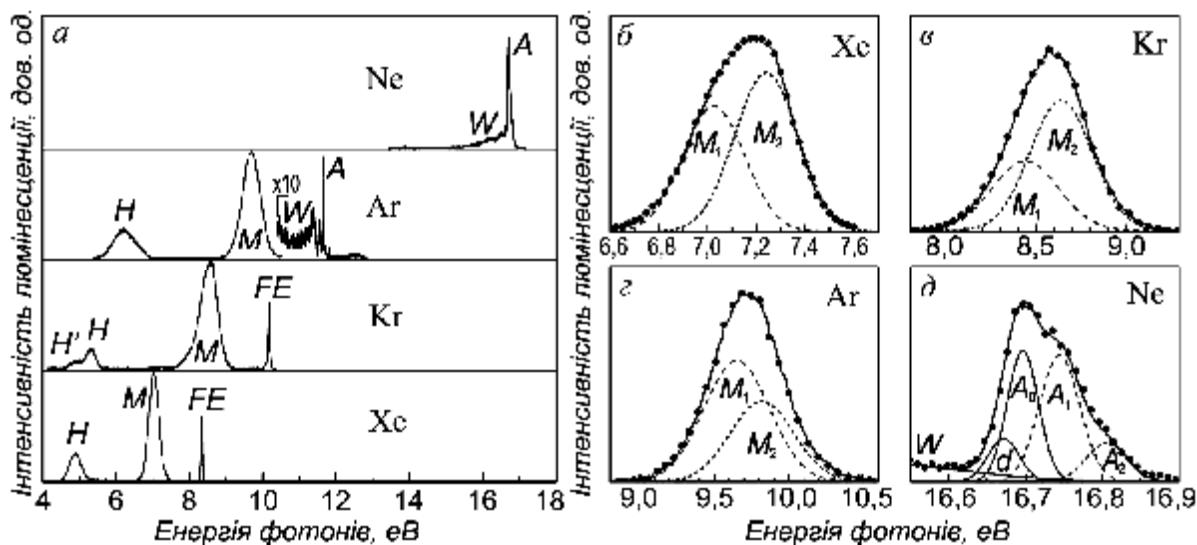


Рис. 1. Люмінесценція атомарних кріокристалів та внутрішня структура смуг

Математична модель. Процес утворення та накопичення точкових дефектів будемо розглядати як комбінацію трьох різних процесів [4, 6]:



Як показано у попередніх публікаціях [4, 6, 7] ці процеси відображають локалізацію мобільного збудження, E , з константою швидкості k_1 на центрі захоплення, T , і формування збудженого метастабільного локального центру MTE , який можна розглядати як метастабільний короткоіснуючий дефект ґратки. Радіаційний розпад короткоіснуючого MTE -центру або повертає ґратку у вихідний стан з константою швидкості k_{-1} , або формує постійний дефект D (пару Френкеля) з константою швидкості k_2 . Передбачається, що низька інтенсивність стаціонарного опромінення створює низьку постійну концентрацію мобільних збуджень, N_0 , що є набагато меншою концентрації центрів захоплення, $n_T \ll N_0$, і на початку опромінення n_T може вважатися постійною. Тоді з кінетичного рівняння $dn_T/dt = k_{-1}n_{MTE} - k_1n_E n_T$ можна визначити константу $B_1 = k_{-1}/k_1 = n_E n_T (n_{MTE})^{-1}$, і, з огляду на те, що електронні збудження можуть бути або вільними, або локалізованими, $N_0 = n_E + n_{MTE}$, отримати $dn_D/dt = B_2$, де $B_2 = k_2 N_0 n_T (B_1 + n_T)^{-1}$ є постійною величиною. Таким чином, на початковому етапі опромінення (коли концентрація дефектів

n_D мала) концентрація дефектів зростає лінійно з часом, $n_D = B_2 \cdot t$, але при $t \rightarrow \infty$ здійснюється насичення дозових кривих і залежність інтенсивності люмінесценції "дефектних" смуг від часу в умовах стаціонарного опромінення може бути представлена у вигляді

$$I(t) = I_1(0) + K \cdot t \cdot (L + t)^{-1}, \quad (2)$$

де $I_1(0)$ – початкова інтенсивність "дефектної" люмінесценції внаслідок того, що $n_D \neq 0$ при $t=0$; $K = k_2 N_0$ – значення $(I_1(t) - I_1(0))$ при $t \rightarrow \infty$; $L = (k_{-1} + k_2)/(k_1 B_2)$ – характеристичний параметр зразку.

Застосування методу. В люмінесценції атомарних кристалів "дефектними" є смуги M_1 у Хе (рис. 1(б)), Кр (рис. 1(в)) та Аг (рис. 1(г)), та смуга A_1 у Не (рис. 1(д)) [3]. Дозові криві при $T = 5$ К для смуг M_1 у Хе та A_1 у Не при збудженні монохроматичними фотонами з енергіями, відповідно, $h\nu = 9.15$ еВ, та $h\nu = 20$ еВ (що нижче за енергію забороненої зони E_g) представлені на рис. 2(а). Апроксимація експериментальних даних згідно з (2) дає значення характеристичних констант $K_{\text{Хе}} = 1,6$, $K_{\text{Не}} = 0,6$, $L_{\text{Хе}} = 2,4 \cdot 10^3$ с, $L_{\text{Не}} = 1,4 \cdot 10^4$ с, що добре узгоджується з загальним зростанням ефективності дефектоутворення у послідовності Хе, Кр, Аг, Не [3].

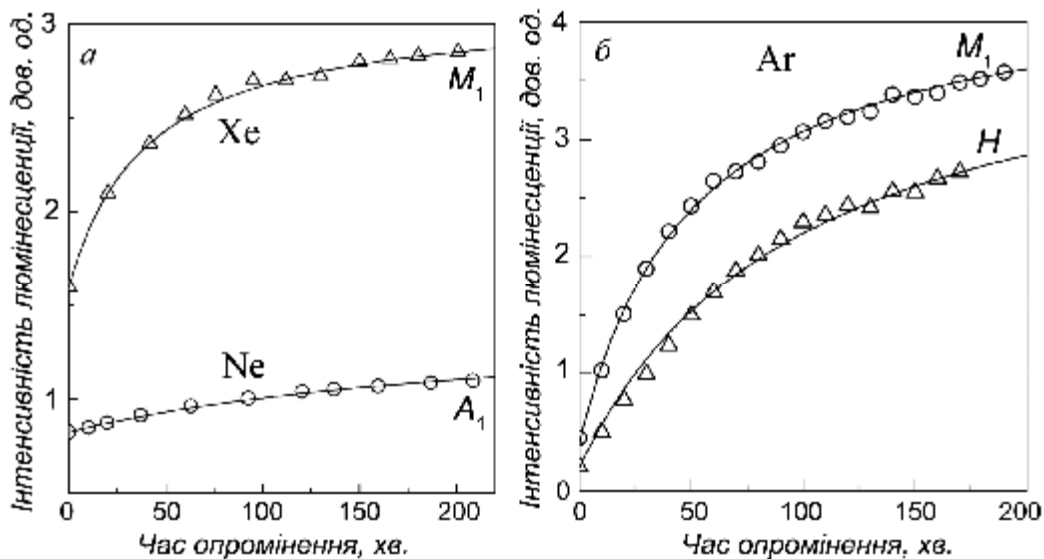


Рис. 2. Дозові криві інтенсивності люмінесцентних смуг

Інший експеримент був проведений з кріокристалами Ag під опроміненням фотонами з енергією $h\nu = 14.5$ eV ($h\nu > E_g$) при $T = 20$ К. В цьому випадку на додаток до екситонів також збуджуються електрони та дірки. Автолокалізація дірок призводить до появи у спектрах люмінесценції смуг H (рис. 1(a)), інтенсивність яких також залежить від дефектності кристалу [3].

На рис. 2(б) представлена еволюція внаслідок опромінення інтенсивності смуг M_1 і H та апроксимація експериментальних даних за формулою (2). Для даного кристалу ця апроксимація дає значення характеристичних констант $L_M = 50$ с та $L_H = 100$ с, що демонструє більшу стабільність іонного збудженого ексимерного центру $(Ar_2^+)^*$ відносно до нейтрального ексимерного центру Ar_2^* та підтверджує припущення щодо заселення іонних центрів як під час автолокалізації екситонів, так і внаслідок процесу електрон-діркової рекомбінації. Запропонований метод може бути використаний також для аналізу більш складних процесів, наприклад, формування дефектної фази внаслідок автолокалізації екситонів [6, 7].

Висновок. Застосування кінетичного аналізу процесу накопичення дефектів у атомарних кріокристалах дозволило визначити значення параметрів кінетики дефектоутворення та відносну стабільність локалізованих центрів різного типу. Такий підхід дозволяє проводити якісний і кількісний аналіз і сертифікацію кристалів та може бути використаний при розробці дистанційного безперервного аналітичного методу контролю стану зразків у радіаційній технології модифікації структури кристалів опроміненням.

Список літератури: 1. *Itoh N. Materials Modification by Electronic Excitation / N. Itoh, A.M. Stoneham. – Cambridge: University Press, 2001. – 520 p.* 2. *Перес-Бендимо Д. Кинетические методы в аналитической химии / Д. Перес-Бендимо, М. Сильва. – М.: Мир, 1991. – 395 с.* 3. *Огурцов А.Н. Модификация кристаллов электронными возбуждениями: монография / А.Н. Огурцов. – Х.: НТУ "ХПИ", 2009. – 368 с.* 4. *Ogurtsov A.N. Kinetic study of inelastic radiation-induced processes in rare-gas cryocrystals / A.N. Ogurtsov, N.Yu. Masalitina, O.N. Bliznjuk // Low Temp. Phys. – 2007. – V. 33, № 6/7. – P. 689 – 693.* 5. *Огурцов А.Н. Экспериментальные аналитические методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в криокристаллах / Огурцов А.Н. // Вестник НТУ "ХПИ". – 2006. – № 11. – С. 39 – 48.* 6. *Огурцов О.М. Радиация технология модификации структуры кристаллов опроміненням. Моделирование кинетики накопичення дефектів / О.М. Огурцов, Н.Ю. Масалітіна // Хім. пром. України. – 2009. – № 4. – С. 10 – 13.* 7. *Masalitina N.Yu, Evidence of defect phase formation in photoirradiated solid Xe: Steady-state kinetic study / N.Yu. Masalitina, O.N. Bliznjuk, A.N. Ogurtsov // HASYLAB Jahresbericht 2006. – Hamburg: DESY, 2007. – P. 879 – 880.*

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК 621.926.4

С.А. ОПАРИН, канд. техн. наук, *П.И. СОРОКА*, докт. техн. наук,
ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МЕЛЬНИЦЕ УДАРНО-ОТРАЖАТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ

В роботі наведені дослідження по впливу технологічних параметрів процесу тонкого подрібнення рослинних матеріалів на ефективність роботи ударно-відбивного млина. Встановлено залежності дисперсності продукту від масового співвідношення матеріалу до повітря. Показано, що більш висока дисперсність продукту досягається в ударно-відбивних млинах з горизонтальним розміщенням ротора.

Researches on influence of process technological parameters of fine crushing vegetative materials on effectiveness of a shock - reflective mill are resulted in article. Dependence of dispersity on ratio of a material to air is established. Higher dispersity is shown to be achieved in shock-reflective mills with a horizontal arrangement of a rotor.

На данном этапе развития промышленного производства все более острой становится проблема поиска новых источников сырья, энергии, повышения технико-экономической эффективности оборудования.

Одним из источников сырья, которые не нашли рационального применения являются отходы перерабатывающих предприятий сельскохозяйственных производств, в частности, многотоннажные отходы растительного происхождения, такие как пшеничная, рисовая солома, подсолнечниковая, рисовая лузга и т.п.

Существующие на данный момент способы утилизации растительных материалов, являются малоэффективными и нерациональными.

Растительные материалы являются ценным целлюлозосодержащим сырьем, т.к. имеют в своем составе до 60 % целлюлозы, однако в качестве

источника клетчатки могут использоваться только в измельченном виде с размерами частиц менее 100 мкм.

Многими исследователями установлена рациональность использования муки из растительных материалов в производстве полимерных композитов, взрывчатых веществ, фильтровальных элементов, клеев, катализаторов, сварочных материалов и т.д. [1, 2, 3].

Отсутствие эффективного помольного оборудования, позволяющего измельчать материалы растительного происхождения до размеров частиц менее 100 мкм, создает препятствие по их широкому использованию.

Анализ мельниц показал, что наиболее перспективным оборудованием для помола растительных материалов, являются ударно-отражательные мельницы [4, 5, 6].

В связи с этим, целью данной работы является определение влияния вида растительных отходов, расхода материала и воздуха на эффективность работы ударно-отражательной мельницы.

Одной из основных характеристик качества измельченного продукта является узкий дисперсный состав, т.е. монодисперсность. Для получения продукта с однородной дисперсностью в ударно-отражательной мельнице необходимо обеспечить внутреннюю сепарацию мелких и крупных частиц.

Внутренняя сепарация может осуществляться в восходящем сепарационном потоке или за счет пороговой сепарации.

Исследования по измельчению растительных материалов в ударно-отражательной мельнице, представленные в работе [7], показали, что разделение мелких и крупных частиц в восходящем сепарационном потоке является неэффективным, так как продукты измельчения имеют неоднородный дисперсный состав.

Авторами работы [8] установлено, что при измельчении растительных материалов в вертикальной ударно-отражательной мельнице с пороговой сепарацией наблюдается унос неизмельченного материала, который происходит во время пуска и остановки мельницы, что подтверждается наличием в продукте частиц размером 200 – 500 мкм.

Для ликвидации явления уноса неизмельченного материала необходимо, чтобы во время остановки крупный продукт осаждался в зоне измельчения, тогда при пуске мельницы он будет подвергаться силовому воздействию бильных и отбойных элементов. Осуществить данный процесс позволяет горизонтальная мельница.

Для подтверждения данного предположения изготовлена горизонтальная ударно-отражательная мельница с пороговой сепарацией (рис. 1).

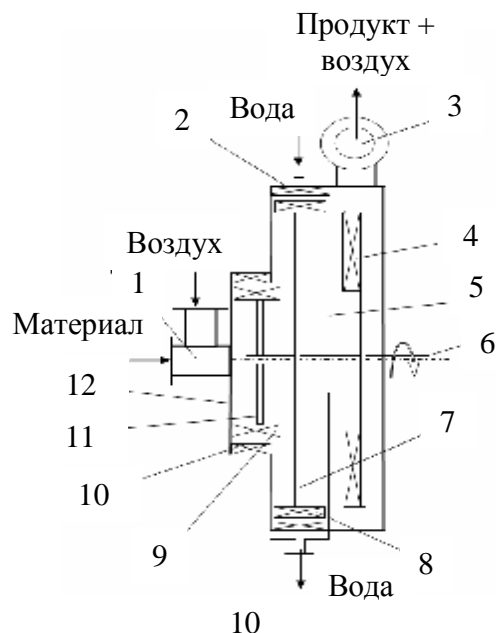


Рис. 1. Схема горизонтальной ударно-отражательной мельницы с пороговой сепарацией:
 1 – загрузочный патрубок; 2,10 – отбойные элементы; 3 – разгрузочный патрубок;
 4 – разгрузочное устройство; 5 – сепаратор; 6 – вал; 7,11 – диски ротора;
 8, 9 – бильные элементы; 12 – корпус

Мельница работает следующим образом.

Исходный материал через загрузочный патрубок 1 поступает в корпус мельницы 2, где попадает на диск 11 первой ступени.

За счет действия центробежной силы материал отбрасывается в зону интенсивного измельчения, которая создается бильными 9 и отбойными 10 элементами. Образовавшийся полидисперсный продукт поступает на диск 7 второй ступени с более высоким уровнем нагрузки. После второй ступени установлено сепарационное кольцо 5, с помощью которого происходит разделение продукта на мелкую и крупную фракции. При превышении аэродинамической силы, создаваемой разгрузочным устройством 4, над центробежной силой второй ступени ротора, измельченный материал выносится из мельницы через разгрузочный патрубок 3.

Проведенные исследования на горизонтальной мельнице показали, что продукты измельчения из пшеничной соломы, подсолнечниковой и рисовой лузги не содержат частиц менее 100 мкм.

Из результатов экспериментальных данных, которые представлены на рис. 2, видно, что содержание фракции менее 63 мкм в измельченных растительных материалах составляет 96 – 100 %, что подтверждает отсутствие явления уноса в горизонтальной мельнице.

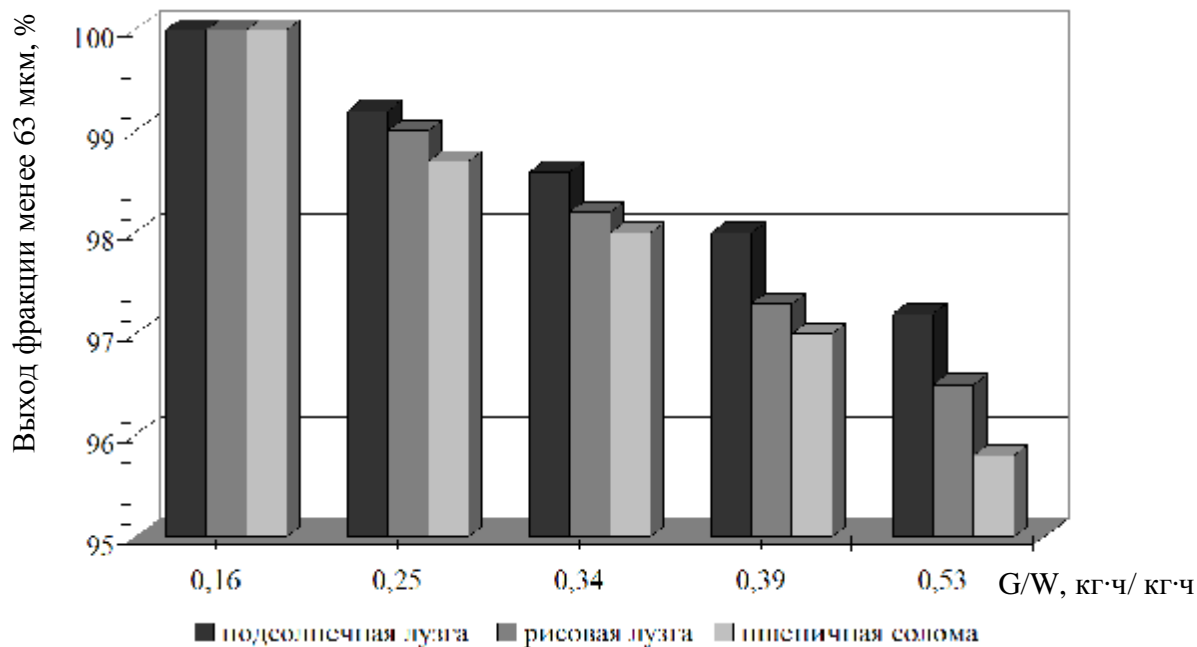


Рис. 2. Зависимость выхода фракции менее 63 мкм от массового соотношения материала к воздуху

Установлено, что при массовом соотношении материала к воздуху 0,51 – 0,53 кг·ч/кг·ч удельные энергозатраты на измельчение минимальны и составляют для подсолнечниковой лузги, пшеничной соломы и рисовой шелухи 320, 350 и 370 кВт·ч/т, соответственно.

Как показывают проведенные исследования для получения продукта с однородным дисперсным составом из растительных материалов более предпочтительной является горизонтальная ударно-отражательная мельница с пороговой сепарацией.

Список литературы: 1. Лукасик В.А. Композиционные материалы на основе полимерных и других органических отходов / [В.А. Лукасик, А.Г. Жирков, Ю.А. Анцуков и др.] // Пластические массы. – 2000. – № 7. – С. 39 – 40. 2. Килятач Е.И. Наш опыт использования подсолнечниковой лузги для кормовых целей / Е.И. Килятач, А.С. Чертков // Масложировая промышленность. – 1987. – № 1. – С. 8. 3. Цывин М.М. Производство древесной муки / М.М. Цывин, С.Г. Котцов, И.В. Шмаков. – М: Лесная промышленность, 1982 – 135 с. 4. Хуземанн К. Конструкция и тенденции разви-

тия ударно-отражательных мельниц тонкого помола / *К. Хуземанн* // Изв. ВУЗов. Горный журнал. – 1980. – № 9. – С. 94 – 98. **5.** *Гуляев Ф.А.* Исследование влияния некоторых конструктивных и технологических параметров на процесс измельчения в центробежно-вихревой мельнице / [*Ф.А. Гуляев, А.В. Браславский, В.И. Майборода и др.*] // Сб. Химическое машиностроение. – 1987. – Вып. 45. – С. 51 – 54. **6.** *Смирнов Н.М.* Исследование процесса тонкого помола и разработка методики расчета гранулометрического состава материала, измельченного в мельницах ударно-отражательного действия: автореф. дис. на соискание научной степени канд. техн. наук: спец. 05.17.08 «Процессы и оборудование химических производств» / *Н.М. Смирнов.* – Иваново, 1977. – 26 с. **7.** *Шишков М.І.* Дослідження процесу тонкого подрібнення в'язковолокнистих матеріалів / [*М.Г. Шишков, С.О. Опарін, П.Г. Сорока, В.І. Зражевський*] // Вопросы химии и химической технологии. – 2001. – № 4. – С. 119 – 121. **8.** *Опарин С.А.* Исследование процесса тонкого измельчения растительных материалов в ударно-отражательной мельнице / *С.А. Опарин, П.И. Сорока, Е.В. Лещенко* // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – 2006. – № 28, Том 2. – С. 76 – 79.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 541.127.4:541.12.017

В.В. ПАНАСЕНКО, магистр, **Г.И. ГРИНЬ**, докт. техн. наук,
НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина,
С.А. МАЗУНИН, докт. хим. наук, ПГУ, г. Пермь, Россия

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ KCl – (C₂H₅)₂NH₂Cl – H₂O ПРИ 30 °C

Експериментально визначено розчинність солей в системі KCl – (C₂H₅)₂NH₂Cl – H₂O при 30 °C. Виявлено, що на діаграмі розчинності найбільшу частину займає область кристалізації KCl, поле

кристалізації $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ практично вироджене у лінію. Встановлено, що ізотерма відноситься до простого евтонічного типу із явищем висолювання KCl .

Solubility of salts is experimentally certain in the system $KCl - (C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O$ at $30\text{ }^\circ C$. It is deduced on the diagram of solubility most part is occupied by the area of crystallization of KCl , weeds crystallizations $(C_2H_5)_2NH_2Cl$ it is practically degenerate in a line. It is set that an isotherm belongs to simple evtonic of type with the phenomenon of salting-out of KCl .

Введение. Фазовые равновесия в тройной системе $KCl - (C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O$ при $30\text{ }^\circ C$, являющейся оконтуривающей четверной взаимной системы $K^+, (C_2H_5)_2NH_2^+ // HCO_3^-, Cl^- - H_2O$ по стабильной паре солей определяют физико-химические закономерности процессов образования гидрокарбоната калия сразу в кристаллическом виде из хлорида калия, диэтиламина и диоксида углерода. Растворимость солей в системе изучена экспериментальным путем только для температуры $10\text{ }^\circ C$ и стандартной температуры $25\text{ }^\circ C$ [1]. Отдельные участки диаграммы фазовых равновесий представлены на изотерме растворимости для температуры $20\text{ }^\circ C$ [2, 3]. Поскольку фазовые равновесия в водно-солевой системе являются по сути лабораторной моделью процесса получения $KHCO_3$ из реальных растворов различного состава, интерес представляет изучение растворимости солей для температуры $30\text{ }^\circ C$ с целью установления рациональных температурных и концентрационных параметров процесса, обеспечивающих наибольший выход $KHCO_3$.

Методика проведения опытов и выполнения анализов. Изучение растворимости проводили препаративным методом при температуре $30 \pm 0,1\text{ }^\circ C$ в водяном термостате [4, 5]. Состав равновесной твердой фазы определяли видоизмененным методом остатков [5]. Сущность видоизменения заключалась в использовании того свойства исходной реакционной смеси, что она, как и остаток, находится на одной прямой, соединяющей составы кристаллизующейся фазы и насыщенного раствора.

Исходную навеску помещали в сосуд, оборудованный термостатируемой рубашкой, механической мешалкой.

С целью наиболее быстрого установления равновесия (2 – 3 ч) компоненты исходной реакционной смеси смешивали в такой последовательности. Сначала в воду добавляли наименее растворимый компонент (хлорид калия), термостатировали при перемешивании в сосуде в течение 3 – 5 мин, затем добавляли более растворимую соль (хлорид диэтиламония), и исходную смесь термостатировали до полного установления равновесия.

Факт установления равновесия фиксировали, измеряя показатель преломления раствора на рефрактометре RL1 каждые 20 мин. Измерения производили через 40 мин от начала опыта. Равновесие считали достигнутым, если три последовательных значения отличались друг от друга не более чем на 0,0005. После установления равновесия перемешивание прекращали, давали раствору осветлиться и отбирали образцы жидкой фазы на анализ в мерные колбы с дистиллированной водой.

При изучении водно-солевой системы проводили планирование эксперимента с целью уменьшения затрат времени на определение составов эвтонических растворов и линий моновариантного равновесия [5].

Состав жидкой фазы устанавливали аналитическим методом [6, 7]. Содержание хлорид-ионов определяли аргентометрическим титрованием [8]. Эквивалентную точку находили по функциональной зависимости потенциала серебряного электрода от количества добавленного раствора нитрата серебра. В качестве электрода сравнения использовался стеклянный электрод. Пробу подкисляли 1 мл 85 %-й фосфорной кислоты. Измерение потенциала серебряного электрода во время титрования проводили на иономере ЭВ-74.

Мольную концентрацию, моль/кг, хлорид-ионов вычисляли по формуле:

$$[Cl^-] = \frac{V_{AgNO_3} \cdot C_{AgNO_3} \cdot K_{AgNO_3} \cdot R}{m},$$

где: V_{AgNO_3} – объем раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование (мл); C_{AgNO_3} – концентрация раствора $AgNO_3$ (титровали 0,05 М раствором); K_{AgNO_3} – коэффициент поправки раствора нитрата серебра; R – разбавление (часть навески, взятая на титрование); m – масса навески, г.

Определение ионов калия проводили пламенно-фотометрическим методом на фотометре фирмы Zeiss. В качестве регистратора использовали цифровой прибор Ф-30.

Практически определение проводили следующим образом. Три различные навески отобранной после термостатирования жидкой фазы помещали в мерные колбы на 100 мл и доводили дистиллированной водой до метки. Затем определяли интенсивность пламени во всех трех колбах. Перед этим в анализируемых пробах измеряли интенсивность 7 стандартных (калибровочных) растворов. При анализе ионов K^+ применяли калибровочные растворы KCl с концентрациями от 0,0001 до 0,1 моль/л, приготовленные из фиксана-ла.

При определении концентрации ионов калия использовали линейную зависимость интенсивности пламени от логарифма концентрации.

Молярные концентрации ионов калия, моль/кг, в навесках рассчитывали по формуле:

$$[K^+] = \frac{C_{K^+} \cdot V_{MK} \cdot R}{m},$$

где C_{K^+} – молярная концентрация катионов калия в колбе, определенная путем линейной интерполяции, моль/л; m – масса навески, г; V_{MK} – объем мерной колбы, мл; R – разбавление раствора.

Из трех полученных значений концентраций ионов калия выбирали медиану в качестве искомой величины.

При вычислениях составов исследуемых жидких фаз использовали уравнение ионного баланса для определения содержания ионов диэтиламмония. Для работы использовали реактивы: хлорид калия – ч. д. а. (перекристаллизованный, растворимость в воде 27,3 масс. % при температуре 30 °С); хлорид диэтиламмония – ч. (перекристаллизованный, растворимость в воде 70,05 масс. % при температуре 30 °С); нитрат серебра – ч. д. а.; фосфорная кислота – ч. д. а. (81 масс. %, плотность 1,67).

Результаты опытов и их обсуждение. На изотерме растворимости (рисунок и таблица) имеются следующие поля: $H_2O - R_2 - e_{23} - R_3 - H_2O$, отвечающее ненасыщенным растворам (L); $KCl - R_2 - e_{23} - KCl$ и $(C_2H_5)_2NH_2Cl - R_2 - e_{23} - (C_2H_5)_2NH_2Cl$, соответствующие двухфазным равновесиям насыщенных растворов и кристаллов хлорида калия и диэтиламмония соответственно; $KCl - e_{23} - (C_2H_5)_2NH_2Cl - KCl$, являющееся полем неинвариантного равновесия эвтонического раствора, состав которого изображен точкой e_{23} , кристаллов хлоридов калия и диэтиламмония.

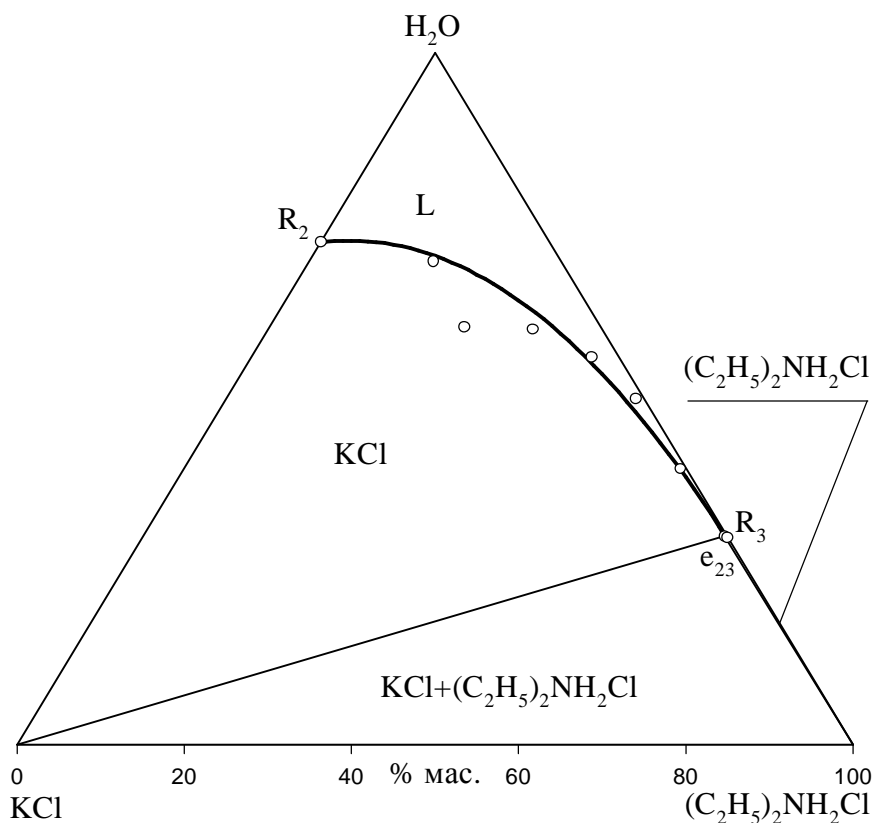


Рисунок – Изотерма растворимости системы KCl – (C₂H₅)₂NH₂Cl – H₂O при 30 °C

Таблица

Изотерма растворимости системы KCl – (C₂H₅)₂NH₂Cl – H₂O при 30 °C

Состав насыщенного раствора, масс. %			Твердая фаза
KCl	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl	H ₂ O	
27,31	–	72,69	KCl
15,25	14,86	69,89	KCl
16,25	23,33	60,42	KCl
8,24	31,67	60,09	KCl
3,19	40,73	56,08	KCl
0,96	49,02	50,02	KCl
0,67	59,42	39,91	KCl
0,24	69,34	30,42	KCl + (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl
0,24	69,80	29,96	KCl + (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl
–	70,05	29,95	(C ₂ H ₅) ₂ NH ₂ Cl

Как видно из рисунка поле кристаллизации KCl занимает основную часть диаграммы; поле кристаллизации (C₂H₅)₂NH₂Cl практически вырождено в линию.

Изотерма имеет простой эвтонический тип с явлением значительного высаливания KCl; судить по данной диаграмме о влиянии KCl на раствори-

мость $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ не представляется возможным из-за чрезвычайно малой площади поля кристаллизации последнего.

Выводы.

Установлено, что изотерма растворимости системы $\text{KCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при 30°C относится к простому эвтоническому типу с явлением высаливания KCl .

Показано, что на диаграмме растворимости наибольшую часть занимает область кристаллизации KCl , поле кристаллизации $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ практически вырождено в линию.

Список литературы: **1.** *Зубарев М.П.* Фазовые равновесия в системе $\text{K}^+, \text{Na}^+, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+ // \text{Cl}^-, \text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$: автореф. дис. на соискание наук. степени канд. хим. наук: спец. 02.00.01 „Неорганическая химия” / *М.П. Зубарев*. – Пермь, 2000. – 20 с. **2.** *Wasag T.* Otrzymywanie potazu metoda aminowa z zastosowaniem dwuetyloaminy / *T. Wasag, U. Slewleleo, G. Poleszczuk*. // *Przemysl chemiczny*. – 1974. – Vol. 53, №. 2. – P. 94 – 97. **3.** Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем / под. ред. *А.Д. Пельша*. – Л.: Химия, 1975. – Т. 2., Кн. 1 – 2. – 1063 с. **4.** *Аносов В.Я.* Основы физико-химического анализа / *В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков*. – М.: Наука, 1976. – 503 с. **5.** *Мазунин С.А.* Основы физико-химического анализа. Многокомпонентные водно-солевые системы / *С.А. Мазунин*. – Пермь: ПГУ, 2000. – 212 с. **6.** *Шарло Г.* Методы аналитической химии / *Г. Шарло*. – М.: Химия, 1969. – 1204 с. **7.** *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. Количественный анализ / *А.П. Крешков*. – М.: Химия, 1976. – Т. 2. – 456 с. **8.** *Панасенко В.А.* Растворимость в системе $\text{NaCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} - \text{H}_2\text{O}$ при 50°C / *В.А. Панасенко, С.А. Мазунин* // *Ж. прикл. Химии*. – 2004. – Т. 77, № 11. – С. 1912 – 1913.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 666.762

М.О. ПАНАСЕНКО, Л.О. АНГОЛЕНКО, канд. техн. наук,
Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ», Харків, Україна

МАРКЕТИНГОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ РИНКУ ВУГЛЕЦЬ- ГРАФІТОВОЇ ВОГNETРИВКОЇ ПРОДУКЦІЇ ЯК ІНСТРУМЕНТ СТВОРЕННЯ ІНФОРМАЦІЙНОЇ БАЗИ ДЛЯ СПЕЦІАЛІСТІВ ТА ВИРОБНИКІВ

Визначено мету проведення маркетингових досліджень ринку вуглецьграфітової вогнетривкої продукції як інструмент створення інформаційної бази для спеціалістів з технології тугоплавких неметалічних та силікатних матеріалів і виробників для організації та вдосконалення її виготовлення в Україні. В рамках дослідження досліджено ринок 7 провідних країн світу.

The purpose of realization of marketing researches of the market of carbon-graphite refractory products as the tool of creation of information base for the experts in technology of refractory and nonmetal silicate materials and manufacturers for organization and improvement of its production in Ukraine has been determined. Within research the market of 7 leading countries of the world has been investigated.

Маркетинг у галузі виробництва вогнетривкої продукції є першорговим заходом з розробки, планування етапів робіт та промислового впровадження інноваційних видів конкурентноспроможної продукції підвищеної якості, а також ціноутворення, просування й реалізацію готового продукту, що сприяє розвитку як окремого підприємства, так і всієї вогнетривної галузі.

Маркетинг в області виробництва вогнетривів для металургії є провідним інструментом господарського керування цією галуззю, у сферу якої входить організація й керівництво цілою сукупністю видів діяльності, пов'язаних з перетворенням купівельної спроможності споживача – виробника чавуну та сталі – в ефективний попит на вогнетривкий виріб, а також з доведенням цього виробу до кінцевого або проміжного споживача для забезпечення підприємству або фірмі певної норми прибутку. Характер і масштаби виробництва диктуються маркетингом. В значній мірі ефективне використання виробничих потужностей, нового високопродуктивного обладнання й прогресивної технології визначається маркетингом.

Як правило, 60 % вогнетривких матеріалів використовується в чорній металургії та сталеливарному виробництві. Світовий випуск сталі досягає 1 млрд. т/рік, а вогнетривів – 25 млн. т/рік. В останнє десятиріччя чітко прослідковується тенденція переходу металургів від використання формованих вогнетривів до устаткування в металургійних агрегатах неформованих вогнетривів, частка яких в наш час у провідних країнах світу перевищує 50 % [1].

Маркетинг спрямований на визначення та формування споживчих оцінок, мобілізацію всіх ресурсів підприємництва на їх задоволення з метою

одержання прибутку без нанесення шкоди здоров'ю людей, навколишньому середовищу, не порушуючи чинне законодавство й норми суспільної моралі. А тому пріоритет надається енерго- та ресурсозбережним технологіям: із ре-сайклингом віпрацьованих вогнетривів (до 30 % вогнетривкого лому залучається у повторне використання), при реалізації концепції «нескінченної футерівки», заміні токсичних зв'язуючих на більш безпечні при збереженні високого рівня експлуатаційних властивостей тощо.

Виняткове значення маркетингових досліджень ринку вогнетривкої продукції вказує на необхідність опанування спеціалістами в галузі виробництва вогнетривів основ маркетингових досліджень вогнетривної промисловості з визначенням цілей, завдань й основних понять маркетингових досліджень вогнетривного ринку, змісту і методів, етапів та організації, а також методології маркетингових досліджень (сегментації ринку за типами і марками вогнетривкої продукції для металургії; за країнами їх виробництва) з аналізом впливу макро- і мікросередовища на маркетингові дослідження. Інформаційна база, що може бути створена при здійсненні маркетингових досліджень, є конче необхідною для спеціалістів з технології тугоплавких неметалічних та силікатних матеріалів для організації та вдосконалення виробництва вогнетривів в Україні.

Проведення маркетингових досліджень ринку вогнетривів для металургії, як було зазначено вище, дозволило визначити тенденцію переходу на неформовану продукцію, частка якої в розвинутих країнах вище 50 %, а також значне підвищення попиту на графітвмісні вироби та вогнетривкі бетони і маси, що володіють підвищеними шлако- та металостійкістю. Високий експлуатаційний ресурс та робочі характеристики даних матеріалів дозволяють не тільки знизити витрати споживача на вогнетриви та їх устаткування та подовженню терміну їх експлуатації в агрегаті, але й забезпечують отримання чавуну та сталі високої якості.

Серед графітвмісної вогнетривкої продукції великий клас складають вуглецьграфітові матеріали. До вуглецьвміщуючих композитів відносять усі типи матеріалів на основі вуглецю (за виключенням піровуглецю, пірографіту та скловуглецю), які були отримані на основі будь-якого наповнювача та вуглецевої матриці або на основі вуглецевого наповнювача та будь-якого типу вуглецевої матриці, або на основі вуглецевих наповнювача та матриці. Вуглець вводять у твердому стані – бій електродів, кокс, пек, відходи графітації, карбіди, графітова спіль, сухий лігносульфонат, зв'язуюче фенольне порош-

коподібне (ЗФП), графіт, вуглецеві волокна (найкращі – ЗФП та графіт); та рідкому – рідкий лігносульфонат (ЛСТ), смоли (кам'яновугільна, фенолформальдегідна, фуранова, синтетичні смоли), бітум, дьоготь, етиленглицоль тощо (найкращі – фенольна смола та етиленглицоль).

Більшість вуглецьграфітових виробів виробляють за такими основними технологічними операціями виробництва: подрібнення вихідних вуглецевих матеріалів, змішування зі зв'язуючим, пресування та випал виробів у захисному середовищі (засипці). За призначенням вони поділяються на електродні, вогнетривкі, хімічностійкі, електровугільні; антифрикційні вироби; графітовані блоки та деталі для атомної енергетики; вуглецеві волокна і вуглепластики; вуглецеві наноматеріали.

Удосконалення технології виробництва вуглецьграфітових вогнетривів йде в напрямку розробки методів захисту вуглецю від окиснення шляхом створення «внутрішньої глазури», додавання металів, безкисневих сполук та інших матеріалів, які активно взаємодіють з киснем, а також утворенням щільної структури, яка перешкоджає дифузії кисню у вогнетрив. Інтенсифікація виробництва вуглецевих матеріалів здійснюється також за рахунок суміщення двох технологічних процесів – пресування та випалу, а також випалу під тиском композицій з використанням методу прямого нагрівання. У виробництві електродів, вугільних блоків присутня тенденція проведення пресування при високих температурах.

Маркетингові дослідження світового ринку вуглецьграфітових матеріалів здійснювали за вищезазначеними класами з вирішенням наступних завдань:

- збір, обробка, зведення і зберігання інформації;
- систематичний кількісний і якісний аналіз ринку вуглецьграфітових матеріалів для одержання інформації про потенціал, місткість ринку, характеристики конкурентного середовища, ціни;
- дослідження вуглецьграфітових виробів для визначення відповідності техніко-економічних показників і якості запитам і вимогам споживачів, аналіз їх конкурентноздатності;
- інформаційно-аналітичне обґрунтування сегмента ринку вуглецьграфітових матеріалів.

На першому етапі комплексних маркетингових досліджень було обрано ринок вуглецьграфітових вогнетривів, що охоплював 7 провідних країн світу – США, Великобританії, Германії, Японії, Китаю, Росії та України. Визначе-

но фірми–лідери з виробництва вуглецьграфітових виробів та на основі системного аналізу отриманої інформації виявлено основні тенденції і напрямки розвитку галузі.

Безперечним лідером з виробництва вуглецевих та вуглецьграфітових матеріалів є Китай. Зазначимо лише деяких крупних виробників цієї країни за декількома видами продукції:

1) **аноди:** Dandong Jinxiu Jixiang Electrodes Co., Ltd (1); Qingdao Jiacheng Graphite Products Co., Ltd (2);

2) **електроди:** (1); (2); Guilin Welding Electrode Factory; Hebei Huaiyang Heat-Electrical Chemistry Co. Ltd; Ningxia Elkem (China) Carbon Co; Sanming No.2 Radio Factory; Shanghai Elfar Electrode Technology Co. Ltd; Zibo Qilu Welding Industry Co. Ltd;

3) **цегла:** (1); Ray Group Limited (3); Cixi Gaoxin Sealing Co. Ltd; Hubei Fire-fighting Equipment Factory; Shandong Luyang Share Co.,Ltd; Shanghai Dongyu Materials Co. Ltd; Shanghai Xinka Carbon Elements Co. Ltd; Shanxi Qixian Yutong Carbon Co., Ltd; Wujin No.1 Refractory Materials Factory; Zhengzhou Zhongkai Refractory Materials Co. Ltd;

4) **тиглі:** Fenghua Feigu-Kaiheng Seal Technologies Co. Ltd; (2); (3);

5) **хімічностійкі вироби:** Fenghua Bold Trade Co., Ltd; Jinan Vantage Founder Trade Co., Ltd; Xinjiang Joinworld Co., Ltd; Yanbian Shuanglong Carbon Products Co., Ltd тощо.

Отримані дані з світового виробництва вуглецьграфітових виробів дозволяють визначити перспективний напрямок розробок з їх удосконалення та створення принципово нової продукції українськими науковцями та виробниками вуглецьграфітових виробів.

Список літератури: 1. *Очагова И.Г.* Тенденции развития мировой огнеупорной промышленности / *И.Г. Очагова* // Новые огнеупоры. – 2004. – № 6. – С. 81 – 83. 2. *Потудин Д.В.* Сценарий развития индустрии огнеупорных материалов – мир и Китай / *Д.В. Потудин* // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 7. – С.31 – 37. 3. *Очагова И.Г.* Направления развития мировой огнеупорной промышленности / *И.Г. Очагова* // Новые огнеупоры. – 2005. – № 7. – С. 79 – 81. 4. *Закарян Н.А.* Перспективы развития огнеупорной подотрасли Украины в 2005 г. / *Н.А. Закарян* // Новые огнеупоры. – 2005. – № 7. – С. 76 – 78.

УДК 662.74.002.5

Ю.В. ПУЛЬНИКОВА, ДонНТУ,

І.Г. КРУТЬКО, канд. техн. наук, ДонНТУ, Донецьк

ХАРАКТЕРИСТИКА КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ВОДНИХ ЕМУЛЬСІЙ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРОЛІЗУ ВУГІЛЬНОЇ ШИХТИ

Встановлено фракційний склад смолистих речовин в аміачних водах процесу коксування вугілля. Показано, смолиста дисперсна фаза складається переважно з ароматичних вуглеводнів, які суттєво впливають на стійкість кам'яновугільних емульсій.

Tar materials fractional composition was identified in ammonium waters of coal coking process. It is shown that tarry disperse phase consists mainly of aromatic hydrocarbons that have a significant influence on stability of water coal emulsions.

Під час коксування вугілля виділяється велика кількість водяної пари. При охолодженні коксового газу до 30 °С більша частина цієї пари (95 – 120 кг/год) конденсується з утворенням надсмольної води та конденсату первинних газових холодильників (ПГХ).

Води коксохімічного виробництва, у тому числі конденсат ПГХ та надсмольна вода газозбірникового циклу (далі – надсмольна вода), містять смоли та масла в диспергованому стані (розмір часток 1 – 50 мкм) [1]. Ці води відносяться до ліофобних низькоконцентрованих емульсій прямого типу М/В (концентрація смол та масел – 0,01 – 0,2 %).

Хімічний склад дисперсійного середовища (водної фази) характеризується вмістом аміаку загального і леткого, кислот, основ – приблизний солевміст складає 35 – 45 г/л. Дисперсна (смолиста) фаза містить смоли, легкі масла, нафталін (вміст смол та масел – 300 – 2200 мг/л) [2]. Аміачна вода – це конденсат ПГХ, що пройшов стадію очищення шляхом відстоювання, але й вона містить значну кількість смол та масел.

Наявність смол та масел ускладнює експлуатацію обладнання. Аміачні води надходять у стоки, які потім піддаються біохімічному очищенню. Необхідною умовою забезпечення його ефективності (як і інших методів очищення стічних вод) є передчасне видалення зі стічної води смол та масел. Їх вміст перед біохімічним очищенням не повинен перевищувати 25 – 35 г/м³.

Для очищення стічних вод від диспергованих смол та масел використовують методи: відстоювання, центрифугування, флотацію та ін.

Вибір методу очищення аміачних вод від смол та масел (далі – смолистих речовин) визначається розмірами часток, тобто дисперсністю водосмоляної емульсії. Для повного уявлення про дисперсність провели дисперсійний аналіз, що здійснюється седиментаційним методом. Седиментаційний аналіз

аміачних вод оснований на залежності розмірів часток від швидкості їх осідання під дією сили тяжіння.

За допомогою седиментаційного аналізу визначили фракційний склад домішок смолистих речовин (табл. 1 та табл. 2).

Таблиця 1

Фракційний склад смол в конденсаті ПГХ

Проба	Фракція смол, мкм	Вміст, мг/л	Вміст, %
Конденсат ПГХ 1	Легка смола	257	17,1
	0 – 20	148	9,9
	> 20 (важка смола)	1094	73
	Всього	1499	100
Конденсат ПГХ 2	Легка смола	33	1,6
	0 – 20	99	4,9
	> 20 (важка смола)	1895	93,5
	Всього	2027	100

Таблиця 2

Фракційний склад смол в аміачній воді

Проба	Фракція смол, мкм	Вміст, мг/л	Вміст, %
Аміачна вода 1	Легка смола	9	6,3
	0 – 20	101	70,7
	> 20 (важка смола)	33	23,0
	Всього	143	100
Аміачна вода 2	Легка смола	12	8,0
	0 – 20	122	81,3
	> 20 (важка смола)	16	10,7
	Всього	150	100

Найбільш забрудненим є конденсат ПГХ (вміст важкої смоли – часток діаметром > 20 мкм – складає 73 – 93,5 %).

Такі частки доволі легко осідають у відстійниках. Вміст часток, які утворюють емульсії та які важко осадити (легка смола, що за наявності ПАР підіймається на поверхню, та фракція 0 – 20 мкм) складають відповідно 1,6 – 17,1 % та 4,9 – 9,9 % (99 – 148 мг/л).

В аміачній воді відносний вміст легкої смоли та фракції 0 – 20 мкм вищий, ніж у конденсаті ПГХ та варіюється у межах: легка смола 6,3 – 8,0 %, фракція 0 – 20 мкм – 70,7 – 81,3 % (101 – 122 мг/л).

З точки зору руйнування емульсій, нас найбільш цікавить фракція 0 – 20 мкм. Тому з метою визначення домінуючих часток в цій фракції був виконаний її дисперсійний аналіз (табл. 3 та табл. 4).

Таблиця 3

Фракційний склад часток смолистих домішок радіусом < 20 мкм у конденсаті ПГХ

Проба	Фракція смол, мкм	Вміст, мг/л	Вміст, %
Конденсат ПГХ 1	0 – 2	43	29,1
	2 – 5	32	21,6
	5 – 10	35	23,6
	10 – 20	38	25,7
	Всього 0 – 20	148	100
Конденсат ПГХ 2	0 – 5	41	41,5
	5 – 10	35	35,3
	10 – 20	23	23,2
	Всього 0 – 20	99	100

Таблиця 4

Фракційний склад часток смолистих домішок радіусом < 20 мкм в аміачній воді

Проба	Фракція смол, мкм	Вміст, мг/л	Вміст, %
Аміачна вода 1	0 – 2	32	31,7
	2 – 5	38	37,6
	5 – 10	18	17,8
	10 – 20	13	12,9
	Всього 0 – 20	101	100
Аміачна вода 2	0 – 5	50	41,0
	5 – 10	45	36,9
	10 – 20	27	22,1
	Всього 0 – 20	122	100

За даними були побудовані інтегральні та диференційні криві розподілу за розмірами часток, з яких виходить, що в конденсаті ПГХ домінують частки розміром 2 – 4 мкм та 6 – 8 мкм; в аміачній воді – 2 – 5 мкм та 7 – 9 мкм.

Таким чином, конденсат ПГХ та аміачна вода є дуже заемульгованими.

Досліджувані емульсії є полідисперсними стабільними системами, тобто складаються з часток різних розмірів. Аміачні води мають високу дисперсність, а вона відіграє чи не найважливішу роль у швидкості розділення емульсій. Наявність великої кількості малих часток означає низьку швидкість їх осідання. Для збільшення ефективності осідання необхідно мати частки розміром > 20 мкм.

Визначення компонентного складу смолистої фази аміачних вод також має велике значення. Від складу дисперсної смолистої фази залежать властивості емульсії (перш за все, стійкість та можливість руйнування). А очищення стічних вод неможливе без видалення смолистої дисперсної фази.

Кількість смолистих речовин в аміачних водах визначали екстракційним методом [4, 5]. Сутність полягає в екстракції смолистих речовин з води розчином CCl_4 та вимірюванні оптичної щільності отриманого екстракту.

Для вивчення компонентного складу смолистої фази найбільш доцільним є хроматографічний метод. Згідно хроматограм, смолиста фаза містить переважно ароматичні вуглеводні: бензол та його гомологи, нафталін та його гомологи, дифеніл, диметилнафталін, аценафтен, аценафтилен, флуорен, індол, фенатрен, антрацен.

Кам'яновугільні смоли та масла складаються переважно з ароматичних вуглеводнів, а нафтопродукти – це суміш аліфатичних, аlicyclic та в меншій мірі ароматичних вуглеводнів. Ароматичні вуглеводні мають «приховану» полярність, що обумовлює близькість кам'яновугільних масел до полярних молекул води. Як наслідок цього, утворюються більш стійкі маслемульсійні аміачні води, що мають високий ступінь дисперсності.

Якщо порівняти склад смолистої фази надсмольної води та конденсату ПГХ, то компонентний склад їх однаковий. Відмінність у кількості компонентів. В конденсаті ПГХ більше бензолу та гомологів (42,8 % проти 38,7 %). В надсмольній воді – нафталіну та гомологів (32,2 % проти 14,8 %).

Визначення смолистих речовин в надсмольній воді екстракційним методом показало, що він занижує результат. Їх кількість в 2 – 3 рази менше кількості, визначеної за допомогою хроматографічного методу.

Дисперсійне середовище – аміачна вода – має поверхневий натяг при 20 °C – 66 ерг/см², при 80 °C – 59 ерг/см². Ароматичні вуглеводні мають низький поверхневий натяг: бензол та його гомологи (20 °C) – 28 – 30 ерг/см², при 80 °C – 20 – 22 ерг/см²; нафталін при 80 °C – 32 ерг/см² [4]. Чим менше поверхневий натяг, тим ближче система до термодинамічно стійкої.

Агрегативна стійкість водних кам'яновугільних емульсій забезпечується кількома факторами одночасно. Висока стійкість таких емульсій спостерігається при сукупності дії термодинамічних та кінетичних факторів, коли наряду зі зниженням міжфазного натягу проявляються структурно-механічні властивості прошарків між частинками.

Висновки. Таким чином, розглянення аміачних вод як кам'яновугільних водних емульсій та вивчення їх характеристик є вихідним пунктом для підбору матеріалів та апаратури для укрупнення часток смол та масел з метою їх легшого осадження у відстійниках.

Перелік літератури: **1.** Гребенюк А.Ф. Улавливание химических продуктов коксования / [А.Ф. Гребенюк, В.И. Коробчанский, Г.А. Власо., С.И. Кауфман]. – Донецк: Восточный издательский дом, 2002. – 228 с. **2.** Крутько И.Г. Очистка аммиачных вод от примесей диспергированных смол и масел [И.Г. Крутько, Е.Р. Кузнецов, А.В. Киричук и др.] // Кокс и химия. – 1999. – № 12. – С. 32 – 34. **3.** Небольсина Л.А. Состояние и перспективы очистки сточных вод коксохимических предприятий от эмульгированных масел / [Л.А. Небольсина, О.Г. Передерий, Г.Д. Харлампович, Е.К. Дербышева] // Кокс и химия – 1985. – № 10. – С. 28 – 30. **4.** Лавров И.С. Практикум по коллоидной химии / И.С. Лавров. – М.: Высшая школа, 1983. – 216 с. **5.** Столяров Б.В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии / Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Виттенберг. – Л.: Химия, 1979. – 286 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК 628.356.64

В.В. СПИВАК, аспірант, **І.М. АСТРЕЛІН**, докт. техн. наук,
Н.М. ТОЛСТОПАЛОВА, канд. техн. наук, НТУУ «КПІ»,
м. Київ, Україна

АДСОРБЦІЯ ЙОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПРИРОДНИМИ ТА МОДИФІКОВАНИМИ БЕНТАНОЇДАМИ

Проведено порівняльний аналіз сорбційних властивостей природного та модифікованого сапонітового мінералу Ташківського родовища Хмельницької області. Досліджено вплив фізико-хімічних і технологічних умов реалізації процесу сорбції йонів важких металів з водних систем – величини рН розчинів, дози глинистого реагенту і тривалості дії останнього, концентрації металевих поллютантів у забруднених водах. Обґрунтовано раціональний режим процесу. Знайдено значення граничної адсорбції за рівнянням Ленгмюра. Теоретично обґрунтована можливість створення технології очищення природних та неагресивних промислових стічних вод від поллютантів даного виду.

The comparative analysis of sorption properties of natural and modified Tashkov bowlingite mineral deposit in the Khmelnytskyi region is conducted. Influencing of physicochemical and technological conditions of realization process sorption ions of heavy metals from the water systems is explored. The rational operating conditions were grounded. The value of maximum adsorption is found after the Langmuir equation. The possibility of creation technology of cleaning the natural and non-aggressive industrial flow waters from this kind of pollutant was grounded in theory.

Вступ. В умовах формування сталого суспільства концепція мінімізації шкідливого впливу людства на гідро-, біо- та атмосферу є однією з найактуальніших. Знешкодження відходів очищення забруднених природних та промислових стічних вод – одна з умов забезпечення екологічного благополуччя планети.

Однією з основних проблем, пов'язаних зі станом оточуючого середовища, є забруднення ґрунтів і природних вод органічними речовинами, важкими металами, радіонуклідами та їх сполуками, яке відбувається внаслідок швидкої індустріалізації та втручання сучасних технологій в життя природи і людини. В групу найбільш небезпечних поллютантів, за результатами досліджень Американського агентства захисту навколишнього середовища, ввійшли кадмій, хром, мідь, свинець, нікель та цинк [1]. Згубний вплив йонів важких металів на живу природу полягає в наступному:

- біоаккумуляція та накопичення йонів важких металів в організмі порушує нормальне фізіологічне функціонування живих організмів та становить загрозу для їх життя;
- важкі метали проявляють токсичність навіть при низькій концентрації і можуть зберігати здатність негативного впливу протягом тривалого часу;
- йони важких металів володіють специфічними токсичними властивостями і являються стійкими забруднювачами з кумулятивною дією (деякі з

металів у водних розчинах утворюють синергетичні суміші, токсичні властивості яких перевищують аналогічні властивості окремих компонентів).

Гальванічне виробництво є одним з найбільш поширених та небезпечних антропогенних забруднювачів навколишнього середовища. Це пов'язано з утворенням висококонцентрованих токсичних стічних вод, орієнтовний об'єм яких в Україні сягає понад 500 млн. м³ на рік [2]. Гальванічні стоки містять солі важких та кольорових металів, кислоти, луги, поверхнево-активні речовини. Джерелом забруднення природних та промислових стічних вод йонами важких металів є також хімічна, металургійна, машинобудівна, текстильна та інші галузі промисловості. Оскільки вказані поллютанти є токсичними та небезпечними для здоров'я та життя людини і тварин, то проблема очищення забруднених водних систем від них до нормативних показників є вкрай актуальною.

Критичний аналіз існуючих на сьогоднішній день технологій та різноманітних принципів очищення водних розчинів показує, що на даний час не існує універсальної ефективною технології видалення йонів металів з водного середовища. Це обумовлюється занадто широким діапазоном в реальній практиці складу та концентрацій металевих і суміжних поллютантів в забруднених водах різного походження і, таким чином, виникненням найчастіше непереборних труднощів при спробах застосувати суто типові, уніфіковані підходи до їх ефективного очищення. Отже, є доцільним дослідити нові технологічні прийоми виділення йонів важких металів з водних систем і розширити перелік можливих засобів вирішення заданої екологічної проблеми.

В цьому плані значний інтерес представляє використання природних дисперсних мінералів в процесах очищення водних систем різного генезису від йонорозчинних речовин. Широкий набір селективних йонообмінників, їх дешевизна, наявність ефективних методів регулювання сорбційних та йонообмінних характеристик – всі ці фактори сприяють застосуванню природних дисперсних мінералів для підготовки та очищення води в різноманітних галузях промисловості та народного господарства.

Використання в якості адсорбентів дисперсних глинистих мінералів, зокрема з класу бентонітів, є технологічно ефективним, екологічно безпечним та економічно вигідним в умовах України, так як наявна досить потужна вітчизняна сировинна база бентонітових покладів на Півдні та Заході країни, яка представлена, в основному, сапонітовими породами. Можливість різноманітної модифікації активної поверхні мінеральних сорбентів дає змогу в декіль-

ка разів покращувати їх селективність, сорбційні та йонообмінні характеристики [3].

Постановка проблеми. На сьогодні розроблені різноманітні методи вилучення йонів важких та перехідних металів із водних систем, які відрізняються між собою за ефективністю, вартістю, складністю апаратурного оформлення та способом реалізації тощо. Багато з них орієнтуються на використання закордонних сорбентів, або потребують імпортування сировини для виготовлення останніх. Однак, враховуючи економічну ситуацію в Україні, концепція імпортозаміщення сировини в різних галузях промисловості є вкрай актуальною. Тому дослідження вітчизняної мінералогічної сировинної бази та створення технологій її ефективного використання, зокрема у виготовленні сорбентів для водопідготовки та водоочищення – актуальна проблематика на даний час.

Дана робота присвячена дослідженню сорбційних характеристик бентаноїдів Ташківського сапонітового родовища Хмельницької області та перспективних напрямків їх використання в процесах очищення забруднених вод від йонів важких металів.

Методика дослідження. Дослідження процесу сорбції купруму, нікелю, кобальту, мангану та хрому з водних середовищ в статичних умовах проводили методом окремих наважок.

В ході експериментів варіювали такими параметрами як рН водного середовища в інтервалі 2...10, доза адсорбенту – 0,1...1 г на 100 см³ модельної води, концентрація вихідного розчину 20...150 мг/дм³ та тривалість процесу сорбції (5 хв...4 год). Температура розчинів становила 18 ± 2 °С [4].

По закінченні процесу сорбції розчини відділяли від твердої фази фільтруванням. Залишкову концентрацію металу в фільтраті визначали спектрофотометрично на КФК-2-УХЛ4.2.

Активацію глинистого мінералу (сапоніту з класу бентаноїдів) проводили соляною кислотою. Наважку сапоніту масою 50 г поміщали в конічну колбу ємністю 250 см³ та приливали 20 %-вий розчин соляної в кількості 135 см³ (співвідношення Т : Р = 1 : 3). Реакційну масу кип'ятили протягом 2-х годин, після чого відфільтровували, промивали і сушили 3 години при 105 °С.

Модифікування сорбенту проводили методом послідовної кислотно-основної активації. Для цього активований соляною кислотою мінерал, від-

митий та висушений, заливали 1н розчином аміаку у співвідношенні Т : Р / 1 : 5 і струшували у шейкері протягом години при кімнатній температурі. Після чого реакційну суміш відфільтровували на лійці Бюхнера, відмивали до встановлення нейтрального рівня рН промивних вод та висушували при температурі 105 °С.

Дослідження ефективності сорбції йонів важких металів на модифікованих зразках сапоніту проводили за вище описаною методикою та в тій же послідовності технологічних операцій, що й для природного мінералу.

Результати експериментів. В першу чергу, визначали вплив рН водного середовища на ефективність сорбційного вилучення поллютанту, аби оперувати в подальших експериментах оптимальним його значенням (рис. 1).

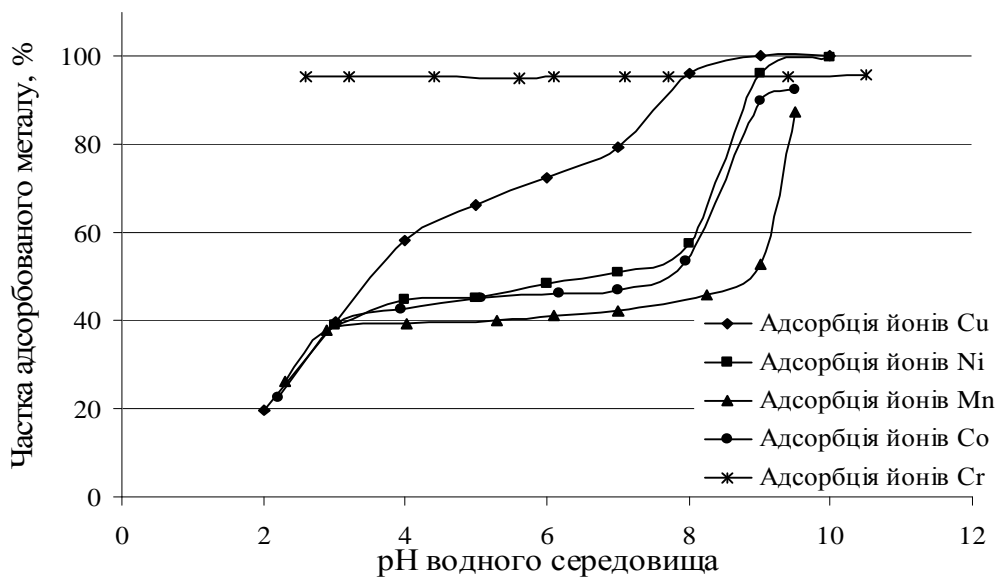


Рис. 1. Залежність ефективності адсорбції йонів важких металів від рН водного середовища

Як видно з графіка, оптимальні значення рН знаходяться в інтервалі 7...8 для всіх металів. При рН > 8 визначати ефективність сорбції йонів металів сапонітом недоцільно, так як за таких умов у розчині перебігає утворення гідроксидних комплексів виду $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$, CuOH^+ , $\text{Cu}_2\text{OH}^{3+}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, NiOH^+ , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ тощо. Ці хімічні перетворення спостерігаються навіть візуально – забарвлені пластівці гідроксидів розподіляються в об'ємі досліджуваного розчину і повільно осідають або ж залишаються в завислому стані. В подальших дослідках орієнтувалися на типові стічні води з показником кислотності, близьким до нейтрального (рН 6...8) – це не агресивне се-

редовище, що є позитивним фактором стосовно корозійного впливу на технологічну апаратуру.

Наступним етапом дослідження було виявлення впливу кількості (дозы) адсорбенту на глибину протікання сорбції. Як видно з графіка (рис. 2), ефективність адсорбції зростає при збільшенні дози адсорбенту, що пояснюється збільшенням поверхні, на якій проходить сорбція. Відмічаємо відставання приросту питомої адсорбції від приросту маси адсорбенту, що вказує на переважно поверхневий характер сорбції.

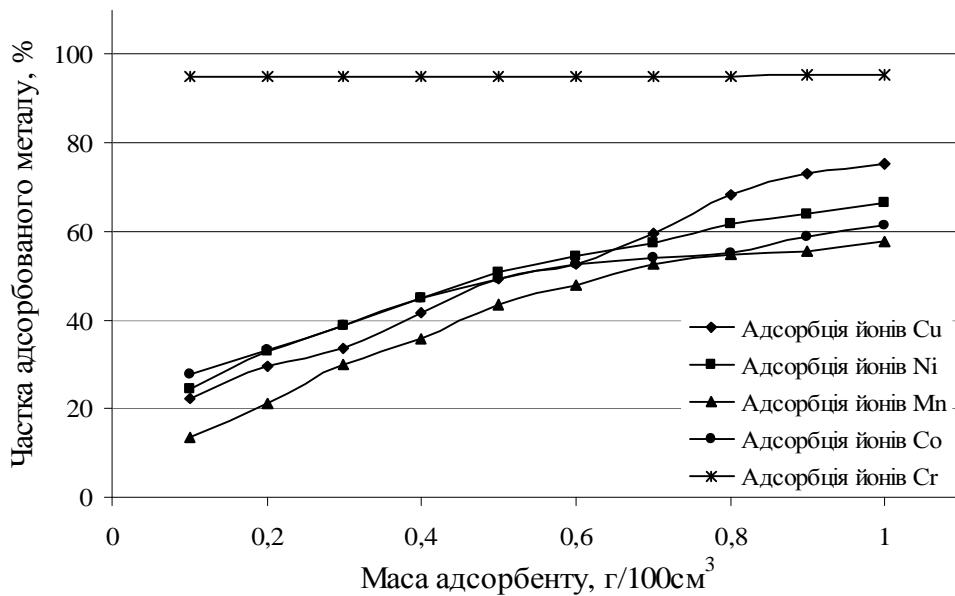


Рис. 2. Залежність ефективності адсорбції іонів важких металів від дози адсорбенту.

Такий параметр як доза адсорбенту, не може бути універсально визначеним. Тому в залежності від початкової та бажаної кінцевої концентрації політанта у водній фазі, кількість глинистого мінералу, що подається для очищення, може варіюватися, але в середньому найоптимальнішою є 5 г/дм³ при концентрації забруднювача 100 мг/дм³.

Наступним кроком було встановлення залежності величини адсорбційного вилучення неорганічних політантів з модельних розчинів від часу контакту сапоніту з забрудненою водою.

Як видно з графіка (рис. 3), процес сорбції проходить за двома механізмами, розділеними в часі. В перші 20...30 хв. йони займають вільні активні центри на поверхні сапоніту, після чого швидкість процесу помітно знижується і починається адсорбція в порах мінералу, де й має помірний розвиток

до встановлення сорбційної рівноваги, для чого достатньо 3 години. Процес сорбції проходить аналогічним чином для всіх досліджуваних йонів металів, хоч і відрізняється за ефективністю з причини різного ступеня стійкості йонів у водному розчині.

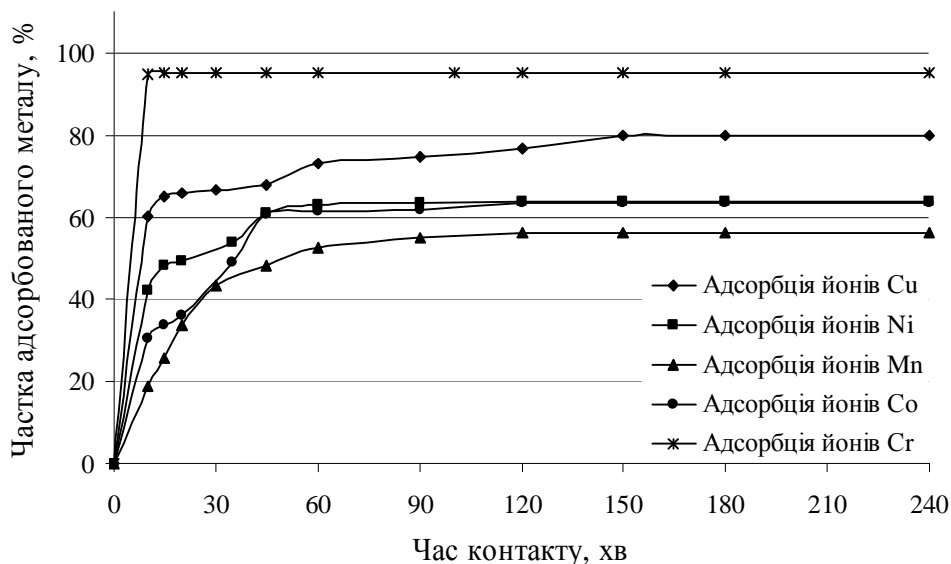


Рис. 3. Залежність ефективності адсорбції йонів важких металів від часу контакту розчину з адсорбентом

Побудова ізотерми адсорбції базувалась на дослідях з визначення залежності ефективності сорбції йонів металів від їх концентрації в розчині. При збільшенні концентрації йонів металу ефективність адсорбції зменшується, так як відбувається насичення (заповнення) поверхні мінералу адсорбатом. Збільшення дози адсорбенту покращує ефективність сорбції, проте приріст маси адсорбенту випереджає приріст ефективності вилучення поллютанту, що підтверджує превалюючий поверхневий характер сорбції (рис. 4).

Дослідження ефективності сорбції йонів важких металів на кислотно активованому (КА) сапоніті проводили за вище описаною методикою та в тій же послідовності технологічних операцій, що й для природного мінералу.

Як показали результати експерименту, сорбційна здатність сапоніту після кислотної активації по відношенню до даного виду поллютантів значно знижується, приблизно вдвічі.

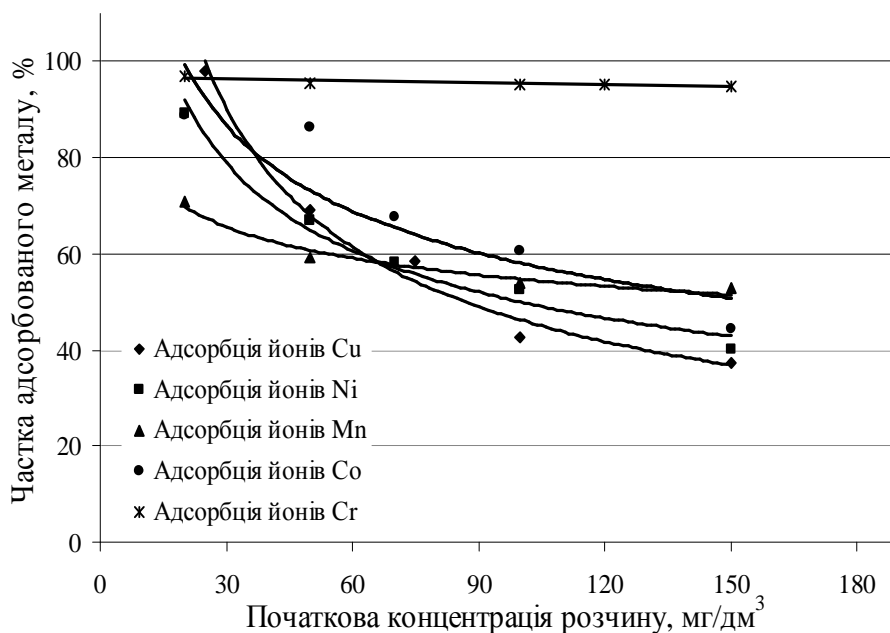


Рис. 4. Залежність ефективності адсорбції іонів важких металів від початкової концентрації поллютанту у воді

Тому, вважаючи недоцільним приводити всі результати досліджень, представимо лише залежність ефективності сорбційного вилучення іонів кюпруму, нікелю та кобальту з модельних розчинів в залежності від часу контакту адсорбенту із забрудненою водною системою (рис. 5). Решта умов, такі як рН водного середовища, концентрація забруднювача та доза адсорбенту, приймалися такими, які були визначені як оптимальні із попередніх дослідів.

Як видно з графіка (рис. 5), характер кривих аналогічний отриманим при дослідженні сорбції на природному сапоніті, тільки ефективність вилучення забруднювача значно нижча. Так само найбільш інтенсивно процес проходить в перші 30 хвилин, потім спостерігається значне зниження швидкості. Рівновага настає практично вже після першої години контакту адсорбенту з водною фазою. Відмінність також полягає ще й в тому, що після проходження сорбції, рН водного середовища значно зменшується (приблизно з 7 до 4...3,5), що не спостерігалось у випадку з природною глиною. Це свідчить про перехід в розчин іонів H^+ з поверхні сапоніту. Отже, механізм сорбції змінився з фізичного на іоннообмінний. Це і призвело до значного зниження ефективності очищення, тому що йони металу не просто насичували поверхню мінералу, а конкурували за активні центри з йонами H^+ , які їх зайняли під час кислотної активації.

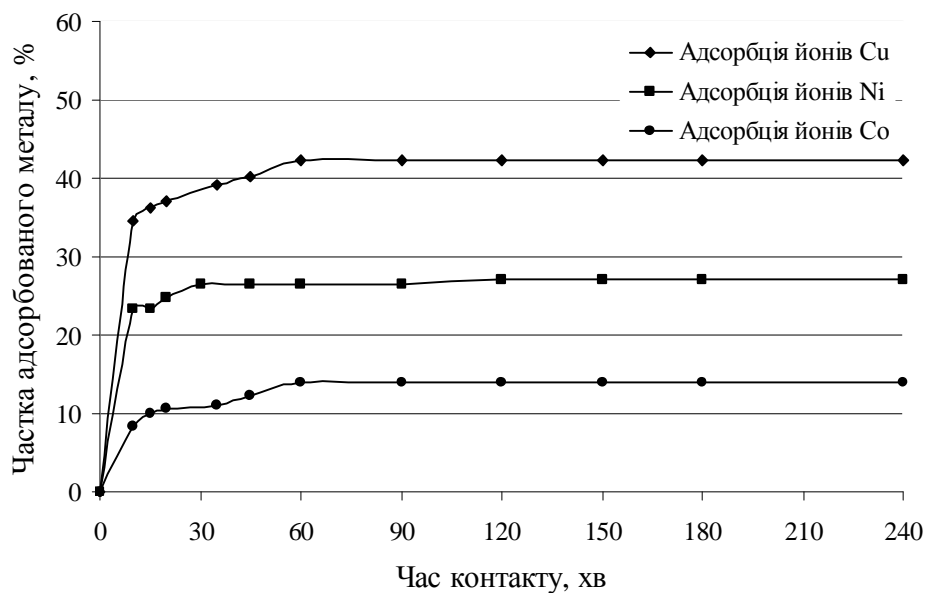


Рис. 5. Залежність ефективності адсорбції на КА-сапоніті йонів важких металів від часу контакту розчину з адсорбентом

Як було встановлено, заряд поверхні сапоніту, як і більшості глинистих мінералів, від’ємний. Після активації відбувається зміна знаку заряду поверхні, що свідчить про закріплення на поверхні мінералу позитивно заряджених йонів гідрогену. За таких умов виникає ще одна перепона для сорбції йонів металів – електростатична, внаслідок однакового заряду адсорбенту і адсорбтиву. Аби відновити сорбційну здатність сапоніту по відношенню до йонів металу, було проведено спробу замінити обмінні йони гідроксонію на інші, більш споріднені до полютанту, йони (наприклад, за розміром). Для цього кислотньоактивованій мінерал обробляли розчином аміаку (процедура кислотньо-основної активації описана в розділі методика досліджень). В результаті йонного обміну H^+ переходить в розчин, а NH_4^+ закріплюється на поверхні сапоніту. Внаслідок такої обмінної взаємодії проходить зменшення ефективного радіусу пор. Макропори є по суті «тунелями», що утворюються під час кислотної активації і відкривають доступ до закритих мікропор – це підтверджується зростанням питомої поверхні адсорбенту після обробки соляною кислотою з 80 до 235 m^2/g (виміряно по азоту). Проте, незважаючи на збільшення питомої поверхні, спостерігається погіршення сорбції йонів металу на КА-сапоніті. Цей факт, на нашу думку, пояснюється тим, що йони транзитом проходять крізь канали макропор і не затримуються в поровому просторі. Після вбудови в макропору замість H^+ йонів NH_4^+ , вона стає важкопрохідною для йонів металу, тому вони затримуються в ній. Паралельно з цим відбува-

ється збільшення ефективного радіусу мікропор. Йони амонію, витіснивши менші йони гідроксонію, розклинюють пору, роблячи її більш доступною для проникнення йону металу. Таким чином, обробка КА-сапоніту розчином аміаку призводить до усереднення ефективного радіусу пор – і макро-, і мікропори наближаються до мезопор. Мереживна мезопориста структура сорбенту є найоптимальнішою для вилучення йонів металів із забруднених водних систем.

Отриманий кислотноосновноактивованим (КОА) мінеральний сорбент досліджували на предмет сорбційної спорідненості до йонів важких металів за раніше описаною методикою, дотримуючись аналогічної послідовності всіх стадій. Результати математико-статистичної обробки експериментальних даних вказують на те, що на модифікованій поверхні мінералу перебігає йонообмінна адсорбція. Також відмічено підвищення величини граничної адсорбції після кислотноосновної активації сапоніту (рис. 6).

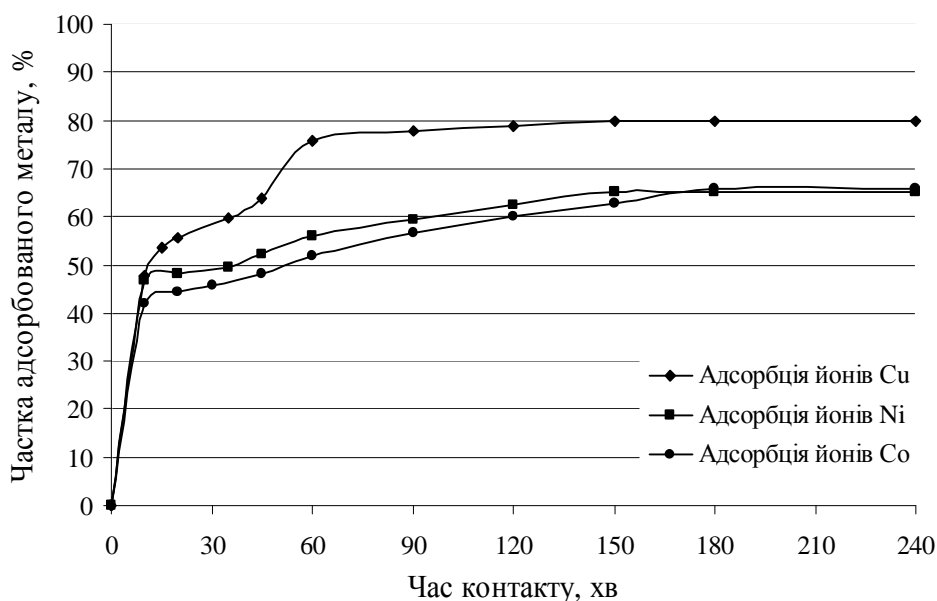


Рис. 6. Залежність ефективності адсорбції на КОА-сапоніті йонів важких металів від часу контакту розчину з адсорбентом

Для описання ізотерми адсорбції йонів досліджуваних металів на природній та модифікованій поверхні сапоніту, використовували рівняння Фрейндліха та Ленгмюра. Розраховані теоретичні рівняння ізотерм адекватно описують реальний процес, розходження між теоретичними і експериментально отриманими даними не перевищувало 5 %.

Діаграми (рис. 7, 8) наглядно відображують зміну сорбційних характеристик сапоніту в результаті модифікування його різними реагентами.

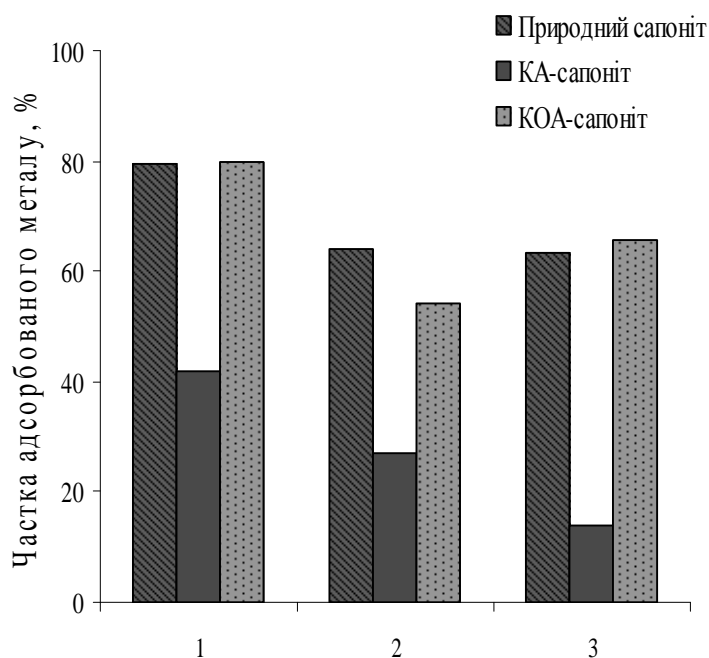


Рис. 7. Зміна ефективності очищення забруднених водних систем від іонів металів сапонітом внаслідок модифікування:

1 – за йонами купруму; 2 – за йонами нікелю; 3 – за йонами кобальту.

Висновки.

Досліджено вплив технологічних параметрів на процес сорбції іонів важких металів, а саме купруму, нікелю, мангану, кобальту та хрому, із забруднених водних систем на природному та модифікованому сапоніті та визначено оптимальні умови проведення процесу.

Порівняно ефективність сорбційного вилучення полютанту з водного середовища природними, кислотно- та кислотноосновноактивованими бентаноїдами Ташківського родовища.

Запропоновано механізм адсорбційної взаємодії іонів металів з сапонітовим сорбентом, опираючись на експериментально виявлені зміни фізичних та структурних характеристик мінералу в результаті його модифікування та фізико-хімічних показників очищуваних водних систем. А саме – сорбція на природному мінералі носить фізичний характер, а модифікування сапоніту мінеральними кислотами та основами змінює його на йонообмінний.

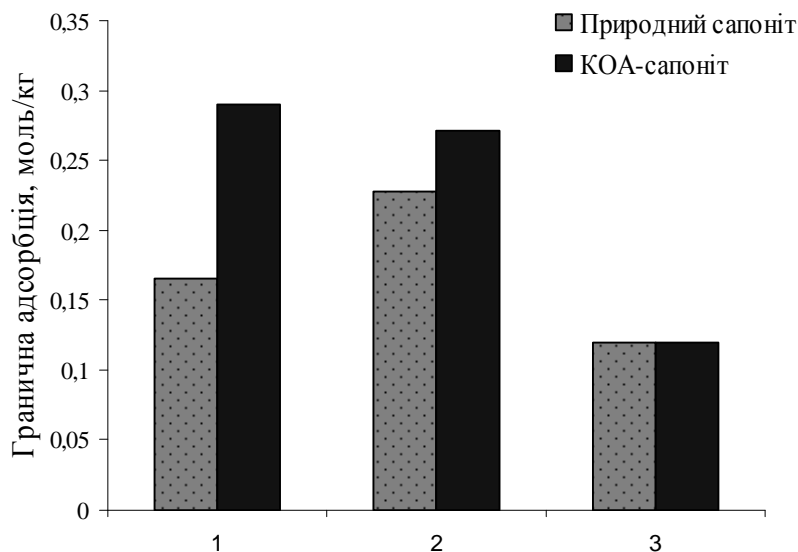


Рис. 8. Зміна значення граничної адсорбції на сапоніті внаслідок його активування:
1 – за йонами купруму; 2 – за йонами нікелю; 3 – за йонами кобальту

Подальші експерименти будуть спрямовані на встановлення оптимальних режимів активації сапоніту, підбір модифікуючого агенту та виявлення залежності між цими параметрами та сорбційною здатністю мінералу до різних класів поллютантів. Дослідження матимуть на меті створення технології отримання мінерального сорбенту з вітчизняної сировини для очищення забруднених водних систем різного генезису.

Список літератури: 1. *Kratochvil D.* Advances in the biosorption of heavy metals / *D. Kratochvil, B. Volesky* // Trends. Biotechnol. – 1998. – Vol. 16, № 7. – P. 291. 2. *Пляцук Л.Д.* Аналіз технологій очистки гальванічних стоків в Україні / *Л.Д. Пляцук, О.С. Мельник* // Вісник СумДУ. – 2008. – № 2. – С. 116 – 121. 3. *Трифоновна М.Ю.* Структурно-сорбційні властивості природних і модифікованих слоистих силікатів з жорсткою структурною ячею / *М.Ю. Трифоновна, Ю.І. Тарасевич, С.В. Бондаренко* // Хімія і технологія води. – 2008. – Вып. 3. – С. 293 – 302. 4. *Veli S.* Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay / *S. Veli, B. Alyuz* // Journal of Hazardous Materials. – 2007. – V. 149. – P. 226 – 233. 5. *Choy J.H.* Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications / *J.H. Choy, S.J. Choy, T. Park* // Applied Clay Science. – 2007. – Vol. 36. – P. 122 – 132.

Поступила в редколлегию 22.03.10

Т.Є. МІТЧЕНКО, докт. техн. наук, **Н.В. МАКАРОВА**, канд. техн. наук,
О.А. ШЕВЧУК, **М.О. СУСЬ**, НТУУ “КПІ”, м. Київ, Україна

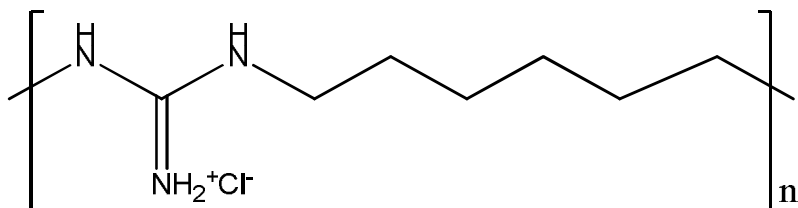
ПОРІВНЯЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ВИБІР ОПТИМАЛЬНОГО СОРБЕНТУ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ НАДЛИШКУ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ

Запропоновано метод зниження надлишку полігексаметиленгуанідину (ПГМГ) після стадії дезінфекції до встановлених нормами значень 1 і 0,1 мг/дм³ з використанням ПГМГ-селективних сорбентів. Встановлено, що слабокислотний макропористий катіоніт володіє досить високою здатністю сорбувати ПГМГ і, як наслідок, є придатним для ефективного його видалення. Крім того, показано перспективну можливість регенерації катіоніту хлоридною кислотою.

The method of polyhexamethyleneguanidine (PHMG) excess reduction to the standard values of 1 and 1,0 mg/L after water disinfection using selective sorbents was proposed. It has been found that weak acidic macroporous cation exchange resin has sufficiently high ability to sorb PHMG. Consequently, it can be used for efficient removal of PHMG. In addition, promising ability of cation exchange resin regeneration using hydrochloric acid was shown.

Проблема підготовки питної води, її очистка й знезаражування, досі залишається відкритою і особливо актуальною. Поряд із хлоруванням, озонуванням, обробкою води активним мулом й іншими методами, в останні роки як дезінфектанти все частіше використовують високомолекулярні флокулянти. Особлива увага практиків і вчених приділяється класу дезінфікуючих засобів на основі солей полігексаметиленгуанідину (ПГМГ).

Солі ПГМГ представляють собою високомолекулярні похідні азотистої основи – гуанідину. Елементарні ланки макромолекул полігуанідинів включають гуанідинові угруповання із трьома атомами азоту, електрони яких делокалізовані [1]. Структурна формула елементарної ланки макромолекули ПГМГ:



де $n = 30 - 90$.

Характерною особливістю ПГМГ є те, що в розчинах залежно від умов він може перебувати в двох конформаціях – згорнутій і розгорнутій. Так, в розбавлених розчинах відбувається дисоціація іоногенних груп полімеру, в результаті чого збільшується кількість незкомпенсованих протиіоном Cl^- позитивнозаряджених центрів. Це призводить до електростатичного відштовхування фіксованих зарядів і, як наслідок, розгортання макроклубків (розгорнута конформація). В свою чергу, згорнуту конформацію ПГМГ набуває в присутності індиферентних електролітів, на зразок хлориду натрію NaCl . При введенні NaCl збільшується кількість протиіонів хлору, що компенсують позитивний заряд на макромолекулах, призводячи до згортання макроклубків [2].

Завдяки специфічній хімічній будові ланок – поєднанню в ланках полімерного ланцюга полярних та неполярних фрагментів – і самій полімерній природі ПГМГ проявляє властивості катіонного поліелектроліту, адгезиву та поверхнево-активної речовини. Крім того, солі ПГМГ володіють широким спектром біоцидної активності: вони здійснюють бактерицидну, віруліцидну, спороцидну, фунгіцидну, альгіцидну, пестецидну, інсектицидну дію [1]. Поєднання біоцидної активності і флокулюючої дії солей ПГМГ створює можливість їх застосування у вигляді розчинів індивідуального препарату чи в суміші з іншими компонентами для дезінфекції та знезараження:

- інструментів медичного призначення;
- водозабірних споруд і технологічного обладнання;
- засобів зберігання і транспортування мінеральних вод;
- плавальних та лікувальних басейнів;
- стічних вод;
- ліній розливу фасованих питних вод і контейнерів для їх зберігання.

Знезаражувальна активність ПГМГ певним чином залежить від рН середовища. Так, в роботі [3] було встановлено, що в лужному середовищі полімер проявляє вищу дезінфікуючу здатність, у порівнянні з нейтральним чи кислотним.

Особливий інтерес представляє можливість застосування ПГМГ в якості біоциду на стадії передпідготовки води в баромембранних технологіях з метою запобігання біообростання мембран. В цьому випадку при дозуванні ПГМГ у вихідну воду відбувається не тільки її дезінфекція, але і ефективно запобігання розвитку мікрофлори на зворотньоосмотичних і

нанофільтраційних елементах, що, в свою чергу, продовжує термін їх експлуатації.

Проте, найперспективнішим є використання ПГМГ для дезінфекції води в системах централізованого господарсько-питного водопостачання [4], що дозволяє замінити традиційні знезаражувальні реагенти (хлор, хлораміни, озон та ін.) і коагулянти (солі алюмінію та заліза), оскільки, на противагу вказаним реагентам, ПГМГ менш токсичний і водночас характеризується більшою ефективністю та пролонгованою дією [5].

На сьогодні препарати на основі ПГМГ промислово випускаються і використовуються переважно у вигляді висококонцентрованих розчинів (АКВАТОН-10, ДЕЗАВІД, СЛАВІН, НІТОЦИД і т.д.) вітчизняного та закордонного виробництва. Однак, мінімальна доза ПГМГ, необхідна для ефективної обробки, знаходиться в діапазоні концентрацій 2,5 – 15 мг/дм³ [1, 6], тоді як залишкова концентрація ПГМГ в питній воді не повинна перевищувати 1 мг/дм³ і 0,1 мг/дм³ [1, 6]. Крім того, використання ПГМГ на стадії передочистки води з використанням баромембранних методів демінералізації і очистки приводить до осадження останнього на бар'єрному шарі мембрани і, як наслідок, зниженню її проникності [7].

Зазначені проблеми можна вирішити шляхом селективного видалення надлишку ПГМГ після стадії дезінфекції. На жаль, на сьогоднішній день досліджень в даному напрямку надзвичайно мало і вони не є досить ефективними. Так, авторами [8] запропоновано спосіб видалення надлишку ПГМГ, що полягає у фільтруванні кінцевого розчину ПГМГ через піщаний фільтр. В результаті, значна доля ПГМГ затримується, але залишкова його концентрація в промивній воді складає 1,5 – 1,9 мг/дм³, що викликає необхідність доочистки води від полімеру.

Постановка задачі. Аналіз особливостей застосування реагентів на основі ПГМГ показав, що задля ефективного і безпечного використання сполук ПГМГ в сфері водоочистки необхідна реалізація методів, здатних забезпечити нормований рівень його залишкової концентрації.

Метою даної роботи було вивчення можливості глибокого видалення ПГМГ з водних розчинів методом іонного обміну та порівняльне дослідження ефективності дії іонообмінних смол різного типу.

Матеріали і методи досліджень. В ході роботи було досліджено іоніти, які відрізняються за природою, пористою структурою і функціональним типом (табл. 1).

Таблиця 1

Основні характеристики іонітів

№ зразка	Функціональний тип	Природа матриці	Тип пористої структури	Іонна форма
1	Слабокислотний катіоніт	ПА-ДВБ	Макропористий	Na ⁺
2	Сильнокислотний катіоніт	СДВБ	Гелевий	Na ⁺
3	Слабоосновний аніоніт	СДВБ	Макропористий	Cl ⁻
4	Слабоосновний аніоніт	ПА-ДВБ	Гелевий	Cl ⁻
5	Сильноосновний аніоніт	СДВБ	Макропористий	Cl ⁻
6	Сильноосновний аніоніт II типу	СДВБ	Гелевий	Cl ⁻
7	Сильноосновний аніоніт	ПА-ДВБ	Гелевий	Cl ⁻
8	Сильноосновний аніоніт I типу	СДВБ	Гелевий	Cl ⁻

* Примітки: ПА-ДВБ – поліакрил-дивінілбензолна матриця, СДВБ – стиролдивінілбензолна матриця

Для експериментів використовували воду наступного складу (табл. 2):

Таблиця 2

Склад води

Показник	Значення
pH	7,37
Загальна жорсткість, мг-екв/дм ³	4,88
Кальцій, мг-екв/дм ³	3,84
Магній, мг-екв/дм ³	1,04
Лужність загальна, мг-екв/дм ³	4,5
Залізо загальне, мг/дм ³	0,27
Нітрати, мг/дм ³	11,7
Сульфати, мг/дм ³	50,4
Хлориди, мг/дм ³	20,0
Сухий залишок, мг/дм ³	328

При проведенні експериментів в статичних умовах зразки іонітів наважною 30 мг заливали водним розчином ПГМГхлориду (вихідна

концентрація 58,7 мг/л). Час контакту при постійному струшуванні складав 24 годин.

Після закінчення контакту визначали залишкову концентрацію ПГМГ в розчині. Вимірювання концентрації ПГМГ в водних розчинах проводили фотоколориметричним методом визначення оптичної густини продукту взаємодії ПГМГ з органічним барвником еозином при довжині хвилі 540 нм [2].

При проведенні динамічних досліджень іоніт № 1 об'ємом 10 см³ завантажували в колонку і пропускали через нього розчин ПГМГ з концентрацією 5 мг/дм³. Швидкість пропускання розчину через колонку складала 200 питомих об'ємів за годину (об/об·год), подачу розчину здійснювали згори-вниз.

Результати досліджень і їх обговорення. Результати експериментальних досліджень приведені в табл. 3.

Таблиця 3

Сорбційна здатність досліджених іонітів щодо ПГМГ

№ зразка	Рівноважна концентрація ПГМГ в розчині, мг/дм ³	Кількість адсорбованого ПГМГ, мг/Гсмоли	Коефіцієнт розподілу Kd _{масовий}
1	13,7	150,0	1472
2	54,4	14,6	269
3	54,8	13,1	239
4	55,6	10,0	180
5	56,5	7,5	133
6	56,9	7,0	123
7	56,7	7,0	123
8	57,3	5,0	87

Порівняльна оцінка здатності різних іонітів видаляти ПГМГ показала, що серед досліджених іонообмінних смол найвищою сорбційною спорідненістю до ПГМГ характеризується слабокислотний макропористий катіоніт в Na⁺-формі, синтезований на основі поліакрилової кислоти та ДВБ, що містить карбоксильні функціональні групи.

В той же час, слід відмітити, що як гелеві, так і макропористі катіоніти, відмінні за функціональним типом, не проявили високої селективності до даного біоцидного полімеру.

Зважаючи на те, що іоніт № 1 проявив найвищу, у порівнянні з іншими іонітами, сорбційну здатність до ПГМГ, його було обрано для проведення досліджень в динамічних умовах.

Результати динамічних експериментів, проведених з використанням іоніту № 1, показали можливість зниження концентрації ПГМГ у воді з 5 мг/дм^3 в початковій воді до $< 0,1 \text{ мг/дм}^3$ при незмінно низьких бактеріологічних показниках якості води. Вихідна крива сорбції ПГМГ на катіоніті, представлена на рисунку.

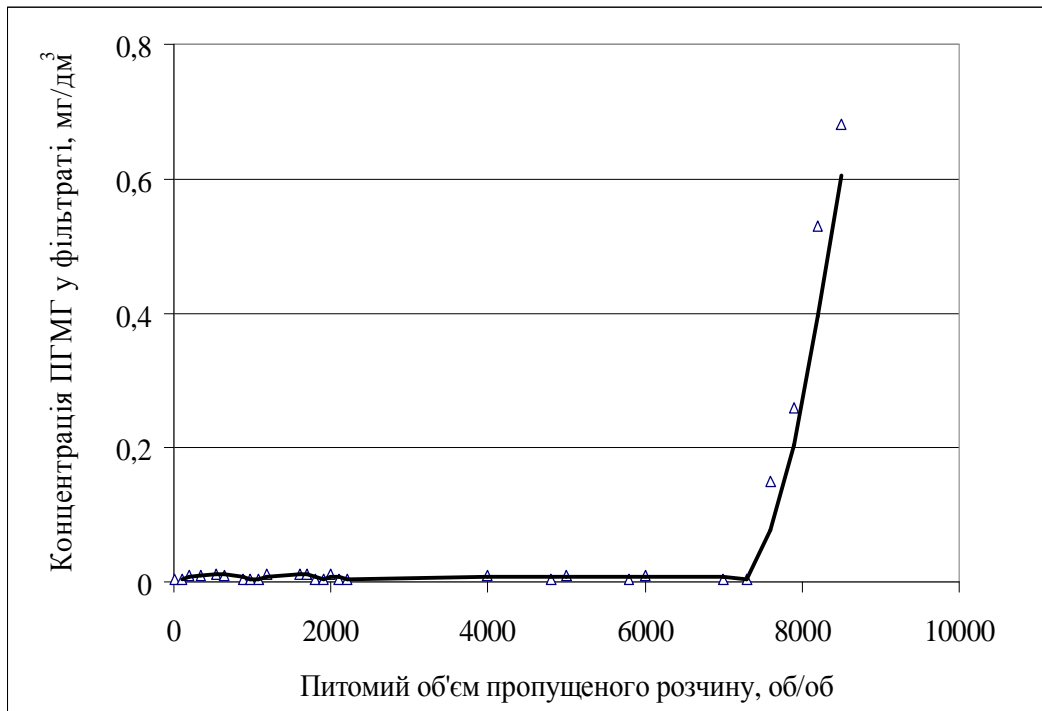


Рис. 1. Вихідна крива сорбції ПГМГ на іоніті № 1

Як випливає з рисунка, об'єм води, очищений одиницею об'єму іоніту до досягнення проскокової концентрації $0,1 \text{ мг/дм}^3$, складає не менше $7000 \text{ об/об}_{\text{сорбенту}}$, а до 1 мг/дм^3 — до $8800 \text{ об/об}_{\text{сорбенту}}$.

Крім того, враховуючи важливість такої характеристики ефективності сорбенту як здатність до відновлення робочої ємності, були проведені дослідження процесу регенерації іоніту № 1. Результати наведені в табл. 4.

Аналіз експериментальних даних, одержаних при різних умовах проведення регенерації, показав, що найбільш ефективним реагентом є хлоридна

кислота HCl з концентрацією 0,5 %. Та ж сама кислота з вищою концентрацією виявилась менш ефективною, оскільки 5 % HCl характеризується вищим вмістом іонів Cl⁻, що призводить, як зазначалось вище, до часткової компенсації позитивного заряду на полімері, і, як наслідок, до набуття ним згорнутої конформації та зниження здатності до відновлення ємності.

Таблиця 4

Дані щодо регенерації іоніту № 1

Умови експерименту				
Регенераційний розчин	0,5 % HCl	5 % HCl	0,5 % NaOH	5 % NaOH
I етап регенерації				
Ступінь регенерації, %	68,8	49,5	0,05	5,7
II етап регенерації				
Ступінь регенерації, %	5,2	2,5	-	-
Загальний ступінь регенерації, %	74,0	52,0	0,05	5,7

* Примітки: час контакту на кожному етапі складав 2 години

Висновки. В результаті проведених порівняльних досліджень ряду іонообмінних смол було встановлено і обрано найбільш селективний по відношенню до ПГМГ слабокислотний макропористий катіоніт в Na⁺-формі. Одержані експериментальні дані показали принципову можливість видалення надлишку ПГМГ з водних середовищ до нормованих значень за допомогою встановленого іоніту, а також можливість його регенерації з використанням 0,5 % HCl. Ступінь регенерації склав 74 %.

Для встановлення механізму взаємодії іоніту з полімером, а також для визначення найефективнішої і водночас доцільної з економічної точки зору концентрації хлоридної кислоти планується проведення додаткових досліджень.

Список літератури: 1. Гембицкий П.О. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин / П.О. Гембицкий, И.И. Воинцева. – Запорожье: Полиграф, 1998. – 44 с. 2. Нижник Т.Ю. Вилучення іонів важких металів із водних розчинів з використанням азотовмісного полімерного реагенту: дис. кандидата техн. наук: 30.05.07 / Нижник Тарас Юрійович. – К.: 2007. – 192 с. 3. Гончарук В.В. Дезинфицирующие свойства полигексаметиленгуанидина хлорида и факторы, влияющие на его активность / [В.В. Гончарук, Н.Г. Потапченко, В.Н. Косинова, Т.И. Левадная]. // Химия и технология воды. – 2006. – № 5. – С. 491 – 504. 4. Кузнецов О.Ю. Очистка и обеззараживание воды

бактерицидным полиэлектролитом / *О. Ю. Кузнецов, Н. И. Данилина* // Водоснабжение и санитарная техника. – 2000. – № 10. – С. 8 – 11. **5.** *Архипчук В.В.* Комплексная оценка токсичности, цито- и генотоксичности полигексаметиленгуанидина с использованием растительных и животных тест-организмов и их клеток / *В.В. Архипчук, В.В. Гончарук* // Химия и технология воды. – 2007. – № 4. – С. 357 – 369. **6.** Реагенты комплексного действия на основе гуанидиновых полимеров. – К.: НТЦ “Укрводбезпека”, 2006. – С. 3 – 80. **7.** *Побигай А.А.* Модифицирование ацетатцеллюлозных мембран и изучение их антибактериальных свойств / [*А.А. Побигай, В.В. Коновалова, А.Ф. Бурбан, М.Т. Брик*]. // Полимерный журнал. 2007 – № 4. – С. 236 – 241. **8.** *Гончарук В.В.* Влияние полигексаметиленгуанидина на процесс коагуляционной очистки речных вод / [*В.В. Гончарук, В.Ф. Вакуленко, Ю.О. Швадчина, Л.М. Олейник*] // Химия и технология воды. – 2008. – № 5. – С. 552 – 566.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК 620.193.01

Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, докт. техн. наук,
О.Н. ЧУНЯЕВ, канд. техн. наук, *Л.О. ЧУНЯЕВА*, канд. техн. наук,
НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

САМООРГАНИЗАЦИЯ КАРБИДНЫХ СЛОЕВ ПРИ ДИФфуЗИОННОМ ПОВЕРХНОСТНОМ ЛЕГИРОВАНИИ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ КАРБИДООБРАЗОВАТЕЛЯМИ

В статті наведено результати теоретичного аналізу можливості самоорганізації карбідних шарів при дифузійному поверхневому легуванні залізвуглецевих сплавів карбідоутворювачами. Доведено, що окрім дифузійного поверхневого легування залізвуглецевих сплавів хромом, процес може піти шляхом самоорганізації при поверхневому легуванні молібденем, вольфрамом та ванадієм.

The article presents the results of theoretical analysis of the possibility of the carbide layer self-assembly during diffusion surface alloying of the ferrociron alloys with the carbide-forming elements. It has been proved, that besides diffusion surface alloying of the ferrociron alloys with chromium, the process may follow the self-assembly mechanism during surface alloying with molybdenum, tungsten and vanadium.

Актуальность темы. Диффузионное легирование железоуглеродистых сплавов карбидообразователями является одним из интенсивно развивающихся направлений поверхностного модифицирования. В большинстве слу-

чаев, целью такой обработки является получение сплошного карбидного слоя на поверхности детали. В ходе многочисленных исследований [1 – 4] доказано, что сплошной карбидный слой придает защищенным деталям повышенную поверхностную твердость (1800 – 2000 HV для Cr_3C_2 , 2600 – 3200 HV для VC, и до 4000 HV для TiC), высокую износостойкость, коррозионную стойкость и другие ценные эксплуатационные свойства. Это послужило стимулом для разработки целого ряда технологий диффузионного карбидного легирования, среди которых:

- технология диффузионного карбидного поверхностного легирования (ДКПЛ), разработанная в НТУ «ХПИ», основанная на газовом контактном способе [2, 5, 6];

- технология карбидного легирования, основанная на газовом неконтактном способе, разработанная сотрудниками КПИ [3];

- технология TD (TRD) «thermoreactive deposition/diffusion process», разработанная фирмой Тойота, в основе которой лежит жидкостной способ и способ диффузионного легирования в псевдосжиженном слое [4, 7];

- параллельно, для получения карбидных и карбонитридных покрытий широко применяются две большие группы технологий CVD и PVD (chemical vapor deposition, physical vapor deposition), которые изначально разрабатывались как универсальные технологии поверхностного модифицирования.

В ходе сравнения свойств карбидных слоев, полученных при легировании различными карбидообразователями: Cr, Ti, Zr, V, Nb, Ta, W, Mo, – многими авторами было отмечено:

- на такие свойства карбидного слоя как открытая и закрытая пористость, текстурированность (наличие преимущественной кристаллографической и морфологической ориентации, размеры субзерен) и степень загрязнения примесями, решающее влияние оказывает природа карбидообразующего элемента, избранного для легирования, а не технологические факторы [3, 11, 12];

- в отличие от остальных карбидных слоев, в слоях карбида хрома Cr_{23}C_6 – Cr_7C_3 при толщине более 4 – 5 мкм отсутствуют сквозные поры, а общая пористость (закрытая) на 2 порядка величины меньше, чем у слоев Nb_2C – NbC, TiC, ZrC и на порядок меньше, чем у V_2C – VC [3, 6, 10];

- содержание примесей в карбидных слоях на основе Ti, Zr, V, Nb, Ta, преимущественно определяется растворимостью примесных элементов в образующихся карбидах, в то время как при легировании хромом содержание

примесей преимущественно определяется составом насыщающей среды и легируемой матрицы (и может составлять от 1 – 2 до 40 – 45 %) [3, 8, 10]. При этом было обнаружено, что уже сформированный поверхностный слой карбидов хрома способен к перестройке (например, к рафинированию от примесей) при повторной обработке [10].

На основании этих фактов в работе [10] было высказано предположение о том, что процесс диффузионного легирования углеродсодержащих сплавов карбидообразователями может быть самоорганизующимся. Согласно [15], самоорганизующиеся процессы отличает высокий выход синтеза. При этом ошибки синтеза являются быстро распознаваемыми и исправляемыми. Как правило, самосборка происходит благодаря слабым, нековалентным связывающим взаимодействиям (например, водородные связи или силы Ван-дер-Ваальса), которые позволяют реакциям идти под термодинамическим контролем, с непрерывным исправлением ошибок. При этом типов исходных молекул обычно немного, они небольшие и легко синтезируемые, а конечный продукт получается в термодинамически равновесном состоянии. Возможность самоорганизации карбидного слоя при диффузионном легировании железоуглеродистых сплавов хромом в работе [10] была доказана.

Самоорганизующиеся процессы представляют очевидный технологический интерес. Поэтому, теоретическое исследование возможности самоорганизации карбидных слоев, при диффузионном поверхностном легировании железоуглеродистых сплавов такими элементами как: Ti, Zr, V, Nb, Ta, W, Mo, – является актуальным.

Результаты анализа. Для того, чтобы корректно судить о возможности самоорганизации карбидного слоя, процессах его зарождения, роста, смыкания и уплотнения, при поверхностном диффузионном легировании железоуглеродистых сплавов, необходимы данные о силе химической связи конкретных карбидов, и о диффузионной подвижности элементов в них при температуре легирования. Поэтому, было проведено сравнение основных термодинамических параметров индивидуальных карбидов, а также сравнение температур разложения (плавления) с типичным температурным пределом (950 – 1150 °С) практики поверхностного легирования. Эти данные приведены в табл. 1.

Анализ основных термодинамических параметров индивидуальных карбидов показывает, что большинство из них относится к тугоплавким соеди-

нениям с прочной ковалентной структурой. В соответствии с диаграммой Мовчана-Демчишина, карбиды Nb₂C, NbC, Ta₂C, TaC, TiC, ZrC, при типичной температуре диффузионного карбидного легирования, находятся в области $0,25 T_{пл} < T < 0,5 T_{пл}$.

Таблица 1

Основные термодинамические параметры и отношение $T_{проц}/T_{пл}$ (или $T_{проц}/T_{разл}$) индивидуальных карбидов

Карбид	ΔG°_{298} кДж/моль	ΔH°_{298} обр кДж/моль	Удельное значение ΔG°_T кДж/(моль атомов металла в карбиде)		Температура плавления (разложения) К	Отношение $T_{проц}/T_{пл}$ (или $T_{проц}/T_{разл}$)	
			при 1223 К	при 1423 К		при 1223 К	при 1423 К
Cr ₂₃ C ₆	- 343,4	- 321,3	- 17,1	- 17,7	1793	0,68	0,79
Cr ₇ C ₃	- 164,1	- 152,5	- 28,6	- 29,7	2053	0,60	0,69
Cr ₃ C ₂	- 84,3	- 79,1	- 33,5	- 34,6	2168	0,56	0,66
Mo ₂ C*	- 50,1	- 45,6	- 32,0	- 33,5	2696	0,45	0,53
W ₂ C*	- 49,1	- 41,1	- 37,0	- 39,7	3008	0,41	0,47
V ₂ C	- 145,4	- 146,4	- 71,1	- 70,8	2460	0,50	0,58
VC	- 99,2	- 102,1	- 90,2	- 88,3	2921	0,42	0,49
Nb ₂ C	- 190,8	- 193,9	- 90,6	- 89,5	3350	0,37	0,42
NbC	- 138,6	- 139,2	- 136,7	- 136,3	3873	0,32	0,37
Ta ₂ C	- 195,4	- 196,4	- 96,1	- 95,8	3600	0,34	0,40
TaC	- 143,4	- 142,9	- 145,0	- 145,3	4258	0,29	0,33
TiC	- 183,6	- 187,4	- 171,8	- 169,3	3340	0,37	0,42
ZrC	- 193,9	- 196,6	- 185,5	- 183,7	3693	0,33	0,39

*MoC и WC – в исследуемых системах не стабильны, поэтому значения для них не приводятся.

Это означает, что диффузионные процессы в них заторможены и протекают преимущественно в пределах кластеров и дефектов субструктуры.

Объемная диффузия в этих карбидах в интервале 950 – 1150 °C протекать не может. Удельное значение изобарно-изотермического потенциала об-

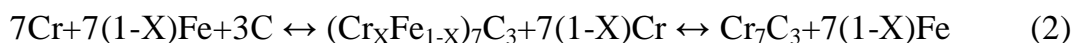
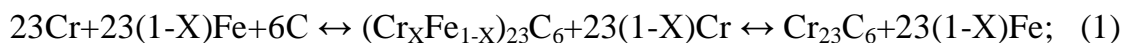
разования карбидов NbC, TaC, TiC, ZrC при температуре легирования превышает 135 кДж/моль, что в совокупности с температурами плавления выше 3000 °С свидетельствует о прочных ковалентных связях в указанных соединениях. Таким образом, в условиях диффузионного легирования железоуглеродистых сплавов карбиды NbC, TaC, TiC, ZrC являются термодинамически – стабильными продуктами. Это означает, что они не будут коагулировать при образовании в матрице легируемого сплава в виде дисперсных частиц. По тем же причинам, они не способны к «исправлению» ошибок синтеза и химическому рафинированию от примесей, поэтому самоорганизация карбидных слоев при легировании NbC, TaC, TiC, ZrC невозможна.

Однако, как показывает анализ приведенных данных, карбиды металлов VI подгруппы Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, Cr₃C₂, Mo₂C, W₂C отличаются как раз относительной слабостью связывающих взаимодействий. Это позволило сделать предположение о том, что образование сплошных поверхностных карбидных слоев при диффузионном легировании вольфрамом, молибденом, и особенно – хромом, может протекать как самоорганизующийся процесс. Такая возможность при легировании хромом была доказана в работе [10].

Так, если сравнить удельный изобарно-изотермический потенциал образования карбидов хрома, составляющий $\Delta G^{\circ}_{1000} = -17,2$ кДж/моль для Cr₂₃C₆, $\Delta G^{\circ}_{1000} = -28,9$ кДж/моль для Cr₇C₃, и $\Delta G^{\circ}_{1000} = -33,8$ кДж/моль для Cr₃C₂ [19], с диапазоном потенциалов, характерным для процессов самосборки – от 1 – 4 кДж/моль до 12 – 34 кДж/моль (для сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей соответственно), то становится очевидно, что энергия связи Cr – C, в карбидах хрома, полностью ему соответствует.

Для дополнительного подтверждения относительной слабости связывающих взаимодействий, в исследуемом карбидном слое, был проведен термодинамический анализ его формирования на основании данных о фазовых превращениях в железоуглеродистых сплавах, легированных хромом [1, 13, 14, 16], ферросплавах хрома [17, 18] и карбидах [19].

Анализ показал, что в исследованном диапазоне концентраций (3 < Cr < 100 %; 0 < Fe < 97 %; 0,03 < C < 9 %), при температурах поверхностного легирования (1000 – 1100 °С), фазовый состав систем Cr – Fe – C полностью определяется равновесием в реакциях (1, 2):



Это означает, что, независимо от доли ковалентной составляющей химической связи в карбидах хрома, термодинамически-стабильных продуктов в исследуемой системе нет. При этом все фазы системы, в соответствии с диаграммой Мовчана-Демчишина, находятся в области $0,5 T_{пл} < T < T_{пл}$, а, следовательно, способны к полной перестройке при смещении равновесия, благодаря протеканию объемной диффузии.

Более того, структурная перестройка систем Cr – Fe – C, по отношению к типичному времени выдержки при ДКПЛ, протекает с высокой скоростью. Например, процесс растворения избыточных карбидов в хромоуглеродистых сталях X12, 95X18, при нагреве под закалку ($T = 950 - 1100$ °C), происходит за несколько минут. Обратный процесс протекает еще быстрее, лимитируя минимальную скорость охлаждения, при закалке на мартенсит [1, 16]. В то же время выдержка при ДКПЛ составляет около 5 часов. И это притом, что типичное сечение дисперсных карбидов в сталях X12, 95X18 составляет 10 – 25 мкм, полностью соответствуя типичному сечению карбидного слоя.

Следует отметить, что диффузионное карбидное поверхностное легирование молибденом и вольфрамом применяется редко и в настоящее время мало исследовано. Одной из основных причин, сдерживающих разработку указанных процессов, является термодинамически-обусловленная закономерность фазовых превращений железоуглеродистых сплавов при поверхностном легировании этими элементами, приводящая в итоге к смешанному многофазному слою карбидов Me_6C , Me_2C и интерметаллидов $Fe_7W(Mo)_6$, $Fe_3W(Mo)_2$ характерных для быстрорежущих сталей и сплавов с интерметаллидным упрочнением. Таким образом, вместо желаемого образования сплошного карбидного слоя на поверхности, происходит образование слоя дисперсных, частично коагулированных избыточных фаз в матрице сплава. Для преодоления этих трудностей, при поверхностном легировании W и Mo, необходимо:

- проводить процесс при максимально возможном потенциале карбидообразователя в насыщающей среде (который, по отношению к железу и другим металлическим компонентам матрицы, должен приближаться к 100 %);

- параллельно осаждают углерод или углеродсодержащие кластеры W_xC_y (Mo_xC_y);

- понижать температуру обработки на начальном этапе легирования (особенно – до смыкания карбидного монослоя) с целью подавления диффузии элементов матрицы в растущий карбидный слой;

- повышать температуру на заключительной стадии обработки (когда рост

слоя уже завершен и идет его уплотнение) с целью приближения системы к самоорганизующемуся состоянию и снижения остаточной пористости.

Техническое решение этих задач упрощается при применении технологий CVD и PVD (благодаря возможности управлять составом насыщающей газовой среды, давлением, температурой насыщающей среды и матрицы в «ручном режиме» и с высокой точностью).

Анализ фазового равновесия в железоуглеродистых сплавах легированных молибденом и вольфрамом [13, 16, 17, 18], сложных карбидах Me_6C , и карбидах Mo_2C , W_2C [13, 19] показывает, что в исследованном диапазоне концентраций ($3 < Mo(W) < 100$ %; $0 < Fe < 97$ %; $0,03 < C < 5$ %), карбиды Mo_2C , W_2C являются труднорастворимыми продуктами. При их образовании, система замедленно реагирует на смещение равновесия и способна к перестройке лишь при повышенной температуре в условиях, понижающих энергию связи в карбидах (примеси, напряжения и т.д.).

Это означает, что природа диффузионного поверхностного легирования железоуглеродистых сплавов, молибденом и вольфрамом, решающим образом зависит от технологических факторов: в условиях, понижающих энергию связи в карбидах и при повышенной температуре, процесс может пойти как самоорганизующийся; в обратном случае – как кинетически-контролируемый процесс, ведущий к образованию стабильных продуктов.

Еще один элемент, который занимает промежуточное положение по силе химической связи в карбидах – это ванадий. Анализ фазового равновесия в железоуглеродистых сплавах легированных ванадием [13, 16, 17, 18], и карбидах V_2C , VC [13, 19] показывает, что в исследованном диапазоне концентраций ($0,5 < V < 100$ %; $0 < Fe < 99,5$ %; $0,03 < C < 17$ %), карбид V_2C труднорастворим, а насыщенный карбид VC в исследуемом температурном диапазоне – нерастворимый продукт. Это означает, что диффузионное поверхностное легирование железоуглеродистых сплавов ванадием может пойти как самоорганизующийся процесс, до появления в системе VC ; после смыкания VC в сплошной моно слой процесс становится кинетически-контролируемым.

Обобщенно, полученные результаты представлены в таблице 2.

Выводы.

1. В работе проведен теоретический анализ возможности самоорганизации карбидных слоев, при диффузионном поверхностном легировании желе-

зоуглеродистых сплавов такими элементами как: Ti, Zr, V, Nb, Ta, W, Mo.

Таблица 2

Классификация карбидообразователей по способности к самоорганизации карбидных слоев при диффузионном легировании железоуглеродистых сплавов

Карбидо-образующий элемент	Карбид	Удельное значение ΔG°_T кДж/(моль атомов металла в карбиде)		Отношение $T_{\text{проц}}/T_{\text{пл}}$ (или $T_{\text{проц}}/T_{\text{разл}}$)	
		при 1223 К	при 1423 К	при 1223 К	при 1423 К
<p>Благодаря относительной слабости связывающих взаимодействий и нахождению в области $0,5T_{\text{пл}} < T_{\text{проц}} < T_{\text{пл}}$, система быстро реагирует на смещение равновесия. Диффузионное легирование железоуглеродистых сплавов хромом протекает как самоорганизующийся процесс, приводящий к образованию термодинамически-равновесных продуктов.</p>					
Cr	Cr ₂₃ C ₆	- 17,1	- 17,7	0,68	0,79
	Cr ₇ C ₃	- 28,6	- 29,7	0,60	0,69
	Cr ₃ C ₂	- 33,5	- 34,6	0,56	0,66
<p>Из-за промежуточного положения по силе химической связи и нахождению в области $0,5T_{\text{пл}} \approx T_{\text{проц}}$, система замедленно реагирует на смещение равновесия. Природа диффузионного легирования железоуглеродистых сплавов молибденом, вольфрамом и ванадием решающим образом зависит от технологических факторов: в условиях, понижающих энергию связи в карбидах и при повышенной температуре, процесс пойдет как самоорганизующийся; в обратном случае – как процесс, ведущий к образованию стабильных продуктов.</p>					
Mo	Mo ₂ C*	- 32,0	- 33,5	0,45	0,53
W	W ₂ C**	- 37,0	- 39,7	0,41	0,47
V	V ₂ C	- 71,1	- 70,8	0,50	0,58
V	VC	- 90,2	- 88,3	0,42	0,49
<p>Сильные ковалентные связи и нахождение в области $0,25T_{\text{пл}} < T_{\text{проц}} < 0,5T_{\text{пл}}$, обуславливают термодинамическую стабильность продуктов реакции. Диффузионное легирование железоуглеродистых сплавов ниобием, танталом, титаном и цирконием протекает как реакционно-, диффузионно-, и реологически- контролируемый процесс, приводящий к образованию термодинамически-стабильных продуктов.</p>					
Nb	Nb ₂ C	- 90,6	- 89,5	0,37	0,42
	NbC	- 136,7	- 136,3	0,32	0,37
Ta	Ta ₂ C	- 96,1	- 95,8	0,34	0,40
	TaC	- 145,0	- 145,3	0,29	0,33
Ti	TiC	- 171,8	- 169,3	0,37	0,42
Zr	ZrC	- 185,5	- 183,7	0,33	0,39

2. Доказано, что помимо диффузионного поверхностного легирования железоуглеродистых сплавов хромом, процесс может пойти как самоорганизующийся при поверхностном легировании молибденом, вольфрамом и ванадием.

3. Природа диффузионного легирования железоуглеродистых сплавов молибденом, вольфрамом и ванадием решающим образом зависит от технологических факторов: в условиях, понижающих энергию связи в карбидах и при повышенной температуре, процесс пойдет как самоорганизующийся; в обратном случае – как процесс, ведущий к образованию стабильных продуктов.

4. Диффузионное легирование железоуглеродистых сплавов ниобием, танталом, титаном и цирконием протекает как реакционно-, диффузионно-, и реологически- контролируемый процесс, приводящий к образованию термодинамически-стабильных продуктов. Самоорганизация карбидных слоев при поверхностном легировании этими элементами в исследованном диапазоне технологических режимов невозможна.

Список литературы: 1. *Boyer H.E. Metals handbook “Desk Edition” / H.E. Boyer, T.L. Gall. – Ohio: ASM-Metals Park, 1997. – P. 1250.* 2. *Колотыркин Я.М. Закономерность изменения коррозионной стойкости черных металлов: открытие № 368 / [Я.М. Колотыркин, И.И. Заец, И.Д. Зайцев и др.] // Сб. Открытия в СССР. – 1989. – С. 13.* 3. *Лоскутов В.Ф. Диффузионные карбидные покрытия / [В.Ф. Лоскутов, В.Г. Хижняк, Ю.А. Куницкий, М.В. Киндарчук]. – К.: Техника, 1991. – 168 с.* 4. *Arai T. Carbide Coating Process by Use of Molten Borax Bath in Japan / T. Arai // J. Heat Treat. – 1979. – Vol 18, №. 2. – P. 15 – 22.* 5. *Товажнянский Л.Л. Термодинамика процесу дифузійного карбідного поверхневого легування / Л.Л.Товажнянський, О.М.Чуняєв, Л.О. Чуняєва // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – № 5. – С. 568 – 573.* 6. *Чуняева Л.О. Противокоррозионное карбидное легирование углеродистых сталей – ресурсосберегающий процесс / Л.О. Чуняева, И.И. Заец, О.Н. Чуняев // Физико-химическая механика материалов. – 2002. – № 3. – С. 483 – 488.* 7. *Arai T. Chromizing and Bonding by Use of a Fluidized Bed / T. Arai, J. Endo, H. Takeda: Proceedings of the International Congress' 5th Heat Treatment of Materials Conference, (20 – 24 Oct 1986). – P. 1335 – 1341.* 8. *Дубинин Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов / Г.Н. Дубинин. – М.: Машиностроение, 1964. – 451 с.* 9. *Мельник П.И. Диффузионное насыщение железа и твердофазные превращения в сплавах / П.И. Мельник. – М.: Metallurgy, 1993. – 128 с.* 10. *Товажнянский Л.Л. Нанотехнология в химико-термической обработке железоуглеродистых сплавов / [Л.Л. Товажнянский, О.Н. Чуняев, И.И. Заец, Л.О. Чуняева] // ИТЕ. – 2007. – № 3. – С. 109 – 120.* 11. *Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов / А.Н. Минкевич. – М.: Машиностроение, 1965. – 389 с.* 12. *Ляхтин Ю.М. Химико-термическая обработка металлов / Ю.М. Ляхтин, Б.Н. Арзамасов. – М.: Metallurgy, 1985. – 256 с.* 13. *Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. / Н.П. Лякишев. – М.: Metallurgy, 1996. – Т. 2. – 1023 с.* 14. *Раузин Я.Р. Термическая обработка хромистой стали / Я.Р. Раузин. – [4-е изд.]. – М.: Машиностроение, 1978. – 277 с.* 15. *Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М.: Техносфера, 2005. – 336 с.* 16. *Геллер Ю.А. Инструментальные стали / Ю.А. Геллер. – М.: Metallurgy, 1983. – 527 с.* 17. *Мизин В.Г. Ферросплавы: справочник. / [В.Г. Мизин, Н.А Чирков, В.С. Игнатъев, и др.] – М.:*

Металлургия, 1992. – 415 с. **18.** *Гасик М.И.* Теория и технология производства ферросплавов. / *М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин.* – М.: Metallurgy, 1988. – 784 с. **19.** *Куликов И.С.* Термодинамика карбидов и нитридов: справочник / *И.С. Куликов.* – Челябинск: Metallurgy, 1988. – 320 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 661.321.3.048

В.М. ФРУМИН, докт. техн. наук, **Р.В. МИРОШНИЧЕНКО**,
НИОХИМ, г. Харьков

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ В ОТДЕЛЕНИИ ДИСТИЛЛЯЦИИ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ

Розглянуто вплив аміачного циклу в теплообміннику дистиляції (RH) на процес десорбції діоксиду вуглецю. Показано, що відведення пароаміачного газу з змішувача дистиляції, минаючи RH, в конденсатор дистиляції (RH – CD) дозволяє знизити аміачний цикл. Наведені результати досліджень схеми з подачею пароаміачного газу в RH – CD, що показують підвищення інтенсивності процесу десорбції CO₂ в RH.

The influence of the ammonia cycle in the heat exchanger of distillation (RH) on the process of desorption of carbon dioxide. It is shown that the removal ammonia gas from the distillation of the mixer, by-passing the RH, in the condenser distillation (RH – CD) can reduce the ammonia cycle. Results on the scheme with the filling ammonia gas in the RH – CD, showing increased intensity of the process of desorption of CO₂ in the RH.

Типовая схема распределения вторичных тепловых потоков в отделении дистиляции предусматривает подачу пара первого испарителя и парогазовой смеси, выделившейся в смесителе дистиляции при разложении хлорида аммония гидрокарбонатом кальция, в нижнюю часть теплообменника дистиляции (RH). Также, на некоторых содовых заводах, распространена схема с подачей пара первого испарителя в среднюю часть RH, а на заводах оснащенных первым и вторым испарителем, пар последнего эжектируют и подают в дистиллер аммиачных конденсатов [1, 2].

Если ввод пара первого испарителя в RH практически не сказывается на процессе десорбции диоксида углерода, то подача пароаммиачного газа из

смесителя дистилляции оказывает влияние на гидродинамику и интенсивность процесса массопередачи. Это связано с тем, что в РН имеет место аммиачный цикл, заключающийся в том, что парциальное давление аммиака в газе, выходящем из РН (~ 40 кПа), значительно выше равновесного давления аммиака над фильтровой жидкостью (13 – 15 кПа), поступающей на верхний контактный элемент аппарата.

По этой причине на верхних контактных элементах имеет место не дистилляция, а, наоборот, абсорбция аммиака жидкостью из парогазовой смеси, который впоследствии отгоняется, из жидкости, на нижних контактных элементах.

Максимальная концентрация свободного аммиака в верхней части РН вследствие этого цикла достигает 0,04 кг/кг, что ~ в 2 раза превышает его содержание в поступающей фильтровой жидкости в РН (рисунок, кривая 1).

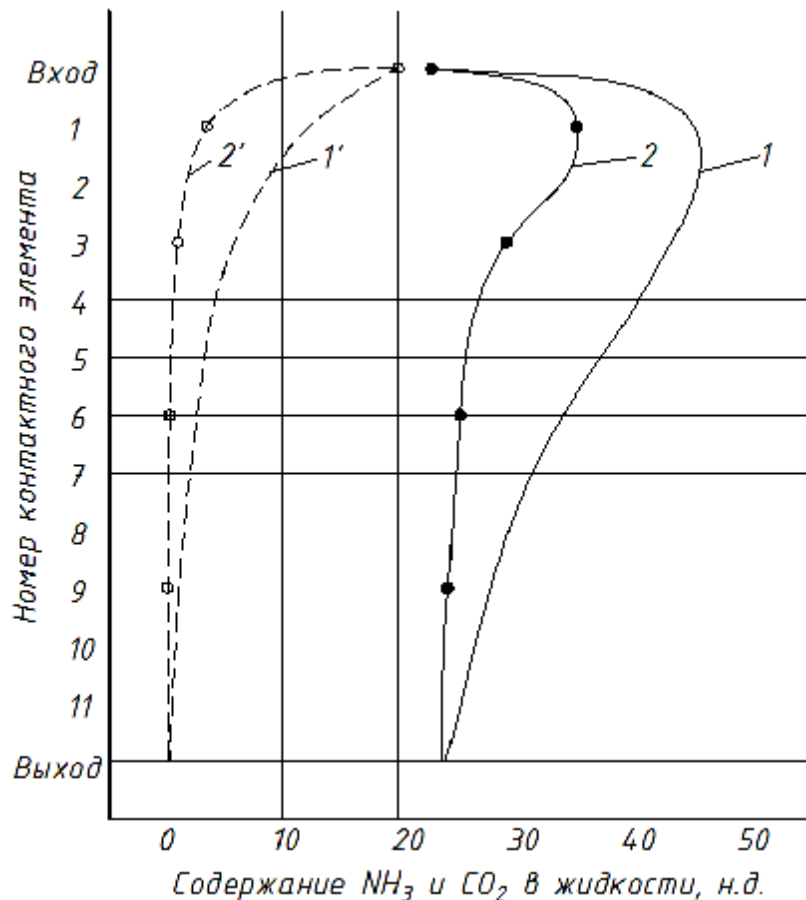


Рисунок – Изменение состава жидкости по высоте РН
 ——— концентрация NH₃; — — — концентрация CO₂ в жидкости
 1,1' – типовая схема; 2, 2' – экспериментальные данные
 (подача парогазовой смеси в нижнюю часть РН - CD)

Этот аммиачный цикл приводит к ухудшению гидродинамической обстановки в РН вследствие дополнительной нагрузки на контактные элементы по газу и увеличению брызгоуноса, а, соответственно, продольного перемешивания. Вследствие этого подача аммиачного газа из смесителя дополнительно увеличивает количество аммиака, находящегося в цикле. Поглощаемый на верхних контактных элементах РН аммиак снижает движущую силу десорбции CO_2 сверху аппарата, вследствие чего необходимо дополнительные контактные элементы и, соответственно, увеличение высоты РН.

Для снижения величины аммиачного цикла в РН и улучшения гидродинамической обстановки на контактных элементах аппарата была испытана схема, в соответствии с которой пароаммиачная смесь из смесителя дистилляции подавалась в нижнюю часть газового пространства конденсатора-дистилляции (РН – CD). В этом случае парциальное давление аммиака в газе в верхней части РН снижается ~ до 32 – 35 кПа, а соответственно, уменьшается движущая сила абсорбции его жидкостью на верхних контактных элементах. На рисунке приведены графики изменения концентрации CO_2 и NH_3 в жидкости по высоте РН для типовой схемы подачи газа смесителя в нижнюю часть РН (кривые 1, 1') [3] и при его подачи в нижнюю часть РН – CD (экспериментальные кривые 2, 2'). Как видно из графика в новой схеме процесс десорбции CO_2 сверху РН проходит значительно интенсивнее, что позволяет осуществлять десорбцию на меньшем количестве контактных элементов.

Проведенный, на основе полученных экспериментальных данных потарелочный расчет РН показывает, что при работе дистилляционной колонны с подачей пароаммиачной смеси из смесителя дистилляции, минуя РН, непосредственно в нижнюю часть РН – CD возможно достигнуть регламентную норму отгонки CO_2 с числом контактных элементов на 20 – 25 % меньше, чем при работе по типовой схеме и, соответственно, снизить габариты и металлоемкость аппарата.

Список литературы: 1. *Зайцев И.Д.* Производство соды / *И.Д. Зайцев, Г.А. Ткач, Н.Д. Стог.* – М.: Химия, 1986. – 312 с. 2. *Ткач Г.А.* Производство соды по малоотходной технологии / *Г.А. Ткач, В.П. Шапорев, В.М. Титов.* – Х.: ХГПУ, 1998. – 429 с. 3. *Микулин Г.И.* Дистилляция в производстве соды / *Г.И. Микулин, И.К. Поляков.* – Л.: Госхимиздат, 1956. – 348 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

Г.П. ХОМЕНКО, В.М. УТЕШЕВ, канд. техн. наук, НИОХИМ, г. Харьков

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ АНТИБЛОКИРАТОРА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

З метою одержання кремнеземного наповнювача, що застосовується у виробництві харчової плівки Повіден для покращення її розкривання, дослідження проводилися за такими напрямками:

- дослідження зразків наповнювачів, одержаних методом дегідратації кремнезему;
- дослідження зразків наповнювачів, одержаних шляхом хімічної модифікації кремнезему.

Випробування зразків кремнезему в плівці показали придатність соляно-кислотного методу осадження SiO_2 з подальшим модифікуванням суспензії пропандіолом 1,2.

In order to obtain a silica filter used in manufacture of Poviden food-grade film, to improve its opening ability, the following aspects were studied:

- study of samples of filters obtained by silica dehydration;
- study of samples of filters obtained by silica chemical modification.

Tests of silica samples in the film showed acceptability of hydrochloric acid method of SiO_2 precipitation with subsequent slurry modification with propanediol 1,2.

В производстве пищевой пленки Повиден, для улучшения ее раскрываемости используется наполнитель марки Силтон АК,купаемый в Японии.

Целью работы являлась возможность получения аналога импортного наполнителя.

Физико-химический анализ импортных образцов привел к следующим выводам:

1. Влагоемкость Силтона АК при $p / p_s = 0,1 - 0,3$ ниже, чем у серийных кремнеземных наполнителей. У серийных кремнеземных наполнителей влагоемкость при $p / p_s = 0,1$ 3 – 4 %, при $p / p_s = 0,3$ 5 – 6 %.

2. «Свободные» гидроксильные группы отсутствуют.

3. На поверхности наполнителя имеются гидроксильные группы, связанные водородной связью и гидроксильные группы физически абсорбированной воды.

Анализ полученных данных позволил прийти к выводу, что Силтон АК – это модифицированный кремнеземный наполнитель.

В роли модификаторов могут быть использованы карбоновые кислоты, эфиры и т.д.

Аналогом Силтон АК по литературным данным может служить кремнеземный наполнитель фирмы Грейс, марки Силоблок-45.

Силоблок – это оптически изготовленная, аморфная, крупнопористая и чистая кремневая кислота. Она изготавливается путем истирания силикагеля. Основной для изготовления Силоблока являются особенно чистые типы силикагеля. Эти гели отличаются высокой пористостью. Эти свойства остаются и после помола силикагеля. Они являются основой для отличных диспергирующих свойств и получения высокой эффективности Силоблока в его применении для пленок, где необходимы частички определенного размера. Силоблок имеет следующие преимущества:

- высокая химическая чистота, которая необходима для применения синтетических материалов в пищевой промышленности;
- полностью аморфная структура;
- высокая эффективность, т.е. применение небольших концентраций для получения желаемого результата [1].

Таким образом, Силоблок – 45 является тонкоизмельченным силикагелем высокой чистоты с модифицированной поверхностью. Кроме химической модификации возможно и термическое модифицирование поверхности.

Силанольные группы начинают конденсироваться и удаляться в виде воды в заметной степени выше 170 °С. При 400 °С менее половины исходных гидроксильных групп оказываются удаленными от поверхности, но большая часть остальных групп сохраняет попарно смежное расположение, по крайней мере, это имеет место для каждой второй группы гидроксила. При таком состоянии поверхности, вода может адсорбироваться и, следовательно, поверхность легко регидрируется. Выше 400 – 450 °С уже большое число гидроксильных групп удалено с поверхности, и появляются обширные силоксановые участки, регидрация которых затруднена [2].

Большой интерес представляет изучение процессов, протекающих на поверхности модифицированных кремнеземов и состояние привитых соединений, выявление механизма связывания различных соединений и создание методов целенаправленного изменения структуры привитого слоя и связанных с ней свойств модифицированных кремнеземов [3].

Работа проводилась в следующих направлениях:

- исследование образцов наполнителей для пленки Повиден, полученных методом дегидратации кремнезема;

– исследования образцов наполнителей, полученных путем модификации полупродуктов синтеза кремнезема.

Критерием оценки качества наполнителя для пленки служило качество самой пленки, полученной с данным наполнителем. Основными критериями являлось:

– распределение наполнителя в пленке (проверка под микроскопом в сравнении с Силтоном АК);

– разрушающее напряжение при растяжении пленки;

– относительное удлинение при разрыве;

– паропроницаемость за 24 часа;

– газопроницаемость:

- по кислороду;

- по углекислому газу;

– разрывное усилие сварного шва пакета;

Технические требования к пленке согласно ТУ 6-01-1086-82.

В процессе исследования качество наполнителя определяли по ГОСТ 18307-79.

Критерием оценки качества наполнителя служили показатели по адсорбции фенола из раствора в гептане и по методу БЭТ:

– насыпная плотность;

– маслосемкость, определяемая по методике ГОСТ 9808-84;

– средний размер частиц, по методике ТУ 6-18-10-2-84.

В работе были использованы промышленные кремнеземы. Марки БС-150, БС-ХСЗР, БС-120х.

Для термообработки кремнезема использовали муфельные печи марок электро Pt Ph Pt тип 60-2а; тип СНОЛ 16251/11-ИЗ.

Температура термообработки 450 °С.

Физико-химические свойства дегидратированных кремнезёмов приведены в табл. 1.

Опытно-промышленные испытания лабораторных образцов показали, что аналогичным Силтону АК был образец солянокислотного способа получения кремнезема БС-ХСЗР (образец № 2) с высокой удельной поверхностью.

Одновременно с дегидратированным кремнеземом были предложены для испытаний химически модифицированные наполнители, и были получены положительные результаты, поэтому дальнейшее исследование по дегидрации

были приостановлены, так как этот способ получения наполнителя для пленки Повиден требует дополнительного оборудования и значительных энергозатрат.

Таблица 1

Физико-химические свойства кремнеземных наполнителей изготовленных методом дегидратации

Наименование показателей	1 (БС - 150)		2 (БС-ХСЗР)		3 (БС-120х)		4 (БС-150)	
	Исх.	Тер-мообр.	Исх.	Тер-мообр.	Исх.	Тер-мообр.	Исх.	Тер-мообр.
Массовая доля влаги, %	5,93	1,15	4,8	1,3	5,12	1,37	6,1	1,5
Удельная поверхность по адсорбции фенола, м ² /г	157	130	180	154	127	110	130	115
Удельная поверхность по методу БЭТ, м ² /г	–	156	–	190	–	122	–	123
Маслоемкость, г/100г	183	157	250	200	200	193	260	220
Насыпная плотность, г/дм ³	–	230	–	99	130	150	–	137
pH водной вытяжки	6,3	6,9	6,7	7,4	8,0	8,2	6,7	6,8

Из существующих в настоящее время в странах СНГ производств кремнеземных наполнителей, и планируемых в ближайшие годы, наиболее приемлемым производством наполнителя для пленки Повиден, являются солянокислотный способ и из анализа зарубежных патентов-серноокислотный способ осаждения кремнезема.

В качестве исходных продуктов для модифицирования использовали полупродукты синтеза кремнезема солянокислотного способа получения.

Из представленных для испытаний дегидратированных образцов наполнителей для пленки Повиден, лучшими оказались образцы солянокислотного способа получения, поэтому особый интерес представляло химическое модифицирование кремнезема, полученного этим методом.

С учетом требований к наполнителю была собрана лабораторная установка и выбран режим наработок кремнезема. Лабораторная установка состояла из двух реакторов, реактора осаждения и реактора для усреднения суспензии кремнезема и ротаметров.

Реакторы снабжены электрообогревом. Перемешивание жидкости в реакторах осуществлялось с помощью мешалки. В реактор осаждения при по-

стоянном перемешивании одновременно добавляли растворы жидкого стекла и соляной кислоты, регулируя скорость подачи их таким образом, чтобы рН осаждения двуокиси кремния был постоянным. Температура осаждения поддерживалась и регулировалась подогревом раствора жидкого стекла и суспензии в реакторе. Суспензия двуокиси кремния из реактора осаждения самотеком подавалась в реактор для усреднения, куда одновременно добавляли раствор жидкого стекла или соляной кислоты, чтобы поддерживать среду при рН = 3 – 4 и выдерживать в течение получаса суспензию. Полученную суспензию осажденной двуокиси кремния фильтровали на воронке Бюхнера, промывали от хлоридов горячей водопроводной водой.

Анализируя качественные показатели Силтона АК и влияние различных параметров двуокиси кремния на качественные показатели кремнезема, осаждение проводили при следующих условиях: модуль жидкого стекла 2,73, массовая доля соляной кислоты 10 ± 2 %. Температура осаждения 70 – 80 °С, рН осаждения 3 – 4.

Обработку суспензии кремнезема вели модификаторами, совместимыми с сополимером – пропандиолом 1,2 и ДБС (дибутилсебагинатом). С последующей сушкой в распылительной сушилке. Опытно-промышленные испытания лабораторных образцов солянокислотного способа получения показывают пригодность данного метода осаждения с последующим модифицированием суспензии. Был наработан укрупненный образец кремнезема для промышленных испытаний. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Таблица 2

Технические требования к пленке согласно ТУ 6-01-1086-82

Наименование показателей	Норма	Опытный образец
1. Разрушающее напряжение при растяжении, МПа (кгс/см ²), не менее		
вдоль	73,5	77,6
поперек	76,5	102,4
2. Относительное удлинение при разрыве %, не менее		
вдоль	70,0	76,0
поперек	60,0	80,0
3. Паропроницаемость за 24 часа, кг/м ² , не более	0,005	0,0034
4. Газопроницаемость: по кислороду, м ⁴ /с.н., не более		
по СО ₂	$0,9 \cdot 10^{-18}$	$0,054 \cdot 10^{-18}$
м ⁴ /с.н., не менее	$0,03 \cdot 10^{-18}$	$0,094 \cdot 10^{-18}$
5. Разрывное усилие сварного шва пакета МПа (кгс/см ²)	23,5	28,7

При испытаниях у потребителя загрузку опытного образца наполнителя уменьшили на 50 % и получили пленку, в которой распределение наполнителя аналогично Силтону АК, раскрываемость пленки хорошая. Из пленки получили пакеты. Пленку и пакеты проанализировали по показателям качества. Физико-механические показатели качества пакетов и пленки соответствуют высшему сорту.

Список литературы: 1. SYLOBLOC in Kunststoffen: проспект фирмы GRACE. – 1998. – 20 с. 2. Айлер Р. Химия кремнезема / Р. Айдер; [пер. с английского Л.Т. Журавлева]. – М.: Мир, 1982. – Ч. 2. – 712 с. 3. Кудрявцев Г.В. Структура привитого слоя модифицированных кремнеземов / Г.В. Кудрявцев, С.М. Староверов // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. XXXIV. – 315 с.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 661.635.3

А.А. ЧЕРЕМИСИНОВА, аспирант, **П.И. СОРОКА**, докт. техн. наук, **С.А. ВОЛКОВА**, канд. физ.-мат. наук, **В.К. СТЕБА**, канд. техн. наук, **Я.В. СТЕПНЕВСКАЯ**, канд. хим. наук, ГВУЗ «УГХТУ», г. Днепропетровск, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА И КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСАМЕТАФОСФАТА НАТРИЯ ИЗ ОДНОЗАМЕЩЕННОГО ДВУХВОДНОГО ОРТОФОСФАТА

Методами термогравиметрії, рентгенофазового аналізу, елюєнної іонообмінної хроматографії досліджено хімізм процесу отримання гексаметафосфату натрію шляхом термічної дегідратації $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при нагріванні на повітрі до 700°C . Запропонована схема перебігу процесу дегідратації $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, розраховані кінетичні параметри кожної стадії процесу та побудована математична модель перебігу процесу. На основі отриманих результатів наведені залежності розподілення концентрацій компонентів у часі та часу повного перетворення від швидкості нагрівання зразка.

By the methods of thermogravimetry, X-ray photography and the method of eluent ion-exchange chromatography there has been investigated the chemism of the process of obtaining sodium hexametaphosphate by thermal dehydration of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by heating it in the air to 700°C . There was offered the scheme of the process of dehydration of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kinetic parameters of each stage of the process were calculated and mathematical model of the process was constructed. Basing on the received results there were represented dependences of distribution of concentration of components in time and the time of full transformation from the heating speed.

Ортофосфаты щелочных металлов являются источниками сырья как для производства ряда конденсированных фосфатов так и материалов на их основе. К таким материалам относятся высокотемпературные технологические смазки и антиоксиданты на основе неорганических полимерных фосфатов щелочных металлов с различными добавками, используемые в процессах горячей обработки металлов давлением в температурном интервале 800 – 1200 °С. Производство таких материалов осуществляют путем распыления водных растворов ортофосфатов с мольным отношением $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,0 - 1,5$ и плотностью 1400 – 1500 кг/м³ в объем реакционной камеры с сушкой и поликонденсацией ортофосфатов при повышенных температурах [1, 2].

Расчет реакционного оборудования для реализации таких процессов методом математического моделирования при системном подходе основан на знании гидродинамики, закономерностей тепло-массопереноса, последовательности химических реакций, протекающих при повышенных температурах, и кинетических закономерностей этих реакций.

Разработке химической схемы превращений, протекающих при высокотемпературной дегидратации однозамещенного двухводного ортофосфата натрия ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), и кинетических закономерностей этих реакций посвящена настоящая работа.

Монофосфат натрия в зависимости от температурных режимов кристаллизации получают как в виде моно- так и дигидратов [3].

Дегидратация $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ изучена в работах [4 – 6]. Показано, что продукт отщепляет молекулу кристаллизационной воды при температуре 100 °С с последующим превращением NaH_2PO_4 в кислый пиррофосфат $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при 200 – 240 °С и образованием на его основе метафосфата натрия при 300 – 380 °С. При этом, процессы поликонденсации на последних двух стадиях сопровождаются отщеплением по 0,5 молекул воды [7, 8].

По данным [9] превращение NaH_2PO_4 в $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ протекает в температурном интервале 160 – 240 °С и в зависимости от давления водяного пара над образцом, характер дальнейших превращений сопровождается образованием либо соли Мадрелла либо метафосфата натрия [10].

В тоже время процесс термической дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ изучен менее подробно. Так в работе [4] на основе идентификации продуктов дегидратации методом ИК-спектроскопии предложена лишь общая схема процесса. Методом термографии и рентгенографического анализа в условиях неизо-

термического нагрева в воздушной среде до 600 °С, установлено что дегидратация $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протекает в ряд последовательных стадий по схеме: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,62\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{NaPO}_3$.

На первых двух стадиях происходит ступенчатое удаление двух молекул кристаллизационной воды, на третьей стадии при температуре 150 – 230 °С – образование $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, а на последующих стадиях при 300 – 380 °С образование метафосфата натрия. Были рассчитаны значения некоторых термодинамических и кинетических параметров процесса дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обработанные методами формальной кинетики, но не были приведены расчеты полученных данных.

В работе [4] методами рентгенофазового, химического анализ и хроматографии на бумаге было предположено образование тринатрийфосфата при температуре 300 – 400 °С.

Противоречивость литературных данных и то, что метод рентгенофазового анализа мало пригоден для анализа смеси полимерных, фосфатов в виду близости межплоскостных расстояний для ряда кристаллических фаз и возможного образований в процессе дегидратации аморфных структур, послужило причиной проведению дополнительных исследований этого процесса.

В настоящей работе для уточнения химической схемы процесса проведено изучение дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в неизотермическом режиме с идентификацией продуктов дегидратации несколькими независимыми методами, рассчитаны кинетические параметры отдельных стадий и на основе математической модели процесса, получены кривые распределения концентраций продуктов дегидратации в зависимости от времени, температуры процесса и скорости нагрева образца.

Однозамещенный ортофосфат натрия дигидрат, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получали нейтрализацией термической фосфорной кислоты раствором кальцинированной соды до $\text{pH} = 3,5 - 4,0$ с последующей кристаллизацией соли и сушкой ее на воздухе [11]. Препарат отвечал квалификации «чда» по ГОСТ 245-76 [12].

Термограммы записывали на дериватографе системы Paulik в воздушной атмосфере в интервале температур 20 – 1000 °С при скорости нагрева 10 °/мин.

Солевой состав продуктов дегидратации устанавливали методами рентгенофазового анализа и элюентной ионообменной хроматографии.

Рентгенограммы записывали на дифрактометре Дрон-3.0 с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ – излучения. Межплоскостные расстояния на рентгенограммах продуктов дегидратации сравнивали с данными картотеки ASTM.

Хроматографическое разделение фосфатов проводили по методике [13] на анионите IF-23.

Термограмма образца $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представлена на рис. 1.

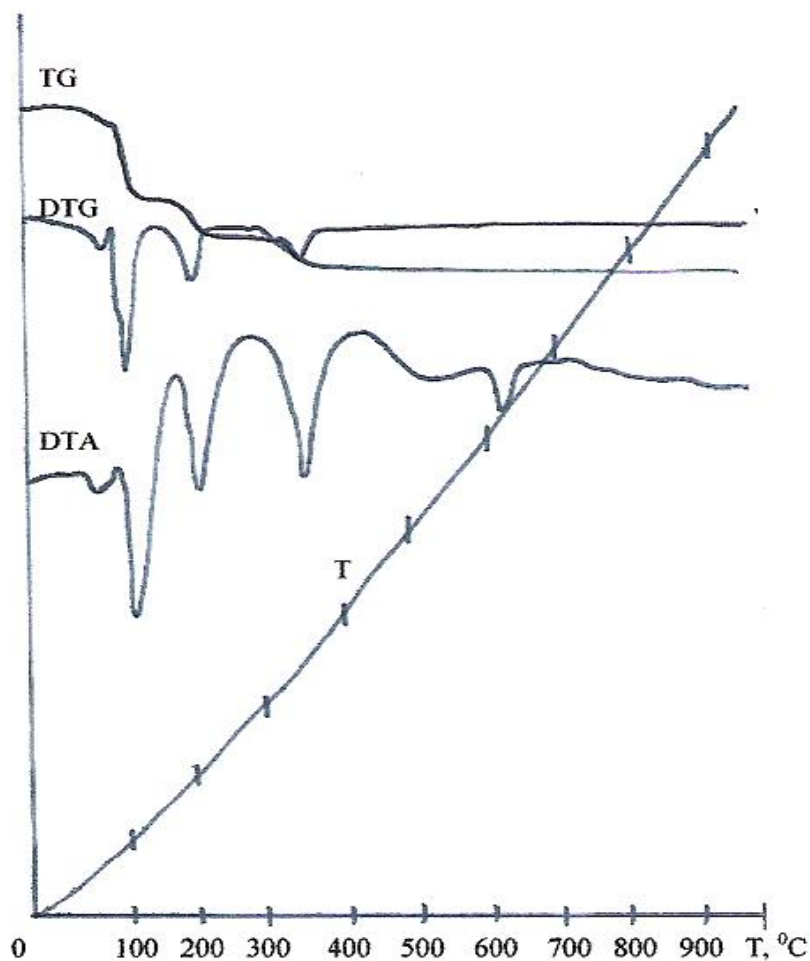


Рис. 1. Дериватограмма $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при скорости нагрева образца 0,17 K/c

Как видно из рис. 1 на кривой дифференциального изменения температур (DTA-кривой) образца регистрируется 6 ярко выраженных эндоэффектов в температурном интервале 40 – 640 °C, а на кривой изменения массы (TG-кривой) три ступени изменения массы образца. Для расшифровки химических превращений, ответственных за каждый из эндоэффектов модельные образцы $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нагревали в изотермических условиях до постоянной массы при температурах, соответствующих завершению стадии химического

превращения (при $t = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $700\text{ }^{\circ}\text{C}$) с анализом продуктов методами рентгенофазового анализа и элюентной ионообменной хроматографии.

Дегидратация в температурном интервале до $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ сопровождается эндоэффектами, соответствующими удалению физически сорбированной влаги из образца, плавлению $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в собственной кристаллизационной воде и потерей кристаллизационной воды. На рентгенограмме модельного образца, термостатированного при $t = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, зарегистрированы максимумы при $d_{\text{HKL}} = 6,65, 3,83, 3,35$ и $3,20\text{ \AA}$, которые могут быть отнесены к межплоскостным расстояниям NaH_2PO_4 (табл. 1). Методом элюэнтной ионообменной хроматографии зафиксировано присутствие в этом образце фосфатов только в ортоформе.

Таблица 1

Состав продуктов дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по результатам рентгенофазового анализа и элюэнтной ионообменной хроматографии

№	t, °C	Фазовый состав	Межплоскостные расстояния, d_{HKL} , Å		Процентное содержание каждого типа фосфатов			
			d_{HKL} эксперим	№ карточки ASTM	PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	PO_3^-
1	20	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,70 3,05 5,75	10 – 198	99,9	0	0	0
2	130	NaH_2PO_4	3,20 3,35 3,83 6,65	11 – 659	99,9	0	0	0
3	220	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	2,92 3,07 3,42	10 – 192	0,7	98,9	0	0
4	420	$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	3,38 3,83 3,02 6,65	11 – 648	0	0,4	0,3	98,9
5	700	$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	Аморфная структура		0	0	0	99,7

Дегидратация в температурном интервале 190 – 300 °С с эндоэффектом при $t = 188$ °С сопровождается потерей 0,5 молекул воды и образованием гидропирофосфата натрия, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Это подтверждают как результаты рентгенофазового анализа с регистрацией на рентгенограмме модельного образца, термообработанного при $t = 220$ °С, максимумов при $d_{\text{HKL}} = 2,92, 3,07, 3,42$ Å, так и результаты ионообменной элюентной хроматографии (табл. 1).

Дегидратация в температурном интервале 300 – 400 °С протекает с эндоэффектом при $t = 342$ °С, удалением 0,5 молекул воды и образованием триметафосфата натрия, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$. Существенное замедление в удалении влаги в этом процессе авторы работы [14] связывают с образованием плотной корки на поверхности продукта, что препятствует дегидратации. Образование $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ подтверждается наличием максимумов при $d_{\text{HKL}} = 6,70, 3,42, 3,85$ и $3,07$ Å и результатами хроматографических исследований (табл. 1).

Эндоэффект при температуре 635 °С можно отнести к плавлению триметафосфата и образованию в продуктах кристаллизации расплава гексаметафосфата аморфной структуры. Это подтверждается отсутствием линий кристаллических фаз на фоне аморфного гало на рентгенограмме образца, который термообработан при $t = 700$ °С, и регистрацией только метафосфатов в фракциях элюата, пропущенных через хроматографическую колонку.

На основании результатов термогравиметрических исследований, рентгенофазового анализа и элюентной ионообменной хроматографии предложена химическая схема процесса дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале до 700 °С (табл. 2).

Таблица 2

Химические реакции и кинетические константы термической дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

№	Химические реакции	T, °К	Предэкспоненциальный множитель, k_0, c^{-1}	Энергия активации, E, кДж/моль
1	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	366	$1,81 \cdot 10^4$	44,990
2	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 = \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	461	63,31	37,460
3	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 = \frac{2}{3} \text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$	615	$6,85 \cdot 10^{11}$	163,520
4	$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 = \frac{1}{2} \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	908	$617 \cdot 10^{13}$	311,199

Для определения кинетических параметров термической дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в неизотермических условиях дериватограмма подвергалась

математической обработке методами неизотермической кинетики с учетом условия постоянства скорости изменения температуры. Для получения расчетных зависимостей использовали уравнение Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

где E – энергия активации, Дж/моль; k_0 – предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Для расчета кажущейся энергии активации и предэкспоненциального множителя [13, 14], являющихся коэффициентами уравнения Аррениуса (1), применена комплексная методика одновременного изучения кривых ТГ, DTG и DTA.

Кажущуюся энергию активации находили по формуле:

$$E = \text{tg}\beta RT_s^2 \quad (2)$$

где T_s – опорная температура, $^{\circ}\text{К}$; $\text{tg}\beta$ – тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln \ln \frac{W_0 - W_K}{W_0 - W_S} = f(\theta)$ (рис. 2).

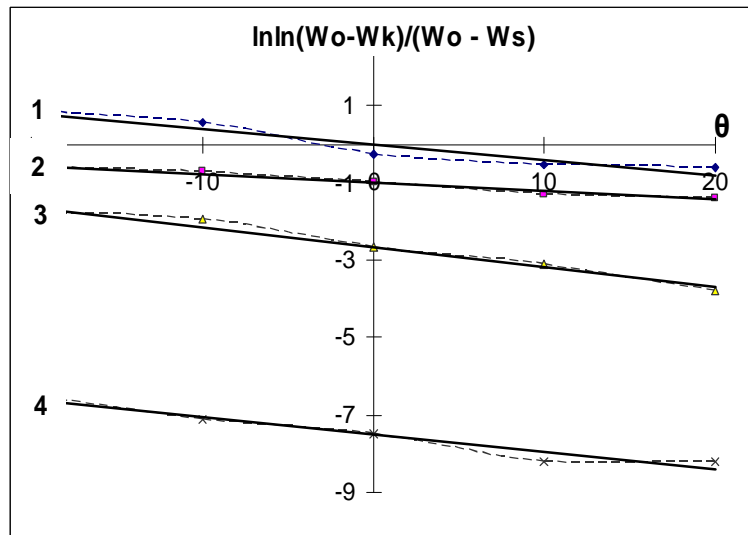


Рис. 2. Зависимость $\ln \ln \frac{W_0 - W_K}{W_0 - W_S}$ от θ для компонентов термообработки $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

- 1 – $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $T_s = 366 \text{ К}$, 2 – NaH_2PO_4 , $T_s = 461 \text{ К}$,
3 – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $T_s = 615 \text{ К}$, 4 – $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, $T_s = 908 \text{ К}$

Для построения этой зависимости кривую DTG на дериватограмме делили на параллельные прямые. Точки их пересечения с термогравиметрической кривой позволили установить массу образца в данный момент времени. Значение T_s определяется точкой экстремума на кривой DTG.

Предэкспоненциальный множитель находили из уравнения:

$$1 = \frac{k_0}{g} \frac{RT_s^2}{E} \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) \quad (3)$$

Выразив k_0 из (3) получили:

$$k_0 = \frac{gE}{RT_s^2 \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right)} \quad (4)$$

Учитывая, что в термогравиметрическом методе скорость нагрева вещества постоянна, и выражая ее как $g = dT/d\tau$, в данных условиях $g = 0,17$ К/с.

Рассчитанные значения E и k_0 представлены в табл. 2.

На основании рассчитанных значений кинетических параметров и составленной схемы протекания процесса (табл. 2), с учетом принятых обозначений (табл. 3), составлена система шести уравнений, из которых четыре дифференциальных (имеется 4 химические реакции) и два алгебраических, составленных на основании уравнений материального баланса. Предположим, что все реакции первого порядка, тогда в соответствии с химическими реакциями и принятыми обозначениями система уравнений, описывающих процесс термической дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в общем виде запишется следующим образом:

$$\frac{dn_1}{dt} = -k_1 n_1 \quad (5)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = k_1 n_1 - k_2 n_2 \quad (6)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = \frac{1}{2} k_2 n_2 - k_3 n_3 \quad (7)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = \frac{2}{3} k_3 n_3 - k_4 n_4 \quad (8)$$

$$n_5 = \frac{1}{6} (n_1^0 - n_1 - n_2 - 2n_3 - 3n_4) \quad (9)$$

$$n_6 = 3n_1^0 - 3n_1 - n_2 - n_3 \quad (10)$$

Таблица 3

Принятые обозначения компонентов

№ п/п	Вещество	Обозначение
1	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	n_1
2	NaH_2PO_4	n_2
3	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	n_3
4	$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	n_4
5	$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	n_5
6	H_2O	n_6

После подстановки кинетических констант в дифференциальные уравнения и решения системы уравнений (5 – 10) на ЭВМ методом Рунге-Кутты были получены временные характеристики процесса образования гексаметафосфата натрия путем термической дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в неизотермических условиях (рис. 3).

Анализ расчетных данных в виде зависимости распределения концентраций компонентов дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от времени (рис.3) показал, что для полного образования $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ при скорости нагрева $0,17 \text{ K c}^{-1}$ необходимо время $3,5 \cdot 10^3 \text{ c}$.

Степень превращения $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ (рис. 4) вычисляется по формуле:

$$a = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_K} \quad (11)$$

где W_0 – начальная масса образца; W_t – масса образца при температуре T_t ; W_K – конечная масса образца.

С целью определения влияния скорости нагрева на время образования гексаметафосфата нами были выполнены кинетические расчеты по разработанной математической модели при изменении скорости нагрева от $0,083$ до $1,67 \text{ K c}^{-1}$.

На рис. 5 представлена зависимость времени полного разложения образца от скорости нагрева.

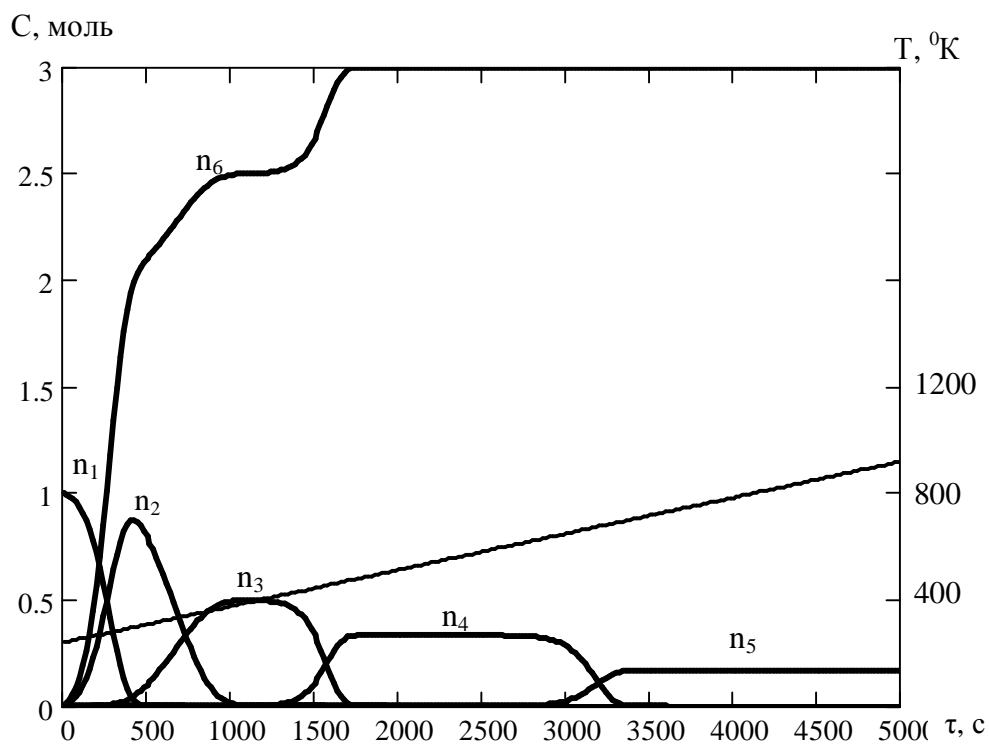


Рис. 3. Распределение концентраций компонентов С (мольные доли) процесса термической дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ во времени τ (с) при скорости нагрева образца $0,17 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$

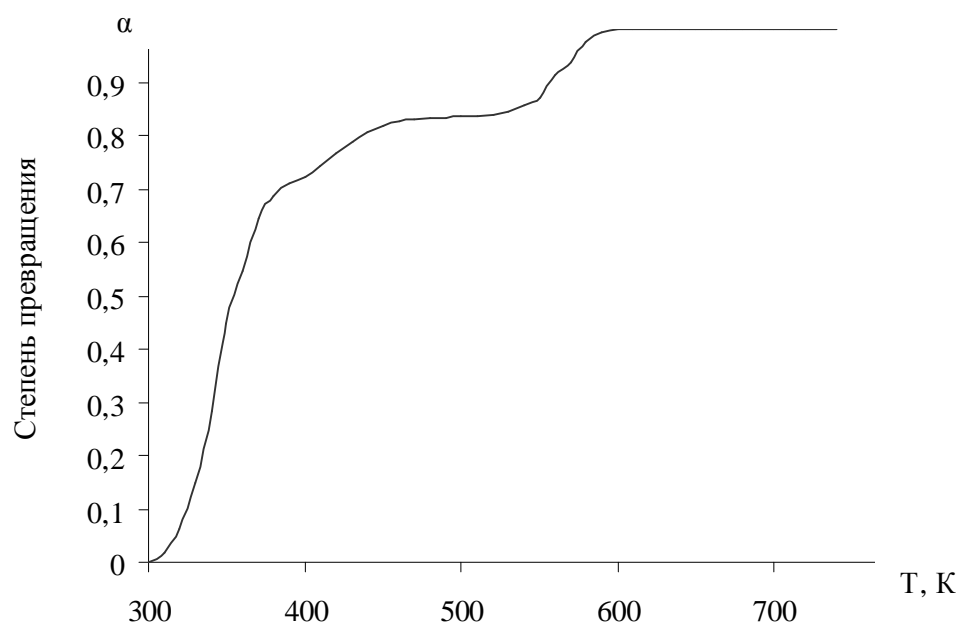


Рис. 4. Зависимость степени превращения гексаметафосфата натрия от температуры

Как видно из рис. 5 с увеличением скорости нагрева образца уменьшает-

ся время, необходимое для образования конечного продукта ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$), от 3500 до 200 секунд.

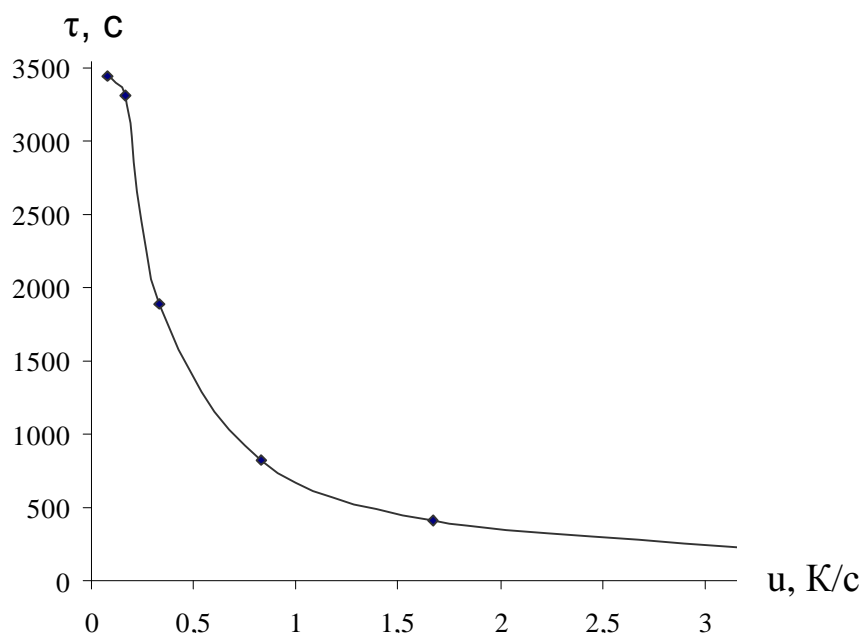


Рис. 5. Зависимость времени τ (с) полного превращения $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ от скорости нагрева u (К/с)

Выводы.

1. Исследован процесс термической дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в изотермических и неизотермических условиях и предложена схема протекания этого процесса.

2. Рассчитаны кинетические параметры каждой стадии процесса.

3. Разработана математическая модель протекания процесса дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4. Получено распределение концентраций компонентов во времени, рассчитана степень превращения гексаметафосфата в условиях неизотермического нагрева и приведена зависимость времени полного превращения от скорости нагрева образца.

5. Результаты исследований будут использованы при расчете реакционного оборудования производства высокотемпературных технологических смазок на основе метафосфата натрия.

Список литературы: 1. Пат. 83779 Украина, МПК⁷ С 10 М 103/00, С 10 М 125/26. Мастило для гарячої обробки металів тиском та спосіб його одержання / С.П. Панасенко, Г.О. Єсаулов,

Г.М. Польський, В.К. Стеба, С.І. Корольков, О.І. Зеленський, А.В. Чуєв, К.О. Іванов, В.А. Мінін; заявник та патентовласник ЧП НВФ СВК та ОАО «ИНТЕРПАЙП НТЗ» (Україна). – № 200709266; заявл. 14.08.07; опубл. 11.08.08, Бюл. № 15. **2.** Пат. 86730 Україна, МПК⁷ С 10 М 103/00, С 10 М 169/04. Мастило для гарячої обробки металів тиском / С.П. Панасенко, Г.М. Польський, К.О. Іванов, В.К. Стеба, С. І. Корольков, В.П. Турбар, А.В. Чуєв, О.В. Законко; заявник та патентовласник ЧП НВФ СВК (Україна). – № 200809414; заявл. 18.07.08; опубл. 12.0.09, Бюл. № 9. **3.** *Wendrow B. / V. Wendrow, K. Kobe* // Chem. Revs. – 1954. – Vol. 54. – P. 891. **4.** *Домбровский Н.Н.* О реакции образования трифосфата при термической дегидратации моно- и динатрийфосфата / *Н.Н. Домбровский* // Журн. Неорганич. Химии. – 1962. – Т. 7. – № 1. – С. 95 – 103. **5.** *Dor L. / L. Dor, I. Felner* // Inorg. Cham. Acta. – 1970. – № 4. – P. 33. **6.** *Нурша Б.М.* Исследование процесса термической дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / [Б.М. Нурша, А.А. Факеев, В.К. Труно и др.] // Журн. Неорганич. Химии. – 1980. – Т. 25, № 11. – С. 2922 – 2925. **7.** *Stainbrecher L. / L. Stainbrecher, J. Hazel* // Inorg. Nucl. Chem. Letters. – 1968. – № 4. – P. 559. **8.** *Факеев А.А.* Неорганические продукты для оптических сред / *А.А. Факеев, А.И. Рязанов, М.М. Власов.* – М.: НИИТЕХИМ, 1977. – 23 с. **9.** *Thilo E. / E. Thilo, H.Grunze* // Z. anorg. allgem. Chem. – 1955. – № 281. – P. 269. **10.** *Moriv G. / G. Moriv,* J.Amer. Chem. Soc. – 1953. – № 75. – P. 5794. **11.** *Карякин Ю.В.* Чистые химические вещества / *Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов.* – М.: Химия, 1974. – 408 с. **12.** Реактивы. Натрий фосфорнокислый однозамещенный 2-водный. Технические условия: ГОСТ 245-76. [Действителен от 1977-07-01]. – М.: Изд.-во стандартов, 1976. – 10 с. **13.** *Черемисинова А.О.* Розробка методики визначення кількісного складу високотемпературних технологічних мастил на основі неорганічних полімерних фосфатів методом елюентної іонообмінної хроматографії / [А.О. Черемисинова, Я.В. Степаневськ, В.К. Стеба, П.Г. Сорока] // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 6. – С. 100 – 103. **14.** *Armellede S. / S. Armellede, D. Pierre* // Compt rend. – 1972. – № 275. – Vol. 25. – P. 1463. **15.** *Пархоменко В.Д.* Получение ферритовых порошков в потоках высокотемпературных теплоносителей / [В.Д. Пархоменко, П.И. Сорока, Л.А. Голубков, П.В. Лунатов]. – К.: Наук. думка, 1988. – 152 с. **16.** *Horwitz H.H. / H.H. Horwitz, G. Metzger* // Anal. Chem. – 1963. – № 10, Vol. 35. – P. 1464.

Поступила в редколлегию 22.03.10

В.М. ШЕВЧЕНКО, канд. хім. наук, **Т.І. ДУДА**, канд. хім. наук,
А.В. ПІДГОРНИЙ, канд. хім. наук, **Н.А. ГУЦ**, НТУУ"КПІ", м. Київ

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН

У статті описано метод одержання тонкого міцного біоцидного папероподібного матеріалу з використанням неорганічних волокон, який можна використовувати в електротехнічній, харчовій, фармацевтичній та інших галузях промисловості. Вивчено зв'язок фізико-хімічних явищ на межі поділу фаз тверде тіло-вода (або розчин солей) з експлуатаційними характеристиками готового матеріалу. Запропоновано застосовувати принцип перезарядки волокон (змінюючи їх ξ - потенціал), що створює найкращі умови взаємної коагуляції компонентів.

This paper describes a method for producing a strong thin paper-like biocide material based on inorganic fibres, which can be used in electrical engineering, food industry, pharmaceutical industry and other industries. A relationship between the performance of the material and physical-chemical phenomena at the solid-water (or salt solution) interface was studied. The principle of fibres recharging (by changing their ξ -potential) was proposed to create the most appropriate conditions for mutual coagulation of the components.

Практично немає галузі народного господарства, де б не використовувалась продукція целюлозно – паперової промисловості. Але папір, виготовлений із натуральних рослинних волокон має обмежений термін життя, бо підпадає під дію різного типу пліснявих грибів та мікроорганізмів, що використовують целюлозу як джерело вуглецю [1]. Тривалий постійний біохімічний процес руйнування целюлози здійснюється під дією мікроорганізмів, що мають специфічний фермент целюлазу. Пошук матеріалів, здатних протидіяти цьому впливу – проблема досить актуальна. Створення біостійких матеріалів, які характеризуються фунгіцидними, бактеріцидними та інсектицидними властивостями є важливим для вирішення багатьох прикладних завдань і застосування паперових пакувань у харчовій, медичній, косметичній промисловостях; забезпечення зберігання документального паперу, креслень, фотографій тощо. В літературі описані декілька шляхів підвищення біостійкості целюлозних волокон [2, 3]. Але у цілому проблему біостійкості вони не вирішують.

Для поліпшення біостійкості матеріалів перспективним є створення композиційних матеріалів з використанням неорганічних сировинних ресурсів (кварцевих, керамічних, базальтових структур). Такі модифікуючі волок-

на надають новим матеріалам ряд позитивних властивостей: термічну та хімічну стабільність, біостійкість, негорючість, малотоксичність.

Одержання картоноподібних матеріалів на основі, наприклад, базальтових волокон (плити, повсті, луска тощо) не викликає складностей. Але всі вони мають низьку міцність: після вакуумування (сушки) їх практично дуже важко зняти з сітки.

Як і інші волокна неорганічної природи, базальтові волокна не виявляють папероутворюючих властивостей, не фібрилюються, не можуть створювати структуру гідрогенних зв'язків, а реалізують чисто механічне зчеплення між волоконцями. Тому створити міцний тонкий матеріал на їх основі без застосування зв'язуючих речовин практично неможливо.

У даному дослідженні вивчена можливість одержання тонкого папероподібного біоцидного матеріалу, що містить у складі волокна неорганічної природи (базальта) у композиціях з іншими волокнами рослинного походження, наприклад, целюлозними у присутності та без наповнювача (Na-бентоніта).

Одержання тонкого папероподібного матеріалу на основі базальтових волокон передбачає його постійний контакт з водою та водносольовими системами. У таких умовах на межі розподілу фаз тверде тіло – вода (або тверде тіло – розчин солей) відбуваються різноманітні фізико – хімічні явища, що спричиняють утворення подвійного електричного шару на поверхні целюлозного та базальтових волокон.

При цьому за рахунок іоннообмінного комплексу полісахаридних волокон та гідроксогруп алюмосилікатів поверхня обох матеріалів набуває від'ємного заряду, а зовнішня обкладинка подвійного електричного шару складається з катіонів. Внаслідок однакового за знаком від'ємного електростатичного потенціалу є неможливим зв'язок контактуючих поверхонь волокон.

Для забезпечення ефективної взаємодії базальтових та целюлозних волокнистих фаз є доцільним досягти перезарядки поверхні одного з видів волокон (наприклад, целюлозного) скориставшись різними швидкостями перезарядки контактуючих матеріалів.

Встановлено, що перезарядка поверхні целюлозних матеріалів може бути забезпечена дією катіон – активного реагенту сульфату алюмінію у розчині за значень рН = 3,7 – 4,1. Базальтові волокна у вище зазначених умовах не змінюють знак потенціалу поверхні (перезарядка їх поверхні може здійсню-

тися за рН від 4,9 до 5,1).

Отже, можна не розділяючи компоненти, обробляти матеріал розчином $Al_2(SO_4)_3$ за встановленого значення рН та досягти перезарядки (або знизити до нуля) величину потенціалу целюлозного волокна. При цьому стає більшою можливість взаємної коагуляції між протилежно зарядженими волокнами і як наслідок новостворені матеріали набуватимуть поліпшених властивостей за міцністю та біологічною стійкістю.

У композиціях була використана сульфатна та сульфатна целюлоза з градусом помелу 60° ШР та базальтове волокно з діаметром 0,75 мкм. Для перезарядження поверхні целюлозних волокон використовували алюміній сульфат марки “ч.д.а.”. Волокна целюлози та базальту, що входять до складу композиції, багато разів промивали, висушували та обробляли розчином алюміній сульфату за певного значення рН. У момент перезарядки поверхні целюлозного волокна методом електроосмосу вимірювали електрокінетичний потенціал у розчині. Одержані модифіковані матеріали були протестовані на міцність та фільтруючу здатність у відповідності до методик. Результати лабораторних випробувань наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Експлуатаційні характеристики матеріалів

Показники	Вихідне целюлозне вол., %			Перезаряджене целюлозне вол., %		
	90	80	40	20	90	80
Розривна довжина, м	8220	7260	2120	38	9120	8315
Число подвійних перегибів	1760	1620	1150	18	1880	1790
Опір потоку повітря, мм вод. ст.	11	16	20	26	15	18
Час вільної течії, хв.	1,08	1,04	1,09	1,22	1,02	1,00

За визначеними експлуатаційними характеристиками модифікованих матеріалів, а саме: підвищена міцність та збільшений опір потоку повітря при фільтруванні, можна пропонувати застосовувати їх для фільтрації повітря і газів від забруднюючих частинок (наприклад, в авіаційній промисловості) та мікроорганізмів (у медицині). Отже, застосування перезарядки поверхні целюлозних волокон у процесі створення композиційних матеріалів із застосуванням базальтових волокон забезпечує умови для найбільш інтенсивної взаємодії контактуючих фаз. При цьому з композиційного складу виключаються коштовні та токсичні зв'язуючі речовини, а тому водночас зменшується вміст шкідливих відходів у стічних водах. Нові матеріали, створені із за-

стосуванням вище зазначеного методу характеризуються рядом поліпшених експлуатаційних характеристик у порівнянні із відповідними для виробів із целюлозних волокон.

Цікавим та перспективним, на думку авторів, є застосування композиційних матеріалів на основі базальтових волокон у напрямку одержання біоцидних продуктів, тобто матеріалів, що мають властивості знищувати бактерії. Авторами встановлено, що базальтове волокно стабільне до дії мікроорганізмів, пригнічує життєдіяльність та уповільнює ріст бактерій, інактивує ріст пор, тому ураження матеріалів слід віднести тільки за рахунок зв'язуючого (целюлози), що забезпечує міцність.

З метою дещо стандартизувати перевірку матеріалів на біостійкість Міжнародна електротехнічна комісія запропонувала певний набір грибів, по відношенню до яких визначається біостійкість матеріалів, серед них є три основні “целюлозоруйнівники”: *Stachybotrus atra*, *Chacktomium globosum* та *Raecilomyces varioti* (табл. 2).

Таблиця 2

Міцність та біостійкість матеріалів, що містять 50 % целюлозного та 50 % базальтового волокна

Розр. довжина, м	Злам, ч.п.п.	Опір струму повітря, мм рт.ст.	Капілярне всмоктування, мм/3хв.	У рідкій фазі	На поверхні твердої фази	У вологому середовищі
1920	1068	18	56,4	7	8	8
Перезаряджене целюлозне волокно в композиції						
2900	1610	20	64,3	4	6	6
Композиція + 10 % Na-бентоніта						
3100	1700	22	68,2	3	5	4

Необхідною умовою до методик перевірки біостійкості матеріалів є те, що всі методи повинні у максимально короткий строк виявляти ступінь стабільності даного матеріалу до певних мікроорганізмів. Тому всі досліди по перевірці біостійкості проводили у найбільш жорстких умовах для матеріалу та в той же час дуже сприятливим для розвитку мікроорганізмів, виходячи з того, що у таких умовах матеріал буде стійким, то у менш жорстких – він тим більше збереже свою стабільність.

Найбільш простим та розповсюдженим визначенням біостійкості є візуальне. У найпростішому випадку випробуванні зразки звожуються, пригнічуються грибами та розміщуються у певні умови.

Для більшої об'єктивності грибостійкість матеріалів перевірялась трьома методиками: у рідкому середовищі Ван-Інтерсона, на поверхні знезуженого агара (середовище Чапека) та у вологій камері з відносною вологістю повітря 98 %. Висів проривались щотижня на протязі 180 діб. Обростання грибами матеріалів оцінювалось по 10-бальній шкалі (де 10 балів – вища ступінь обростання, нижча грибостійкість).

У всіх дослідах брали однакову кількість поживного середовища. Посів проводили однаковою кількістю однорідної водяної суспензії спор.

Використовуючи візуальний метод при роботі з великою кількістю випробуваних матеріалів, можна уявити собі доволі об'єктивну картину їх порівняльної біостійкості. Автори вважають, що досліди по біостійкості слід проводити на грибах, що виділені з ураженого матеріалу. Тому всі відібрані нами гриби були виділені з ураженого матеріалу (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив перезарядки целюлозних волокон на біостійкість матеріалу, що містить базальтове та целюлозне волокна у співвідношенні 1 : 1

Види	Вихідне целюлозне волокно			Перезаряджене целюлозне волокно		
	У рідині	На поверхні тв. фази	У вологій камері	У рідині	На поверхні тв. фази	У вологій камері
<i>Chaetomium globosum</i>	7	6	7	5	6	5
<i>Paecilomyces varioti</i>	7	6	7	6	5	5
<i>Stachybotrus atra</i>	7	6	7	4	4	5
Суміш видів	7	7	8	6	6	6

Більш об'єктивне є визначення руйнування матеріалу ваговим методом: смужки матеріалів до зараження грибами та через повний час (місяць, три, шість) висушувались до постійної ваги, відмивались від грибного нальоту та слизу у 1 %-ному садовому розчині, воді та зважувались.

Крім того надійним та переконливим методом дослідження біоцидності матеріалів є фізико-механічні та експлуатаційні характеристики зразків. У цьому випадку випробування матеріал уражався грибами та по закінченні строку інкубації перевірявся на міцність. Ступінь руйнування встановлювалась шляхом порівняння вихідної міцності та остаточної.

Були досліджені зразки, що містять базальтові та целюлозні волокна

(вихідні та перезаряджені, що змінили знак та величину ξ -потенціалу), які обробляли антибактеріальними препаратами. Для цього сформований образок матеріалу, що мав композиційний склад базальтових та целюлозних волокон 1 : 1 накривали серветкою, змоченою у розчині бактерицидного препарату, віджимали та просушували.

Препарати добре розчиняються у воді, мають низьку токсичність та високу мікрофобну активність.

Це – похідні нітрофуранового та триазінового ряду: гекацид, фуралгін, етоній, вазин (табл. 4).

Таблиця 4

Антибактеріальні властивості композиційних матеріалів

Композиція	Діаметр зовнішнього пригнічення, мм
1. 50 % базальту + 50 % целюлози (вихідна) + фуралгін	12
50 % базальту + 50 % целюлози (перезаряджена) + фуралгін	14
50 % базальту + 50 % целюлози (перезаряджена) + 10 % Na-бентоніт	16,5
2. 50 % базальту + 50 % целюлози (вихідна) + гекацид	16
50 % базальту + 50 % целюлози (перезаряджена) + гекацид	19
50 % базальту + 50 % целюлози (перезаряджена) + гекацид (вихідна) + + 10 % Na-бентоніт	22
3. 50 % базальту + 50 % целюлози (вихідна) + вазин	34
50 % базальту + 50 % целюлози (перезаряджена) + вазин	38
50 % базальту + 50 % целюлози (перезаряджена) + вазин (вихідна) + + 10 % Na-бентоніт	41,5
4. 50 % базальту + 50 % целюлози (вихідна) + етоній	32
50 % базальту + 50 % целюлози (перезаряджена) + етоній	36
50 % базальту + 50 % целюлози (перезаряджена) + етоній (вихідна) + + 10 % Na-бентоніт	41

З даних таблиці можна зробити висновок, що всі зразки пригноблюються плісняовими грибами та мікроорганізмами (руйнуються).

Дослідження поведінки волокон показало, що перезарядка поверхневого електрокінетичного потенціалу целюлозних волокон забезпечує не тільки одержання більш міцного, але й більш стійкого до ураження грибами матеріалу (затримується процес появи плісняви, стійкість аглометарних спор зменшується, резистивність матеріалів збільшується). Додавання в систему напо-

внювача (Na-бентоніта) позитивно впливає на біоцидність матеріалів: у всіх випадках діаметр зони подавлення росту збільшується, антибактеріальність матеріалів зростає.

Список літератури: 1. *Фляте Д.М.* Свойства бумаги / *Давид Моисеевич Фляте.* – М.: Лесная промышленность, 1970. – 455 с. 2. *Alekseyev O.L.* The structure of the electric double layer and kinetics of recharging of solid surfaces / *O.L. Alekseyev, V.M. Shevchenko, I.A. Pavlova:* Conference Programme Abstracts [“International Symposium of electrokinetic Phenomena”], (Cracow, Poland, 2002). – Cracow: Institute of Catalysis and Surface Chemistry Polish Academy of Sciences, 2002. – 96 с. 3. *Овчаренко Ф.Д.* Кинетика перезарядки поверхности частиц / *Ф.Д. Овчаренко, О.Л. Алексеев, В.М. Шевченко* // Доклады Академии Наук СССР. – 1982. – Т. 262, № 5. – С. 1185.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК 665:664.3

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

О. В. ПОДЛІСНА, аспірант, НТУ «ХП»

В. Г. ГОПКАЛОВ, канд. біол., наук, ХНМУ

ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРЧОВОЇ ЦІННОСТІ ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНОВОЇ ОЛІЇ

Дана робота присвячена дослідженню впливу діацилгліцеринової олії на основні процеси ліпідного обміну в організмі. На основі отриманих біохімічних показників зроблено висновок, що вказана олія є нетоксичною, дозволяє запобігти накопиченню жирової маси та попередити розвиток тригліцеридемії та холестеринемії.

Influence of diacylglycerol oil on the main processes of lipid metabolism was investigated. According received biochemical indexes we conclude that mentioned oil has no toxicity and helps to prevent the development of adipopexia triglyceridemia and cholesteremia.

Актуальною проблемою, яка виникає внаслідок неправильного та надмірного вживання калорійної їжі, є надлишкова вага. Накопичення жиру в організмі та на внутрішніх органах (вісцеральний жир) має негативні наслідки для здоров'я. Вісцеральні жири відіграють критичну роль у розвитку так званого метаболічного синдрому, який поєднує у собі ряд факторів: артеріальну гіпертензію, абдомінальне ожиріння, інсулінорезистентність та дисліпідемію [1]. Дисліпідемія, що викликана метаболічним синдромом,

підвищує концентрацію ліпопротеїдів натще і в післяобідній період; призводить до зниження рівня ліпопротеїдів високої щільності, які мають атерогенні властивості [2]. Як відомо, серед усіх серцево-судинних захворювань саме атеросклероз та його клінічні прояви вносять найбільший вклад у захворюваність та смертність серед населення.

Нові підходи та напрями в галузі олійно-жирової індустрії дозволяють створювати нові специфічні продукти, збагачені інгредієнтами, які мають властивості, що перешкоджають накопиченню жиру в організмі.

За останні роки в Україні однією з інноваційних тенденцій харчової промисловості є розробка та впровадження продукції функціонального призначення. Продукти називають «функціональними», якщо вони містять нутрієнти, що спрямовано позитивно впливають на здоров'я людини та перешкоджають виникненню різноманітних захворювань [3]. Перспективним напрямом у цій сфері є олія, збагачена діацилгліцерином, ферментативною технологією якої розроблено в Національному технічному університеті «ХП».

Діацилгліцерини (ДАГ) – природний компонент гліцеридів багатьох жирів, які зустрічаються у вигляді двох ізоформ: 1,2 (або 2,3)-діацил-*sn*-гліцеринів (1,2-ДАГ) та 1,3-діацил-*sn*-гліцеринів (1,3-ДАГ) [4 – 6].

Фізіологічна цінність ДАГ у порівнянні з основним компонентом олії, триацилгліцерином (ТАГ), в процесі переварювання та засвоєння пояснюється особливим положенням жирної кислоти гліцеринової основи і проявляється в процесі травлення [7]. Метаболічна трансформація традиційної олії передбачає стадію гідролізу, що каталізується панкреатичною ліпазою з утворенням вільних жирних кислот (ВЖК) та 2-моноацилгліцеринів (2-МАГ), які згодом абсорбуються кишковими клітинами, внаслідок чого відбувається синтез ТАГ метаболічним шляхом 2-МАГ [8]. У випадку ДАГ олії продуктом гідролізу є 1-моноацилгліцерини, які в процесі метаболізму трансформуються до гліцерину та ВЖК, що абсорбуються клітинами кишечника, оминаючи подальший ресинтез триацилгліцеринів [9]. В результаті, в процесі травлення не утворюється надмірна кількість жирових часточок у сироватці крові, які депонуються у спеціалізованих клітинах жирової тканини [10].

В той же час, на сьогоднішній день практично відсутні систематичні дослідження щодо впливу діацилгліцеринової олії на перебіг метаболічних процесів.

Виходячи з цього, метою дослідницької роботи було встановлення та упорядкування даних стосовно функціональності діацилгліцеринової олії та її впливу на розвиток ожиріння та ліпідних аномалій.

Для реалізації поставленої задачі були проведені дослідження з використанням у якості біологічного матеріалу нелінійних білих щурів-самців на базі віварію Національного фармацевтичного університету. Маса тварин становила $150 \pm 4,79$ г, вік – 2 місяці. Під час експерименту тварини знаходилися при $t = 18 - 24$ °С, вологості 50 - 60 %, природному світловому режимі «день-ніч», у пластикових клітках, на збалансованому харчовому раціоні відповідно до діючих норм. Піддослідні мали вільний доступ до води та їжі.

Тварини були поділені на три групи – по 30 голів у кожній: I та II групи експонувалися визначеною кількістю триацилгліцеринової (соняшникової) та діацилгліцеринової олій відповідно. До складу дієти тварин контрольної групи вводилася рафінована дезодорована ТАГ олія у кількості, визначеній стандартним харчовим раціоном.

Для аналізу метаболічних властивостей досліджуваного продукту функціонального призначення було створено умови надлишкового надходження жирів при постійному рівні вуглеводів. Змодельована дієта створювала оптимальні умови для оцінки впливу олії на ліпідний обмін. Склад експериментальної дієти наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Експериментальний раціон піддослідних тварин (у г/100 г раціону)

Інгредієнти	I група	II група	Контрольна група
Діацилгліцеринова олія	0	20	0
Триацилгліцеринова олія	20	0	10
Протеїн	20	20	20
Вуглеводи	51,5	51,5	61,5
Вітаміни	1	1	1
Мінерали	3,0	3,0	3,0
Клітковина	4,5	4,5	4,5

Кожного дня здійснювався контроль фізіологічної активності з урахуванням летальності. Спостереження включали огляд за змінами у стані шкіри, очей, міху та слизової оболонки; соматоморна активність та характер поведінки. Спеціальна увага приділялася приросту маси у ході дослідження.

Вагові показники кожної групи визначалися через рівні проміжки часу, які становили 1 тиждень.

Кінцеве зважування здійснювалось безпосередньо перед запланованою аутопсією.

Через 4 тижні після початку експерименту піддослідних тварин було декапітовано натще під рауш-наркозом (діетиловий етер) згідно «Європейської конвенції по захисту хребетних тварин, яких використовують для експериментальних та наукових цілей» [11]. Забій здійснювали шляхом артеріального кровопускання з сонної артерії без консерванту. Зразок крові кількістю 5 – 7 см³ витримували при температурі 37 °С протягом 30 хв. у термошафі, потім при температурі 5 °С протягом 30 хв. Після чого пробірки центрифугувалися при 4000 об/хв упродовж 15 хв.

Після декапітації було здійснено розтин грудної клітини та відділення печінки та жирової тканини для розрахунку питомої та абсолютної ваги [12]. Отримані дані оброблені за допомогою t-критерію Ст'юдента з поправкою Бонфероні. Розбіжності оцінювали як вірогідні, починаючи зі значення рівня довірчої ймовірності $p < 0,05$.

Результати наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Маса печінки та жирової тканини експериментальних тварин

Питома вага, г/100 г маси тіла	I група	II група	Контрольна
Печінка	3,92±0,08	3,42±0,14	3,34±0,07
Жирова тканина	16,36±1,02	9,78±0,55	6,85±0,34

Аналіз даних, представлених в табл. 2, свідчить про те, що у тварин, які додатково отримували жири, відзначено збільшення відкладення жиру у жирових депо, однак у випадку прийому діацилгліцеринової олії воно менш виражене. У групі на діацилгліцериновій дієті в середньому відбувається зменшення питомої ваги печінки на 14 % на фоні зниження маси вісцерального жиру на 40 % порівняно з групою, яка споживала традиційну олію.

На рис. 1 представлено приріст маси тіла експериментальних груп, які експонувалися традиційною та діацилгліцериновою оліями відповідно.

За даними рис. 1 можна зробити висновок про те, що приріст маси тіла у групі, що вживала ДАГ-олію менше ніж у тварин, які експонувалися триацилгліцериновою олією: за перший тиждень споживання діацилгліцеринових жирів вказаний показник для II групи порівняно з I гру-

пою був менший на 16,5 %, за другий – на 18,8 %, протягом третього – на 20,3 %, за четвертий – на 22,3 %. За чотири тижня експерименту приріст маси тварин у групі на ДАГ-раціоні у цілому був менший на 19,5 % у порівнянні з групою на ТАГ-раціоні.

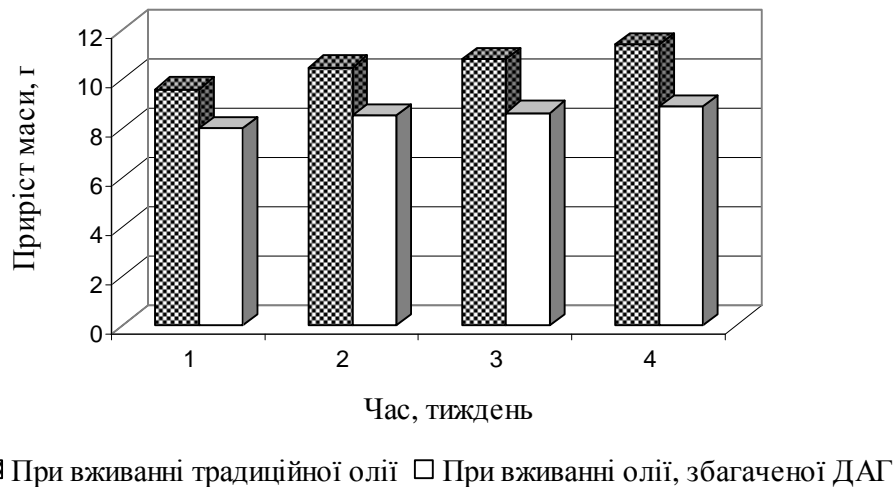


Рис. 1. Приріст маси тіла піддослідних тварин протягом дослідження

Аналізи дослідних матеріалів проводились на базі кафедри біохімії Харківського національного медичного університету.

У сироватці крові та гомогенаті печінки визначались наступні біохімічні показники:

- неетерифіковані жирні кислоти (НЕЖК) та молекули середньої маси (МСМ) визначались методом [13];
- кетонів тіла (КТ) визначались методом [14];
- глюкоза та загальні ліпіди визначались за допомогою наборів «FDelicit»;
- холестерин (ХС), ліпопротеїди високої щільності (ЛПВЩ), ТАГ, загальні фосфоліпіди (ФЛ) визначались ферментативно-фотометричним методом;
- ліпопротеїди дуже низької щільності (ЛПДНЩ) та ліпопротеїди низької щільності (ЛПНЩ) визначались біохімічним двостадійним методом з використанням розчинних реагентів [15].

Досліджені показники сироватки крові наведено в табл. 3.

Аналіз даних табл. 3 свідчить про те, що концентрація триацилгліцеринів сироватки крові у групі, яка споживала діацилгліцеринову олію менше на 37 % порівняно з групою, що експонувалася ТАГ-олією.

Рівень холестерину у сироватці крові на 30 % менше через 4 тижні прийому дієтичної олії у порівнянні з традиційною. Вміст ліпопротеїдів низької щільності та ліпопротеїдів дуже низької щільності у групі на раціоні олії, збагаченої ДАГ менше на 23 % та 27 % відповідно на фоні підвищення ЛПВЩ у сироватці крові на 50 % у порівнянні з групою на триацилгліцериновій дієті. Вміст фосфоліпідів сироватки крові вище на 23 % при експонуванні ДАГ-олією порівняно з ТАГ-аналогом. Крім того, при споживанні олії, збагаченої діацилгліцерином, спостерігається краща утилізація неетерифікованих жирних кислот, про що свідчить зниження їх концентрації на 7 % у сироватці крові піддослідних групи II порівняно з групою I. У піддослідних, до складу раціону яких входила діацилгліцеринова олія спостерігались зниження концентрації кетонів на 20 % порівняно з групою на ТАГ раціоні. Кількість глюкози у II групі була меншою за її рівень для груп I та контрольної на 10 % та 4 % відповідно. У ході досліджень впливу діацилгліцеринів на основні метаболічні процеси організму не було виявлено проявів токсикологічного впливу згідно інтегрованого показника молекул середньої маси.

Таблиця 3

Ліпідний спектр та біохімічні показники сироватки крові

Показники	I група	II група	Контрольна
ТАГ, ммоль/л	2,380 ± 0,11	1,501 ± 0,153	0,812 ± 0,095
ХС, ммоль/л	3,458 ± 0,114	2,423 ± 0,077	2,911 ± 0,118
ФЛ, ммоль/л	1,431 ± 0,071	1,758 ± 0,081	1,631 ± 0,069
КТ, мкмоль/л	232,12 ± 15,49	185,92 ± 7,64	180,88 ± 3,18
Глюкоза, ммоль/л	6,631 ± 0,119	5,981 ± 0,321	6,240 ± 0,22
ЛПНЩ, ммоль/л	1,871 ± 0,086	1,441 ± 0,099	1,851 ± 0,107
ЛПДНЩ, ммоль/л	0,820 ± 0,11	0,602 ± 0,076	0,363 ± 0,042
ЛПВЩ, ммоль/л	0,455 ± 0,037	0,681 ± 0,042	0,681 ± 0,066
НЕЖК, ммоль/л	0,261 ± 0,009	0,244 ± 0,007	0,204 ± 0,012
МСМ, у.о.	0,081 ± 0,008	0,071 ± 0,006	0,070 ± 0,01

Результати аналізу печінки піддослідних тварин наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Ліпідний спектр печінки

Показники	I група	II група	Контрольна
ТАГ, ммоль/г	0,391 ± 0,017	0,261 ± 0,021	0,172 ± 0,007
ХС, ммоль/г	0,112 ± 0,006	0,101 ± 0,005	0,061 ± 0,006

ФЛ, ммоль/г	0,171 ± 0,009	0,191 ± 0,005 ^c	0,181 ± 0,004
Загальні ліпіди, мг/г	52,27 ± 1,23	51,64 ± 1,56	48,80 ± 0,93

За даними таблиці 4 спостерігається зниження рівня триацилгліцеринів та холестерину у печінці тварин, які експонувалися ДАГ-олією, відповідно на 35 % та 10 % у порівнянні з піддослідними, що знаходилися на дієті, до складу якої входила традиційна олія. В той же час рівень фосфоліпідів другої групи порівняно з першою підвищився на 10 %.

Узагальнюючи дані щодо вмісту триацилгліцеринів та холестерину, які представлені в табл. 3 та 4, можна зробити висновок, що при прийомі діацилгліцеринової олії відбувається зниження ресинтезу триацилгліцеринів в епітелії кишечника та їх транспорту з кишечника в печінку. Тобто ДАГ-олія перешкоджає розвитку жирової інфільтрації печінки, а також дозволяє запобігти накопиченню жирової маси та попередити розвиток тригліцеридемії та холестеринемії.

Таким чином, результати проведених досліджень свідчать про те, що олія, збагачена діацилгліцеридами є нетоксичною для організму. За своїми функціональними показниками вона є більш корисною для організму у порівнянні з традиційною рослинною олією, і може бути використана у складі повсякденного раціону харчування без додаткових рекомендацій та обмежень.

Список літератури: 1. Білецький С.В. Клініко-біохімічні маркери метаболічного синдрому при артеріальній гіпертензії у дорослих та дітей / [С.В. Білецький, Т.В. Казанцева, І.А. Зорій, О.А. Петринич] // Буковинський медичний вісник. – 2008. – Т. 2, № 1. 2. Ruotolo G. Dyslipidemia of the metabolic syndrome / G. Ruotolo, B.V. Howard // Current Cardiology Reports. – 2002 – Vol. 4 – P. 494 – 500. 3. Neeser J.R. Bioprocesses and biotechnology for functional foods and nutraceuticals / J.R. Neeser, J.B. German. – New York: Marcel Dekker. Inc., 2004. – 484 p. 4. Murase T. Dietary diacylglycerol suppresses high fat and high sucrose diet-induced body fat accumulation in C57BL/6J mice / [T. Murase, T. Mizuno, T. Omachi and oth.] // Journal of Lipid Research – 2001. – Vol. 42. – P. 372 – 378. 5. Nagao T. Dietary diacylglycerol suppresses accumulation of body fat compared to triacylglycerol in men in a double-blind controlled trial / [T. Nagao, H. Watanabe, N. Goto and oth.] // Journal of Nutrition – 2000. – Vol. 130. – P. 792–797. 6. Taguchi, H. Double-blind controlled study on the effects of dietary diacylglycerol on postprandial serum and chylomicron triacylglycerol responses in healthy humans / H. Taguchi, H. Watanabe, K. Onizawa, T. Nagao, N. Gotoh, T. Yasukawa, R. Tsushima, H. Shimasaki, H. Itakura // Journal of the American College of Nutrition – 2000. – Vol. 19. – P. 789–796. 7. Cao, J. Cloning and functional characterization of a mouse intestinal acyl-CoA : monoacylglycerol acyltransferase / J. Cao, J. Lockwood, P. Burn, Y. Shi // J. Biol. Chem. – 2003. – Vol. 278. – P. 13860–13866. 8. Cheng, D. Identification of acyl coenzyme A: monoacylglycerol acyltransferase 3, an intestinal specific enzyme implicated in dietary fat absorption / D. Cheng, T. C. Nelson, J. Chen, S. G. Walker, J. Wardwell-Swanson, R. Meegalla, R. Taub, J. T. Billheimer, M. Ramaker, J. N. Feder // J. Biol. Chem. – 2003 – Vol. 278. – P.

13611–13614. **9.** *Watanabe, H.* Nutritional characterization of diacylglycerols in rats / K. Onizawa, H. Taguchi, M. Kobori, H. Chiba, S. Naito, N. Matsuno, T. Yasukawa, M. Hattori, H. Shimasaki // *J. Jpn. Oil Chem. Soc.* – 1997 – Vol. 46. – P. 301-307. **10.** *Tada, N.* Physiological actions of diacylglycerol outcome // *Curr. Opin. Clin. Nutr. Metab. Care.* – 2004 – Vol. 7. – P. 145-149. **11.** Європейська конвенція про захист хребетних тварин, що використовуються для дослідних та інших наукових цілей: збірка договорів Ради Європи: Українська версія / пер. та ред. Є. М. Вишневецький. – К.: Парламентське видавництво, 2000. – 654 с. **12.** Лабораторные методы исследования в клинике: справочник / [под редакцией В. Меньшикова]. – М.: Медицина, 1987. **13.** *Камышиников В.* Справочник по клинико-биохимическим исследованиям и лабораторной диагностике / В. Камышиников. – М.: Медпресс-информ, 2004. – 911 с. **14.** *Базарнова М.А.* Клінічна лабораторна діагностика. Практичні заняття з клінічної біохімії: навчальний посібник / М.А. Базарнова, З.П. Гетте. – К.: Вища школа, 1994. – 215 с. **15.** *Friedwald W.T.* Estimation of the concentration of low-density lipoprotein cholesterol in plasma without use of preparation ultracentrifuge / W.T. Friedwald, R.I. Levy, D.S. Fredrickson // *Clin. Chem.* – 1972. – Vol. 18. – P. 499 – 509.

Надійшла до редколегії 22.03.10

Содержание

1.	И.С. БЕЛОГУР, И.М. РЫЩЕНКО, А.С. САВЕНКОВ, Л.Н. ЭРАЙЗЕР ДИАГРАММА СИСТЕМА $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ НИТРАТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НОВО-АМВРОСИЕВСКОГО ФОСФОРИТА	3
2.	А.М. БУТЕНКО, О.Л. СІНЧЕСКУЛ, В.О. ЛОБОЙКО, Н.Б. МАРКОВА АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ІМОВІРНИХ ПРОМОТОРІВ КАТАЛІЗАТОРА СТК	8
3.	М.Д. ВОЛОШИН, Н.П. ПОЛІТОВА ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СТАРІННЯ БІТУМУ ЗА ОКАЗНИКОМ ТЕМПЕРАТУРА КРИХКОСТІ	13
4.	О.В. ІВАНЮК, І.М. АСТРЕЛІН, В.І. СУПРУНЧУК, Н.О. СТЕЛЬМАХ ТЕРМОДИНАМІЧНІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСІВ ШПІНЕЛЕУТВОРЕННЯ ПРИ СИНТЕЗІ НЕОРГАНІЧНИХ ПІГМЕНТІВ	19
5.	Г.И. ГРИНЬ, П.А. КОЗУБ, А.А. ЛАВРЕНКО, А.М. СИНИЦКАЯ, Д.Н. ДЕЙНЕКА, Л.Н. БОНДАРЕНКО ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПРИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ	24
6.	И.В. КОВАЛЕНКО, Л.В. ЧЕРНЕНКО, С.В. ХАЙНАКОВ, Н.М. СТЕПАНЕНКО, А.А. АНДРИЙКО ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА ТИТАНА (IV) МЕТОДОМ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА В РАСПЛАВАХ НИТРАТОВ	30
7.	Г.В. КРИМЕЦЬ, І.М. АСТРЕЛІН, Н.М. ТОЛСТОПАЛОВА, В.І. СУПРУНЧУК, Є.В. КОВТУН МЕХАНІЗМ ВЗАЄМОДІЇ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ З КАОЛІНОМ	35
8.	И.Г. КРУТЬКО, А.В. КИПРЯ, В.А. КОЛБАСА, А.С. КОМАРОВ, К.А. САЦЮК О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРОУГЛЕРОДА ИЗ ГОЛОВНОЙ ФРАКЦИИ СЫРОГО БЕНЗОЛА ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	43
9.	К.А. КУЧЕР, В.И. СОЗОНТОВ, В.В. КАЗАКОВ, Г.И. ГРИНЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА (IV) ОЗОНОМ И ПОГЛОЩЕНИЯ N_2O_5 КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ	48
10.	Р.В. МАКОВСКИЙ, Л.Ф. БУТУЗОВА, С. МАРИНОВ АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ГРУПП ПРОДУКТО ТЕРМОФИЛЬТРАЦИОННОГО ЦЕНРИФУГИРОВАНИЯ УГЛЕЙ И УГОЛЬНЫХ ШИХТ	55
11.	Ф. ФЕНДРИ, Т.Е. МИТЧЕНКО, З.В. МАЛЕЦКИЙ ОПТИМИЗАЦИЯ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ МОРСКОЙ ВОДЫ ДЛЯ НУЖД ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ	59
12.	Ю.С. НАГОРНИЙ, А.Ю. РУЖИНА, С.Ю. НАГОРНА ПІДГОТОВКА ПИТНОЇ ВОДИ ДЛЯ НАСЕЛЕННЯ МІСТА ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬКА	71
13.	Е.А. МИХАЙЛОВА, А.А. ЛОБОЙКО, И.В. БАГРОВА, В.А. ПАНАСЕНКО ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ОТХОДЫ СОДОВЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ИХ УТИЛИЗАЦИИ	78
14.	Т.І. ОБУШЕНКО, І.М. АСТРЕЛІН, Н.М. ТОЛСТОПАЛОВА, Ю.М. ФЕДЕНКО, М.А. ВОРОЖЦОВ ДОСЛІДЖЕННЯ ФЛОТООКСТРАКЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ МІДІ ЗІ СТІЧНИХ	84

	ВОД	
15.	О.М. ОГУРЦОВ, О.М. БЛИЗНЮК, Н.Ю. МАСАЛТИНА КІНЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ НАКОПИЧЕННЯ ДЕФЕКТІВ В РАДІАЦІЙНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ СТРУКТУРИ КРИСТАЛІВ ОПРОМІНЕННЯМ	94
16.	С.А. ОПАРИН, П.И. СОРОКА ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МЕЛЬНИЦЕ УДАРНО-ОТРАЖАТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ	98
17.	В.В. ПАНАСЕНКО, Г.И. ГРИНЬ, С.А. МАЗУНИН ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $KCl - (C_2H_5)_2NH_2Cl - H_2O$ ПРИ 30 °С	103
18.	М.О. ПАНАСЕНКО, Л.О. АНГОЛЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО МАРКЕТИНГОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ РИНКУ ВУГЛЕЦЬ-ГРАФІТОВОЇ ВОГNETРИВКОЇ ПРОДУКЦІЇ ЯК ІНСТРУМЕНТ СТВОРЕННЯ ІНФОРМАЦІЙНОЇ БАЗИ ДЛЯ СПЕЦІАЛІСТІВ ТА ВИРОБНИКІВ	108
19.	Ю.В. ПУЛЬНИКОВА, І.Г. КРУТЬКО ХАРАКТЕРИСТИКА КАМ'ЯНОВУГЛЬНИХ ВОДНИХ ЕМУЛЬСІЙ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПРОЛІЗУ ВУГЛЬНОЇ ШИХТИ	112
20.	В.В. СПІВАК, І.М. АСТРЕЛІН, Н.М. ТОЛСТОПАЛОВА АДСОРБЦІЯ ЙОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПРИРОДНИМИ ТА МОДИФІКОВАНИМИ БЕНТАНОЇДАМИ	117
21.	Т.Є. МІТЧЕНКО, Н.В. МАКАРОВА, О.А. ШЕВЧУК, М.О. СУСЬ ПОРІВНЯЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ВИБІР ОПТИМАЛЬНОГО СОРБЕНТУ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ НАДЛИШКУ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ	128
22.	Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, О.Н. ЧУНЯЕВ, Л.О. ЧУНЯЕВА САМООРГАНИЗАЦИЯ КАРБИДНЫХ СЛОЕВ ПРИ ДИФФУЗИОННОМ ПОВЕРХНОСТНОМ ЛЕГИРОВАНИИ ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫХ СПЛАВОВ КАРБИДООБРАЗОВАТЕЛЯМИ	135
23.	В.М. ФРУМИН, Р.В. МИРОШНИЧЕНКО РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ ТЕПЛОВЫХ ПОТОКОВ В ОТДЕЛЕНИИ ДИСТИЛЛЯЦИИ ПРОИЗВОДСТВА КАЛЬЦИНИРОВАННОЙ СОДЫ	144
24.	Г.П. ХОМЕНКО, В.М. УТЕШЕВ РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ АНТИБЛОКИРАТОРА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК	147
25.	А.А. ЧЕРЕМИСИНОВА, П.И. СОРОКА, С.А. ВОЛКОВА, В.К. СТЕБА, Я.В. СТЕПНЕВСКАЯ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЗМА И КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСАМЕТАФОСФАТА НАТРИЯ ИЗ ОДНОЗАМЕЩЕННОГО ДВУХВОДНОГО ОРТОФОСФАТА	152
26.	В.М. ШЕВЧЕНКО, Т.І. ДУДА, А.В. ПІДГОРНИЙ, Н.А. ГУЦ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З БАЗАЛЬТОВИХ ВОЛОКОН	164
27.	П. О. НЕКРАСОВ, О. В. ПОДЛІСНА, В. Г. ГОПКАЛОВ ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРЧОВОЇ ЦІННОСТІ ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНОВОЇ ОЛІЇ	170

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск
“Хімія, хімічна технологія та екологія”

Збірник наукових праць

Випуск № 11

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. № 76-10

Підп. до друку 04.04.2010 р. Формат 60x84 1/16. Папір офісний.
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 10. Обл.-вид. арк. 10.
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 876. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ “ХПІ”.

61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3657 від 24.12.2009 р.

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.

61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16