

**ВЕСТНИК**  
НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

---

*Сборник научных трудов*

*Тематический выпуск*

*«Химия, химическая технология и экология»*

**22'2010**

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. Епифанов, канд. 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, канд. 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](mailto: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. – № 22. – 188 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

**В. В. РОМАНЮК**, канд. техн. наук, ХНУ, м. Хмельницький

## ПОБУДОВА ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ В'ЯЗКОСТІ ПОЛІМЕРІВ З ВИКОРИСТАННЯМ МАТРИЧНОЇ ГРИ

Представлено формалізацію процесу знаходження групи коефіцієнтів для температурної залежності в'язкості полімеру. Запропоновано метод суміщення скінченного набору таких залежностей, отриманих при різних температурах переходу у скловидну речовину, з використанням відстані у функціональному просторі  $L_{\infty}(T_{\min}; T_{\max})$ , де  $(T_{\min}; T_{\max})$  є інтервалом визначення температурної залежності в'язкості полімеру. Знайдені відстані між зафіксованими температурними залежностями покладаються елементами матриці антагоністичної гри, оптимальна стратегія другого гравця у якій містить імовірності, з якими слід реалізовувати відповідні температурні залежності.

There has been represented formalization of process of finding the coefficients group for temperature dependence of polymer viscosity. Suggested a method of superposing the finite collection of such dependences, obtained by different vitrification temperatures, with used the distance in functional space  $L_{\infty}(T_{\min}; T_{\max})$ , where  $(T_{\min}; T_{\max})$  is the interval of polymer viscosity temperature dependence definition. The found distances between the fixed temperature dependences are laid as elements of the matrix of the antagonistic game, in which the second player optimal strategy contains probabilities, with which it should realize the corresponding temperature dependences.

**Вступ та постановка проблеми.** Уже більше за півстоліття реологія полімерів існує як самостійний науковий напрямок, що у різних аспектах поєднується з молекулярною фізикою, механікою суцільних середовищ і технологією переробки та застосування високомолекулярних з'єднань [1, 2]. Практичне використання реологічних дослідів пов'язане, зокрема, зі створенням нових технологічних процесів переробки пластичних мас, резинових сумішей і волокон [1, 3, 4]. Предметом реології полімерів є опис їх механічних властивостей у різних режимах деформування, коли одночасно може виявлятися їх здатність до течії та накопичення оборотних деформацій. Серед різних механічних властивостей полімерних систем, котрі знаходяться у текучому стані, найбільш важливою у практичному відношенні і такому, що найбільш легко піддається експериментальному вивченню, є в'язкість, котра вимірюється при зсувній течії. Зазвичай в'язкість визначають як

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}, \quad (1)$$

де  $\tau$  є дотичним напруженням, а  $\dot{\gamma}$  є градієнтом швидкості при простому зсуві.

Сукупність залежностей в'язкості полімерних систем від температури  $T$ , тиску, режимів деформації визначає їх в'язкісні властивості, котрі обумовлені природою і складом полімеру. Вивчення температурної залежності в'язкості полімерів  $\eta = \eta(T)$  має дуже важливе значення для розуміння механізму процесу їх течії і для з'ясування зв'язку між структурою макромолекул та їх поведінкою при деформуванні. Температурна залежність в'язкості полімерів суттєво впливає на їх технологічні властивості, оскільки чуттєвість в'язкості до зміни температури визначає не тільки вибір режиму переробки, але й якість виробу та вимоги до контрольно-регулювальної апаратури.

**Аналіз досліджень по температурній залежності в'язкості полімерів.** Існує декілька підходів до вивчення залежності  $\eta = \eta(T)$ . За одним із них, що пов'язаний із теорією абсолютних швидкостей реакції [1, с. 121],

$$\eta(T) = a \exp\left(\frac{b}{T}\right), \quad (2)$$

де  $a$  та  $b$  є деякими постійними, причому  $b = \frac{E}{R}$ , де  $E$  — це енергія активації процесу течії,  $R$  — газова постійна.

Рівняння (2), яке називають рівнянням Арреніуса, досить широко обговорювалось у наукових колах через публікації та конференції [5, 6]. Загальну експоненціальну тенденцію зменшення в'язкості полімеру при збільшенні температури воно, безумовно, яскраво демонструє. Проте, як показує більш детальний розгляд питання залежності  $\eta = \eta(T)$ , коефіцієнт  $a$  у (2) все ж таки є функцією температури [1].

Інший підхід до теорії температурної залежності в'язкості полімерної рідини пов'язаний із концепцією вільного об'єму [1, с. 123; 5]. Ця концепція заснована на ідеї про те, що текучість рідин обумовлена наявністю в них вільного просторового об'єму [5, 7, 8]. За теорією вільного об'єму залежність в'язкості від вільного просторового об'єму виражається експоненціальним рівнянням, де вільний просторовий об'єм має температурну залежність.

Згідно з цим

$$\eta(T) = \eta_g \cdot 10^{\frac{C_1(T-T_g)}{C_2+T-T_g}}, \quad (3)$$

де  $T_g$  є температурою переходу у скловидну речовину,  $\eta_g$  є в'язкістю при  $T = T_g$ , а  $C_1$  і  $C_2$  – константи, котрі є функціями від  $T_g$ .

Зазвичай приймають, що залежність (3) застосовна при  $T \in [T_g; T_g + 100]$ . Відповідно температурна залежність (2) застосовується для  $T < T_g$  і  $T > T_g + 100$ . Хоча й сегмент  $[T_g; T_g + 100]$  застосування залежності (3) визначений емпірично, все ж вид залежності  $\eta = \eta(T)$  для полімерів можна брати як

$$\begin{aligned} \eta(T) = & a \left( \frac{1 - \text{sign}(T - T_g)}{2} \text{sign}|T - T_g| + \frac{1 + \text{sign}(T - T_g - 100)}{2} \text{sign}|T - T_g - 100| \right) \times \\ & \times \exp\left(\frac{b}{T}\right) + \eta_g \left( \frac{1 + \text{sign}(T - T_g)}{2} \cdot \frac{1 - \text{sign}(T - T_g - 100)}{2} (2 - \text{sign}|T - T_g|) \times \right. \\ & \left. \times (2 - \text{sign}|T - T_g - 100|) \right) \cdot 10^{\frac{C_1(T-T_g)}{C_2+T-T_g}}, \quad (4) \end{aligned}$$

де коефіцієнти  $a$ ,  $b$ ,  $C_1$  та  $C_2$  для конкретного виду полімеру визначаються експериментально при вимірюванні в'язкості при різних температурах, а в'язкість  $\eta_g$  визначається при температурі  $T_g$  переходу у скловидну речовину.

Втім, для кожного полімеру температура  $T_g$  не тільки своя, ця температура обумовлюється ще й кінетикою охолодження полімеру, а також, зрозуміло, рядом інших, менш важливих, факторів. Врахувати усі ці фактори напрочуд складно, тому можна говорити про залежність (4) як таку, що визначена на деякому інтервалі  $(T_{\min}; T_{\max})$  температур, де  $[T_g; T_g + 100] \subset (T_{\min}; T_{\max})$ , при нечіткій температурі  $T_g$ , тобто там

$T_g \in [T_g^{(\min)}; T_g^{(\max)}]$  для одного й того ж полімеру. Проблема полягає у тому, щоб цю “нечіткість” температури  $T_g$  переходу у скловидну речовину якнайліпшим чином врахувати при визначенні залежності (4) для кожного виду полімеру.

**Формулювання мети статті та постановка завдань.** Метою статті є формалізація процесу знаходження коефіцієнтів  $a$ ,  $b$ ,  $C_1$  та  $C_2$  для залежності (4) та побудова цієї залежності для конкретного виду полімеру з урахуванням того, що температура  $T_g$  переходу у скловидну речовину належить, взагалі кажучи, деякому сегменту і не може бути остаточно визначена як точка даного сегмента. Для цього необхідно спочатку знайти окремо пари коефіцієнтів  $a$  та  $b$  і  $C_1(T_g)$  та  $C_2(T_g)$ , після чого розробити метод суміщення континууму чи, радше (у практичному сенсі), скінченного набору залежностей виду (4), отриманих при

$$\{T_g^{(j)}\}_{j=1}^J \subset [T_g^{(\min)}; T_g^{(\max)}], \quad J \in \mathbb{N} \setminus \{1\}, \quad (5)$$

тобто при конкретних і різних  $T_g \in \{T_g^{(j)}\}_{j=1}^J$ .

**Визначення коефіцієнтів  $a$  та  $b$  у залежності (2).** Для визначення коефіцієнтів  $a$  та  $b$ , припускаючи постійність  $a$  при зміні температури, достатньо провести два вимірювання в'язкості при двох температурах  $T_1$  та  $T_2$ , де  $T_1 \neq T_2$ ,  $T_1 < T_g$  та  $T_2 < T_g$  або  $T_1 > T_g + 100$  та  $T_2 > T_g + 100$  (останнє, принаймні, є практично здійсненним). Тоді

$$\eta_1 = \eta(T_1) = a \exp\left(\frac{b}{T_1}\right), \quad \eta_2 = \eta(T_2) = a \exp\left(\frac{b}{T_2}\right). \quad (6)$$

Маємо:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\eta(T_1)}{\eta(T_2)} = \frac{a \exp\left(\frac{b}{T_1}\right)}{a \exp\left(\frac{b}{T_2}\right)} = \exp\left(\frac{b}{T_1} - \frac{b}{T_2}\right) = \exp\left(\frac{bT_2 - bT_1}{T_1T_2}\right). \quad (7)$$

Прологарифмувавши (7), легко знаходимо коефіцієнт  $b$ :

$$b = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\eta_1}{\eta_2}. \quad (8)$$

Тоді коефіцієнт  $a$  легко знайти з одного з рівнянь у (6):

$$a = \eta_1 \exp\left(-\frac{b}{T_1}\right) = \eta_1 \exp\left(-\frac{\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\eta_1}{\eta_2}}{T_1}\right) = \eta_1 \exp\left(\frac{T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\eta_1}{\eta_2}\right). \quad (9)$$

Таким чином, залежність (2) після вимірювань  $\{\eta(T_1), \eta(T_2)\} = \{\eta_1, \eta_2\}$  набуває остаточно вигляду:

$$\begin{aligned} \eta(T) &= \eta_1 \exp\left(\frac{T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{\eta_1}{\eta_2}\right) \exp\left(\frac{\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\eta_1}{\eta_2}}{T}\right) = \\ &= \eta_1 \exp\left(\frac{T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\eta_1}{\eta_2} \left[\frac{T_1}{T} - 1\right]\right). \end{aligned} \quad (10)$$

Зауважимо, однак, що вимірювання двох в'язкостей  $\eta_1$  та  $\eta_2$  слід проводити при достатньо віддалених одна від одної температурах  $T_1$  та  $T_2$ , що забезпечить мінімальну похибку при побудові (10).

**Визначення коефіцієнтів  $C_1$  та  $C_2$  у залежності (3).** Для визначення коефіцієнтів  $C_1$  та  $C_2$  при відомій  $T_g$  та  $\eta_g = \eta(T_g)$  достатньо провести два вимірювання в'язкості при двох різних температурах  $T_3$  та  $T_4$ , де  $T_3 < T_4$  та  $\{T_3, T_4\} \in (T_g; T_g + 100)$ . Тоді

$$\eta_3 = \eta(T_3) = \eta_g \cdot 10^{\frac{C_1(T_3 - T_g)}{C_2 + T_3 - T_g}}, \quad \eta_4 = \eta(T_4) = \eta_g \cdot 10^{\frac{C_1(T_4 - T_g)}{C_2 + T_4 - T_g}}. \quad (11)$$

Далі із першого рівняння в (11) маємо:

$$\begin{aligned} \lg \frac{\eta_3}{\eta_g} &= \frac{C_1(T_3 - T_g)}{C_2 + T_3 - T_g}, \\ (C_2 + T_3 - T_g) \lg \frac{\eta_3}{\eta_g} &= C_1(T_3 - T_g), \\ C_1 &= \frac{C_2 + T_3 - T_g}{T_3 - T_g} \lg \frac{\eta_3}{\eta_g}. \end{aligned} \quad (12)$$

Із другого рівняння в (11) маємо:

$$\begin{aligned} \lg \frac{\eta_4}{\eta_g} &= \frac{C_1(T_4 - T_g)}{C_2 + T_4 - T_g}, \\ (C_2 + T_4 - T_g) \lg \frac{\eta_4}{\eta_g} &= C_1(T_4 - T_g), \\ C_2 &= \frac{C_1(T_4 - T_g)}{\lg \frac{\eta_4}{\eta_g}} - (T_4 - T_g). \end{aligned} \quad (13)$$

Підставимо (12) у (13) й отримаємо рівняння відносно коефіцієнта  $C_2$ :

$$\begin{aligned} C_2 &= \frac{\frac{C_2 + T_3 - T_g}{T_3 - T_g} (T_4 - T_g) \lg \frac{\eta_3}{\eta_g}}{\lg \frac{\eta_4}{\eta_g}} - (T_4 - T_g) = \\ &= C_2 \frac{\frac{T_4 - T_g}{T_3 - T_g} \lg \frac{\eta_3}{\eta_g}}{\lg \frac{\eta_4}{\eta_g}} + (T_4 - T_g) \frac{\lg \frac{\eta_3}{\eta_g}}{\lg \frac{\eta_4}{\eta_g}} - (T_4 - T_g). \end{aligned} \quad (14)$$

З (14) уже можна виписати вираз для коефіцієнта  $C_2$ :



$$\begin{aligned}
C_2 &= \frac{(T_4 - T_g) \frac{\lg \frac{\eta_3}{\eta_g} - (T_4 - T_g)}{\lg \frac{\eta_4}{\eta_g}}}{1 - \frac{\frac{T_4 - T_g}{T_3 - T_g} \lg \frac{\eta_3}{\eta_g}}{\lg \frac{\eta_4}{\eta_g}}} = \frac{(T_4 - T_g) \left( \lg \frac{\eta_3}{\eta_g} - \lg \frac{\eta_4}{\eta_g} \right)}{\lg \frac{\eta_4}{\eta_g} - \frac{T_4 - T_g}{T_3 - T_g} \lg \frac{\eta_3}{\eta_g}} = \\
&= \frac{(T_3 - T_g)(T_4 - T_g)(\lg \eta_3 - \lg \eta_4)}{(T_3 - T_g)(\lg \eta_4 - \lg \eta_g) - (T_4 - T_g)(\lg \eta_3 - \lg \eta_g)}. \quad (15)
\end{aligned}$$

Коефіцієнт  $C_1$  знайдемо із (12), підставляючи туди (15):

$$\begin{aligned}
C_1 &= \frac{\frac{(T_4 - T_g) \left( \lg \frac{\eta_3}{\eta_g} - \lg \frac{\eta_4}{\eta_g} \right)}{\lg \frac{\eta_4}{\eta_g} - \frac{T_4 - T_g}{T_3 - T_g} \lg \frac{\eta_3}{\eta_g}} + T_3 - T_g}{T_3 - T_g} \lg \frac{\eta_3}{\eta_g} = \\
&= \left( \frac{(T_4 - T_g) \left( \lg \frac{\eta_3}{\eta_g} - \lg \frac{\eta_4}{\eta_g} \right)}{(T_3 - T_g) \lg \frac{\eta_4}{\eta_g} - (T_4 - T_g) \lg \frac{\eta_3}{\eta_g}} + 1 \right) \lg \frac{\eta_3}{\eta_g} = \\
&= \left[ \frac{(T_4 - T_g)(\lg \eta_3 - \lg \eta_4)}{(T_3 - T_g)(\lg \eta_4 - \lg \eta_g) - (T_4 - T_g)(\lg \eta_3 - \lg \eta_g)} + 1 \right] (\lg \eta_3 - \lg \eta_g). \quad (16)
\end{aligned}$$

Таким чином, залежність (3) після вимірювань  $\{\eta(T_3), \eta(T_4)\} = \{\eta_3, \eta_4\}$  в інтервалі  $(T_g; T_g + 100)$  остаточно набуває вигляду:

$$\eta(T) = \eta_g \cdot 10^{\frac{\left[ \frac{(T_4 - T_g)(\lg \eta_3 - \lg \eta_4)}{(T_3 - T_g)(\lg \eta_4 - \lg \eta_g) - (T_4 - T_g)(\lg \eta_3 - \lg \eta_g)} + 1 \right] (\lg \eta_3 - \lg \eta_g) (T - T_g)}{(T_3 - T_g)(\lg \eta_4 - \lg \eta_g) - (T_4 - T_g)(\lg \eta_3 - \lg \eta_g)} + T - T_g}, \quad (17)$$

де, зрозуміло, вимірювання двох в'язкостей  $\eta_3$  та  $\eta_4$  слід проводити при достатньо віддалених одна від одної температурах  $T_3$  та  $T_4$ , щоб забезпечити мінімальну похибку при побудові (17). Крім того, ці температури мають бути достатньо віддаленими і від кінців інтервалу  $(T_g; T_g + 100)$ .

**Суміщення скінченного набору залежностей (4) при різних температурах (5) переходу у скловидну речовину.** На основі проведених чотирьох вимірювань  $\{\eta(T_k)\}_{k=1}^4 = \{\eta_k\}_{k=1}^4$  в'язкості конкретного виду полімеру, де  $T_1 < T_2$ ,  $T_1 > T_g + 100$ ,  $T_2 > T_g + 100$ ,  $T_3 < T_4$ ,  $\{T_3, T_4\} \in (T_g; T_g + 100)$ , отримана залежність (4)

$$\begin{aligned} \eta(T, T_g) = & \eta_1 \left( \frac{1 - \text{sign}(T - T_g)}{2} \text{sign}|T - T_g| + \right. \\ & \left. + \frac{1 + \text{sign}(T - T_g - 100)}{2} \text{sign}|T - T_g - 100| \right) \exp \left( \frac{T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\eta_1}{\eta_2} \left[ \frac{T_1}{T} - 1 \right] \right) + \\ & + \eta_g \left( \frac{1 + \text{sign}(T - T_g)}{2} \cdot \frac{1 - \text{sign}(T - T_g - 100)}{2} (2 - \right. \\ & \left. - \text{sign}|T - T_g|) (2 - \text{sign}|T - T_g - 100|) \right) \times \\ & \times 10^{\frac{\left[ \frac{(T_4 - T_g)(\lg \eta_3 - \lg \eta_4)}{(T_3 - T_g)(\lg \eta_4 - \lg \eta_g) - (T_4 - T_g)(\lg \eta_3 - \lg \eta_g)} + 1 \right] (\lg \eta_3 - \lg \eta_g)(T - T_g)}{\frac{(T_3 - T_g)(T_4 - T_g)(\lg \eta_3 - \lg \eta_4)}{(T_3 - T_g)(\lg \eta_4 - \lg \eta_g) - (T_4 - T_g)(\lg \eta_3 - \lg \eta_g)} + T - T_g}}}, \end{aligned} \quad (18)$$

з уже врахованими (10) і (17) має місце тільки при фіксованій температурі  $T_g$ .

Якщо ж у процесі дослідження полімеру було зафіксовано  $J$  температур (5) переходу у скловидну речовину, і при цьому виміряні відповідні в'язкості  $\{\eta(T_g^{(j)})\}_{j=1}^J = \{\eta_g^{(j)}\}_{j=1}^J$ , то це змушує замість однієї температурної залежності в'язкості полімеру розглядати набір таких залежностей  $\{\eta(T, T_g^{(j)})\}_{j=1}^J$  з відо-

ними значеннями  $\{\eta_g^{(j)}\}_{j=1}^J$ .

Припустимо, що  $T_g^{(j)} < T_g^{(j+1)} \forall j = \overline{1, J-1}$ . Тоді близькість у функціональному сенсі двох температурних залежностей може бути визначена як відстань між ними у просторі  $\Gamma_p$  функцій однієї змінної, визначених на інтервалі  $(T_{\min}; T_{\max})$ , де  $p \geq 1$ . Тому

$$\begin{aligned} & \rho_{L_p(T_{\min}; T_{\max})} \left[ \eta(T, T_g^{(j)}), \eta(T, T_g^{(k)}) \right] = \\ & = \left( \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \left| \eta(T, T_g^{(j)}) - \eta(T, T_g^{(k)}) \right|^p dT \right)^{\frac{1}{p}} = \rho_{jk}^{(p)} = \rho_{kj}^{(p)}, \quad \forall j = \overline{1, J}, k = \overline{1, J}. \end{aligned} \quad (19)$$

Хоча, зважаючи на те, що температурні режими нижче від температури переходу у скловидну речовину не завжди представляють практичний інтерес, замість (19) можна використовувати відстань

$$\begin{aligned} & \rho_{L_p(T_g^{(1)}; T_{\max})} \left[ \eta(T, T_g^{(j)}), \eta(T, T_g^{(k)}) \right] = \\ & = \left( \int_{T_g^{(1)}}^{T_{\max}} \left| \eta(T, T_g^{(j)}) - \eta(T, T_g^{(k)}) \right|^p dT \right)^{\frac{1}{p}} = \rho_{jk}^{(p)} = \rho_{kj}^{(p)}, \quad \forall j = \overline{1, J}, k = \overline{1, J}. \end{aligned} \quad (20)$$

Тепер на основі відстаней (19) або (20) можна скласти  $J \times J$ -гру зі симетричною матрицею [9, 10]

$$\mathbf{D}_p = \begin{bmatrix} \rho_{11}^{(p)} & \rho_{12}^{(p)} & \mathbf{L} & \rho_{1J}^{(p)} \\ \rho_{21}^{(p)} & \rho_{22}^{(p)} & \mathbf{L} & \rho_{2J}^{(p)} \\ \mathbf{M} & \mathbf{M} & \mathbf{O} & \mathbf{M} \\ \rho_{J1}^{(p)} & \rho_{J2}^{(p)} & \mathbf{L} & \rho_{JJ}^{(p)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & \rho_{12}^{(p)} & \mathbf{L} & \rho_{1J}^{(p)} \\ \rho_{12}^{(p)} & 0 & \mathbf{L} & \rho_{2J}^{(p)} \\ \mathbf{M} & \mathbf{M} & \mathbf{O} & \mathbf{M} \\ \rho_{1J}^{(p)} & \rho_{2J}^{(p)} & \mathbf{L} & 0 \end{bmatrix}. \quad (21)$$

У цій грі ми маємо  $J$  чистих стратегій, кожна з яких полягає у виборі фіксованого значення температури переходу у скловидну речовину, а інший гравець, котрий персоніфікує ряд факторів, що обумовлюють певне значення  $T_g$ , включаючи і кінетику охолодження досліджуваного полімеру, також

обирає фіксоване значення температури переходу у скловидну речовину. Цей гравець, на відміну від нас, ясно, не володіє “інтелектом”, але його “випадковий” вибір деякого значення  $T_g$  може виявитись надто несприятливим для нас, коли, скажімо, ми за  $T_g$  обрали значення  $T_j$ , а реальна температура переходу у скловидну речовину виявилась рівною  $T_1$ . Тому у  $\mathbf{D}_p$ -грі з матрицею (21) необхідно діяти на стороні другого гравця і мінімізувати максимально можливу різницю між температурними залежностями в'язкості полімеру, для яких ця різниця визначатиметься як (19) або (20). Розв'язок  $\mathbf{D}_p$ -гри у формі  $J$ -мірних векторів

$$\mathbf{F}_{\text{opt}} = \begin{bmatrix} f_1 & f_2 & \mathbf{K} & f_{j-1} & f_j \end{bmatrix} \in \left\{ \mathbf{F} = [f_1 \ f_2 \ \dots \ f_{j-1} \ f_j] \in \mathbb{R}^J : f_j \in [0; 1] \forall j = \overline{1, J}, \sum_{j=1}^J f_j = 1 \right\} = \mathcal{F} \quad (22)$$

та

$$\mathbf{H}_{\text{opt}} = \begin{bmatrix} h_1 & h_2 & \mathbf{K} & h_{j-1} & h_j \end{bmatrix} \in \left\{ \mathbf{H} = [h_1 \ h_2 \ \dots \ h_{j-1} \ h_j] \in \mathbb{R}^J : h_j \in [0; 1] \forall j = \overline{1, J}, \sum_{j=1}^J h_j = 1 \right\} = \mathcal{H} \quad (23)$$

дає метод суміщення скінченного набору залежностей (18) при різних температурах (5) переходу у скловидну речовину. За цим методом  $j$ -ту температурну залежність  $\eta(T, T_g^{(j)})$  на практиці ми маємо використовувати з імовірністю  $h_j \forall j = \overline{1, J}$ .

В імовірнісному смислі це дасть найменше значення  $\mathbf{F}_{\text{opt}} \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{H}_{\text{opt}}^T$  серед відстаней (19) або (20), котре задовольнить подвійній нерівності

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{H}_{\text{opt}}^T \leq \mathbf{F}_{\text{opt}} \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{H}_{\text{opt}}^T \leq \mathbf{F}_{\text{opt}} \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{H}^T \quad (24)$$

для будь-яких  $\mathbf{F} \in \mathcal{F}$  та  $\mathbf{H} \in \mathcal{H}$ .

### Висновок та перспектива подальшого дослідження.

Якщо у процесі дослідження властивостей полімеру було зафіксовано  $J$  температур (5) переходу у скловидну речовину, то замість однієї температурної залежності в'язкості полімеру (18) необхідно враховувати  $J$  температурних залежностей  $\left\{ \eta(T, T_g^{(j)}) \right\}_{j=1}^J$  з вимірними значеннями  $\left\{ \eta_g^{(j)} \right\}_{j=1}^J$  при підстановці у (18)  $T_g = T_g^{(j)} \quad \forall j = \overline{1, J}$ .

Розв'язавши  $\mathbf{D}_p$ -гру з елементами (19) або (20) матриці (21) й отримавши оптимальну стратегію (23), на практиці побудову температурної залежності в'язкості полімеру (18) слід виконувати шляхом реалізації залежності (18) при  $T_g = T_g^{(j)}$  з імовірністю  $h_j$ , що забезпечить мінімальні втрати величиною  $\mathbf{F}_{\text{opt}} \cdot \mathbf{D}_p \cdot \mathbf{H}_{\text{opt}}^T$ .

Перспектива подальшого дослідження полягає у розробці спеціального програмного забезпечення для швидкого отримання розв'язку  $\mathbf{D}_p$ -гри та практичній реалізації оптимальної стратегії (23), котра задовольнятиме нерівності (24), з імовірностями покладання температурних залежностей  $\left\{ \eta(T, T_g^{(j)}) \right\}_{j=1}^J$ .

Таке програмне забезпечення повинно враховувати скінченний горизонт покладань у (18) однієї із фіксованих температур (5), що додатково обмежує практичну реалізацію імовірностей [11, 12] в оптимальній стратегії (23).

**Список літератури:** 1. *Виноградов Г.В.* Реология полимеров / *Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин.* – М.: Химия, 1977. – 440 с. 2. *Cohen M.H.* Molecular transport in liquids and glasses / *M.H. Cohen, D. Turnbull* // *J. Chem. Phys.* – 1959. – Vol. 31, № 5. – P. 1164 – 1169. 3. *Татарников А.А.* Влияние расхода утечки на процесс переработки резиновой смеси в напорной зоне червячной машины / *А.А. Татарников, Л.В. Буртелов, Д.Б. Горбунов* // *Химическое и нефтегазовое машиностроение.* – 2005. – № 4. – С. 7 – 9. 4. *Татарников А.А.* Новый метод обработки экспериментальной кривой течения псевдопластичной среды / *А.А. Татарников, Л.В. Буртелов, Д.Б. Горбунов* // *Известия вузов. Пищевая технология.* – 2005. – № 5 – 6. – С. 105 – 108. 5. *Macedo P.V.* On the relative roles of free volume and activation energy in the viscosity of liquids / *P.V. Macedo, T.A. Litovitz* // *J. Chem. Phys.* – 1965. – Vol. 42, № 1. – P. 245 – 256. 6. *Фогельсон Р. Л.* Температурная зависимость вязкости / *Р.Л. Фогельсон, Е.Р. Лихачев* // *Журнал технической физики.* – 2001. – Т. 71, Вып. 8. – С. 128 – 131. 7. *Williams M.L.* The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids / *M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – Vol. 77, № 14. – P. 3701 – 3707. 8. *Малкин А.Я.* Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / *А.Я. Малкин, А.Е. Чалых.* – М.: Химия, 1979. – 304 с. 9. *Воробьёв Н.Н.* Теория игр для экономистов-кибернетиков / *Н.Н. Воробьёв.* – М.: Наука, Главная редакция физико-математи-

ческой литературы, 1985. – 272 с. **10.** *Оуэн Г.* Теория игр / *Г. Оуэн*; [пер. с англ.]. – [2-е изд.]. – М.: Едиториал УРСС, 2004. – 216 с. **11.** *Романюк В.В.* Метод реалізації оптимальних змішаних стратегій у матричній грі з порожньою множиною сідлових точок у чистих стратегіях з відомою кількістю партій гри / *В.В. Романюк* // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2009. – № 2. – С. 45 – 52. **2.** *Романюк В.В.* Метод реалізації оптимальних змішаних стратегій в антагоністичній грі, де гравець володіє незліченною множиною чистих стратегій, при відомій кількості партій гри / *В.В. Романюк* // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. – 2009. – № 5. – С. 130 – 142.

*Надійшла до редколегії 04.04.10*

УДК 66-4042

***А.Н. ДУБОВЕЦ***, канд. техн. наук, доц.; ***Б.Г. ЛЯХ***, доц., УИПА;  
***В.И. ТОШИНСКИЙ***, докт. техн. наук, проф.;  
***М.А. ПОДУСТОВ***, докт. техн. наук, проф.;  
***И.И. ЛИТВИНЕНКО***, канд. техн. наук, проф.;  
***И.Г. ЛЫСАЧЕНКО***, канд. техн. наук, с.н.с.;  
***А.М. ДЗЕВОЧКО***, канд. техн. наук, ст. преп., НТУ "ХПИ"

## **РОТАЦИОННЫЙ ВИСКОЗИМЕТР**

Розроблено ротаційний віскозиметр, який містить електричний двигун, чутливий елемент, що складається з конструктивно подібних блоків, розташованих безпосередньо в вимірюване середовище, перетворювача та вторинного приладу. Можливе використання в різних галузях промисловості.

A rotational viscosimeter, which contains the electric motor, sensibility element, which consists of structurally-similar units, located directly in the measured medium, transducer and secondary device are developed. It possible to use in various industries.

### **Постановка проблемы.**

Разработанный ротационный вискозиметр относится к измерительной технике и может быть использован в пищевой, медицинской, химической и других отраслях промышленности.

Известен вискозиметр, содержащий корпус с расположенными в нем двумя коаксиальными цилиндрами.

Внешний цилиндр соединен с приводом вращения, внутренний посредством торсиона – с измерительным блоком.

Торсион выполнен в виде «беличьего колеса» со стержнями углового профиля, обращенными вершинами к торсиону [1].

Недостатками данного вискозиметра является: сложность конструкции, не обеспечивает работоспособность на жидких средах с твердыми включениями (пульпы, суспензии, шламы), для измерения вязкости необходимо осуществлять отбор среды из объекта, а для увеличения чувствительности прибора следует увеличить габариты ротора и уменьшить зазоры между ротором и стенкой.

Наиболее близким техническим решением является ротационный вискозиметр, содержащий электродвигатель, на валу которого при помощи горизонтальных кронштейнов установлен чувствительный элемент, погруженный в исследуемую среду в объекте, преобразователь и измерительное устройство.

Чувствительный элемент выполнен из дугообразных пластин, установленных на расстоянии  $L$  [2].

Недостатком данного вискозиметра является недостаточность использования запорного эффекта для увеличения чувствительности вискозиметра к изменению вязкости, имеет дополнительную погрешность при работе на активно расслаивающихся дисперсных средах, вязкость которых по высоте объекта может быть различной (в данном случае необходимо измерять усредненную вязкость).

Техническим заданием полезной модели является повышение чувствительности вискозиметра к изменению вязкости за счет увеличения эффективности запорного эффекта и повышения точности измерения вязкости активно расслаивающихся дисперсных сред (уменьшения погрешности при измерении вязкости активно расслаивающихся дисперсных сред).

Данное техническое задание достигается за счет того, что в прототипе конструктивно подобные блоки чувствительного элемента состоят минимум из двух дугообразных пластин, размещенных параллельно друг другу с заданным зазором между ними, при чем каждая из пластин является частью окружности с центром, размещенным на оси вала, который вращает чувствительный элемент, а пластины каждого блока смещены одна относительно другой с возможностью движения по разным траекториям, а согласно полезной модели каждый конструктивный блок чувствительного элемента выпол-

нен в виде жестко и соосно соединенных между собой полый пирамидальной емкости и патрубка прямоугольного сечения, установлен при помощи направляющего устройства, жестко закрепленного на его корпусе, на горизонтально расположенной штанге с возможностью перемещения и закрепления, штанга жестко закреплена на корпусе втулки, установленной на валу двигателя, с возможностью перемещения в вертикальном направлении и закреплении в любой точке вала, конструктивный блок установлен на штанге так, что большая площадь его поперечного сечения расположена по направлению вращения вала двигателя.

Конструктивные элементы могут иметь форму воронки, конуса, полый пирамиды жестко соединенной с патрубком, имеющим прямоугольное или эллиптическое сечение.

В принципе конструктивный блок может состоять из двух любых элементов, первый из которых имеет большую площадь поперечного сечения, второй меньшую.

Но они должны быть установлены горизонтально и так, чтобы элемент с большим сечением был расположен по направлению вращения вала двигателя.

### **Основной материал.**

Вискозиметр (рисунок) содержит двигатель 1, на валу которого 2 при помощи втулок 3 и штанг 4, жестко закрепленных на корпусах втулок, установлены при помощи направляющих устройств 6 конструктивные элементы 5, выполненные в виде жестко и соосно соединенных полый пирамидальной емкости 5а и патрубка 5б прямоугольного сечения.

При этом сечение вала 2 двигателя и каналов во втулках 3 имеют форму четырех или шестигранника для предотвращения поворота втулок на валу, штанги 4 и каналы 7 (рисунок) в направляющих устройствах 6 имеют квадратные или прямоугольные сечения для упрощения установки конструктивных блоков 5 в горизонтальном положении и неизменности указанного положения при их перемещении по штанге, направляющие устройства 6 жестко крепятся к корпусу конструктивных блоков, втулки на валу двигателя и конструктивные блоки на штангах устанавливаются в заданных положениях при помощи зажимных болтов.

Работа вискозиметра осуществляется следующим образом.

Перед погружением в исследуемую среду конструктивные блоки 5 вискозиметра при помощи втулок 3 устанавливаются так, чтобы, во-первых,



блоки охватывали максимальную глубину объекта, и, во-вторых, при помощи направляющих устройств 6 устанавливается оптимальное расстояние блоков на штанге 3 от вала 2 двигателя 1.

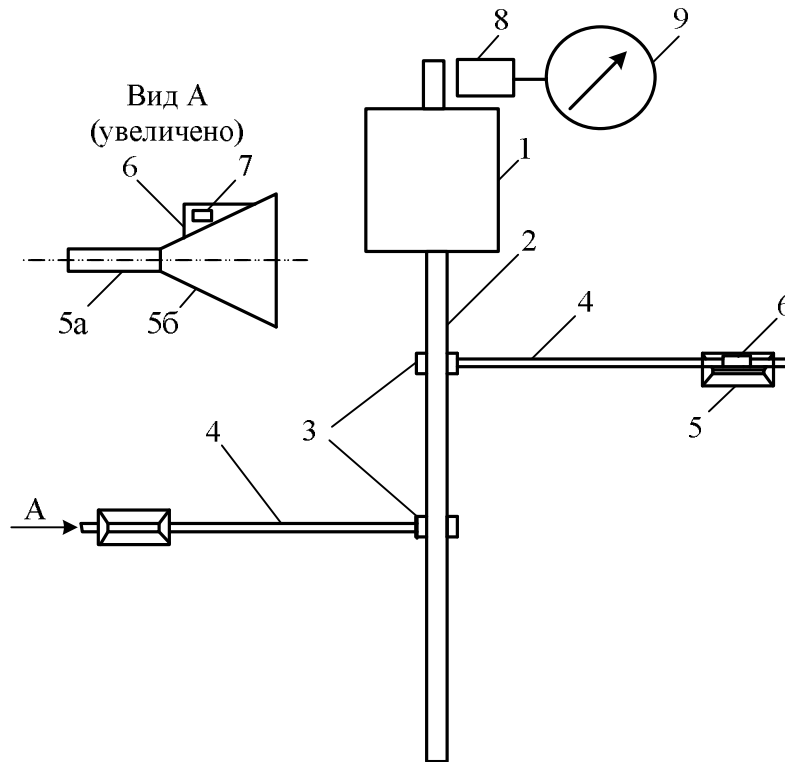


Рисунок – Конструкція віскозиметра

Первое позволяет минимизировать погрешность измерения от расслоения исследуемой дисперсной среды, второе – установить заданный диапазон измерения и заданную чувствительность к изменению вязкости.

После этого чувствительный элемент погружается в исследуемую жидкую среду, двигатель подключается к источнику питания, что приводит во вращение его вал.

В процессе вращения исследуемая среда непрерывно циркулирует внутри конструктивных элементов.

При минимальной вязкости отставание скорости движения среды в конструктивном элементе от скорости движения конструктивного элемента в среде, находящейся в объекте, незначительна, поэтому противодействие вращению оказывает в основном сила трения жидкости о внешние и внутренние стенки конструктивных элементов.

При увеличении вязкости отставание скорости движения среды в конструктивном элементе от скорости его движения в среде возрастает, что приводит к резкому увеличению сопротивления среды, находящейся внутри конструктивного элемента вращению чувствительно элемента вискозиметра в исследуемой среде.

В данном случае эффективно противодействует вращению конструктивных элементов запирающий эффект.

Данный эффект с позиций принципа крайности, представляется так.

Если конструктивный элемент выполнен, например, в виде патрубка одинакового диаметра с тонкой стенкой, то при вращении исследуемая среда свободно проходит через патрубок и оказывает незначительное сопротивление движению конструктивного элемента.

Если патрубок закрыть, то сопротивлению движению будет оказывать площадь поперечного сечения патрубка, через который жидкость не проходит.

Запорный эффект имеет промежуточное положение – сопротивление вращению в данном случае оказывает среда, которая движется в конструктивном элементе со скоростью меньшей скорости движения данного элемента в исследуемой среде.

Измерение вязкости может осуществляться по скорости вращения вала двигателя, при использовании двигателя с мягкой характеристикой.

В данном случае скорость вращения вала определяется частотным датчиком 8, выходной сигнал которого воспринимается прибором 9 со шкалой, проградуированной в единицах измерения вязкости.

Измерение вязкости может осуществляться по мощности, потребляемой двигателем, вал которого вращается с постоянной скоростью. В данном случае, может измеряться сила тока, потребляемого двигателем, которая будет пропорциональна силе противодействия исследуемой среды вращению конструктивных элементов.

### **Выводы.**

Разработанный ротационный вискозиметр предназначен для измерения вязкости любых, в том числе расслаивающихся сред конструктивный блок чувствительного элемента выполнен в виде жестко и соосно соединенных между собой полый пирамидальной емкости и патрубка прямоугольного сечения, установлен с возможностью перемещения в вертикальном и горизон-

тальному напрямленню і сориєнтований в пространстві так, що більша площа його поперечного сечення розположена по напрямленню вращення вала двигателя.

Увеличена чутливість прибога к изменению вязкости, уменьшена погрешность измерения расслаивающихся дисперсных сред.

**Список литературы:** 1. Пат. на корисну модель 33455 Україна, МПК G01N 11/00, G01N 11/16. Ротаційний віскозиметр / Журавльова О.С., Дубовець О.М.; заявник та патентотримач Українська інженерно-педагогічна академія. – № u200801443; заявл. 04.02.2008; опубл. 25.06.2008, Бюл. № 12.

*Поступила в редколлегию 05.04.10*

УДК 665:664.3

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

## **ТЕРМОДИНАМІЧНІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСУ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГЛІЦЕРОЛІЗУ ЖИРІВ**

У роботі досліджено один з аспектів кінетики ферментативного гліцеролізу жирів. Визначено константи швидкостей прямих і зворотних реакцій, а також їх константи рівноваги. Розраховано термодинамічні параметри та зроблено висновок про внесок кожної з реакцій у загальний процес.

In presented work one of the aspects of fats enzymatic glycerolysis kinetics was investigated. Rate constants for direct and reverse reactions were estimated. Equilibrium constants of the reactions were determined. Computed thermodynamic characteristics gave an opportunity to establish the dominant reaction.

Однією з інновацій в галузі функціонального харчування є олійно-жирові продукти, збагачені діацилгліцеринами [1 – 6].

В теперішній час у промисловості основною технологією одержання діацилгліцеринів є хімічний гліцероліз [7].

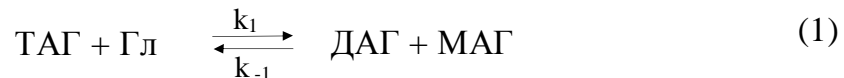
Вказаний процес має ряд вад.

Реакція протікає під дією лужних каталізаторів – гідроксидів кальцію або натрію – при високих температурах (понад 200 °С), що поряд з

підвищенням енергозатрат призводять до руйнування термолабільних жирових компонентів.

Крім того, процесу притаманні низький вихід кінцевого продукту, а також безповоротна втрата частини каталізатору та складність його видалення з реакційної суміші.

Зазначених недоліків дозволяє уникнути ферментативна технологія гліцеролізу жирів, що розроблена та в останні роки удосконалюється в НТУ «ХПІ». Раніше проведені нами дослідження [8] показали, що вказаний процес обумовлен одночасним перебігом трьох реакцій:



де  $k_1$ ,  $k_2$  і  $k_3$  є константами швидкостей прямих реакцій, і  $k_{-1}$ ,  $k_{-2}$ ,  $k_{-3}$  – відповідні величини для зворотних реакцій. У рівняннях прийняті наступні позначення компонентів: ТАГ – триацилгліцерини, Гл – гліцерин, ДАГ – діацилгліцерини, МАГ – моноацилгліцерини.

Однак системне дослідження кінетики зазначеного процесу не завершено, тому що на цей час не було визначено термодинамічні параметри приведених реакцій (1 – 3).

У зв'язку із цим, встановлення вказаних термодинамічних показників і їх температурних залежностей було метою представленої роботи, спрямованої на поглиблення досліджень в області вивчення кінетики ферментативного гліцеролізу жирів.

У якості модельних триацилгліцеринів (ТАГ) було обрано пальмову олію, яка у своєму складі містить найпоширеніші жирні кислоти, причому частки насичених і ненасичених ацилів практично однакові [9].

Це дозволяє переносити загальні закономірності, отримані для даної системи, на переважну більшість видів жирів, які використовуються у вітчизняній харчовій промисловості.

Модельні суміші складались з пальмової олії та гліцерину у мольному співвідношенні 1 : 1, при якому, за попередніми результатами, спостерігався

найбільший вихід цільового продукту – діацилгліцеринів.

Для утворення гомогенної суміші субстратів було використано розчинник – суміш трет-бутанолу та трет-пентанолу в об'ємному співвідношенні 1:1.

Реакцію каталізували за допомогою ферментного препарату Novozym 435 («Novozymes», Данія). Кількість біокаталізатора — 10 мас. % по відношенню до маси реакційної суміші.

Процес проводили в двох паралелях при температурах 50, 60, 70 °C протягом 6 годин при постійному перемішуванні під шаром азоту.

Кожні півгодини відбирались проби, ліпідний склад яких аналізувався методом високотемпературної газорідинної хроматографії у відповідності із AOCS Official Method Cd 11b-91 [10].

Використовувався хроматограф Shimadzu GC-2010 Gas Chromatography (Shimadzu Corporation), оснащений полум'яно-іонізаційним детектором (ПД).

Колонка HP-5, капілярна; її геометричні параметри: довжина 30 м, 0,25 мм внутрішній діаметр, 0,25 мкм товщина нерухомої фази.

Стаціонарна фаза 5 % діфеніл – 95 % диметилполісилоксан.

Температурна програма 80 °C (0 хв.), 10 °C/хв. до 350 °C (15 хв.).

Температура інжектора – 320 °C, температура детектора – 350 °C.

Газ-носії – гелій.

Швидкість газу-носія 3 см<sup>3</sup>/хв.

Витрата повітря для ПД – 300 см<sup>3</sup>/хв., витрата водню для ПД – 30 см<sup>3</sup>/хв.

Отримані експериментальні дані застосовувались як вихідні для дослідження кінетики процесу з використанням математичного моделювання. Для цього на основі реакцій (1 – 3) було складено систему нелінійних диференціальних рівнянь, що описували зміну концентрацій вихідних субстратів і продуктів реакцій у часі.

Процес моделювання здійснювався в середовищі Mathcad 14 (Parametric Technology Corporation) і полягав в ідентифікації констант швидкостей прямих та зворотних реакцій, у ході якої проводилася мінімізація помилок між експериментальними та модельними даними методом комплексів [11].

У якості чисельної процедури моделювання диференціальних рівнянь було використано метод Рунге-Кутта зі змінним кроком четвертого порядку точності.

Результати моделювання дозволили визначити чисельні значення констант швидкостей прямих і зворотних реакцій, які протікають у процесі ферментативного гліцеролізу жирів, а також їх констант рівноваги (відповідно табл. 1 та табл. 2).

Таблиця 1

Константи швидкостей (моль·ч<sup>-1</sup>·год<sup>-1</sup>)

Реакція	Значення констант швидкостей при різних температурах					
	50 °С		60 °С		70 °С	
	Пряма	Зворотна	Пряма	Зворотна	Пряма	Зворотна
$\text{ТАГ} + \text{Гл} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{ДАГ} + \text{МАГ}$	0,0633	0,0009	0,0961	0,0011	0,1407	0,0012
$\text{ДАГ} + \text{Гл} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} 2\text{МАГ}$	0,0381	0,0013	0,0543	0,0014	0,0988	0,0016
$\text{ТАГ} + \text{МАГ} \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} 2\text{ДАГ}$	0,0086	0,0005	0,0166	0,0007	0,0267	0,0009

Таблиця 2

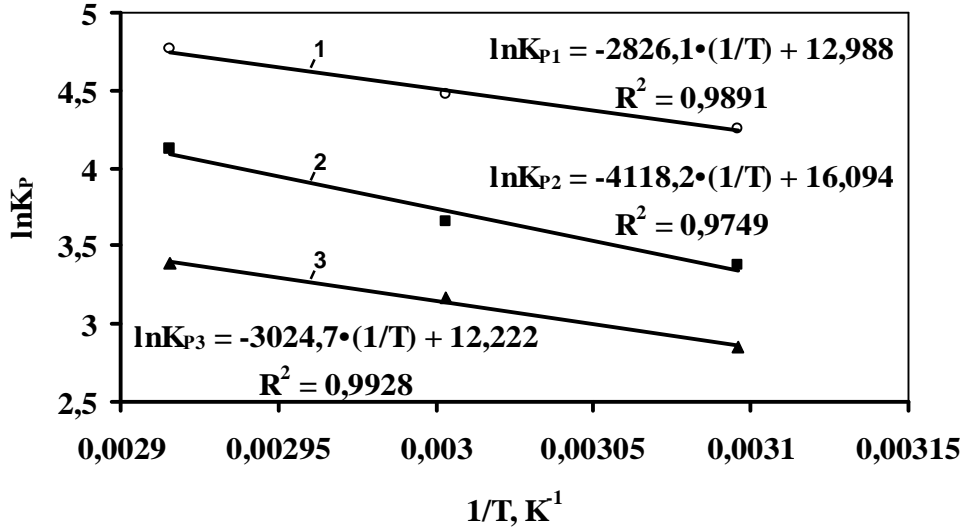
Константи рівноваги (K<sub>p</sub>)

Реакція	Значення констант рівноваги при різних температурах		
	50 °С	60 °С	70 °С
$\text{ТАГ} + \text{Гл} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{ДАГ} + \text{МАГ}$	70,33	87,36	117,25
$\text{ДАГ} + \text{Гл} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} 2\text{МАГ}$	29,30	38,79	61,75
$\text{ТАГ} + \text{МАГ} \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} 2\text{ДАГ}$	17,20	23,71	29,67

Дані, представлені у табл. 1 та табл. 2, дали можливість розрахувати термодинамічні параметри реакцій при вказаних температурах.

Для цього в напівлогарифмічних координатах були побудовані залежності  $\ln K_p = f(1/T)$  (рис. 2).

Залежності, що приведені на рисунку, для кожної реакції підпорядковуються рівнянням прямих ліній з відповідними кутовими коефіцієнтами.



- 1 – залежність  $\ln K_p = f(1/T)$  для реакції ТАГ + Гл D ДАГ + МАГ;  
 2 – залежність  $\ln K_p = f(1/T)$  для реакції ДАГ + Гл D 2МАГ;  
 3 – залежність  $\ln K_p = f(1/T)$  для реакції ТАГ + МАГ D 2ДАГ.

Рис.унок – Залежність логарифмів констант рівноваги від зворотних значень температури

Це дозволило розрахувати чисельні значення теплових ефектів  $\Delta H$  за формулою:

$$\Delta H = -tg a \cdot R, \quad (4)$$

де  $tg a$  – кутовий коефіцієнт,  $R$  – універсальна газова стала, Дж/(моль·К).

Енергію Гіббса  $\Delta G$  та ентропію  $\Delta S$  в інтервалі температур 50 – 70 °С (323–343К) визначали за формулами (5) та (6) відповідно:

$$\Delta G = -RT \ln K_p, \quad (5)$$

де  $K_p$  – константа рівноваги при відповідній температурі  $T$ .

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}. \quad (6)$$

Величину енергії активації для прямих та зворотних реакцій в області оптимальних значень температурних режимів процесу 60 – 70 °С (333 – 343 К) розраховували за формулою:

$$E_{акт} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}, \quad (7)$$

де  $k_{T_1}$  та  $k_{T_2}$  – константи швидкості при температурах  $T_1$  та  $T_2$ .

Чисельні значення термодинамічних характеристик досліджуваних реакцій та їх енергій активації представлено в табл. 3 та табл. 4 відповідно.

Таблиця 3

Термодинамічні характеристики

Реакція	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль			$\Delta S$ , кДж/(моль·К)		
		50 °С	60 °С	70 °С	50 °С	60 °С	70 °С
$ТАГ + Гл \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ДАГ + МАГ$	23,50	-11,42	-12,38	-13,59	0,11	0,11	0,11
$ДАГ + Гл \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} 2МАГ$	34,24	-9,07	-10,13	-11,76	0,13	0,13	0,13
$ТАГ + МАГ \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} 2ДАГ$	25,15	-7,64	-8,77	-9,67	0,10	0,10	0,10

Таблиця 4

Енергія активації, кДж/моль

Реакція	Пряма	Зворотна
$ТАГ + Гл \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ДАГ + МАГ$	36,21	8,26
$ДАГ + Гл \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} 2МАГ$	56,84	12,68
$ТАГ + МАГ \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} 2ДАГ$	45,13	23,87

Аналіз даних, наведених в табл. 3 і 4 дозволяє зробити висновок, що усі реакції є ендотермічними, тобто протікають із поглинанням тепла.

Про це свідчать позитивні значення теплового ефекту  $\Delta H$  і перевага чисельних значень енергії активації в прямому напрямку над відповідними величинами для зворотних.



Зі зростанням температури для приведених реакцій значення  $\Delta G$  зменшується, тобто тим переважніше реакції йдуть у бік утворення продуктів.

Крім того, друга і третя реакції більш утрудненні у зрівнянні з першою, оскільки при всіх температурах спостерігається наступне співвідношення  $\Delta G_1 < \Delta G_2 < \Delta G_3$ .

Порівнюючи чисельні значення енергій активації, наведених у табл. 4, можна прогнозувати, що температурна залежність виходу діацилгліцеринів має максимум, після якого буде спостерігатися зниження даного показника за рахунок різкого зростання швидкості другої реакції, що має найбільше значення енергії активації в порівнянні з першою та третьою.

Таким чином, результати здійснених досліджень та математичного моделювання дозволили розрахувати термодинамічні параметри та зробити висновок про внесок кожної з реакцій, що протікають при ферментативному гліцеролізі жирів, в загальний процес у цілому.

**Список літератури:** 1. *Hidekatsu Y.* Diacylglycerol oil for the metabolic syndrome / [Y. Hidekatsu, Y. Tomono, K. Ito and els.] // Nutrition Journal. – 2007. – Vol. 43, № 2. – P. 382 – 385. 2. *Flickinger B.D.* Nutritional characteristics of DAG oil / B.D. Flickinger, N. Matsuo // Lipids. – 2003. – Vol. 38. – P. 129 – 132. 3. *Matsuo N.* Nutritional characteristics and health benefits of diacylglycerol in foods / N. Matsuo // Food Sci. Technol. Res. – 2004. – Vol. 10, № 2. – P. 103 – 110. 5. 4. *Saito S.* Dietary 1,3-diacylglycerol protects against diet-induced obesity and insulin resistance / S. Saito, A. Hernandez-Ono, H.N. Ginsberg // Metabolism Clinical and Experimental. – 2007. – Vol. 56, № 11. – P. 1566 – 1575. 5. *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 els.] // Journal of Lipid Research. – 2001. – Vol. 42. – P. 372 – 378. 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 and els.] // Journal of the American College of Nutrition – 2000. – Vol. 19. – P. 789 – 796. 7. *Shahidi F.* Bailey's industrial oil and fat products: at 6-th vol. / F. Shahidi. – New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Hoboken. – 2005. – Vol. 3. – 646 p. 8. *Некрасов П.О.* Дослідження механізму ферментативного гліцеролізу жирів / П.О. Некрасов // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ "ХПІ", 2009. – № 4. – С. 50 – 55. 9. *О'Брайен Р.* Жиры и масла. Производство, состава и свойства, применение / Р.О'Брайен; [пер. с англ. 2-го изд. [В.Д. Широкова, Д.А. Бабейкиной, Н.С. Селивановой, Н.В. Магды]]. – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с. 10. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society / [in edition D. Firestone]. – [5<sup>th</sup> ed. Champaign]. – IL: American Oil Chemists' Society (AOCS), 2003. 11. *Растрюгин Л.А.* Системы экстремального управления / Л.А. Растрюгин. – М.: Наука, 1974. – 632 с.

Надійшла до редколегії 27.03.10

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

## **СИСТЕМА АВТОМАТИЗОВАНОГО УПРАВЛІННЯ КОНТАКТНИМ ВУЗЛОМ У ВИРОБНИЦТВІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН**

Показані сучасні тенденції каталітичного окислення низькоконцентрованого двооксиду сірки у виробництві поверхнево-активних речовин. Приведений перелік основних контурів контролю і регулювання контактного вузла виробництва ПАР. Наведена функціональна схема автоматизації.

Rotined modern tendencies of catalytic oxidization of low concentration sulphur dioxide in production of surface-active agents. Resulted list of basic contours of control and adjusting of contact knot of production of SAA. Resulted functional diagram of automation.

### **Постановка проблеми.**

У виробництві поверхнево-активних речовин (ПАР) процес сульфатування органічної сировини здійснюється з використанням сірчаної кислоти, але вода, яка утворюється при сульфатуванні, розбавляє сірчану кислоту та при 70 %-вій концентрації вона втрачає якість сульфоагенту, але відомо, що при використанні в якості сульфатуючого агенту – газоподібного триоксиду сірки низької концентрації, значно підвищується якість кінцевого продукту.

Процес одержання газоподібного триоксиду сірки в теперішній час реалізується при початковій концентрації двооксиду сірки 5 об. % за атмосферним тиском у 4-х шаровому контактному апараті, при цьому надмірне тепло реакції відводиться у трьох виносних теплообмінниках, хладагентом в яких виступає повітря, що закачується з навколишнього середовища.

Таке апаратурно-технологічне оформлення характеризується значною енергоємністю і не дозволяє досягти ступеня перетворення вище ніж 95 %.

Ще менше даних порівняльного аналізу по апаратурно-технологічному оформленню та автоматизованим системам управління цим процесом.

### **Основний матеріал.**

Необхідно визнати, що процес одержання сульфатуючого агенту (низь-

коконцентрованого газоподібного  $SO_3$ ) у виробництві поверхнево-активних речовин є одним з основних, від результату на цій стадії залежить не тільки якість продукту а і екологічність всього виробництва ПАР вцілому.

Каталіз – надзвичайно розповсюджений у природі та техніці тип хімічних перетворень – уявляє собою прискорення або збудження хімічних реакцій речовинами (каталізаторами), що беруть участь в елементарних стадіях реакції, але вихідними хімічно незмінними з кожного реакційного циклу.

Окислювання двооксиду сірки по реакції, яка відбувається в присутності каталізатора



На практиці використовується велика кількість контактних вузлів та апаратів, що розділяються за типом шарів каталізатора, типом та видом каталізатора, способом підтримки оптимальної температури та конструкцією.

Основного поширення набули атмосферні апарати з фільтруючими шарами каталізатора та проміжним теплообміном, але як було наведено вище – при одностадійному контактуванні такі апарати є малоефективними.

Певний інтерес представляють комбіновані контактні вузли для окислення низькоконцентрованого двооксиду сірки під тиском при одностадійному контактуванні.

У випадку реактор що складається з двох складових: перший – містить в собі адіабатичний шар каталізатору та вбудований трубчастий теплообмінник, другий – трубчастий реактор з політропічним шаром каталізатора.

Свіжий газоповітряний потік подається до міжтрубного простору вбудованого теплообмінника, де за рахунок тепла газоповітряного потоку, яке виділилося за рахунок реакції на адіабатичному шарі, і підігрівається до необхідної температури для початку реакції і подається на адіабатичний шар каталізатора; потік, пройшовши шар каталізатора, надходить до трубного простору вищезгаданого теплообмінника для зниження температури до необхідного рівня і подається на вхід трубчастого (політропічного) реактора.

Газовий потік, що надходить до трубчастого реактора спрямовується знизу через розподільну решітку (для рівномірного розподілу газового потоку по перетину реактора), при підйомі газоповітряного потоку, він охолоджує трубки наповнені каталізатором.

Внаслідок чого він підігрівається і надходить до трубного простору трубчастого реактора, де й проходить остаточне окислення двооксиду сірки до

триоксиду (кінцевий ступінь перетворення, при одностадійному контактуванні, сягає 99 %) (рисунок).

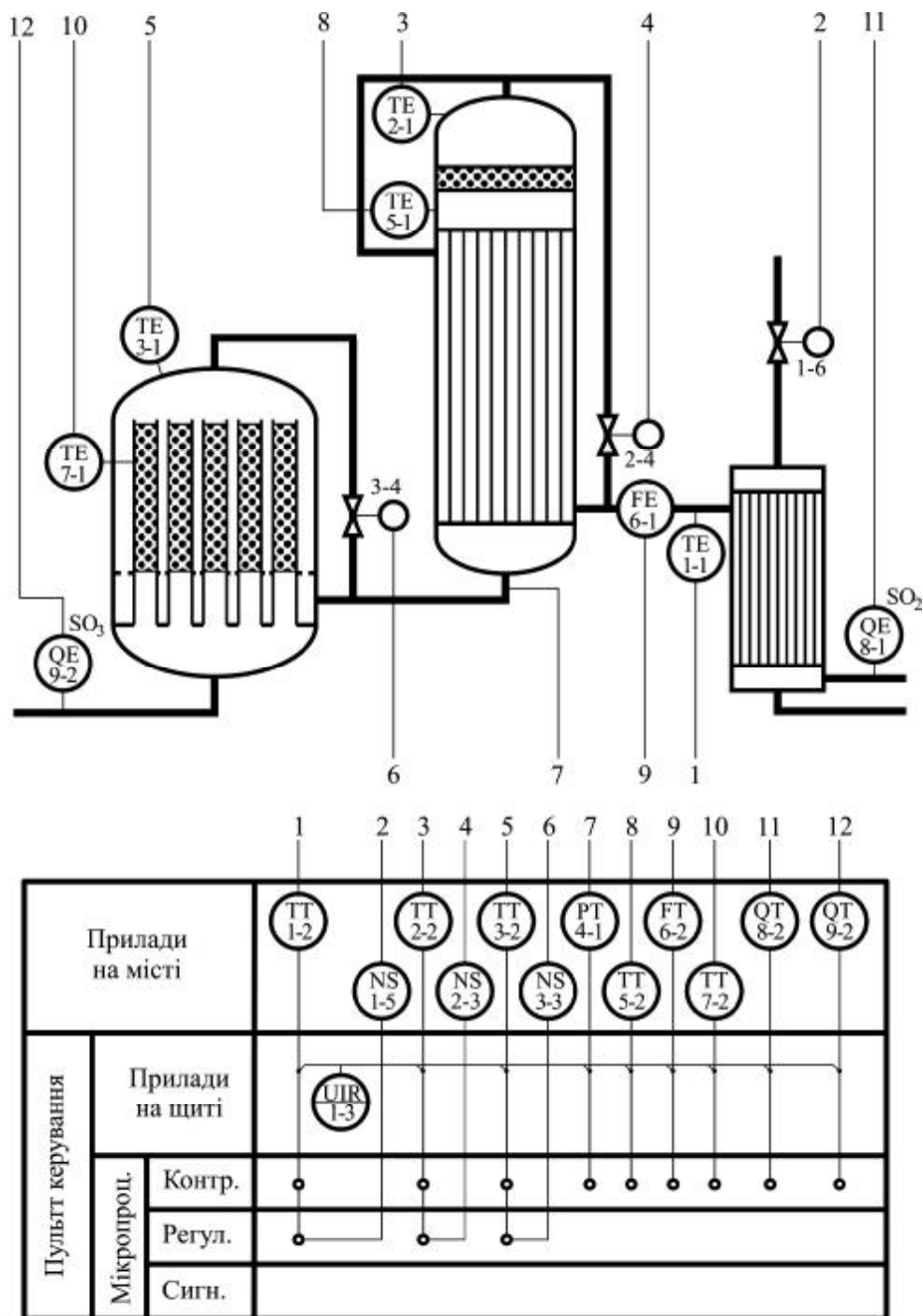


Рисунок – Функціональна схема автоматизації контактного вузла

Але високий ступінь перетворення можна досягти тільки при точній підтримці оптимальних умов протікання процесу, з цією метою запропонована

система автоматичного управління таким вузлом.

Основними контурами контролю та регулювання в якій є:

– регулювання температури на вході контактного вузла, температури на вході в адіабатичний шар каталізатору, температури на вході в політропічний шар каталізатора,

– контроль концентрації на вході і виході контактного вузла, тиску в апаратах, витрати газоповітряного потоку, температури газоповітряного потоку на виході з шарів та на 1/3 висоті політропічного шару каталізатора.

Функціональна схема автоматизації приведена на рисунку, схема розроблена з використанням сучасних мікропроцесорних приладів (поз. 1-4), первинних вимірювальних перетворювачів з уніфікованими вихідними сигналами та сучасного відеографічного реєстратора технологічних параметрів (поз. 1-3).

### **Висновки.**

Проведено аналіз апаратурно-технічного оформлення процесу каталітичного окислення низькоконцентрованого SO<sub>2</sub> під підвищеним тиском в комбінованому контактному апараті в автотермічному режимі.

Приведений перелік параметрів контролю та регулювання.

Розроблена функціональна схема автоматизації процесу.

Для розрахунку окремих контурів автоматичного регулювання не обхідне вивчення даного процесу як об'єкту автоматизованого управління, що планується виконати в подальших дослідженнях.

**Список літератури:** 1. *Товажнянський Л.Л.* Процеси та апарати хімічної технології: у 2 ч. / [Л.Л. Товажнянський, А.П. Готлинська, В.О. Лещенко та інші.]; під загальною редакцією Л.Л. Товажнянського. – Х.: НТУ "ХПІ", 2004. – Ч.1. – 632 с. 2. *Миголь В.И.* Производство анионных поверхностно-активных веществ в Украине: есть ли шансы / В.И. Миголь, В.М. Ковалев // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 2. – С. 4 – 8. 3. *Флонцев И.Ф.* Состояние производства СМС и товаров бытовой химии в России / И.Ф. Флонцев, Ю.С. Ветошкин // Хімічна промисловість України. – 2004. – № 2. – С. 9 – 11.

*Надійшла до редколегії 15.03.10*

**Н.В. ЧЕПЕЛЬ**, н.с., **Н.Е. ФРОЛОВА**, канд. техн. наук,  
**В.Д. ІВАНОВА**, канд. техн. наук, **В.О. УСЕНКО**, с.н.с., НУХТ, Київ

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ ПОЛИНУ ЛИМОННОГО ЯК ПЕРСПЕКТИВНОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА НАТУРАЛЬНИХ АРОМАТИЗАТОРІВ**

В статті показано результати дослідження якісного і кількісного основного компонентного складу ефірної олії полину лимонного, за яким прогнозовано пріоритетні напрямки одержання її фракцій вакуумного фракціонування із заздалегідь спланованими ароматичними властивостями, комбінування яких в різних масових співвідношеннях дозволить одержати харчові натуральні ароматизатори на основі однієї ефірної олії.

On the basis of National University of food technologies was processing of essence oils by way fractions vacuum with allocation of fractions of in advance planned aromatic properties is offered. For the task in view decision it is necessary to choose raw materials from which probably to receive fractions of various aromatic properties. The qualitative and quantitative basic componential structure of essence oils from a wormwood lemon has been investigated. Possible aromatic fractions vacuum of essence oils from a wormwood lemon are defined.

В останні роки світова харчова промисловість, в тому числі і українська, широко використовує в своєму виробництві харчові ароматизатори.

Розвиток індустрії ароматизаторів продиктовано рядом об'єктивних причин, найголовнішими з яких є поширення продукції, виготовленої за однією базовою технологією (карамелі, морозиво, йогурти); надання аромату новим харчовим формам на основі білкових концентратів та заміна основної сировини нетрадиційними добавками.

В країнах Європейської Спільноти щодо ароматизаторів діють ряд нормативних документів, за якими їх поділяють на натуральні, ідентичні натуральним та штучні. За вимогами вступу до Європейської Спільноти в останні роки українська нормативна база ароматизаторів, в основному, гармонізована з європейською.

У ході аналітичного вивчення вітчизняного ринку ароматизаторів з'ясовано, що їхня більшість в Україну ввозиться з-за кордону.

Поширення набули ароматизатори ідентичні натуральним і штучні.

Разом із цим, виробники харчових продуктів усвідомлюють, що споживачі вже зараз ставляться з насторогою до терміну "ідентичний натурально-

му", а слово "штучний" на етикетці продукту й зовсім відлякує їх.

Враховуючи ці пріоритети, світові наукові центри активно проводять дослідження джерел натурального аромату для їхнього перероблення в стабільні натуральні ароматизатори.

За нормативною документацією визначення "натуральний" може бути використаним лише для носіїв аромату, в яких смакоароматичні речовини виділені фізичними способами чи в результаті ферментативних, мікробіологічних процесів.

Якщо порівнювати між собою ароматичність відомих натуральних носіїв аромату, то ароматичність ефірних олій до тисячі разів сильніша.

У цей час у багатьох європейських країнах і США проводяться наукові розробки, за якими з ефірних олій фізичними процесами виділяються нові ароматичні продукти високої якості.

Для виділення з ефірних олій речовин окремих напрямків аромату її фракціонують, використовуючи різні методи. За відомим способом [1] отримання цитраля, гераніола і l-ліналоола спочатку з ефірної олії полину лимонного виділяють цитраль сульфатним методом.

Потім очищену ефірну олію від цитраля обмилують спиртовим або водним розчином гідроксиду натрію і ректифікують на колонці з ефективністю 8...8,5 теоретичних тарілок при зниженому тиску. В результаті отримують гераніольну та l-ліналоольну фракції.

Розроблено спосіб фракціонування геранієвої ефірної олії [2] з отриманням трьох фракцій: терпенової, карбонільно-оксидної та карбонільної.

Карбонільну фракцію оксимірують і продовжують ректифікувати під вакуумом з метою виділення оксима ізоментона, який погіршує її ароматичні властивості даної фракції.

Терпенова фракція містить терпенові вуглеводні (50 %), розексид (18...20 %) з характерним геранієвим запахом, ментон і ізоментон (17 %) з ароматом м'яти та герані.

Карбонільно-оксидна фракція складається з терпенових вуглеводнів (25 %), розексиду (30 %), ментону і ізоментону (25 %), 20 % ліналоолу, що має запах конвалії.

До складу карбонільної фракції входять терпенові вуглеводні (10 %), розексид (10 %), ментон і ізоментон (40...50 %), ліналоол, гераніол, цитронеллол (10...20 %), якому притаманний аромат троянди.

При отриманні натуральних ароматизаторів з ефірних олій враховують

не тільки можливу стабілізацію характеристик, а й створення нових напрямків аромату. Для цього ефірні олії фракціонують і отримують складові, різні за ароматичними властивостями.

Спосіб переробки фенхелової ефірної олії ректифікацією [3] передбачає її омилення розчином гідроксиду натрію та розділення омиленої олії вакуумною ректифікацією на вуглеводно–фенхонну, проміжну і анетольну фракції, що використовуються як ароматичні носії.

Фірма “Narden International ” (США) проводить дослідження вакуумдистиляції для отримання концентратів із вмістом пахучих і смакових речовин до 98 % з метою впровадження на підприємствах косметичної і харчової промисловості [4].

При паровій відгонці ефірної олії з евкаліпту відбирали перші фракції, збагачені цінеолом.

Це дозволяло виключити необхідність додаткової операції – вакуум ректифікації [5].

Науковцями [6] запропоновано фракціонування ефірних олій на ректифікаційних установках. Концентрування при одночасному фракціонуванні ароматичних речовин апельсинового соку здійснюють на промисловій ректифікаційній установці з миттєвим випаровуванням вихідної суміші за температури 90 °С, тиску 525 мм рт. ст.

Фірма “IFF” (США) застосовує метод дистиляції для одержання водної есенції цитрусових із високим вмістом ароматичних компонентів і низьким вмістом жирних речовин, що легко окислюються [7].

Розглянуті способи мають такі недоліки – обмеженість асортименту, нестійкість при зберіганні та недостатня розчинність у водних та водно – спиртових розчинах.

З розглянутих способів фракціонування ефірних олій – дистиляція і ректифікація на колонках з високим і середнім вакуумом, селективна адсорбція, фракційне екстрагування, фракційна конденсація, відгонка з інертним газом – видно, що найдоступнішим і результативнішим способом є метод вакуумного фракціонування на ректифікаційній колонці, який потребує подальшого удосконалення з отриманням фракцій ефірних олій заздалегідь спланованих ароматичних властивостей.

Це дозволить розвинути національне виробництво ароматизаторів із вітчизняних ефірних олій, а харчовим підприємствам розширити асортимент і кількість виробів на натуральній ароматичній основі.



Науковцями ПНДЛ Національного університету харчових технологій досліджувалося перероблення ефірних олій способом вакуумного фракціонування. Новим науковим рішенням є виділення фракцій ефірних олій в залежності від їх основного компонентного складу, комбінування яких в різних масових співвідношеннях дозволить отримати харчові натуральні ароматизатори різного ароматичного наповнення на основі однієї ефірної олії. Для планування одержання фракцій ефірних олій із заздалегідь спланованими ароматичними властивостями важливим аспектом є визначення компонентного складу вихідної сировини і проведення системного аналізу ароматичних характеристик основних компонентів.

Перспективність використання ефірних олій для їх перероблення оцінювалась за певними вимогами, зокрема: поширеність на Україні, вартість, доступність та досвід використання в харчових технологіях, компонентний склад, фізіологічна спрямованість, інтервал температур кипіння ароматичних компонентів. Аналітичні дослідження зазначених вимог дозволили сформулювати широке коло ефірних олій як з традиційної пряно-ароматичної сировини, так і з нетрадиційної.

Ефірна олія полину лимонного входить до реєстру перспективної сировини в технологіях перероблення ефірних олій, оскільки відповідає основним вимогам до рослинної сировини: яскраві ароматичні властивості, широке розповсюдження і доступність промислової заготівлі, функціональна здатність і відсутність токсичних сполук і елементів.

Вміст ефірної олії полину лимонного у час цвітіння становить 0,8 – 1,7 % на сиру масу, а у листках – 2,14%, в суцвіттях – 8,07 %, в стеблах – 0,36%. В ефірній олії із суцвіття вміст цитралю складає 50 %, ліналолу – 2 %. В ефірній олії з листя вміст цитралю – 19 %, ліналолу – 6 % [8].

Нікітським ботанічним садом було виведено високопродуктивні сорти та форми полину лимонного, з яких одержують ефірні олії пряно - квіткового аромату, що є важливим для харчової промисловості. Особливий інтерес мають ефірні олії полину лимонного, з яких після перероблення можна отримати до 70 % цитралю як цінної ароматичної речовини багаточисельних харчових есенцій [9].

У харчовій промисловості ефірну олію полину лимонного широко застосовують для ароматизації вермутів, лікерів, безалкогольних напоїв та кондитерських, м'ясних, рибних виробів [10].

Таким чином, науковцями хроматографічної лабораторії ПНДЛ НУХТ

досліджувалась ефірна олія полину лимонного на якісний та кількісний компонентний склад для встановлення пріоритетних ароматичних напрямків одержання фракцій способом вакуумного фракціонування.

Першочергово дослідну ефірну олію полину лимонного досліджували за органолептичними і фізико-хімічними показниками, які відповідали вимогам нормативної документації.

Порівняльна характеристика органолептичних та фізико-хімічних показників дослідної ефірної олії полину лимонного та нормативних даних наведені у табл. 1 та табл. 2.

Таблиця 1

Органолептичні показники ефірної олії полину лимонного

Назва показника	Органолептичні показники	
	ТУ 18-16-15-76	Дослідна
Спосіб виробництва	Відгонка парою	Відгонка парою
Зовнішній вигляд	Однорідна прозора рідина	Однорідна прозора рідина
Колір	Від світло-жовтого до коричневого	Світло-жовтий
Аромат	Притаманний полину лимонному	Пряно-квітковий з цитрусовими тонами
Смак	Від гіркуватого до гіркуватого з пряним присмаком	Приємний гіркуватий з пряним присмаком

Таблиця 2

Фізико - хімічні показники ефірної олії полину лимонного

Назва показника	Ефірна олія	
	ТУ 18-16-15-76	Дослідна
Густина при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,880 – 0,915	0,880
Показник заломлення при 20 °С	1,469 – 1,487	1,487
Кут обертання площини поляризації, град (α <sub>D</sub> )	+10,0 – +12,0	+12,0
Кислотне число, мг КОН, не більше	1,00	0,98
Розчинність одного об'єму олії у 70 % розчині етанолу	У 6-ти об'ємах р-ну	У 6-ти об'ємах р-ну

Для визначення якісного компонентного складу ефірної олії полину лимонного був застосований хромато-маспектральний аналіз з ідентифікацією основних ароматовизначальних компонентів. Дослідження проводили з використанням хромато-маспектрометра моделі HP 5985 A Series «Hewlett-Packard» (США) за стандартними умовами [11].

Умови хромато-маспектрального аналізу вказані у табл. 3.

Таблиця 3

Умови хромато-маспектрального аналізу

№ п/п	Назва параметру	Значення параметру
1.	Хроматографічна кварцова капілярна колонка (d×L)	НР 20М (0,3мм × 25м)
2.	Маспектральна скляна капілярна колонка (d×L)	OV 101 (0,3мм × 25м)
3.	Для НР 20М	
	Температура колонки:	
	початкова	60 °С
	кінцева	180 °С
	швидкість нагріву	6 °С/хв
	Температура інжектора	200 °С
	Температура сепаратора	200 °С
	Температура перехідної стрічки	200 °С
4.	Для OV 101	
	Температура колонки:	
	початкова	80 °С
	кінцева	210 °С
	швидкість нагріву	5 °С/хв
	Температура інжектора	230 °С
	Температура сепаратора	210 °С
	Температура перехідної стрічки	210 °С
	Тиск на вході колонки	0,1 МПа
5.	Енергія іонізуючих електронів	70 ЕВ
6.	Струм емісії катоду	300 мкА
7.	Об'єм проби	0,05мкл

Ідентифікацію основних компонентів ефірної олії полину лимонного проводили по мас – спектрах з використанням бібліотеки мас-спектрів Національного бюро стандартів (США).

Визначення кількісних співвідношень компонентів здійснювали відомим методом внутрішньої нормалізації [12 – 14], при цьому були проведені розрахунки площин піків.

На рис. 1 показано характеристичну хроматограму ефірної олії полину лимонного.

Визначений якісний компонентний склад ефірної олії полину лимонного та кількісні співвідношення її основних компонентів наведено на рис. 2.

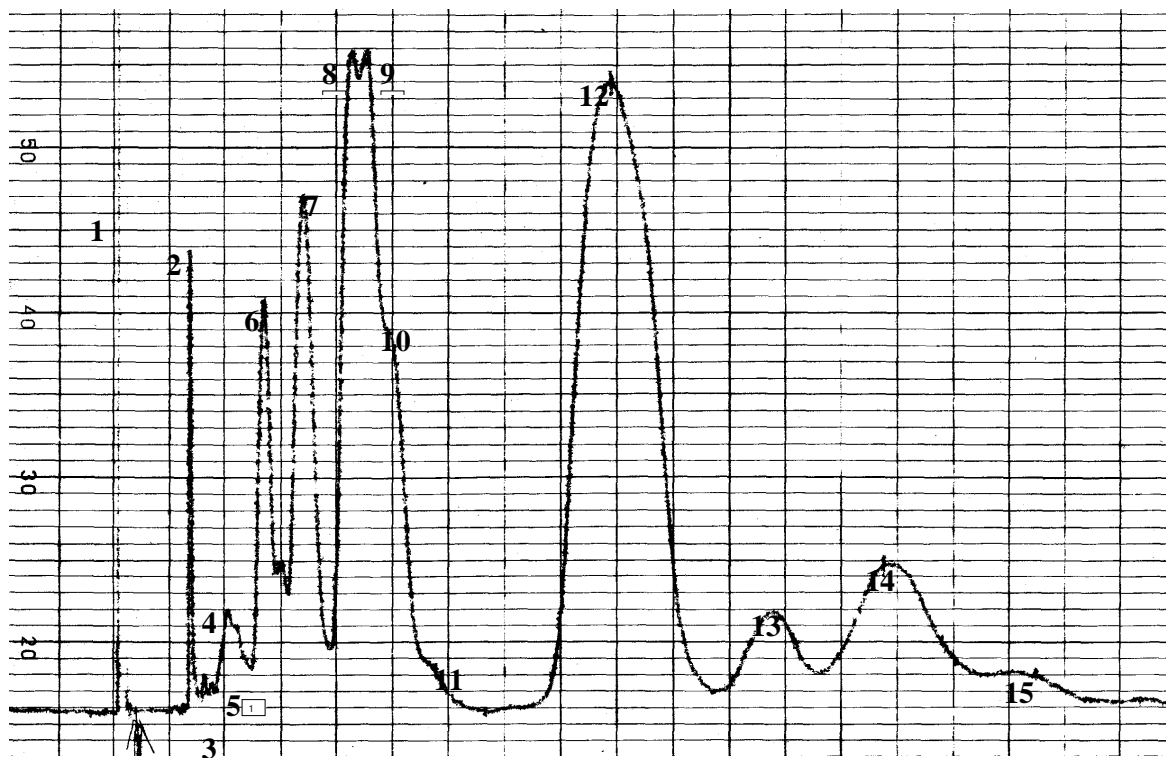


Рис. 1. Хроматограма ефірної олії полину лимонного:  
 1 –  $\alpha$ -пінен, 2 –  $\beta$ -пінен, 3 –  $\beta$ -мірцен, 4 –  $\alpha$ -туйон, 5 –  $\rho$ -цимен,  
 6 –  $\alpha$ -терпінеол, 7 – гераніаль, 8 – цис-жасмон, 9 – гераніол, 10 – гераніацетат,  
 11 – левандулол, 12 – ліналоол, 13 – нераль, 14 – цитраль, 15 –  $\alpha$ -бісаболол.

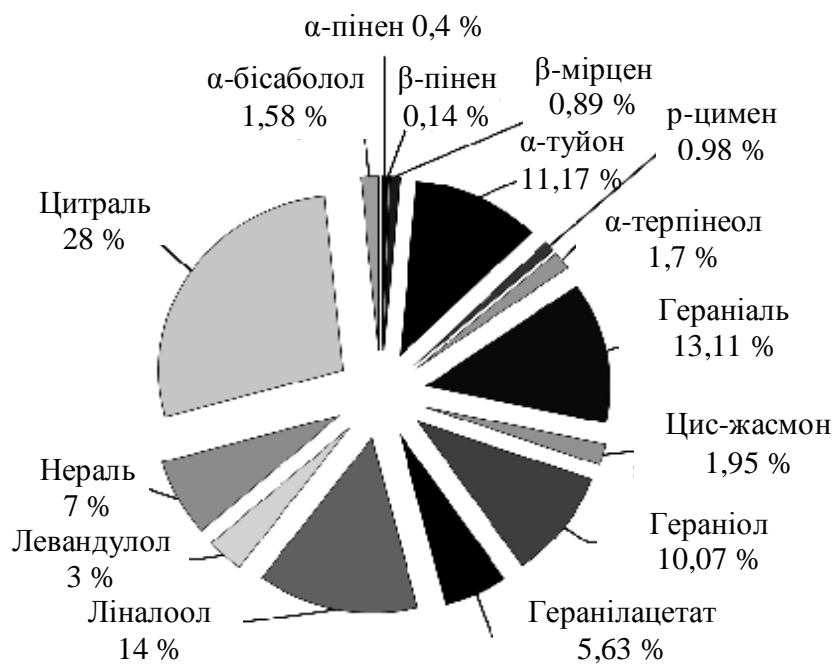


Рис. 2. Основний компонентний склад ефірної олії полину лимонного

Аналітичні дослідження ароматичних характеристик компонентів ефірних олій [15] та дані рис. 2 засвідчують, що аромат ефірної олії полину лимонного створюється з наступних ароматичних напрямків:

хвойного аромату  $\alpha$ -пінена,  $\beta$  – пінена,  $\beta$  – мірцена,  $\alpha$  – туйон;  
лимонного аромату  $p$  – цимену,  $\alpha$  – терпінеолу;  
трояндового аромату гераніола, гераніаля та геранілацетата;  
аромату конвалії ліналоола;  
пряного аромату цитраля.

Перевагою хімічного складу ефірної олії полину лимонного є присутність терпенів в малих кількісних співвідношеннях, що здатні до швидкого окиснення, ізомеризації і полімеризації.

І навпаки, кисневмісні похідні терпенів містяться у значних кількостях, що мають стабільні якісні характеристики.

Тому, заплановане виділення фракцій із зазначеними ароматичними напрямками вказує на одержання окремих ароматичних продуктів з подовженим терміном зберігання.

Отже, пріоритетними напрямками проведення вакуумного фракціонування ефірної олії полину лимонного є отримання фракції, збагачених такими ключовими компонентами:

- а)  $\alpha$ -пінен –  $\alpha$ -туйон;
- б)  $p$ -цимен –  $\alpha$ -терпінеол;
- в) гераніаль – геранілацетату;
- г) ліналоол – нераль;
- д)  $\alpha$ -бісаболол – цитраль.

### **Висновок.**

Використання сучасного інструментального методу аналізу дозволило отримати уточнені дані якісного складу та кількісних співвідношень компонентів ефірної олії полину лимонного.

Дані свідчать про перспективність полину лимонного для технологій перероблення ефірних олій з отриманням харчових натуральних ароматизаторів різного ароматичного наповнення на основі однієї ефірної олії.

**Список літератури:** 1. Патент № 139765 Российской Федерации, МПК<sup>7</sup> C11 В 9/00. Способ получения цитраля, гераниола и l-линалоола / Л.В. Полуденный, В.Ф. Сотник, Е.Е. Хлапцев (Российской Федерации); заявитель и патентообладатель Государственный университет сельскохозяйственных культур. – № 5017368; заявл.20.02.1995; опубл. 30.07.1997, Бюл. № 4. 2. А.с. № 761551

Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C11 В 9/02. Способ получения фракций из гераниевого масла / *М.А. Анисимова, С.Д. Кустова, А.М.Трусова, В.С. Филипенкова* (Российская Федерация). – № 2065812/28-13; заявл. 10.10.1997; опубл.15.06 1999, Бюл. № 22. **3.** А.с. № 2133767 Российской Федерации, МПК<sup>7</sup> C11 В 9/00. Способ переработки фенхелевого эфирного масла ректификацией / *В.А. Герасименко, В.М. Набивач* (Российской Федерации). – № 5429704; заявл.16.11.1999; опубл. 03.09. 2000, Бюл. № 2. **4.** *Vighon S.* Aroma can be better than the natural / *S. Vighon* // *Process.* – 2000. – № 11. – Р. 44. **5.** А.с. № 618112 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C11 В 9/02. Способ получения суммы алкалоидов эвкалипта / *Ю.В. Шостенко, М.Н. Губина* (Российская Федерация). – № 94097056; заявл. 26.09.1994; опубл. 06.02.1998, Бюл. № 29. **6.** *Guenther Ernest* Installation for reception of concentrates of aromatic substances from fruit juice / *Ernest Guenther* // *Getrankeindustrie.* – 1996. – № 9. – Р. 77 – 78. **7.** *Veldhuis M.K.* Oil-soluble and the water-soluble aromatic substances taken from citron fruits / *M.K. Veldhuis, R.E. Veory* // *Food Science.* – 1999. – № 1. – Р. 108. **8.** *Исидоров В.А.* Летучие выделения растений: состав, скорость эмиссии и экологическая роль / *В.А. Исидоров.* – С-Пб.: Алга-Фонд, 1994. – 178 с. **9.** *Войткевич С.А.* Эфирные масла для парфюмерии и ароматерапии / *С.А. Войткевич.* – М.: Пищевая промышленность, 1999. – 282 с. **10.** *Лосева И.В.* Эфирные масла компании R.C.TREATT&Co. Ltd – изысканный аромат и безупречное качество / *И.В. Лосева* // *Пищевые ингредиенты, сырье и добавки.* – 2001. – № 3. – С. 48 – 49. **11.** *Grundschober F.* Instrumental analysis of food / *F. Grundschober.* – New-York: European and International Flavour Regulations, 2002. – 789 р. **12.** *Мак-Нейр Г.* Введение в газовую хроматографию / *Г. Мак-Нейр, Э. Бонелли*; [пер. с англ. И.А. Ревельского ]. – М.: Мир, 1995. – 280 с. **13.** *Сакодынский К.И.* Аналитическая хроматография / *[К.И. Сакодынский, В.В. Бражников, С.А. Волков и др.]*. – М.: Химия, 1995. – 464 с. **14.** *Лейбница Э.* Руководство по газовой хроматографии / *Э. Лейбница, Х.Г. Штрупне*; [пер. с нем. *В.В. Соболя*]. – М.: Мир, 1998. – 509 с. **15.** *П. де Майо.* Терпеноиды / *П. де Майо*; [пер. с англ. *Л. Звановская*]. – М.: Издательство иностранной литературы, 1993. – 494 с.

Надійшла до редколегії 06.04.10

УДК 666.76

**А.С. РЫЩЕНКО**, аспирант,  
**Я.Н. ПИТАК**, докт. техн. наук, НТУ “ХПИ”,  
**И.А. ОСТАПЕНКО**, канд. техн. наук,  
ОАО “Кондратьевский огнеупорный завод”

## **ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ МАСС МУЛЛИТОКОРУНДОВЫХ СТОПОРНЫХ ТРУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИМПЛЕКС-РЕШЕТЧАТОГО МЕТОДА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА**

Представлено результати оптимізації складів мас мулітокорундових стопорних трубок у вигляді рівняння регресії, де значимим фактором є відкрита пористість. Встановлено залежність відкритої пористості від співвідношення компонентів, які вводяться в масу.

The results of optimization of masses of mullite-corundum tube as the equation of regress, where the meaningful factor is the open porosity have been presented. Dependence of opened porosity from correlation of components which are entered in mass is set on.

Ограниченные возможности регулирования физических и физико-химических условий протекания процессов плавки стали в сталеплавильных агрегатах, повышение требований к качеству стали, а также необходимость разработки технологии и производства стали принципиально нового качества привели к созданию новых сталеплавильных процессов, соответствующих современному уровню развития техники. Одним из элементов таких технологий является внепечная обработка стали [1 – 3].

Особенное значение имеет служба стопора и его качество при непрерывном разливании и при разливании стали в вакууме. Поэтому к его конструкции, к материалам, из которых он изготовлен, предъявляются очень высокие требования [4].

К таким огнеупорам можно отнести муллитокорундовый стопор, который используется для защиты металлического стержня стопорного устройства от непосредственного влияния металла и шлака [5].

Форма и размеры стопорной трубки и их замкового устройства обеспечивают плотное соединение их по внешней (рабочей) поверхности.

Стойкость стопорных трубок в значительной мере зависит от их физико-химических свойств, правильности формы и размеров, сборки, качества применяемого при этом мертеля. На стопорные трубки значительное влияние оказывает деформация металлического стержня стопора в результате разогрева его до температуры, больше 1000 °С. Деформация стержня приводит к раскрытию швов между стопорными трубками, проникновению в промежутки жидкого металла, который иногда приводит к прогару стопора [6].

Цель данной работы состояла в оптимизации составов масс муллитокорундовых стопорных трубок с помощью симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента.

В качестве исходных материалов для получения муллитокорундовых масс для стопорных трубок использовали высокоглиноземистый шамот фракций 3 – 2 мм, 2 – 1 мм, 1 – 0.5 мм; спеченный корунд; глину огнеупорную. Для получения образцов муллитокорундового стопора в качестве связующего вещества использовали лигносульфонат технический (ЛСТ) [7, 8]. Плотность ЛСТ – не менее 1,23 г/см<sup>3</sup>, температура – 30 – 40 °С. Химический состав исходных материалов приведен в табл. 1.

Химический состав использованных материалов

Наименование материала	Массовая доля, %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ППП
Глина огнеупорная	54,2	30,1	0,48	0,65	0,89	1,16	0,06	0,06	11,7
Спеченный корунд	0,05	99,5	0,03	0,04	0,05	—	0,33	—	—
Высокоглиноземистый шамот	—	79,2	—	—	0,93	—	—	—	—

Состав шихты огнеупорной массы для муллитокорундового стопора:

• Высокоглиноземистый шамот	55 ± 5 %
в т.ч. фракции 3 – 2 мм	50 %
2 – 1 мм	25 %
1 – 0,5 мм	25 %
• Спеченный корунд	35 ± 5 %
• Глина огнеупорная	15 ± 5 %
• ЛСТ (сверх 100 %)	10 ± 2 %

Приготовление массы осуществлялось в следующем порядке: загружали в смеситель зернистые фракции высокоглиноземистого шамота (ВГШ) и перемешивали 1 – 2 минуты. Далее вводили ЛСТ, спеченный корунд (СК), глину огнеупорную (ГО) и довели массу до нужной влажности. Лабораторные образцы размерами (30 × 30 × 30) мм изготавливали методом прессования при удельном давлении 80 МПа. Формованные образцы подсушивали и затем обжигали при температуре 1440 – 1480 °С.

Открытую пористость определяли в соответствии с ГОСТ 2409-95 [9].

Оптимизацию составов масс проводили симплекс-решетчатым методом планирования эксперимента. Использовали математическую модель третьего порядка (кубическая модель), где в качестве отклика брали открытую пористость [10]. Модель решетки для построения кубического полинома приведена на рис. 1.

Матрица планирования эксперимента представлена в табл. 2.

По результатам экспериментальных данных рассчитали коэффициенты полинома, которые отображают зависимость открытой пористости ( $P_o$ ) от соотношения вводимых в массу компонентов ( $x_i$ ).



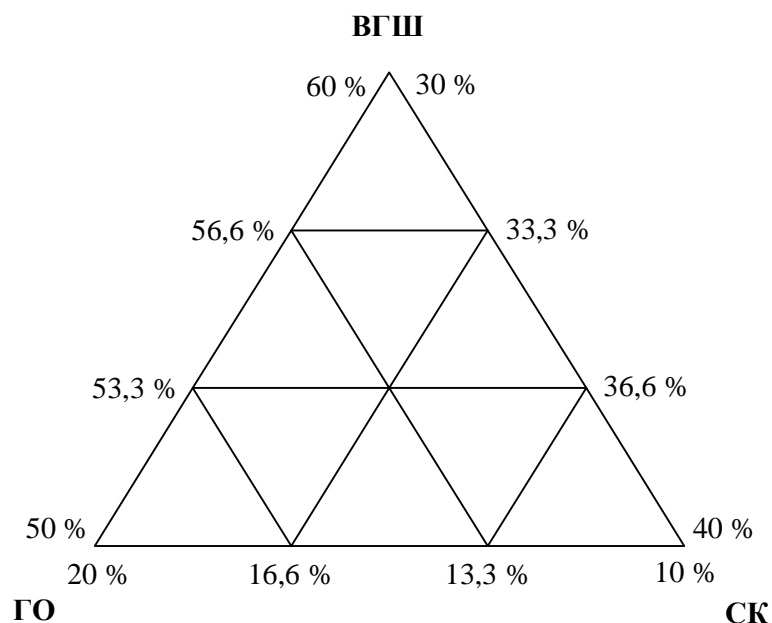


Рис. 1. Модель решетки для построения кубического полинома

Таблица 2

Матрица планирования эксперимента

№	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Открытая пористость, %
1	1	0	0	24,38
2	0	1	0	23,52
3	0	0	1	24,56
4	2/3	1/3	0	24,57
5	1/3	2/3	0	24,12
6	0	2/3	1/3	24,20
7	0	1/3	2/3	25,26
8	2/3	0	1/3	22,51
9	1/3	0	2/3	23,41
10	1/3	1/3	1/3	23,32

Получено уравнение регрессии для зависимости «состав – открытая пористость», которое имеет вид:

$$P_o = 24,38x_1 + 23,52x_2 + 24,56x_3 + 1,7775x_1x_2 - 6,795x_1x_3 + 3,105x_2x_3 + 1,1025x_1x_2(x_1 - x_2) - 5,675x_1x_3(x_1 - x_3) - 4,815x_2x_3(x_2 - x_3) - 16,7625x_1x_2x_3$$

По полученным экспериментальным данным и результатам математической обработки построена диаграмма «состав – свойство», которая приведена на рис. 2.

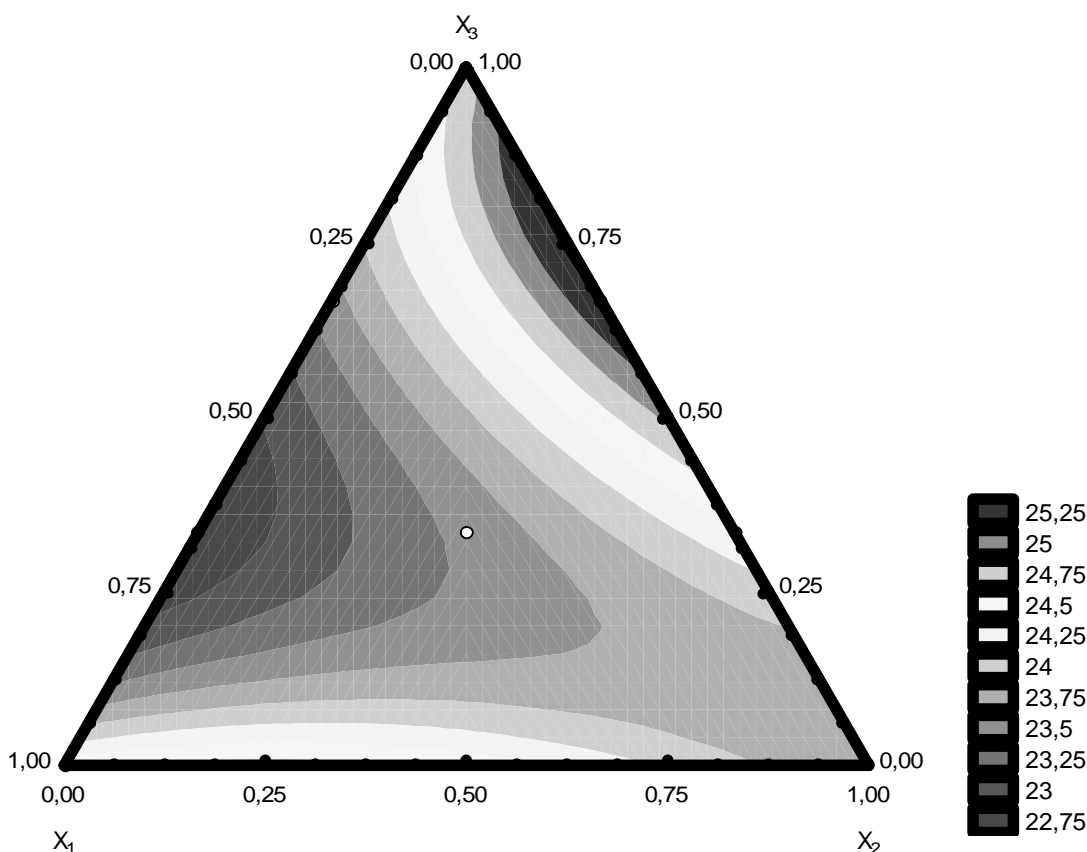


Рис. 2. Диаграмма зависимости «состав – открытая пористость»

Таким образом, в результате проведенных исследований изучено влияние количества спеченного корунда и глины на открытую пористость муллитокорундовых стопорных трубок.

Установлено, что минимальная пористость соответствует области составов: 52 – 55 % высокоглиноземистого шамота, 13 – 16 % глины огнеупорной, 30 – 33 % спеченного корунда.

Данный состав рекомендован для дальнейших исследований и промышленных испытаний.

**Список литературы:** 1. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок: справочник в двух книгах / под ред. И.Д. Кащеева, Е.Е. Грищенкова. – М.: «Интермет Инжиниринг», 2002. – Книга 2: Служба огнеупоров. – 656 с. 2. Карклит А.К. Огнеупорные изделия, материалы и сырье: справ. изд. / [А.К. Карклит, Н.М. Порыньш, Г.М. Каторгин и др.]. – [4-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Металлургия, 1990. – 416 с. 3. Скурихин В.В. Новые огнеупорные материалы и изделия для металлургии // Металлург. – 2004. – № 6 – С. 62 – 65. 4. Кудрин В.А. Внепечная обработка чугуна и стали / В.А. Кудрин. – М.: Изд. «Металлургия», 1992. – 336 с. 5. Патцек З. Огнеупорные материалы для процессов вакуумной внепечной обработки жидкой стали / З. Патцек, Х. Дука. – М.: ин-т «Черметдеформация», 1987. – 33 с. 6. Кестер Ф. Пористая керамика третьего поколения / [Ф. Кестер,

*Я. Мокхоф, Х. Веткамп и др.] // Металлургическое производство и технология металлургических процессов. – 1995. – С. 22 – 27. 7. Рыщенко А.С. Шамотные, муллитовые и муллитокорундовые стопорные трубки // Современные технологии тугоплавких неметаллических материалов: I Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, (Харьков, 23 – 24 марта 2009 г.) / НТУ «ХПИ»: тезисы докладов. – Х., 2009. – С. 34. 8. Рыщенко А.С. Оптимизация составов масс муллитокорундовых стопорных трубок с использованием симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента / А.С. Рыщенко // III Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии, (Киев, 21 – 23 апреля 2010 г.) / НТУУ «КПИ»: тезисы докладов. – К., 2010. – С. 171. 9. ГОСТ 2409-95 Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – Взамен ГОСТ 2409-80; Введ. 01.01.95. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 10. Ахназарова С.Л. Методы оптимизация эксперимента в химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1985. – 328 с.*

*Поступила в редколлегию 29.03.10*

УДК: 681.5

***В.И. ТОШИНСКИЙ***, докт. техн. наук, проф,  
***О.В. ПУГАНОВСЬКИЙ***, ст. преп., НТУ «ХПИ», м. Харків,  
***Ю.А. БАБІЧЕНКО***, канд. техн. наук, доц., НФАУ, м. Харків,  
***І.Л. КРАСНІКОВ***, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ», м. Харків

## **КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНА СИСТЕМА КЕРУВАННЯ ЯКІСТЮ СПАЛЮВАННЯ ПРИРОДНОГО ГАЗУ**

У наш час питанням економії і раціонального використання природного газу приділяється особлива увага. В статті представлені результати роботи по створенню комп'ютерно-інтегрованої системи керування якістю спалювання природного газу в пічних агрегатах хлібопекарної промисловості. Запропонована система автоматизації орієнтована на використання приладів, що серійно виробляються в Україні.

In our time the question of economy and rational use of natural gas is spare the special attention. In the articles presented job performances are on creation of computer-integrated control the system by quality incineration of natural gas in the stove aggregates of bakery industry. The system of automation is offered oriented to the use of devices which are serially made in Ukraine.

**Постановка проблеми.** Більшість українських підприємств харчової промисловості характеризуються значним споживанням природного газу у пічних і котельних агрегатах. Питання економії і раціонального використан-

ня газу особливо загострюються у зв'язку із безперервним зростанням його вартості, що обумовлює зниження енергоефективності виробництва. Класичний підхід до регулювання температури у технологічних системах спалювання природного газу не дає можливості здійснювати контроль і регулювати якість спалювання газу. Попередньо встановлений, теоретичний коефіцієнт надлишку повітря на практиці призводить до невиправдано великих втрат такого цінного палива.

На перший погляд, спалювання газу дуже простий процес. Та в промислових умовах параметри цього процесу можуть змінюватись у дуже широких межах для одних і тих же установок. Більше того, параметри якості спалювання можуть змінюватись у залежності від характеристик і якості природного газу та метеорологічних умов (температури атмосферного повітря).

Попередні обстеження на багатьох підприємствах хлібопекарної промисловості, показали відсутність систем контролю якості спалювання природного газу. В основному на цих підприємствах використовуються системи позиційного регулювання температури, що також збільшує невиправдані втрати газу. Одноразові настроювання пічних агрегатів за допомогою переносних газоаналізаторів на практиці не дають значного покращення якості спалювання.

Контролю за процесом спалювання присвячена велика кількість робіт, у яких, зокрема в [1, 2], розглянуто різні алгоритми визначення ефективності спалювання палива. При цьому найбільш економічним є алгоритм, заснований на аналізі складу продуктів горіння на основі кисневої формули, що дозволяє оцінити як ступінь згоряння палива (втрати тепла з хімічною неповнотою горіння), так і умови згорання (коефіцієнт надлишку повітря, що визначає втрати тепла з викидними димовими газами).

**Результати досліджень і розробок.** Дослідження проводились на одному з хлібопекарних підприємств м. Харків, об'єктом досліджень була піч ХПА-40. Регулятор температури – позиційний. Підвищення температури проводиться за рахунок режиму «великого» горіння, після чого регулятор переводить систему у режим «малого» горіння і температура поступово знижується. Для вимірювань були використані газоаналізатори ГТМК-18 (діапазон 0 – 20 об. %  $O_2$ ) і «Рутил-4М» (діапазон 0 – 0,6 об. %  $CO$ ). Прилади попередньо були атестовані Харківським центром стандартизації і метрології.

В процесі дослідження для оцінки значення коефіцієнта надлишку повітря по газовому аналізу використовувалася киснева формула [2], у вигляді:

$$a = \frac{[79/(1 - 0,04 \cdot O_2)] + 21 - RO_2^{\max}}{100 - RO_2^{\max}} \quad (1)$$

де  $RO_2^{\max}$  – максимальна частка  $O_2$  в сухих продуктах повного згорання природного газу, об. %;  $O_2$  – об'ємна частка кисню в сухих продуктах згорання об. %.

Оскільки при спалюванні газу навіть з коефіцієнтом надлишку повітря менше критичного ( $\alpha_{\text{крит.}}$ ) вміст вільного кисню в продуктах згорання не дорівнює нулю, то в процесі контролю режиму горіння здійснювалося вимірювання вмісту оксиду вуглецю в продуктах згорання.

Основними рівняннями при розрахунках, окрім рівняння (1), були наступні.

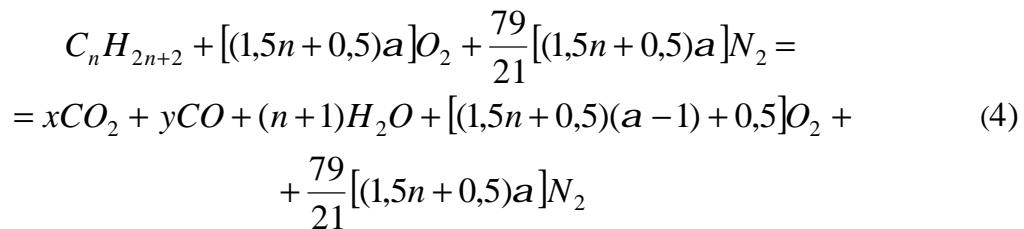
Характеристика палива:

$$b = \frac{21}{RO_2^{\max}} - 1 \quad (2)$$

Точна вуглекислотна формула для умов повного згорання:

$$RO_2 = \frac{79}{(79/RO_2^{\max} + b) \cdot a - b} \quad (3)$$

Загальне рівняння реакції неповного згорання вуглеводнів:



Балансове рівняння неповного згорання:

$$(1 + b)CO_2 + (0,605 + b)CO + O_2 = 21\% \quad (5)$$

Балансове рівняння вуглецю:

$$x + y = n \quad (6)$$

У таблиці наведені усереднені показники роботи печі до впровадження системи контролю і після часткового настроювання якості спалювання газу з її використанням.

Таблиця

Усереднені показники роботи хлібопекарної печі

Режим горіння	Витрата газу, м <sup>3</sup> /г	Середня температура випічки, °С	Тиск, кПа		Розрідження, Па	Вміст у продуктах горіння, % об			Коефіцієнт надлишку повітря	Втрати тепла від неповного згорання	Втрати тепла з димовими газами
			Природного газу	Повітря		O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>			
Значення показників до уведення системи контролю											
Мале	24,72	207	4,3	0,7	8	13,0	0,276	4,2	2,42	2,1	15,3
Велике	58,8	208	0,85	0,6	6	8,5	0,38	6,7	1,6	1,8	13,7
Значення показників після часткового настроювання системи спалювання газу											
Мале	22,8	207	1,08	0,88	8	12,28	0,206	4,72	2,25	1,46	14,8
Велике	50,4	207	0,65	0,75	4	7,8	0,275	7,1	1,52	1,3	13,2

Порівняльний аналіз показав, що коефіцієнт надлишку повітря вдалось знизити на 15 %, що забезпечило втрати тепла більше 1 %.

Це дало можливість знизити витрати газу на 12 % при збереженні нормативної температури випічки. Отримані результати дали підґрунтя для комплексної розробки автоматизованої системи керування таких досить складних технологічних систем у цілому, із застосуванням мікропроцесорних регуляторів.

Аналіз технологічного процесу хлібопекарного агрегату дозволив спроектувати комп'ютерно-інтегровану систему управління, яка представлена на рисунку.

Основне завдання запропонованої системи полягає у підтриманні температурного режиму у печі із забезпеченням максимальної якості процесу спалювання.

Останнє забезпечується регулюванням співвідношення «газ-повітря» з коефіцієнтом надлишку повітря, що обчислюється за вищенаведеними формулами. При цьому, вхідними параметрами крім температури в печі є концентрації кисню, двооксиду вуглецю і продуктів хімічного спалювання. Так як запропо-

нована система впливає на склад димових газів, то в ній передбачено канал впливу на контур керування розрідженням в димоході.

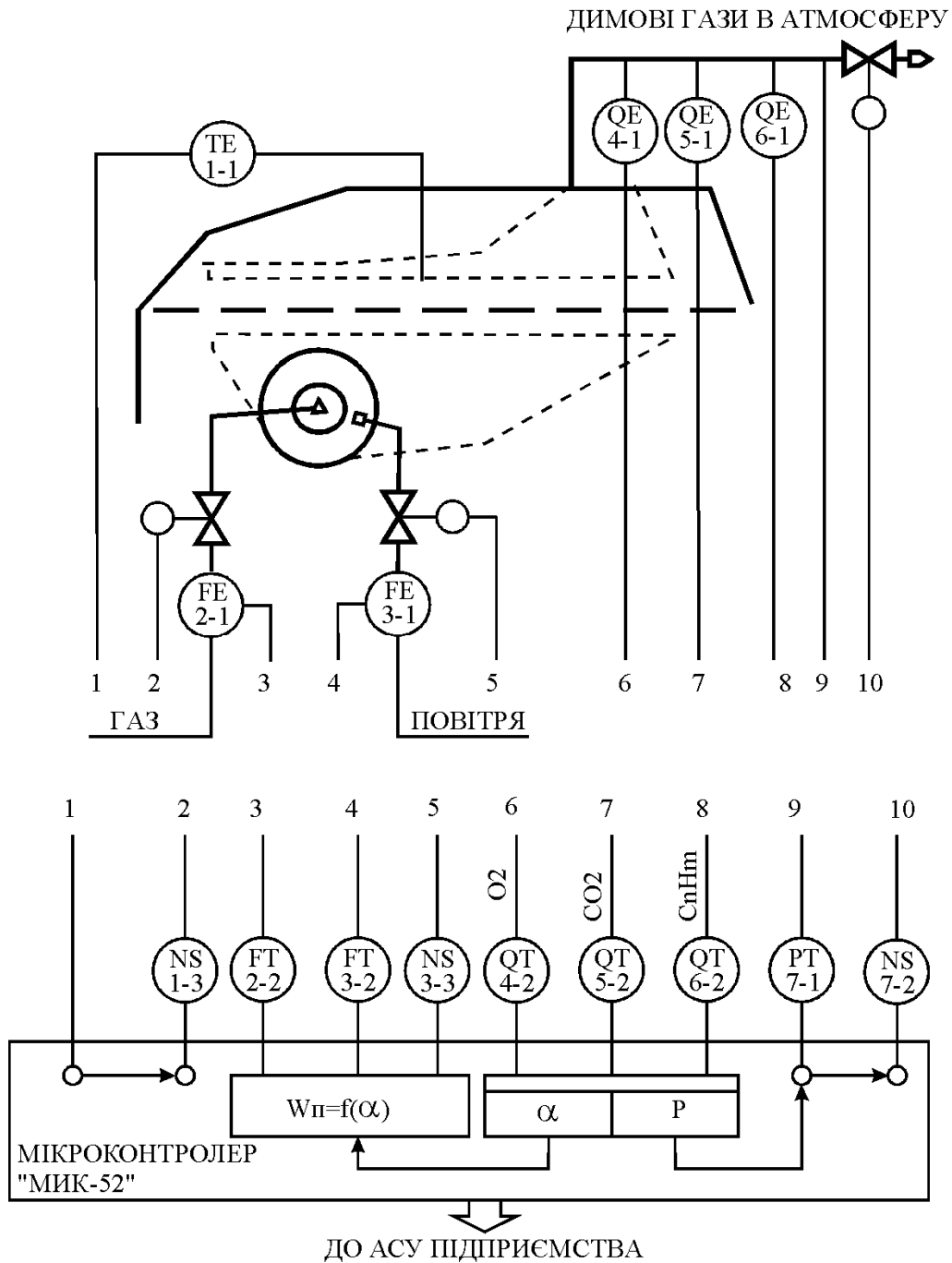


Рисунок – Функціональна схема АСУ з регулюванням якості спалювання газу

Розроблена система побудована повністю на приладах Українського виробництва.

Для вимірювання концентрацій зазначених газів використовується багатоканальний газоаналізатор «Дозор-С», харківського підприємства «Оріон». В центральній частині використано мікропроцесорні регулятори «МИК-52», підприємства «Мікрол». Регулятори дозволяють обчислювати регулюючий вплив як за вбудованим ПІД законом, так і за законом, що задається оператором. Програмно алгоритм роботи складається з двох частин.

Перша відповідає за визначення коефіцієнту надлишку повітря.

Друга відстежує загазованість – концентрацію продуктів хімічного допалу у димових газах.

При підвищенні загазованості вноситься корекція у ступінь відкриття шибєрної заслінки димоходу.

Настроювання регулятора здійснюється за допомогою ПЕОМ і редактора FBD – програм «Альфа».

Використання мікропроцесорних засобів робить доцільним включення їх до комп'ютерно-інтегрованої системи керування виробництвом в цілому. SCADA-система «VisualIntellect», що поставляється сумісно із мікропроцесорними регуляторами, дозволяє оперативно змінювати коефіцієнти розрахункових формул чи самі розрахунки у залежності від якості природного газу. Також на систему можна покласти оперативний перехід пічних агрегатів з одного режиму на інший, при зміні хлібних виробів та інші технологічні і економічні показники.

### **Висновки.**

Низький рівень контролю якісних показників процесу спалювання природного газу на підприємствах харчової промисловості робить необхідним застосування сучасних методів автоматизації.

Методи розрахунку якості спалювання, що існують, мають високу точність і можуть бути застосовані при проектуванні таких систем.

Прилади, що серійно випускаються українськими підприємствами, можуть бути з успіхом застосовані при побудові систем керування якістю.

Поступовий перехід на SCADA системи дозволяє інтегрувати в них представлену систему керування якістю з подальшою оптимізацією виробництва по економічним, екологічним чи якісним показникам.

**Список літератури:** 1. Пеккер Я.Л. Технологические расчеты по приведенным характеристикам топлива / Я.Л. Пеккер. – М.: Энергия, 1977. – 256 с. 2. Данилин Е.А. Контроль сжигания в промышленных котельных установках / Е.А. Данилин, В.Н. Клочков. – К.: Техника, 1988. – 167 с.



**В.В. МАРУЩЕНКО**, канд. біолог. наук, нач. каф.,

**О.В. САКУН**, канд. біолог. наук, нач. наук.-досл. лаб.

**С.Р. АРТЕМ'ЄВ**, канд. техн. наук, ст. викладач, НТУ «ХПІ»

## **СУЧАСНІ АСПЕКТИ ПІДГОТОВКИ ВІЙСЬКОВИХ ФАХІВЦІВ З ПИТАНЬ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ВІЙСЬК**

В статті проведено розгляд, аналіз та систематизацію існуючих підходів до організації екологічного навчання військових фахівців, деталізовано основні кроки з підвищення якості навчання майбутніх військових спеціалістів РХБ захисту та екологічної безпеки, визначено основні фактори поглиблення теорії і практики розвитку сучасної екологічної освіти у ВВНЗ (ВНП).

In the article consideration, analysis and systematization of existent approaches, is conducted to organization of ecological studies of soldiery specialists, gone into a detail basic steps from upgrading studies of future soldiery specialists of RCHB of defense and ecological safety, certainly basic factors of deepening of theory and practice of development of modern ecological education in HMEE (MES).

### **Постановка проблеми.**

Останнім часом військова сфера спричиняє 6 – 10 % усіх глобальних забруднень, проте екологічне виховання та екологічна освіта військових фахівців до 90-х років минулого сторіччя практично не здійснювалася [1, с. 38].

У військовій науці тривалий час переважало вузькопрофесійне ставлення до навколишнього природного середовища.

Віддалені екологічні наслідки ведення бойових дій із застосуванням різних видів зброї практично не вивчалися, або їм не надавалося належного значення.

### **Аналіз публікацій.**

Вперше мету і завдання освіти у сфері навколишнього природного середовища було сформульовано на Міжнародній Тбіліській конференції у 1977 році, де екологічна освіта розглядалася як найважливіший елемент безперервної і загальної освіти, покликаний сприяти збереженню навколишнього природного середовища [1, с. 39].

Недоліки екологічної освіти багато коштують людству, адже екологічна несвідомість стає причиною глобальних, передусім, соціально-економічних проблем. Проведений аналіз свідчить, що близько 56 % літературних джерел

з екологічних питань, які видавалися в країнах СНД за останні 10 – 12 років, обговорюють проблеми екологічної освіти та виховання [2, с. 136].

При цьому слід зазначити, що спектр публікацій, навчальних посібників, підручників, які охоплюють питання сучасних проблем екології військової діяльності та містять матеріал з систематизованого навчання майбутніх фахівців в галузі екологічної безпеки військ, достатньо незначний.

### **Постановка завдання.**

Метою даної статті є розгляд, аналіз та систематизація існуючих підходів до організації екологічного навчання військових фахівців, деталізація основних кроків з підвищення якості навчання майбутніх військових спеціалістів РХБ захисту та екологічної безпеки.

### **Викладення основного матеріалу.**

На підставі натуралістичного підходу була розроблена перша програма екологічної освіти, головними постулатами якої є:

- джерелом екологічних проблем є відносини «людина – природа», що визначалося об'єктивним характером природничонаукових досліджень;
- головним завданням екологічної освіти є забезпечення слухачів знаннями про механізми життя природи (кругообіг речовин, баланс енергій тощо) і подальше поширення такого підходу на господарську діяльність людини;
- стратегією вирішення екологічних проблем є охорона атмосфери, землі, води, тваринного і рослинного світу;
- надання слухачам визначеного обсягу знань з опорою на їх пам'ять.

Діяльнісний підхід був запропонований у другій програмі екологічної освіти, яку було розроблено у 1988 році.

Основою такого підходу є зв'язок соціальної діяльності зі штучними змінами, які людина вносить у природний хід подій.

Найважливішими положеннями програми є такі:

- екологічна освіта має відповідати потребам раціонального природокористування в майбутньому;
- природа – це матеріал, що структурується і змінюється нашою розумовою діяльністю;
- через те, що освіта пов'язана з усіма видами діяльності, саме екологічна освіта має бути загальною, організованою (надання пріоритету знанням

про організовану діяльність), відкритою, безперервною (тривати протягом усього життя);

– екологічні знання за своєю суттю є міжпредметними, міжпрофесійними, міжвідомчими, це потрібно враховувати під час здійснення підготовки відповідних фахівців, однак введення великої кількості дисциплін екологічного спрямування до навчального процесу і посилення міжпредметних зв'язків дисциплін, що викладаються, повністю проблеми не вирішує;

– традиційна система навчання спрямована на випуск фахівців, здатних до організації проведення робіт, у яких є способи вирішення, а методологічна орієнтація екологічної освіти дозволяє підготувати професіоналів, здатних вирішувати проблеми, коли засоби і методи їх вирішення невідомі, та їх потрібно самостійно знайти;

– методичне забезпечення навчального процесу націлене на формування мислення слухачів, їх прагнення до взаємопорозуміння під час колективної роботи і саморозвитку.

На нашу думку, першими кроками з екологізації військового навчання мають бути:

– організація методологічного навчання на основі діяльнісного підходу викладачів і слухачів (курсантів, студентів);

– включення екології військової діяльності до обов'язкових навчальних дисциплін;

– екологізація інших дисциплін (гуманітарних, військово-технічних);

– формування екологічної свідомості через засоби масової інформації, культурно-масові заходи, туризм тощо.

Найбільшого ефекту можна досягнути за рахунок створення цілісної системи безперервного військово-екологічного навчання, яка передбачала б досягнення визначеного рівня знань і навичок усіма військовослужбовцями ЗС України.

В сучасних умовах військово-екологічна освіта здійснюється за двома напрямками – загальновійськовим і фаховим.

**У загальновійськовій** екологічній освіті можна виділити такі рівні:

1. Початковий – досягається під час допризовної підготовки у цивільних навчальних закладах на підставі професійно орієнтованих освітніх програм та під час навчання у військових ліцеях із посиленою військово-фізичною підготовкою. У військах для особового складу строкової служби початкова війсь-

ково-екологічна підготовка особового складу здійснюється відповідно до вимог наказу Міністра оборони України № 65 – 1996 року. Змістом початкової військово-екологічної підготовки є вивчення причин і наслідків глобальної екологічної кризи, стану екологічної обстановки в Україні, мети і завдань екологічної безпеки військ, як складової частини загальної екології.

2. Базовий – досягається у військових факультетах, інститутах (академіях, університетах) під час навчання курсантів (слухачів, студентів). Базова фахова військово-екологічна підготовка здійснюється під час підготовки бакалавра та спеціаліста військ РХБ захисту на факультеті військової підготовки НТУ «ХПІ». Майбутні офіцери військ РХБ захисту опановують навчальний матеріал екологічної спрямованості під час вивчення дисциплін «Екотехнологія» (4 курс, бакалавр) та «Основи екологічної безпеки військ» (5 курс, спеціаліст).

Навчальна дисципліна «Екотехнологія» забезпечує теоретичну і практичну підготовку майбутніх офіцерів військ РХБ захисту.

Дисципліна ґрунтується на передових досягненнях науки та технології.

Під час її складання використовувалися найновіші джерела інформації, включаючи Інтернет, досягнення сучасної вітчизняної та зарубіжної науки в галузі хімічної технології та промислової екології.

Дисципліна належить до циклу природничонаукової та професійної (професійно-орієнтованої) підготовки.

Метою вивчення навчальної дисципліни «Екотехнологія» є [3] навчити курсантів сучасним тенденціям розвитку хімічної технології і промислової екології, ознайомити їх із теоретичними основами хімічної технології, основними закономірностями фізико-хімічних і хімічних процесів, особливостями методів наукового пізнання в технології та основам теорії хімічних реакторів, а також основам технології найважливіших хімічних виробництв (неорганічних та органічних), методиці створення маловідхідних та безвідхідних виробництв, основним способам утилізації токсичних відходів, комплексному використанню природних ресурсів та нових видів енергії.

Вивчення курсантами матеріалу навчальної дисципліни «Основи екологічної безпеки військ» в сучасних умовах відіграє велику роль.

Практична реалізація положень дисципліни допомагає майбутнім офіцерам військ РХБ захисту в їх становленні як кваліфікованих військових спеціалістів, що, в свою чергу, дозволить їм якісно здійснювати заходи з охорони навколишнього природного середовища у повсякденній діяльності військ.

Дисципліна «Основи екологічної безпеки військ» займає вагоме місце в системі військової освіти, як предмет напрямку загально-прикладної екології, який розглядає аспекти екології військової діяльності та має при цьому чітко виражену практичну направленість навчання.

Метою вивчення навчальної дисципліни «Основи екологічної безпеки військ» є [4] навчити курсантів теоретичним основам екології військової діяльності, основним принципам і засобам екологічного моніторингу та раціонального природокористування, прищепити курсантам вміння організовувати та якісно здійснювати заходи екологічної безпеки військової частини, правильно відпрацьовувати документи начальника служби РХБ захисту – начальника служби екологічної безпеки частини з питань екологічної безпеки.

Головними завданнями вивчення навчальної дисципліни «Основи екологічної безпеки військ» є такі [4]:

- ознайомлення курсантів з теоретичними положеннями загальної прикладної екології та екології військової діяльності, існуючими засобами екологічного моніторингу у місцях дислокації військ, змістом нормативно-правових документів та наказів МОУ з питань охорони навколишнього природного середовища, принципами організації та діяльності органів екологічної безпеки у ЗСУ;

- надання курсантам практичних навичок у відпрацюванні документації начальника служби РХБ захисту – начальника служби екологічної безпеки військової частини з питань екологічної безпеки;

- вдосконалення методичної майстерності курсантів – майбутніх офіцерів військ РХБ захисту під час проведення ними занять з дисципліни «Основи екологічної безпеки військ» відповідно до програми бойової підготовки підрозділів ЗСУ.

3. Післядипломний – досягається у військах під час проведення занять з командирської (професійної) підготовки відповідно до вимог наказу Міністра оборони України № 65 – 1996 року.

4. Спеціальний – досягається під час підготовки слухачів оперативно-тактичного рівня у Національному Університеті оборони України. Має на меті розширити знання й вдосконалити практичні навички військових фахівців з організації і здійснення заходів екологічної безпеки.

5. Вищий спеціальний – досягається під час підготовки військових фахівців оперативно-стратегічного рівня у Національному Університеті оборони України. Має на меті розширити знання і вдосконалити практичні навички

фахівців військового державного управління під час організації і виконання завдань і заходів екологічної безпеки військ у повсякденній діяльності і при підготовці до ведення бойових дій.

На нашу думку, основними факторами поглиблення теорії і практики розвитку екологічної освіти військових фахівців будуть наступні:

1. Активне впровадження інноваційних технологій екологічного навчання майбутніх військових фахівців з широким застосуванням Інтернету та сучасної комп'ютерної техніки.

2. Більш повне забезпечення навчально-виховного процесу підручниками, навчальними посібниками, які відповідають рівню світових стандартів.

3. Масштабне сприяння як місцевому, так і міжнародному співробітництву в галузі військової екологічної освіти.

4. Підвищення престижу екологічної освіти завдяки належному фінансуванню її програм [5, с. 213].

### **Висновки.**

Екологічна освіта військових фахівців в сучасних умовах вимагає комплексного підходу.

Адже вона формує не лише наукову систему знань, але й виховує гуманістичне сприйняття особистості, без якого неможлива реалізація теоретичних знань в її практичній площині.

Саме тому, екологічний аспект освіти розглядається як необхідний компонент професійної підготовки командира взводу, роти, військової частини чи науково-педагогічного працівника, який живе, служить і виконує свої обов'язки у ХХІ сторіччі.

**Список літератури:** 1. *Артем'єв С.Р.* Забезпечення екологічної безпеки військ (сил) у повсякденній діяльності / [С.Р. Артем'єв, О.М. Блекот, Є.В. Гаврилко та ін.]. – К.: НУОУ, 2009. – 160 с. 2. *Артем'єв С.Р.* Екологічна освіта як засіб формування екологічної свідомості молоді / С.Р. Артем'єв, С.В. Плухачин, П.Г. Ватацук // Вісник НТУ «ХП». – 2006. – № 25. – С. 136 – 148. 3. Програма навчальної дисципліни «Екотехнологія». – Х.: НТУ «ХП», 2006. – 21 с. 4. Програма навчальної дисципліни «Основи екологічної безпеки військ». – Х.: НТУ «ХП», 2005. – 17 с. 5. *Плахотнік О.В.* Професійна підготовка педагогів-геоекологів / О.В. Плахотнік, О.О. Безносок. – К.: «Екс ОБ», 2001. – 248 с.

*Надійшла до редколегії 01.04.10*

**Ф.І. ГОНЧАРОВ**, канд. техн. наук, доц.,

**В.М. ШТЕПА**, канд. техн. наук, ст. викладач, НУБіП України, м. Київ

## **ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ЗАСОБИ ЗАХИСТУ ВОДНИХ ДЖЕРЕЛ ВІД НЕБЕЗПЕЧНИХ РЕЧОВИН В УМОВАХ ДІЇ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ**

Розроблена методика створення на базі електролізера засобів захисту водних джерел від впливу небезпечних речовин мінерального і біологічного походження в умовах надзвичайних ситуацій.

The creation technique on base electrolyser protection frames of the water sources action of dangerous substances mineral and biological origin in the conditions of emergency situation is developed.

### **Актуальність проблеми.**

Як свідчить світовий досвід розвитку подій внаслідок дії надзвичайних ситуацій (НС) техногенного та природного походження, за масштабом незворотних процесів та збитків, до пріоритетної загрози відносяться дії небезпечних речовин (НР) [1]. Непередбачуваність місця появи того чи іншого виду НР, некерованість динаміки зміни їх концентрацій, відсутність на існуючих виробничо-комунальних об'єктах засобів оперативного реагування для їх нейтралізації та вилучення [2] – робить навколишнє природне середовище незахищеним та вразливим.

### **Постановка проблеми.**

При появі НР у повітрі, ґрунті або водному джерелі (ВД) у будь-якому місці України мають оперативно спрацювати заходи і засоби для їх безпечної нейтралізації та вилучення за межі зони небезпек, з мінімізацією наслідків можливої післядії. Враховуючі значні масштаби території країни, до складу таких заходів і засобів оперативної дії має бути включено єдиний мобільний комплекс для забезпечення безпеки людини і довкілля (МКЗЗОД) від НР при НС та стаціонарний комплекс підготовки території довкілля (СКЗЗОД) до появи НР при НС та сприйняття дії МКЗЗОД.

### **Мета досліджень.**

Обґрунтування напрямків створення СКЗЗОД для розв'язання проблеми захисту водних джерел від дії НР при НС.

**Матеріали досліджень.** Сукупність пов'язаних між собою предметів і явищ для СКЗЗОД визначається послідовністю етапів прояву небезпек НР при НС. Рух НР при НС неминуче супроводжується їх потраплянням на поверхню території водних джерел. Усунення дії найбільш небезпечних радіоактивних НР (наприклад, зона ЧАЕС) відбувається зменшенням їх питомої площинної та об'ємної концентрації при тривалому переміщенні з поверхневих в глибинні шари водойм. Чим швидше будуть знешкоджені НР, тим менший час їх небезпечної дії на фауну і флору, тим менше поширення НР по поверхні і в об'ємі ВД, тим простіше подальше їх вилучення і утилізація.

В умовах прискорення розширення існуючого переліку НР новими їх видами, фізичної, хімічної, біологічної чи комбінованої природи походження, пошук сучасних рішень з використанням діючої класичної стратегії і тактики створення заходів і засобів захисту довкілля на основі традиційної класифікації: видів діючих НР; технологічних схем фізичної, хімічної та біологічної їх обробки; видів апаратів приготування реагентів, змішуючих пристроїв, апаратів фільтрації тощо, – не дають бажаного ефекту. Останнє свідчить про складність та неоднозначність задачі зменшення негативного впливу на довкілля НР при НС.

Проаналізуємо здатність сучасних класифікованих заходів і засобів очищення водних розчинів з відкритих водойм (при інших рівних умовах щодо рельєфу, гідрогеології, клімату, санітарних зон, обсягів споживання, вільного тиску тощо) під час дії НР при НС до якості "Питна вода", причому прояви НР визначаються в першу чергу непередбачуваністю їх видів та нелінійною динамікою зміни концентрацій на етапах водозабору, обробки і доставки очищеної води до водокористувача [3].

До основних традиційних заходів і засобів очищення води відносяться: від зважених речовин; від заліза та марганцю; видалення органічних забруднювачів (обезбарвлення, дезодорація); пом'якшення води; знесолення; видалення біологічних забруднювачів; корекція складу (лужність або кислотність, вміст Са, Р, І тощо).

Аналіз показав [4], що до основних недоліків сучасних, у тому числі закордонних, заходів та засобів протидії НС у водному господарстві можна віднести:

- відсутність на станціях очищення засобів контролю, лабораторного обладнання, методик, реагентів та фахівців для дослідження (виявлення) нових видів НР (бактерій, вірусів, мікробів, хімічних сполук) і продуктів їх житте-



діяльності – токсинів;

- відсутність на станціях очистки необхідних дезодоруючих, дезінфікуючих речовин та реагентів для знешкодження та вилучення з потоку новоутворених видів НР при НС;

- високу вартість реагентних схеми очистки та значних площ для реагентного господарства, змішувачів, відстійників та фільтрів;

- невирішеність питання подальшого застосування отриманих продуктів очистки;

- тривалий час осадження продуктів очистки (забруднювач + реагент), який становить 4 і більше години;

- залежність інтенсифікації процесів очистки від річних температурних режимів навколишнього середовища;

- велика енерго- та ресурсозатратність процесів обробки води (від виготовлення реагентів до вилучення продуктів очистки води);

- фактична неможливість реалізації ефективних автоматичних систем керування водоочисткою через багатofакторність та недослідженість за критерієм узгодження технологічних процесів.

Кожен із зазначених недоліків свідчить про непридатність сучасних заходів і засобів, об'єднаних у комплекси, для використання при очистці води від НР у випадку НС.

Зазначені недоліки можна укрупнити у дві групи:

- 1.** відсутність технології та засобів нейтралізації НР у випадку НС при їх неконтрольованому надходженні;

- 2.** некерованість небезпечних наслідків після вилучення продуктів нейтралізації з водного потоку.

Технологічні засоби, здатні усунути зазначені недоліки, являються основою СКЗЗОД. При пошуці рішення виокремили комплект фізичних методів інтенсифікації процесів очистки води: збільшення концентрації коагулянту і флокулянту в потоці, аерації, електролізу, накладення магнітних полів та дії ультразвуку. Відомо, що пропускання водного розчину через міжелектродний простір сприяє покращенню (інтенсифікації) якості очистки води, витрати електроенергії при цьому не перевищують  $10 \text{ Вт/м}^3$  [3].

Встановлено, що фактично всі небезпечні властивості відомих НР хімічного і біологічного походження нейтралізуються при електролізі їх у водних розчинах у процесі розкладання на аніони і катіони. Ці процеси супроводжуються: адсорбцією на електродах неорганічних і органічних речовин, яку

можуть прискорювати та стримувати електрохімічні реакції; виділенням на електродах водню та кисню (електрофлотація); електрофорезом (рухом у воді зважених твердих та колоїдних частинок, газу) та іншими явищами. При цьому на динаміку розчинення электродів впливають фізико-хімічні, електричні і гідродинамічні фактори: рН, солевий склад води, температура, матеріал электродів, густина струму, частота зміни полярності, швидкість руху води в міжелектродному просторі тощо.

У міжелектродному просторі електролізера перенос зарядів колоїдних і зважених частинок, у зв'язку з їх малою рухливістю, – незначний [5]. В основному перенос заряджених елементів в міжелектродному просторі забезпечують катіони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , аніони  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , та іони  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , які містяться у воді.

З врахуванням, що електрохімічні процеси відносно легко піддаються автоматизації, в якості базового напрямку для забезпечення нейтралізації НР при НС використали електрохімічні технології. Для вилучення продуктів нейтралізації НР при НС застосували теорію утворення та поведінки у розчині колоїдних частинок під час коагуляції домішок води [3]. Саме такими властивостями наділені новоутворення при нейтралізації НР в електролізері. Для зменшення обсягів осаду бажано не вводити в потік для електролізу зайвих речовин.

Широкий спектр НР, які надходять до водного потоку при розчиненні, гідролізується. Взаємодіючи з гідроксильними іонами, що містяться у воді, внаслідок електролітичної дисоціації, ці солі утворюють малорозчинні основи, придатні для вилучення. Швидкість гідролізу прямопропорційна концентрації катіонів коагулянту. Згідно правила Вант-Гоффа, з підвищенням температури на кожні 10 °С швидкість гідролізу зростає в 2 – 4 рази.

Зазначені особливості знешкодження НР у водних розчинах були враховані при створенні рециркуляційного контуру у складі (рисунок): відцентрового насосу з ежектором на напірному патрубку; двостороннього електрогідроциклону, розділяючого потік на умовно легку та важку складові.

Легка складова потоку подається далі до багатоканального електролізера-деаератора, з розчинним анодом та регулюючими елементами підводу до всмоктуючого патрубку відцентрового насосу катіонного чи аніонного потоку.

Важка складова потоку подається до фільтру з плаваючою загрузкою та автоматизованою промивкою (патент України на винахід № 81038).

Необхідною умовою для повного протікання гідролізу є видалення з області реакції новоутворених гідроксилів, а також зв'язування іонів водню в малодисоційовані молекули. Більш повному гідролізу піддаються коагулянти, що утворюють гідроксиди з меншою константою дисоціації (визначальним показником властивості електролітів дисоціювати на іони) або меншим добутком розчинності.



Рисунок – Електролізер рециркуляційного контуру захисту ВД від дії НР при НС

### **Висновок.**

Представлена методика створення СКЗЗОД для захисту водних джерел від дії НР при НС за результатами випробування у дослідно-виробничих умовах засвідчує доцільність її подальшого дослідження та використання.

**Список літератури:** **1.** Гончаров Ф.І. Проблеми використання забруднених небезпечними речовинами вод для зрошування / Ф.І. Гончаров, В.М. Штепа // Наукові доповіді Національного університету біоресурсів і природокористування України. – 2010. – № 1(17), <http://nd.nauu.kiev.ua/2010-1/10gfipds.pdf>. **2.** Запольський А.К. Фізико-хімічні технології очищення стічних вод / А.К. Запольський. – К.: Вища школа, 2005. – 671 с. **3.** Фрог Б.Н. Водоподготовка / Б.Н. Фрог, А.П. Шевченко. – М.: Издательство МГУ, 1996. – 680 с. **4.** Гончаров Ф.І. Енерго- та ресурсозберігаюча схема системи водопостачання населених пунктів / Ф.І. Гончаров, В.М. Штепа // Наукові нотатки Луцького національного технічного університету. – Луцьк: ЛНТУ. – 2009. – С. 49 – 54. **5.** Яковлев С.В. Технология электрохимической очистки воды / С.В. Яковлев, И.Г. Краснободько, В.М. Рогов. – Л.: Стройиздат, 1987. – 154 с.

*Надійшла до редколегії 03.03.10*

*А.А. НЕГАДАЙЛОВ*, здобувач, Чернівецький факультет НТУ «ХПІ»,  
*В.П. ШАПОРЄВ*, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»

## **АНАЛІЗ ВПЛИВУ ДІАМЕТРА КУСКОВОГО МАТЕРІАЛУ НА ОТРИМАННЯ ВАПНА ВИСОКОЇ ЯКОСТІ В ШАХТНІЙ ПЕЧІ**

Проведений аналіз сучасного стану моделювання технології випалювання вапняку в шахтних печах. З метою отримання високоякісного вапна запропоновано проводити загрузку кускового матеріалу в шахтну піч диференційовано по діаметру кусків.

The analysis of the modern state of design of technology of burning of limestone is conducted in shaft furnace . With the purpose of receipt high-quality to exterminate it is suggested to conduct the load of lump material in a shaft furnace to divide on the diameter of pieces.

Сучасні виробництва (металургійні, содові, цукрові, будівельних матеріалів) потребують високоякісне вапно, що відповідає жорским умовам по вмісту оксидів кальцію та магнію, а також по часу гідратації [1, 2, 3].

Вапно не може транспортуватися на великі відстані і тому будівництво вапновипалювальних ділянок здійснюється у безпосередній близькості до користувача.

На сьогоднішній день найбільші об'єми виробництва вапна належать шахтним печам.

В нашій країні більшість з них були спроектовані для роботи на твердому паливі, але пізніше були переведені ні газове отоплення.

Основними перевагами шахтних печей на газі є низька питома витрата палива та низька вартість.

В Україні переважно експлуатуються шахтні печі зразка 1960 – 1970 років.

Ці печі не дають можливості отримувати високоякісне вапно, тобто вміст оксидів кальцію та магнію в продукті менший ніж 80 %, ступінь дисоціації карбонатної сировини менше 90 %, час гідратації вапна перевищує 5 хв.

Подібна ситуація вимагає суттєвої реконструкції шахтних печей, яка повинна здійснюватися на основі досліджень по розробці ефективного обладнання та оптимальних умов його роботи.

Сучасні дослідження направлені на створення математичних моделей, в яких враховується аеродинаміка пористого середовища, механізми руху матеріалу та газу, кінетика дисоціації кускового вапняку і подальше впровадження моделі на конкретних виробництвах.

Основною проблемою аеродинаміки кускового шару циліндричних шахтних печей [1, 4] є переважно кільцевий режим течії горячих газів, тобто в зоні випалювання найбільші швидкості газового потоку встановлюються поблизу стінок печі, центральна частина печі, в якій швидкості теплоносія в 1,5 – 2 рази нижча, відчуває недостачу тепла.

Це приводить до нерівномірного випалювання карбонатного матеріалу та спіканню кусків поблизу стінок з можливою приваркою їх до футеровки.

Поряд з нерівномірністю розподілу газового потоку по перерізу, має місце нерівномірність розподілу швидкості руху матеріалу.

Згідно [4] фронт швидкості руху матеріалу в шахтних печах циліндричного типу має еліптичну форму з вершиною в центральній частині печі, при цьому швидкість руху матеріалу в центрі може бути на 20 – 30 % більшою ніж біля стінок.

Така ситуація приводить до необхідності підвищувати температуру випалювання до 1100 – 1200 °С і навіть більше.

Зниження температури приводить до недопалу крупних кусків матеріалу в центральній частині, а підвищення температури приводить до перепалу малих кусків та можливому їх спіканню поблизу стінок печі.

Все вище згадане знижує якість вапна і накладає жорсткі умови на фракційний склад, по діаметру, кускового матеріалу (40 – 120 мм.).

Всі фракції вапняку діаметром менше ніж 40 мм. ідуть у відвали.

Майже всі сучасні теоретичні та експериментальні дослідження направлені на вирівнювання температури та швидкості руху матеріалу по діаметру печі.

Фірма MAERZ [5] розробила конструкцію печі з прямоточним рухом газів та карбонатів, що дає можливість найбільш гарячим газам віддавати тепло відносно холодним кускам матеріалу, при цьому температура кусків матеріалу не перевищує 1300 °С [6].

Авторами [1, 4, 7, 8] запропонована модель прямоточно-протиточного руху матеріалу і газу, яка разом з механізмом розгрузки системи Антонова дозволяє значно вирівнювати швидкість руху матеріалу по діаметру печі та більш повно використовувати тепло відходящих газів.

Авторами [6] пропонується двоярусна система периферійних горілочних пристроїв, що дає можливість дещо вирівняти температуру випалювання по діаметру печі.

Таким чином об'єктивно неможливо вирівняти температуру по діаметру шахтних печей, що працюють на газі.

Всі методи, що направлені для вирішення цієї проблеми, по-перше, не вирішують її до кінця, по-друге, приводять до значних ускладнень конструкції печі, по-третє, накладають жорсткі границі на температурний інтервал роботи печей, а також на діаметри кусків вапняку, що загрузаються у піч.

Нами пропонується вирішувати проблеми недопалу, перепалу, або спікання матеріалу, що випалюється, за рахунок диференційованої загрузки вапняку по діаметру печі.

Якщо в центральну частину печі, де температура нижче ніж у стінок, а також час перебування кускового матеріалу в зоні випалювання найменший, не загрузати матеріал більше певного діаметра, то це дозволить, по-перше, знизити максимальні температури роботи печей, що відповідно приведе до зменшення витрати палива, по-друге, дасть можливість загрузати в піч матеріал діаметром менше ніж 40 мм, не ризикуючи отримати перепалене вапно, або спікання кускового матеріалу.

Необхідні діаметри матеріалу, що загрузаються у піч, можна отримати з рішення загальної багатомірної математичної моделі руху газів та матеріалу, а також моделі теплопереносу в шарі кускового матеріалу та моделі випалювання окремої гранули.

Математична модель включає наступні головні рівняння [6]:

Рівняння неперервності:

- для матеріалу

$$\frac{\partial}{\partial t} [r_m (1 - e)] + \text{div} [r_m (1 - e) \mathbf{v}_m] = Q_m, \quad (1)$$

- для газу

$$\frac{\partial}{\partial t} (r_g e) + \text{div} (r_g e \mathbf{v}_g) = Q_g. \quad (2)$$

Рівняння руху відповідно для матеріалу та газу:

$$r_m(1-e) \frac{d}{dt} \left( \frac{1-e_p}{1-e} \mathbf{r} \mathbf{v}_m \right) = r_m(1-e) \mathbf{g} + \text{div} \left[ (1-e_p) \mathbf{\Sigma} \right] + \mathbf{R}, \quad (3)$$

$$r_g e \frac{d}{dt} \left( \frac{e_p \mathbf{v}_g}{e} \right) = r_g e \mathbf{g} - \text{grad}(P) + \mathbf{R}. \quad (4)$$

Рівняння теплообміну:  
для матеріалу

$$r_m(1-e) c_m \frac{dT_m}{dt} = -a_v (T_g - T_m) + q_m, \quad (5)$$

для газу

$$r_g c_g e \frac{dT_g}{dt} = a_v (T_g - T_m) + q_g. \quad (6)$$

Рівняння процесу дисоціації вапняку:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{3l}{r_m H_L R_k^2} * \frac{(1-x)^{1/3}}{1-(1-x)^{1/3}} (T_0 - T_i). \quad (7)$$

$r$  – густина;  $\varepsilon$  та  $\varepsilon_p$  – пористість та проникливість шару;  $\mathbf{v}$  – швидкість;  $Q$  – джерела та стоки маси;  $q$  – джерела тепла;  $t$  – час;  $\mathbf{R}$  – сила опору шару матеріалу руху газу;  $P$  – тиск;  $l, C$  – теплопровідність, теплоємність, відповідно;  $T$  – температура;  $\mathbf{\Sigma}$  – тензор напруги;  $\mathbf{g}$  – прискорення сили гравітації;  $a$  – коефіцієнт конвективного теплообміну;  $H_L$  – теплота реакції декарбонізації;  $x$  – коефіцієнт дисоціації карбонату;  $T_0$  – температура поверхні гранули;  $T_i$  – температура фронту реакції;  $R_k$  – радіус гранули; індекси:  $g, m$  – газ та матеріал.

Режим роботи більшості шахтних печей близький до стаціонарного [7]. Тому в рівняннях (1, 8) можна праві частини прирівняти до нуля.

Крім того течія газів в пористому середовищі для руху потоку з врахуванням імпульсів переміщення, що створюються під впливом зсувних напруг

в потоці газу, описується рівняннями Брінкмана [2, 4], які є розширеним законом Дарсі.

$$-m \left( \nabla v_g^{\mathbf{r}} + (\nabla v_g^{\mathbf{r}})^T \right) - \frac{m}{e_p} + grad(P) = \dot{R}, \quad (8)$$

$$\nabla v_g^{\mathbf{I}} = 0, \quad (9)$$

де  $\mu$  – динамічний коефіцієнт в'язкості.

Таким чином рішаючи сумісно рівняння (1) – (8) можна визначити діаметри кусків матеріалу, що загружається в піч, які дозволяють отримувати вапно високої якості без недопалу великих кусків та перепалу малих.

Модель, що пропонується передбачає вдосконалення загрузочного пристрою шахтної печі.

**Список літератури:** 1. Голубев В.О. Исследование процесса обжига металлургического известняка в шахтной печи / В.О. Голубев // Записки горного института. – 2006. – Т. 169. – С. 101 – 103. 2. Табуничиков Н.П. Производство извести / Н.П. Табуничиков. – М: Химия, 1974. – 239 с. 3. Ткач Г.А. Производство соды по малоотходной технологии / Г.А. Ткач, В.П. Шапорев, В.М. Туттов. – Харьков: ХГПУ, 1998. – 429 с. 4. Жигач С.И. Математические модели в практике проектирования и оптимизации известеобжигательных шахтных печей / [С.И. Жигач, В.Е. Никольский, И.Н. Белоглазов, В.О. Голубев] // Черные металлы. – 2006. – № июль-август. – С. 28 – 33. 5. Maerz The Parallel Flow Regenerative Lime Kiln (PR-Kiln) / Maerz // Zement – Kalk – Gypsum. – 1965. – 394 p. 6. Gordon Y.M. New Technology and shaft furnace for high quality metallurgical lime production / [Y.M. Gordon, M.E. Blank, V.V. Madison, P.R. Abovian] // Proceedings of Asia Steel International Conference, 9 – 12 Apr. 2003. – Jamshedpur, India, 2003. – Vol. 1. – P. 1.b.1.1 – 1.b.1.6. 7. Белоглазов И.Н. Математическое моделирование и численный анализ шахтной печи / И.Н. Белоглазов, В.О. Голубев // Цветные металлы. – 2005. – № 7. – С. 31 – 35. 8. Белоглазов И.Н. Модель технологии обжига известняка в шахтной печи / И.Н. Белоглазов, В.О. Голубев, О.В. Зиязитдинова // Записки горного института. – 2006. – Т. 169. – С. 71 – 73.

Поступила в редколлегию 19.03.10



**В.И. ВИННИЧЕНКО**, докт. техн. наук, проф.,

**Н.Ю. ЖУКОВА**, аспирант, ХГТУСА

## **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ CaO И Ca(OH)<sub>2</sub> В ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ СМЕСИ**

Проведено порівняльний термодинамічний аналіз утворення гідросилікатів кальцію на основі так званого принципу розрахунку вільної енергії Гіббса по складам в залежності від застосування гашеного і негашеного вапна в вапняно-кремнеземистого в'язучому при виробництві силікатної цегли. Показано, що термодинамічно більш доцільне використання негашеного вапна.

A comparative thermodynamic analysis of the formation of calcium hydro-based so-called principle of calculating the Gibbs free energy of the compositions, depending on the application of slaked lime and a lime-silica binder in the manufacture of silica brick. We show that thermodynamically more appropriate use of quicklime.

При производстве силикатного кирпича известково-песчаную смесь гасят в силосах или реакторах, где активный оксид кальция соединяется с водой и переходит в гашенную известь Ca(OH)<sub>2</sub>. А в нормальных условиях при гидратации CaO выделяется энергия: на 1 кг CaO – 269,526 ккал.

Следовательно, эта энергия не используется, поэтому вызывает интерес приготовления смеси без гашения.

Такое направление исследований стало возможным благодаря работам Б.В. Осина [1], Н.В. Смирнова [2] и др., доказавших, что известь в негашеном виде в определенных условиях способна к гидратационному твердению, а процесс предварительного гашения извести, при котором не реализуется ее способность к гидратационному твердению, является нерациональным.

Как известно: термодинамический анализ позволяет определять направление и продолжительность протекания реакций, устойчивость образующихся соединений и пути подавления нежелательной направленности процессов [3].

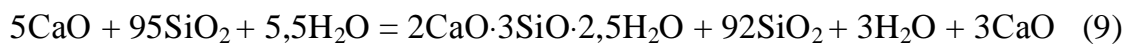
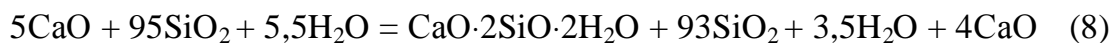
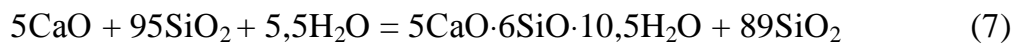
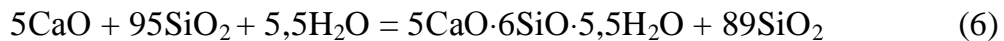
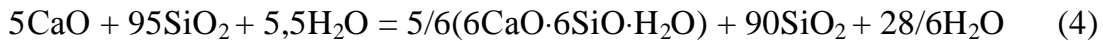
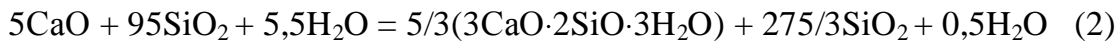
Необходимым условием правильного сопоставления термодинамической последовательности реакции в одной и той же системе является учет стехиометрии реакций. Последний может быть осуществлен на основе так называемого принципа расчета  $\Delta G$  (свободной энергии Гиббса) по соста-

вам [4]. Сущность этого принципа заключается в том, что для всех реакций в одной системе в левых частях уравнения берется одинаковое количество исходных веществ. Тогда каждая из возможных реакций будет отнесена к одному и тому же количеству исходных веществ, и, следовательно, соответствующие значения  $\Delta G$  окажутся сопоставимыми [3].

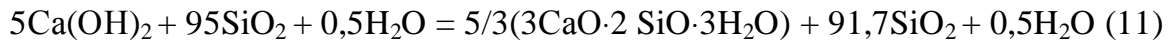
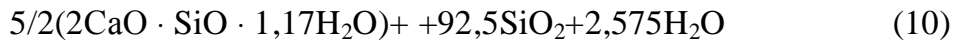
В.И. Бабушкиным, Г.М. Матвеевым, О.П. Мчедловым-Петросяном в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  были рассмотрены реакции образования девяти гидросиликатов кальция: гиллебрандита, афвиллита, фошагита, ксонотлита, риверсайдита, тоберморита, пломбиерита, океанита и гиролита из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\beta$ -кварца и воды для соотношения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{SiO}_2$ , равных 1 : 2, 2 : 3, 5 : 6, 1 : 1, 4 : 3, 3 : 2, 2 : 1.

Для сравнительного анализа был произведен расчет свободной энергии Гиббса при температуре 273, 298, 323, 423 и 473 К образования гидросиликатов в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , при равном, близким к производственному соотношению  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ , равного 5 : 95. Исходные данные, использованные в расчетах, заимствованы из [3].

Уравнения реакций образования гидросиликатов кальция из  $\text{CaO}$ :



Уравнения реакций образования гидросиликатов кальция из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ :



На основании полученных данных построены зависимости энергии Гиббса от температуры в зависимости от применения CaO (рис. 1) и Ca(OH)<sub>2</sub> (рис. 2).

Отрицательные значения  $\Delta G^0_T$  при образовании гидросиликатов кальция из CaO свидетельствуют о возможности образования всех девяти гидросиликатов кальция в температурном интервале от 273 до 473 К в такой последовательности: пломбиерит, тоберморит, риверсайдит, фошагит, ксонотлит, гиллебрандит, афвиллит, гиролит и океанит.

В реакциях получения гидросиликатов кальция из Ca(OH)<sub>2</sub> наиболее вероятно образование гидросиликатов в такой очередности: пломбиерит, тоберморит, риверсайдит, гиллебрандит, афвиллит.

Отличительной особенностью осуществления реакций с использованием CaO в известково-кремнеземистой смеси является то, что термодинамически вероятными продуктами реакций являются все девять гидросиликатов в вышеуказанной последовательности.

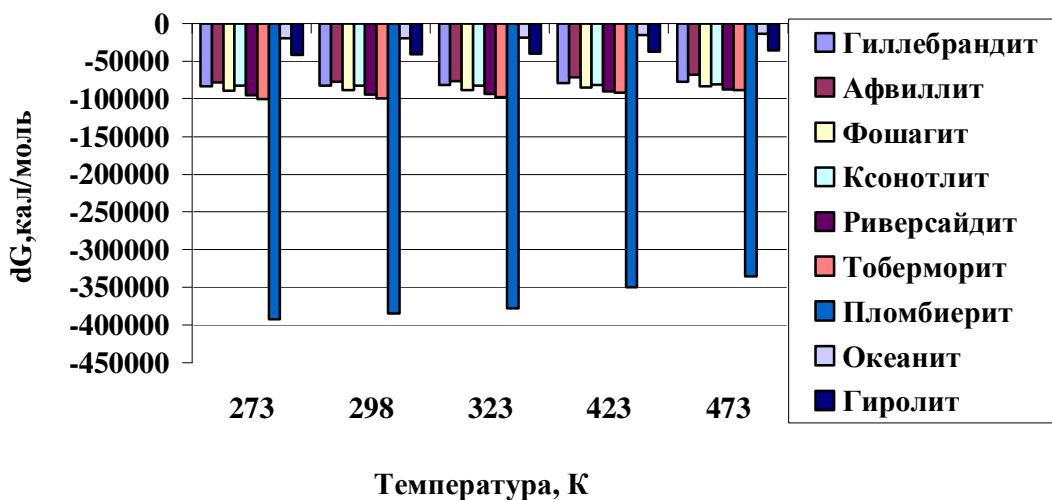


Рис. 1. Зависимость образования гидросиликатов кальция энергии Гиббса от температуры из CaO

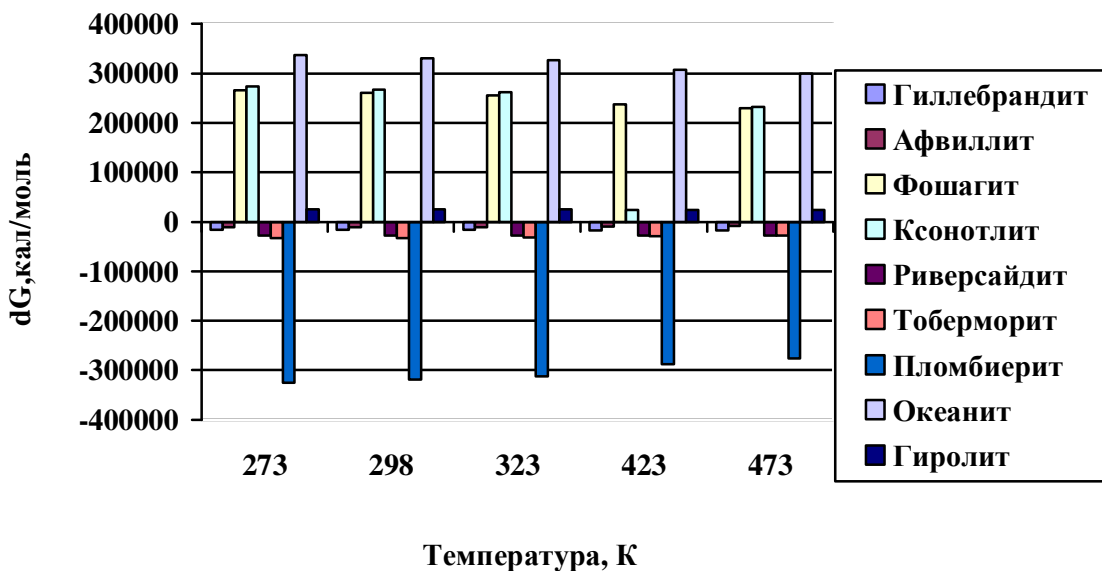


Рис. 2. Зависимость образования гидросиликатов кальция энергии Гиббса от температуры из Ca(OH)<sub>2</sub>

Таким образом, при температуре от 273 до 323К для гиллебрандита более вероятным является получение из CaO, а при температуре 423 и 473 К – только из Ca(OH)<sub>2</sub>.

Для афвиллита на всем температурном интервале большие значения энергии Гиббса у реакций с CaO.

Фошагит, ксонотлит, океанит и гиролит образуются только в реакциях с CaO во всем рассмотренном интервале температур.

Риверсайдит, тоберморит и пломбиерит во всем температурном интервале более вероятны в реакциях с СаО.

Следовательно, проанализировав полученные при расчетах данные, можно сделать вывод, что термодинамически более целесообразным является применение негашеной извести при производстве силикатного кирпича.

**Список литературы:** 1. *Осин Б.В.* Молотая негашеная известь и ее применение в строительстве по способу И.В. Смирнова / *Б.В. Осин.* М.: Госстройиздат. – 1940. – 68 с. 2. Смирнов Н.В. Приготовление и применение в строительстве молотой негашеной извести / *Н.В. Смирнов.* – М.: Правда, 1950. – 127 с. 3. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / *В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян.* – М.: Стройиздат, 1972. – 351 с. 4. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / *В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян.* – М.: Госстройиздат, 1965. – 380 с.

*Поступила в редколлегию 22.03.10*

УДК 66.021.3:66.071.8+66.069.82

*Л.М. ЧЕРНЯК*, докт. техн. наук, Сумський державний університет,  
*С.О. ФАЛЬКО*, Шосткинський інститут СумДУ

### **СПОСІБ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСПЕРСНОГО СКЛАДУ КРАПЕЛЬ У ФАКЕЛІ, УТВОРЕНОГО ВІД РОЗПИЛЮВАННЯ РІДИН ВІДЦЕНТРОВИМ ПЛІВКОВИМ РОЗПИЛЮВАЧЕМ У ВИХРОВОМУ АПАРАТІ**

Пристрій дозволяє проводити відбір проб по всій висоті вихрової камери, варіювати час експозиції, включаючи допуск крапель до імерсійного середовища до і після відбору проби, а також за допомогою окуляр-камери, з застосуванням обчислювальної техніки, оперативно проводити дослідження дисперсного складу рідин в зоні контакту фаз у вихрових апаратах.

Device allows to select tests on all height of vortex chamber, to vary time of display, except admitting of drops to the immersion environment before and after the selection of test, and also by an ocular chamber, with the use of the computing engineering, operatively to conduct research of dispersible composition of liquids in the area of contact of phases in vortex vehicles.

### **Актуальність проблеми і постановка завдання.**

Визначення дисперсних характеристик крапель, утворених у факелі розпилювання рідин пов'язане з достатньо трудомістким процесом вимірювання діаметрів і числа крапель. Саме цим пояснюється існування різноманітних методик вимірювань [1 – 3].

Всі відомі методи таких досліджень можна об'єднати в три основні групи:

1. Прямі методи вимірювання при розпилюванні рідини включають: уловлювання крапель в імерсійну рідину; отримання відбитків крапель; фотографування крапель рідини у польоті.

2. Методи, засновані на заміні рідини, що вивчається, модельною з низькою температурою плавлення.

3. Непрямі методи: оптичні і тіньові; седиментометричні та інші.

Всі методи мають ряд недоліків, які в тих або інших випадках роблять важким або неможливим їх застосування при вивченні процесів диспергування рідин у швидкісних вихрових апаратах.

Виходячи з аналізу існуючих методів вимірювань дисперсного складу і враховуючи особливості конструкції і гідродинаміки вихрового апарату з використанням відцентрового розпилювача, для з'ясування закономірностей диспергування рідин постала необхідність вдосконалити відомі методи.

### **Новизна.**

Одним з найбільш прийнятним і достатньо точним є метод уловлювання крапель в імерсійному середовищі. Проте, цей метод вимагає розробки нової конструкції пристрою пробовідбірника крапель і системи фіксації на протязі всього часу обробки результатів.

З урахуванням всіх вимог був опрацьований і виготовлений новий спеціальний пристрій, схема якого показана на рисунку 1.

Пристрій дозволяє: проводити відбір проб по всій висоті вихрової камери і не допускати вторинного подрібнення крапель.

Особлива увага приділялася імерсійній рідині до якої пред'являються наступні вимоги: незмішуваність, хімічна інертність по відношенню до рідини, що розпилюється; по можливості найменша в'язкість, що зводить до мінімуму вірогідність дроблення крапель у момент їх попадання в імерсійну рідину; низький поверхневий натяг; густина має приблизно дорівнювати густині досліджуваної рідини; оптична прозорість.

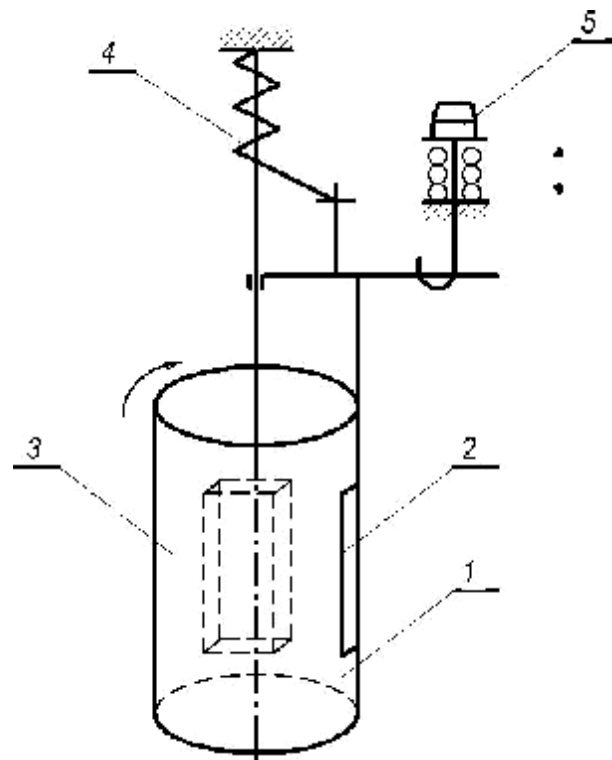


Рис. 1. Схема пробовітбірника крапель:

1 – щілина; 2 – відсікач з щілиною; 3 – плоскопаралельна кювета для імерсійної рідини;  
4 – пружина; 5 – механізм спрацювання.

Після ретельних перевірок за імерсійну рідину вибрана суміш каніфолі з трансформаторною олією. Імерсійний шар мав такий склад: 1 вагова частина каніфолі і 2 вагових частини трансформаторної олії.

Більш в'язкіший підшарок між склом і основним уловлюючим шаром, який запобігає розтіканню імерсійної рідини з уловленими краплями рідини, складається: 1 в.ч. каніфолі і 1,3 в.ч. трансформаторної олії.

Друга сторона новизни полягає в поєднанні розробленого пристрою з сучасною електронною фіксуючою і вимірювальною базою.

Комплексна блок-схема вимірювальної системи подана на рисунку 2.

Мікроскоп 2 забезпечує можливість фіксації і переміщення кювети 1 для точного фотографування крапель цифровою окуляр-камерою 3.

Установка (рис. 2.) дозволяє отримувати знімки з 24-кратним первинним збільшенням.

Кратність збільшення визначається за допомогою каліброваної дротини відомої товщини, яка розміщується в кюветі з імерсійною рідиною.

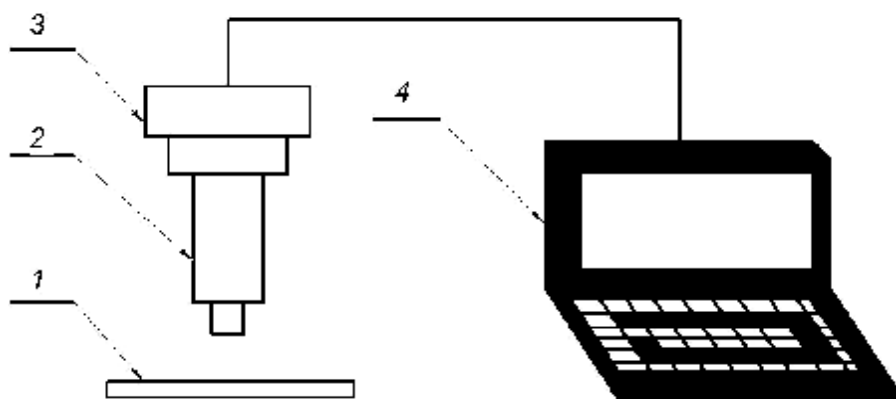


Рис. 2. Схема установки для вимірювань розмірів крапель:  
 1 – плоскопаралельна кювета для імерсійної рідини;  
 2 – мікроскоп МІМ-7; 3 – цифрова окуляр-камера; 4 – комп'ютер.

### Результати випробування методики вимірювань.

Для визначення розмірів і підрахунку кількості крапель рідини знімки виводяться на дисплей комп'ютера. Зображення додатково збільшується в необхідну кількість разів.

Знімки крапель та каліброваної дротини, яка розміщена в кюветі з імерсійною рідиною, показані на рисунку 3.

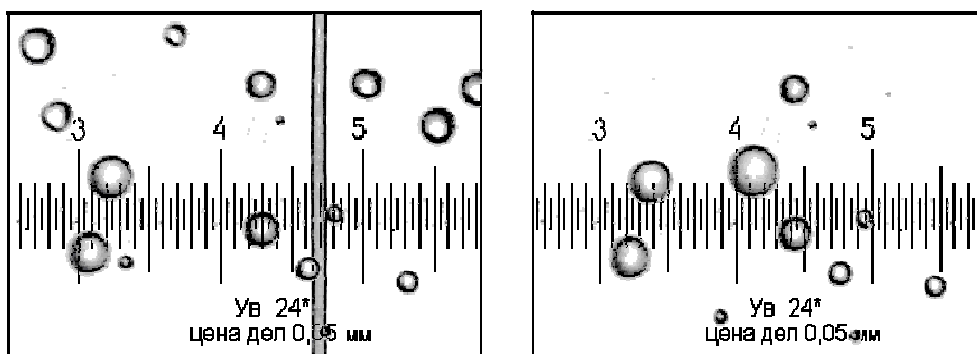


Рис. 3. Знімки крапель та каліброваної дротини, яка розміщена в кюветі з імерсійною рідиною.

В даному випадку діаметр каліброваної дротини дорівнює 50 мкм. Для побудови графіків краплі за розмірами діляться на певну кількість інтервалів (наприклад на 10). Графіки розподілу будуються за допомогою програми Sigma Plot.

На рисунку 3 показані приклади фотознімків крапель рідини разом з каліброваною дротиною. Деякі оброблені результати вимірювань у вигляді графіків приведені на рисунку 4.



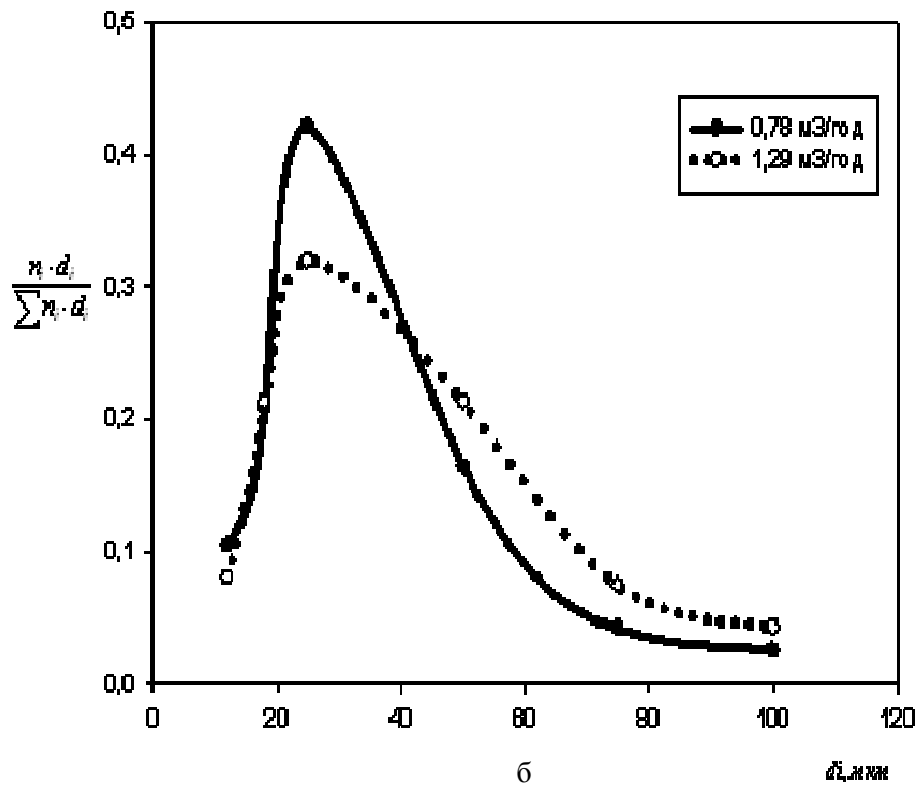
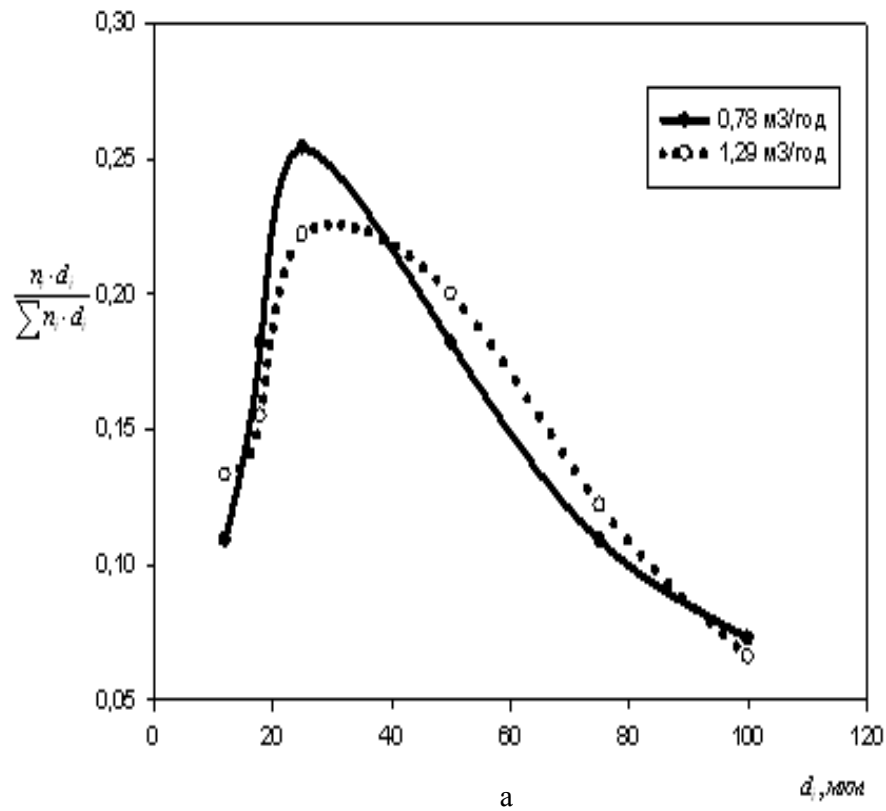


Рис. 4. Експериментальні функції розподілу крапель за розмірами.  
 Графіки на рисунку а отримані при кутовій швидкості обертання ротора розпилювача  $w = 345,5 \text{ c}^{-1}$ , а на рисунку б кутова швидкість обертання ротора  $w = 182,2 \text{ c}^{-1}$

## **Висновки.**

Розроблений пристрій і методика вимірювань крапель дозволяють:

1. Проводити відбір проб по всій висоті факелу, утвореного від розпилювання рідин в області вихрової камери, варіювати час експозиції, виключити попадання крапель в імерсійне середовище до і після відбору проби.

2. Застосування цифрової окуляр-камери дозволяє оперативно вводити цифрові знімки в комп'ютер і за допомогою відповідних програм проводити обрахунки для одержання кількісних результатів досліджень дисперсного складу крапель у факелі, утвореному від розпилювання рідин.

## **Перспективи.**

Розроблена методика і пристрої дозволяють спростити трудомісткий процес кількісного вивчення дисперсного складу крапель у факелі розпилювання рідин не тільки у випадку вихрових камер, але і в значно більш простіших випадках.

**Список літератури:** 1. *Пажі Д.Г.* Распылители жидкостей / *Д.Г. Пажі, В.С. Галустов.* – М.: Химия, 1979. – 214 с. 2. *Бородин В.А.* Распыливание жидкостей / [*В.А. Бородин, Ю.Ф. Дитякин, Л.А. Клячко, В.И. Ягодкин*]. – М.: Машиностроение, 1967. – 263 с. 3. *Митропольский А.К.* Техника статистических вычислений / *А.К. Митропольский.* – М.: Физмагиз, 1961. – 480 с.

*Поступила в редколлегию 17.03.10*

**В.И. ТОШИНСКИЙ**, докт. техн. наук, проф.,  
**И.И. ЛИТВИНЕНКО**, канд. техн. наук, проф.,  
**И.Г. ЛЫСАЧЕНКО**, канд. техн. наук, доц.,  
**А.Г. ШУТИНСКИЙ**, канд. техн. наук, доц.,  
**В.А. ШУТИНСКИЙ**, студент гр. ИТ-77, НТУ “ХПИ”

## **УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ХАРАКТЕРИСТИК НАДЕЖНОСТИ КОМПЬЮТЕРНО-ИНТЕГРИРОВАННЫХ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ**

В статті запропонована удосконалена методика отримання показників надійності сучасних комп'ютерно-інтегрованих систем управління, які використовують інформаційні можливості сучасних SCADA-систем. Методика базується на аналізі даних, що отримує в процесі роботи SCADA-система. Це стало можливим за рахунок використання ієрархічної побудови розподіленої структури системи управління.

In the article the improved method of receipt of reliability of the modern computer-integrated control systems is offered managements which utilized informative possibilities of the modern SCADA-systems. A method is based on the analysis of data which are got in the process of work by the SCADA-system. It became possible due to the use of hierarchical construction of the distributed structure control system.

### **Постановка проблемы.**

Интеграция контроллерных средств в автоматизированные системы управления технологическими процессами (АСУ ТП) определила новые взгляды на оценку их эффективности и надежности по экономическим критериям.

Исходя из того, что указанный класс аппаратуры обладает существенными отличиями от ранее применявшихся в промышленности комплексов средств автоматизации, возникла необходимость в разработке методики оценивания характеристик надежности таких систем.

Анализ литературы [1 – 4], посвященной решению данной задачи показывает, что теоретические подходы, применявшиеся ранее, требуют корректировки. Это вызвано прежде всего наличием принципа децентрализации в структуре компьютерно-интегрированной системы управления (КИСУ) технологическим процессом.

Любая система управления является независимой разработкой и имеет уникальные функции и архитектурные решения.

Общим же для современных систем является наличие нескольких иерархических уровней – многоуровневость.

Как правило, это двухуровневые системы, так как именно на этих уровнях реализуется непосредственное управление технологическими процессами. Специфика каждой конкретной системы управления определяется используемой на каждом уровне программно-аппаратной платформой.

Нижний уровень – уровень объекта (контроллерный), включает различные датчики для сбора информации о ходе технологического процесса, электроприводы и исполнительные механизмы для реализации регулирующих и управляющих воздействий. Датчики поставляют информацию контроллерам, которые могут выполнять следующие функции:

- сбор и обработка информации о параметрах технологического процесса;
- управление электроприводами и другими исполнительными механизмами;
- решение задач автоматического логического управления и др.

К аппаратно-программным средствам контроллерного уровня управления предъявляются жесткие требования по надежности, времени реакции на исполнительные устройства, датчики и т.д.

Программируемые логические контроллеры должны гарантированно откликаться на внешние события, поступающие от объекта, за время, определенное для каждого события.

Верхний уровень – диспетчерский пункт (ДП), включает, прежде всего, одну или несколько станций управления, представляющих собой автоматизированное рабочее место (АРМ) диспетчера/оператора.

Здесь же может быть размещен сервер базы данных, рабочие места (компьютеры) для специалистов и т. д.

Часто в качестве рабочих станций используются ЭВМ. На верхнем уровне в качестве программного сегмента АСУ ТП применяют SCADA-системы, которые предоставляют широкий спектр возможностей по контролю за техническим состоянием узлов и элементов автоматизации, а также дают возможность оперативного вмешательства для снижения ущерба вследствие их отказа.

Указанные уровни объединены с помощью так называемых полевых

шин, причем каждому иерархическому уровню управления соответствует определенный тип шины со свойственными ей характеристиками надежности и эффективности.

Необходимо также отметить, что аналоговые сигналы от первичных датчиков и преобразователей и сигналы управления исполнительными механизмами циркулируют только на полевом уровне и преобразуются в цифровые сигналы и обратно непосредственно на технологическом объекте управления.

Современные распределенные системы управления характеризуются наличием промышленной сети, состоящей из многих узлов, обмен между которыми производится цифровым способом.

Использование промышленной сети позволяет расположить узлы, в качестве которых выступают контроллеры и интеллектуальные устройства ввода-вывода, максимально приблизив их к датчикам и исполнительным механизмам, сократив до минимума длину линий передачи аналоговых сигналов.

Учитывая высокую надежность контроллерных и коммуникационных средств, основным источником снижения надежности системы в целом можно отнести к средствам измерения технологических параметров и исполнительным механизмам системы, а также к коммуникационным каналам. Однако при этом возникла проблема учета надежности программного обеспечения: общесистемного и прикладного.

Таким образом, сетевая структура построения КИСУ ТП обусловила необходимость применения новых подходов при выборе методики оценивания ее надежности.

**Цель статьи** – усовершенствование существующих методов оценки надежности и разработка методики, которая учитывает современные тенденции развития АСУ ТП, построенных на принципах децентрализованного управления и новые аппаратно-программные средства автоматизации технологических процессов.

#### **Основная часть.**

Известно [2 – 4], что уровень эксплуатационной надежности КИСУ ТП определяется следующими факторами:

- составом и структурой используемых технических средств;
- режимами, параметрами обслуживания и восстановления;

- условиями эксплуатации системы и ее отдельных компонентов;
- содержанием, организацией, структурой реализуемых алгоритмов управления;

- содержанием задач и организацией деятельности операторов.

Основными составляющими надежности являются безотказность и ремонтпригодность. В свою очередь вероятность безотказной работы определяется средней интенсивностью отказов элементов системы.

Применение принципа пространственно-топологической декомпозиции системы приводит к применению аддитивного критерия надежности с весовыми коэффициентами.

Матрица весов при этом формируется методом экспертных оценок либо статистическими оценками.

Для получения характеристик надежности аппаратуры необходимы сбор и обработка статистической информации.

От качества этой информации в значительной степени зависит возможность выполнения задач, ставящихся при исследовании надежности. Качество информации определяется ее достоверностью, полнотой, непрерывностью и оперативностью.

Современные SCADA-системы практически полностью обеспечивают решение задач сбора, обработки и архивирования информации с указанными параметрами.

Так, например, SCADA-система Trace Mode, разработанная российской инжиниринговой компанией AdAstra Reasearch Group, LTD обеспечивает архивирование данных с дискретностью 1 мс, что вполне отвечает непрерывности и оперативности.

Ведение архивов обеспечивает статистическую полноту информации.

Достоверность же информации определяется исключительно техническими характеристиками датчиков, так как в сетях циркулируют исключительно цифровые сигналы, обладающие высокой помехоустойчивостью при передаче по проводным каналам связи.

Объем собираемой информации определяется целями исследования и особенностями испытываемой аппаратуры и условий эксплуатации.

Итак, оставляя без изменения основные понятия и определения из теории надежности, определим порядок оценки характеристик надежности современных КИСУ технологическими процессами.

В результате получаем следующую методику оценки характеристик надёжности, представленную ниже в виде алгоритма:

1. Для проектного расчета надёжности из технического задания выделяются главные функции АСУ ТП, полностью определяющие выполнение возложенных на систему задач.

2. Строится математическая модель системы и производится расчет надёжности для каждой функции проектируемой АСУ ТП в целом. Для решения этой задачи используется функциональная схема автоматизации и спецификация. Расчет производится отдельно для контроллера, модулей ввода и вывода, датчиков и исполнительных механизмов, а также линий связи.

3. После расчета показателей надёжности по каждой функции АСУ ТП, производится анализ отказоустойчивости АСУ ТП (выявление элементов и составных частей, отказы или разрушения которых наиболее опасны).

4. Определяются узлы и устройства, требующие резервирования.

5. Выполненный проектный расчет надёжности позволит рассчитать полученные уровни надёжности и отказоустойчивости реализаций главных функций АСУ ТП.

Реализация приведенного алгоритма стала возможной благодаря применению распределенных систем управления, состоящих из современных аппаратно-программных средств.

### **Выводы.**

В заключение отметим, что предложенная методика расчета характеристик надёжности проектируемой АСУ ТП использует структурно-логическое моделирование и основана на математических моделях многофункциональных сложных технических систем с использованием аппарата теории надёжности, теории марковских процессов и теории сетей.

Такой подход уже на этапе проектирования системы управления позволит получить граничные оценки показателей надёжности, что обеспечит достижение эффективности по экономическому критерию.

**Список литературы:** 1. Гнеденко Б.В. Математические методы в теории надёжности / Б.В. Гнеденко, Ю.К. Беляев, А.Д. Соловьев. – М.: Наука, 1965. – 342 с. 2. Электронный ресурс: [www.adastra.ru](http://www.adastra.ru). 3. Черкесов Г.Н. Надёжность аппаратно-программных комплексов / Г.Н. Черкесов. – С-Пб.: Питер, 2005. – 479 с. 4. Острейковский В.А. Теория надёжности / В.А. Острейковский. – М.: Высшая школа, 2003. – 463 с.

*Поступила в редколлегию 23.03.2010*

**О.Б. ЦЕЛИЩЕВ**, канд. техн. наук, ТІСНУ ім. В. Даля (м. Сєвєродонецьк)

## РОЗРОБКА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ГЕНЕРАТОРА ГІДРОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ

Розроблено математичну модель генератора гідроксильних радикалів  $\bullet\text{OH}$ , які утворюються в наслідок фотолізу азотної кислоти  $\text{HNO}_3$  «м'яким» УФ – випромінюванням ( $250 \text{ nm} < \lambda < 350 \text{ nm}$ ) за реакцією  $\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \bullet\text{OH} + \bullet\text{NO}_2$ . Ця математична модель дозволяє проаналізувати вплив параметрів процесу та розмірів реактору на швидкість утворення радикалів  $\bullet\text{OH}$ .

It is designed mathematical model  $\bullet\text{OH}$ , which is got in effect photolysis nitric acid  $\text{HNO}_3$  "soft" UF – a radiation ( $250 \text{ nm} < \lambda < 350 \text{ nm}$ ) on reactions  $\text{HNO}_3 + h\nu \rightarrow \bullet\text{OH} + \bullet\text{NO}_2$ . This mathematical model will allow to analyzer the influence a parameter process and sizes of the reactor on velocity of the formation radical  $\bullet\text{OH}$ .

«Пряме» перетворення метану у метанол за нормальних умов давно є предметом пильної уваги дослідників, тому що низькотемпературні процеси є менш енергоємними та більш селективними. Однак у м'яких умовах метан, як правило, є *хімічно інертним реагентом*. Проте, багато практично цікавих низькотемпературних реакцій алканів термодинамічно є сприятливими ( $\Delta_r G^\circ_{298} < 0$ ) і, отже, принципово можуть бути здійснені, якщо підібрати необхідні каталітичні системи та умови. [1]

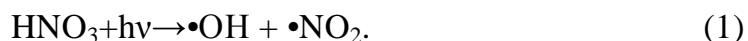
Добре відомо, що стік метану у верхніх шарах атмосфери Землі реалізується через взаємодію з гідроксильним радикалом  $\text{CH}_4 + \bullet\text{OH} \rightarrow \bullet\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Аналізуючи експериментальні та теоретичні результати досліджень реакцій активації алканів, можна стверджувати [2], що активація метану гідроксильним радикалом є найбільш ефективною, тому що характеризується дуже низькою енергією активації  $E_a$ . Найбільш точне експериментальне значення складає всього  $E_a = 15,1 \text{ кДж/моль}$ . [3]

Таким чином, з хіміко-технологічної точки зору для ефективного протікання процесу активації метану необхідне стійке джерело гідроксильних радикалів. На нашу думку, саме через цю проблему запропонована 20 років тому [3] фотохімічна конверсія метану у метанол успішного продовження не одержала. Це пов'язано з тим, що генерація гідроксил-радикалів при фотолізі водяної пари вимагає дуже жорсткого УФ - випромінювання ( $\lambda < 250 \text{ nm}$ ). Враховуючи, що кварцове скло практично «прозора» для УФ – випроміню-



вання з  $\lambda > 250$  нм, автори [3] помістили джерело випромінювання всередину реактора, що з технологічної точки зору практично неприпустимо. Щоб вивести джерело УФ-випромінювання з реактора треба знайти спосіб генерації гідроксил-радикалів при фотолізі води більш «м'яким» УФ-випромінюванням з  $\lambda > 250$  нм. Як відзначається у роботі [4], саме цієї проблемі й були присвячені дослідження з фотохімічної конверсії метану у метанол в останні 20 років. Показано, що розробка новітніх напівпровідникових фотокаталізаторів дозволяє проводити процес конверсії метану у метанол при опроміненні води у *видимій* області спектру ( $\lambda > 410$  нм) замість *ультрафіолетової*. При цьому максимально досягнута ступінь конверсії метану склала  $\sim 4,0$  % [4].

У цієї роботи, як джерело гідроксильних радикалів для активації метану запропоновано фотоліз пари азотної кислоти. Це дозволяє проводити генерацію гідроксил-радикалів за реакцією:



Процес відбувається при дії «м'якого» УФ-випромінюванні: ( $250 \text{ нм} < \lambda < 350 \text{ нм}$ ). Це дозволяє реалізувати *термодинамічно дозволений* процес утворення метанолу відповідно до реакції (2): [2]



Процес перетворення метану у метанол відбувається у реакторі, який можна розглянути як деякий фотометрований об'єм  $V$  (схему наведено на рис. 1.).

При дослідженні цього способу отримання метанолу, дуже важливим є чітке розуміння процесів, що відбуваються у реакторі, та оцінка впливу параметрів процесу та розміру реактора на ступінь конверсії метану ще на етапі проектування реактору. Найбільш доцільно у цьому випадку розробити математичну модель процесу. Її дослідження дозволять визначити характер впливу та оптимальне значення параметрів процесу.

Відповідно до запропонованого механізму реакції, [2] ступінь конверсії метану у метанол визначається кінетикою утворення у фотометрованому об'ємі гідроксильного радикалу  $\cdot\text{OH}$ . У реактор подається метан, водяна пара та пара азотної кислоти.

Рахуватимемо, що ці компоненти є ідеально перемішаними та рівномірно розподіленими по фотометрованому об'єму.

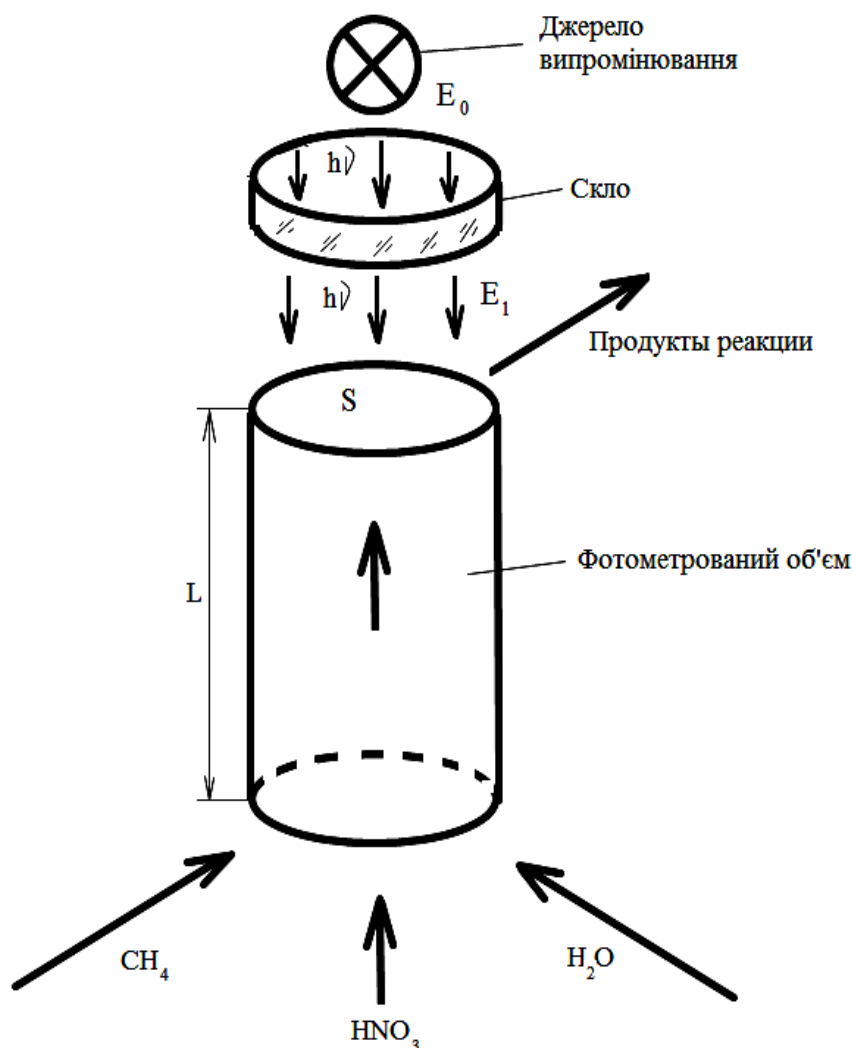


Рис. 1. Схематичне зображення процесу

Як відомо, максимум поглинання парю азотної кислоти УФ - випромінювання припадає на  $\lambda = 330 \text{ нм}$  [6]. Усі інші компоненти газової суміші поглинають випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda < 250 \text{ нм}$ . Слід відмітити, що випромінювання в останньому діапазоні повністю поглинається кварцовим склом, з якого виготовлено вікна для опромінювання [6, 7]. Тому можна прийняти, що інші первинні фотохімічні процеси (фотоліз води, метану [4]) не відбуваються.

Відповідно до першого закону фотохімії, поглинання квантів світла відбувається тільки на строго відповідних довжинах хвиль [8]. Для всіх інших квантів світла фотометрований об'єм є прозорим. Тобто можна стверджувати, що зі всього спектру буде поглинатися тільки смуга  $\lambda + \Delta\lambda$ . Тому розглянемо джерело випромінювання, як монохроматичне.

Отже джерело УФ-випромінювання випромінює світло в діапазоні довжин хвиль  $I + \Delta I$ , який відповідає смузі поглинання речовини (пари азотної кислоти), що знаходиться у фотометрованому об'ємі.

Енергія  $E_0$  джерела УФ-випромінювання 1 через світлофільтр 2 подається у фотометрований об'єм  $V$ . Виділимо із цього об'єму елементарний об'єм  $dV$  розміром  $dx, dy, dz$ . (рис. 2). Енергія потоку на вході об'єму складає  $E_1$ , а на його виході  $E_2$ . Фотометрований об'єм  $V$  заповнено газовою сумішшю з концентрацією  $Q$  пари азотної кислоти, яка є постійною у даному елементарному об'ємі  $dV$  розміром  $dx, dy, dz$ .

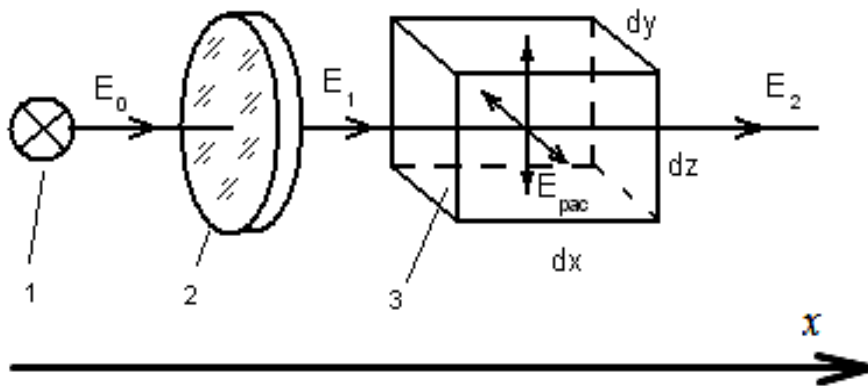


Рис. 2. Схема процесу фотометрування

При проходженні УФ-випромінювання через фотометрований об'єм  $dV$  його енергія зменшується за рахунок поглинання та розсіювання світла.

$$E_1 - E_2 = E_{рас} + E_{ногл}. \quad (3)$$

Якщо стінки реактора є поверхнею, що ідеально відбиває випромінювання, або, якщо розміри  $dy, dz$  є співрозмірними із середньою довжиною пробігу УФ-кванту у середовищі, що опромінюється, можна стверджувати, що:

$$E_{рас} \approx 0. \quad (4)$$

Прийmemo це припущення.

Отже ослаблення УФ – випромінювання у діапазоні  $I + \Delta I$  буде проходити тільки за рахунок поглинання.

Ослаблення світлового потоку визначається законом Ламберта – Бера у диференційній формі: [8]

$$\frac{dN_n}{N_n} = k Q(x) dx, \quad (5)$$

де  $dN_n$  – кількість фотонів, що поглинається;  $N_n$  – кількість фотонів на вході фотометрованого об'єму;  $k$  – молекулярний коефіцієнт поглинання;  $Q(x)$  – концентрація речовини у фотометрованому об'ємі (число молекул, що поглинають, віднесене до загального числа молекул);  $dx$  – довжина фотометрованого об'єму (реактора).

Енергія  $E_1$  фотонів на вході фотометрованого об'єму може бути визначена:

$$E_1 = k_1 E_0, \quad (6)$$

де  $k_1$  – коефіцієнт ослаблення потоку кварцовим склом;  $E_0$  – енергія, яка випромінюється джерелом у діапазоні, що досліджується.

Враховуючи, що енергія одного фотону:

$$E_\phi = h\nu = \frac{hc}{l}, \quad (7)$$

де  $h$  – постійна Планка;  $c$  – швидкість світла;  $l$  – довжина хвилі, кількість фотонів на вході фотометрованого об'єму може бути визначена:

$$N_n = \frac{E_0 k_1}{hc} l. \quad (8)$$

Підставимо (8) в (5).

$$dN_n = \frac{E_0 k_1}{hc} l k Q(x) dx. \quad (9)$$

Для того, щоб визначити кількість фотонів  $N$ , яка поглинається усім фотометрованим об'ємом, проінтегруємо вираз (9) у межах  $x$  от 0 до  $l$ .

$$N = \int_0^l \frac{E_0 k_1}{hc} I k Q(x) dx. \quad (10)$$

Із усіх величин, що входять у (10), змінною величиною у залежності від  $dx$  є концентрація азотної кислоти  $Q(x)$  у даній частині довжини фотометрованого об'єму. Як слідство із закону Ламберта – Бера можна стверджувати, що концентрація молекул азотної кислоти у фотометрованому об'ємі буде зменшуватися із максимального значення  $Q_0$  на вході кислоти у фотометрований об'єм до мінімального значення  $Q$  на його виході (напрям, зворотний напрям розповсюдження світла).

Ця залежність достатньо точно описується рівнянням:

$$Q = Q_0 \exp(-k_2(L-x)), \quad (11)$$

де  $Q_0$  – концентрація азотної кислоти на вході у фотометрований об'єм;  $k_2$  – постійний коефіцієнт;  $L$  – максимальна довжина фотометрованого об'єму (довжина реактора).

С урахуванням (11) рівняння (10) набуде вигляду:

$$N = \int_0^l \frac{E_0 k_1}{hc} I k Q_0 \exp(-k_2(L-x)) dx. \quad (12)$$

Винесемо постійні величини за знак інтегралу та визначимо його.

$$N = \frac{E_0 k_1}{hc} I k Q_0 \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}. \quad (13)$$

Визначимо концентрацію  $Q_0$  азотної кислоти на вході фотометрованого об'єму.

Кислота у фотометрований об'єм може вводитися або шляхом її випарування із поверхні збірника, який розташовано у реакторі, або вприскуватися у реактор. Спосіб уведення кислоти особливого впливу на вигляд моделі, що розробляється, не має. Для спрощення сприйняття рахуватимемо, що кислоту вприскують у фотометрований об'єм у кількості  $m_{HNO_3}$  із концентрацією кислоти  $Q_1$ .

Визначимо число моль азотної кислоти, що подається у фотометрований об'єм.

$$n_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3} Q_1}{M_{HNO_3}}, \quad (14)$$

Відповідно до закону Авагадро, кількість молекул азотної кислоти на входе фотометрованого об'єму дорівнює:

$$N_{HNO_3} = N_A \frac{m_{HNO_3} Q_1}{M_{HNO_3}}, \quad (15)$$

Крім пари азотної кислоти, у фотометрований об'єм подається природничий газ (метан) масою  $m_{CH_4}$  та водяна пара масою  $m_{H_2O}$ . Кількість молекул газу и водяної пари, що подається у фотометрований об'єм визначається:

$$N_{CH_4} = N_A \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}}; \quad (16)$$

$$N_{H_2O} = N_A \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}. \quad (17)$$

Таким чином, концентрація пари азотної кислоти в парогазовій суміші визначається:

$$Q_0 = \frac{m_{HNO_3} Q_1}{m_{HNO_3} Q_1 + \frac{m_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{m_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}}. \quad (18)$$

Із врахуванням викладеного вище, кількість фотонів  $N$ , що поглинаються фотометрованим об'ємом, із довжиною хвилі, яка відповідає лінії поглинання пари азотної кислоти, визначається:

$$N = \frac{E_0 k_1}{hc} I k \frac{m_{HNO_3} Q_1}{m_{HNO_3} Q_1 + \frac{m_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{m_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}. \quad (19)$$

Після диференціювання за часом отримуємо вираз, який характеризує швидкість поглинання фотонів фотометрованим об'ємом.

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{E_0 k_1}{hc} I k \frac{m_{HNO_3} Q_1}{m_{HNO_3} Q_1 + \frac{m_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{m_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2} \right). \quad (20)$$

Проаналізуємо рівняння (20). У цьому рівнянні всі величини у правої частині, крім  $m_{CH_4}$ ,  $m_{H_2O}$  та  $m_{HNO_3}$ , не залежать від часу. Зміна маси у часі являє собою масову витрату реагенту у фотометрований об'єм. Таким чином, вираз (20) можна записати у вигляді:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{E_0 k_1}{hc} I k \frac{F_{HNO_3} Q_1}{F_{HNO_3} Q_1 + \frac{F_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{F_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}, \quad (21)$$

де  $F_{HNO_3}$ ,  $F_{CH_4}$ ,  $F_{H_2O}$  – масова витрата азотної кислоти; газу та водяної пари.

Із врахуванням другого закону фотохімії, [8] можна стверджувати, що кількість фотонів, яка поглинається, дорівнює кількості молекул азотної кислоти, яка їх поглинула, і як слід із рівняння (1) дорівнює кількості радикалів  $\bullet OH$ , що утворюється. Враховуючи сказане рівняння (21) набуде вигляду:

$$\frac{dN_{OH\bullet}}{dt} = \frac{E_0 k_1}{hc} I k \frac{F_{HNO_3} Q_1}{F_{HNO_3} Q_1 + \frac{F_{CH_4} M_{HNO_3}}{M_{CH_4}} + \frac{F_{H_2O} M_{HNO_3}}{M_{H_2O}}} \frac{1 - \exp(-k_2 L)}{k_2}. \quad (22)$$

Рівняння (22) пов'язує зміну кількості радикалів  $\bullet OH$ , що утворюється, у часі тобто швидкість їх утворення, із основними параметрами процесу і являє собою кінетичну модель процесу утворення радикалів  $\bullet OH$  у фотометрованому об'ємі відповідно до реакції (1).

Проаналізуємо отриману модель.

Швидкість утворення радикалу  $\bullet OH$  прямо пропорційна енергії, яка випромінюється джерелом УФ-радіації на відповідній довжині хвилі, а слід, залежить від потужності джерела випромінювання.

Із врахуванням того, що витрати  $F_{CH_4}$  і  $F_{H_2O}$  значно більші за витрату кислоти  $F_{HNO_3}$  (зміною у знаменнику можна нехтувати), можна говорити о лінійної залежності швидкості процесу утворення радикалу  $\bullet OH$  від витрати азотної кислоти  $F_{HNO_3}$  і концентрації вихідної кислоти  $Q_1$ .

Залежність швидкості утворення радикалу  $\bullet OH$  від довжини фотометрованого об'єму (реактору) є нелінійною.

Вона має експонентційний характер.

Враховуючи цю залежність можна визначати оптимальні розміри реактору для кожного конкретного випадку.

Розроблена модель дозволить не тільки визначити силу цих залежностей, але й визначити вплив лінійної швидкості проходження парогазової суміші через реактор на швидкість утворення радикалу  $\bullet OH$ , а, відповідно, визначити оптимальний час перебування у реакторі реагентів.

**Список літератури:** 1. Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металло-комплексами и радикалами в растворах / Е.С. Рудаков. – К.: Наукова думка, 1985. – 248 с. 2. Целищев А.Б. Физико-химические основы фото-автокаталитического процесса окисления метана в метанол / [А.Б. Целищев, О.И. Захарова, М.Г. Лория, И.И. Захаров] // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 43 – 55. 3. Fokin A.A. Selective alkane transformations via radicals and radical cations: Insights into the activation step from experiment and theory / A.A. Fokin, P.R. Schreiner // Chem. Rev. – 2002. – Vol. 102. – P. 1551 – 1593. 4. Taylor C. E. Methane conversion via photocatalytic reactions / C.E. Taylor // Catalysis Today. – 2003. – Vol. 84. – P. 9 – 15. 5. Калверт Дж. Фотохимия / Дж. Калверт, Дж. Питтс. – М.: Изд-во Мир, 1968. – 670 с. 6. Луин В.В. Физическая химия озона / В.В. Луин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 480 с. 7. Айзенберг Ю.Б. Справочная книга по светотехнике / Ю.Б. Айзенберг. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 471 с. 8. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: учеб. пособие [для университетов и химико-технологических вузов] / Е.Н. Еремин. – [2-е изд., доп.]. – М.: «Высш. школа», 1976. – 375 с.

Надійшла до редколегії 05.04.10



**В.Г. САЛЬНИК**, канд. техн. наук,  
ЗАТ "Славутський комбінат "Будфарфор"

## ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОДНИХ СИСТЕМ ГЛИНИ SANTON-L

Наведено характеристики складу, дисперсності та властивостей поверхні глини Santon-L (Німеччина), що визначають особливості коагуляційного структуроутворення, плинності та литтєвих властивостей водних систем, що застосовуються в технології кераміки.

Characteristics of composition, dispersion and surface properties of clay Santon-L (Germany), which determine the features of coagulation structure formation, fluidity and castings properties of water systems, which are used in the ceramic technology is given.

**Вступ.** Для виготовлення санітарних керамічних виробів застосовують метод литва в пористих формах шлікерних мас – дисперсних систем з вологістю 30 – 33 мас. %, значну частину яких складають глини та каоліни родовищ України [1]. Склади мас постійно вдосконалюються відповідно з розвитком технології та впровадженням нового обладнання [2], при цьому враховуються рекомендації провідних європейських компаній-виробників щодо застосування окремих видів імпортової сировини [3, 4]. Зрозуміло, що практичне застосування нової для вітчизняних підприємств сировини [5], в тому числі глинистої, потребує поглибленого вивчення її складу, структуроутворення та властивостей, що стало предметом нашої роботи.

**Хіміко-мінералогічний склад дослідних глин.** Основними об'єктами дослідження (табл. 1) стали глини Santon-L родовища Німеччини та Вєско-Гранітик Андрійовського родовища Донецької області, що широко застосовується у вітчизняному виробництві санітарної кераміки.

Таблиця 1

Хімічний склад дослідних глин

Глина	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	в.п.п.
Вєско-Гранітик	57,12	28,29	0,98	1,39	0,80	0,48	0,05	0,42	2,04	8,12
Santon-L	57,60	25,18	1,13	1,43	2,30	0,22	0,34	0,70	1,69	9,45

Аналіз хімічного складу дослідних глин свідчить (табл. 1), що Santon-L відрізняється від Веско-Гранітик дещо меншим вмістом  $Al_2O_3$  і більшою кількістю лужноземельних оксидів  $CaO + MgO$  – 2,52 проти 1,28 мас. %, більшим загальним вмістом лужних і лужноземельних оксидів – 7,21 проти 3,74 мас. %. Згідно ДСТУ Б В.2.7-60-97 за мінералогічним складом дослідні глини відносяться до групи гідрослюдисто-каолінітових, при цьому Santon-L у порів'янні з Веско-Гранітик містить менше каолініту та гідрослюди, відзначаючись суттєвим включенням польового шпату (альбіту) і кальциту (табл. 2).

Таблиця 2

## Мінералогічний склад дослідних глин

Глина	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %						
	каолініт	гідрослюда	кварц	альбіт	кальцит	гідроксида заліза	рутіл
Веско-Гранітик	54,1	17,3	24,4	-	1,4	1,1	1,3
Santon-L	47,4	14,2	24,9	6,0	4,1	1,2	1,3

За дисперсністю глина Santon-L відрізняється від Веско-Гранітик значно меншим вмістом тонкодисперсних частинок  $< 0,001$  мм – 53,05 проти 70,40 мас. % та більшою кількістю грубодисперсних частинок  $> 0,01$  мм – 16,80 проти 4,85 мас. % (табл. 3). За результатами аналізу властивостей поверхні встановлено, що дослідна проба глини Santon-L відрізняється від Веско-Гранітик дещо меншим змочуванням при натіканні полярною (водою) і неполярною (бензолом) рідниною при суттєво меншій ефективній питомій поверхні (табл. 4).

Таблиця 3

## Дисперсність сумішей глини

Глина	Вміст (%) фракцій частинок (мм)				
	1,00 - 0,06	0,06 - 0,01	0,01 - 0,005	0,005 - 0,001	менше 0,001
Веско-Гранітик	1,63	3,22	6,75	18,00	70,40
Santon-L	2,10	14,70	0,35	20,80	53,05

Таблиця 4

## Властивості поверхні дослідних глин

Глина	Змочування при натіканні		Коефіцієнт ліофільності	Ефективна питома поверхня, $m^2/g$	
	вода	бензол		вода	бензол
Веско-Гранітик	0,053	0,276	0,193	52,39	14,68
Santon-L	0,045	0,200	0,227	19,60	10,31

**Коагуляційна структура водних глинистих систем.** Проведений нами аналіз дозволив виявити особливості деформаційних процесів, що характеризують коагуляційне структуроутворення дослідних водних систем [6 – 8].

Встановлено (табл. 5 та табл. 6), що суспензії Santon-L і Веско-Гранітик за розвитком швидкої еластичної  $\epsilon_0'$ , повільної еластичної  $\epsilon_2'$  та пластичної  $\epsilon_1'\tau$  деформацій відносяться до IV-го структурно-механічного типу, коли  $\epsilon_1'\tau > \epsilon_0' > \epsilon_2'$ , проте існує суттєва різниця в кількісних значеннях та співвідношенні різно-видів деформації в залежності від концентрації дисперсної фази або вологості.

Таблиця 5

Структурно-механічні характеристики суспензій глини

Код проби (вологість, мас. %)	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$ , Па	модуль повільної ела- стичної дефор- мації $E_2 \cdot 10^{-4}$ , Па	умовна стати- чна межа плин- ності $R_{кл}$ , Па	найбі- льша пласти- чна в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$ , Па·с	елас- тич- ність $\lambda$	статична пластич- ність $\frac{Pk_1}{h_1} \cdot 10^2$ , с <sup>-1</sup>	період істинної релакса- ції $\theta_1$ , с	умовний модуль деформації $E_\epsilon \cdot 10^{-3}$ , ерг/м <sup>3</sup>
Веско- Гранітик (40,0)	9,02	15,40	44,7	16,02	0,37	2,79	281,5	1,25
(55,0)	7,45	13,05	37,4	14,2	0,36	2,63	299,0	1,09
(67,5)	3,20	6,87	23,2	7,5	0,32	3,09	344,0	0,56
Santon-L (40,0)	7,32	14,80	24,6	45,6	0,33	0,54	931,0	2,36
(50,0)	2,40	14,08	12,6	20,7	0,15	0,61	1009,8	1,03
(55,0)	2,10	11,8	10,6	16,3	0,15	0,65	914,0	0,85

Так в однаковому інтервалі збільшення вологості з 40,0 до 55,0 мас. % водна система Santon-L у порівнянні з Веско-Гранітик характеризується значно більшим зростанням швидкої еластичної деформації  $\epsilon_0'$  – в 3,5 рази (з  $2,73 \cdot 10^8$  до  $9,52 \cdot 10^8$ ) проти 1,2 рази (з  $2,22 \cdot 10^8$  до  $2,68 \cdot 10^8$ ) та пластичної деформації  $\epsilon_1'\tau$  - в 2,8 рази (з  $4,38 \cdot 10^8$  до  $12,27 \cdot 10^8$ ) проти 1,1 рази (з  $12,46 \cdot 10^8$  до  $14,08 \cdot 10^8$ ).

Щодо реологічних характеристик – у вказаному інтервалі збільшення вологості водна система Santon-L у порівнянні з Веско-Гранітик характеризується більшим зменшенням умовної динамічної межі плинності  $R_{к2}$  – в 1,6

рази (з 57,5 до 34,8) проти 1,2 рази (з 97,0 до 78,68) та бінгамівської в'язкості  $\eta_m^X$  - в 1,8 рази (з  $0,087 \cdot 10^{-2}$  до  $0,048 \cdot 10^{-2}$ ) проти 1,3 рази (з  $0,144 \cdot 10^{-2}$  до  $0,111 \cdot 10^{-2}$ ), більшим зростанням плинності – в 1,8 рази проти 1,3.

Таблиця 6

Реологічні показники суспензій глини

Код проби (вологість, мас. %)	Умовна динамічна межа плинності $R_{K2}$ , Па	Найменша пластична в'язкість $\eta_m^X \cdot 10^{-2}$ , Па·с	Динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	Плинність $1/\eta_m^X \cdot 10^2$
Веско-Гранітик				
(40,0)	97,0	0,144	6,74	6,94
(55,0)	78,6	0,111	7,10	9,01
(67,5)	46,8	0,057	8,20	17,54
Santon-L				
(40,0)	57,5	0,087	6,60	11,49
(50,0)	38,1	0,055	6,93	18,20
(55,0)	34,8	0,048	7,30	20,83

За однакової концентрації дисперсної фази  $C = 45$  мас.% та вологості водна система Santon-L відзначається більшим розвитком швидкої еластичної деформації  $\epsilon_0'$  ( $9,52 \cdot 10^8$  проти  $2,68 \cdot 10^8$ ), повільної еластичної деформації  $\epsilon_2'$  ( $1,69 \cdot 10^8$  проти  $1,53 \cdot 10^8$ ) і коефіцієнтом стійкості  $K_y = \epsilon_0'/C$  (0,90 проти 0,32), меншим розвитком пластичної деформації  $\epsilon_1' \tau$  ( $12,27 \cdot 10^8$  проти  $14,08 \cdot 10^8$ ), меншими еластичністю (0,15 проти 0,36) та умовним модулем деформації  $E_\epsilon$  ( $0,85 \cdot 10^{-3}$  проти  $1,09 \cdot 10^{-3}$ ), більшим періодом істинної релаксації.

За реологічними характеристиками при однаковій концентрації дисперсної фази  $C = 45$  мас. % та вологості водна система Santon-L відзначається вдвічі меншими показниками умовної динамічної межі плинності  $R_{K2}$  та бінгамівської в'язкості  $\eta_m^X$ , вдвічі більшим показником плинності.

**Технологічні властивості глинистих суспензій.** Отримані результати технологічних тестувань погоджуються з викладеним вище аналізом структурно-механічних і реологічних характеристик. Встановлено, що суспензія глини Santon-L відрізняється від Веско-Гранітик параметрами процесу розрідження (рисунок). Очевидно, що суспензія Santon-L у порівнянні з Веско-Гранітик досягає необхідної технологічної плинності 5 – 8 с при суттєво більшій концентрації дисперсної фази – 42,0 – 45,0 проти 30,0 – 34,0 мас. %.

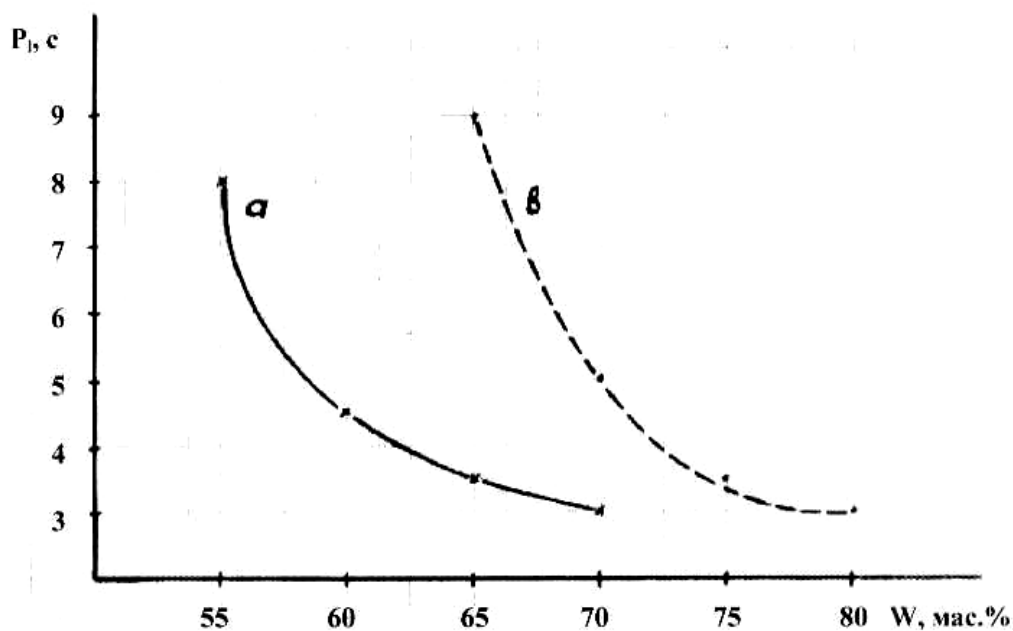


Рисунок – Залежність плинності від вологості суспензій Santon-L (а) і Веско-Гранітик (в)

Проведені тестування литтєвих властивостей суспензій при вихідній вологості, що забезпечує технологічну плинність, показали (табл. 7), що відливки з Santon-L в гіпсові форми або під тиском через однаковий час відрізняються від Веско-Гранітик більшою концентрацією (Сдф) та масою (Мдф) дисперсної фази.

Таблиця 7

Литтєві властивості глинистих суспензій

Глина (вологість, мас.%)	Плинність, с (віскозиметр Енглера)		Коефіцієнт загустності	Концентрація та маса дисперсної фази при литві в гіпсовій формі (через 10 хв.)		Концентрація та маса дисперсної фази при литві під тиском (через 15 хв.)	
	через 30 с	через 30 хв.		Сдф, мас.%	Мдф, г	Сдф, мас.%	Мдф, г
Веско-Гранітик (67,5)	5,0	5,5	1,10	70,4	32,4	67,6	11,7
Santon-L (57,0)	7,5	8,0	1,07	72,4	51,3	74,8	30,2

### Висновки:

1. Як і більшість вітчизняних глин, що застосовуються в технології санітарної кераміки, глина Santon-L за мінералогічним складом відноситься до групи гілрослюдисто-каолінітових, проте відзначається грубодисперсністю та меншою ефективною питомою поверхнею.

2. За характеристиками деформаційних процесів коагуляційна структура суспензії Santon-L відзначається розвитком швидкої еластичної деформації  $\epsilon_0$ , що вказує на переважну кількість найбільш міцних контактів частинок за типами кут-кут, кут-ребро, ребро-ребро. При однаковій концентрації дисперсної фази (60,0 мас. %) превалювання таких контактів поряд з меншим шаром зв'язуваної води (завдяки меншій ефективній питомій поверхні) обумовлюють в випадку Santon-L значно більший умовний модуль деформації  $E_{\epsilon}$ , що відображує ступінь молекулярної взаємодії та енергії зв'язку частинок. Із зменшенням концентрації дисперсної фази та збільшенням кількості іммобілізованої води зростає товщина водних прошарків між частинками та зменшується  $E_{\epsilon}$ .

3. За реологічними властивостями водна система Santon-L при однаковій з Веско-Гранітик концентрації дисперсної фази та вологості відзначається суттєво меншою бінгамівською в'язкістю  $\eta_m^X$  і відповідно більшою плинністю, що підтверджується результатами технологічних тестувань.

4. Практично важливим для застосування Santon-L є забезпечення не обхідної плинності суспензії при меншій вологості та збільшенні концентрації дисперсної фази і маси відливки – особливо при литві виробів під тиском.

**Список літератури:** 1. Сальник В.Г. Сировинна база виробництва санітарно-будівельної кераміки / В.Г. Сальник, В.А. Свідерський, Л.П. Черняк // Наукові вісті Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". – К.: НТУУ "КПІ". – 2006. – № 3(47). – С. 135 – 138. 2. Сальник В.Г. Совершенствование технологических процессов производства санстройизделий на ЗАО "Славутский комбинат "Будфарфор" / В.Г. Сальник, В.В. Мочурад // Збірник Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. – 2008. – № 3 (30). – С. 81 – 84. 3. Fiebiger W. New developments of clay components for high pressure casting bodies for sanitaryware / W. Fiebiger // International Ceramics Journal. – 1997. – Vol. XV. – № 5. 4. Михалев В.В. Каолины для производства санитарно-технических изделий / В.В. Михалев, А.С. Власов // Стекло и керамика. – 2006. – № 9. – С. 17 – 21. 5. Черняк Л.П. Критерії вибору сировини для сучасного виробництва будівельної кераміки / Л.П. Черняк // Строительные материалы и изделия. – 2003. – № 1 – С. 2 – 4, № 2. – С. 6 – 8. 6. Круглицкий Н.Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов / Н.Н. Круглицкий. – К.: Наукова думка, 1968. – 320 с. 7. Ничипоренко С.П. Физико-химическая механика дисперсных минералов / [С.П. Ничипоренко, Н.Н. Круглицкий, А.А. Панасевич, В.В. Хилько]; под общ. ред. Н.Н. Круглицкого. – К.: Наукова думка, 1974. – 246 с. 8. Ходаков Г.С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование / Г.С. Ходаков // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2003. – Т. XLVII. – № 2. – С. 33 – 44.

Надійшла до редколегії 25.02.10

*Е.В. СЕМКИНА, Б.И. БАЙРАЧНЫЙ*, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

## **МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ ИЗ ГИДРОКСО-ТАРТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

В статті досліджено механізм відновлення іонів міді в електроліті, що містить її гідроксо-тарtratні комплекси. Встановлено, що на електрохімічну стадію катодного процесу накладається стадія уповільнених хімічних перетворень. Визначено порядок катодної реакції при розряді комплексного іону міді. Показано, що з пропонуємого електроліту можливо осаджувати покриття безпосередньо на сталю основу.

In the article investigational a mechanism of restoration to the ions of copper in electrolyte which contains it hydroxo-tartrat complexes. Determine, that the electrochemical stage of cathode process the stage of slow chemical transformations is imposed. Establish order of cathode reaction at a discharge complex the ion of copper. It is demonstrate that from a propose electrolyte it is possible to besiege coverage directly on steel basis.

Одной из важных проблем в гальваностегии является непосредственное нанесение меди на стальные детали. Существующие электролиты меднения (цианистый, пирофосфатный, аммиачный) имеют ряд недостатков, обусловленных токсичностью, нестабильностью и дефицитностью компонентов [1].

Разработка стабильного электролита меднения связана с выбором компонентов, обуславливающих смещение потенциала меди в область отрицательных значений и увеличением катодной поляризации восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  [2, 3]. Смещение потенциалов выделения меди в область отрицательных значений достигается применением соединений, образующих с ней комплексные ионы.

В данной работе для этой цели использовали анионы винной кислоты, образующие с катионами меди в зависимости от pH среды комплексные тарtratные и смешанные гидроксо-тарtratные ионы состава  $[\text{Cu}(\text{Tart})_4]^{6-}$ ,  $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Tart}]^{2-}$  с константами нестойкости  $K_n = 6,31 \cdot 10^{-7}$  и  $7,3 \cdot 10^{-20}$  соответственно.

Изучение механизма электродных реакций восстановления меди из гидроксо-тарtratного электролита на стальную основу (сталь 08 кп, Ст 3) проводили, используя метод снятия поляризационных кривых. Приборы, используемые в работе – потенциостат марки ПИ-50-1, программатор ПР-8, прибор двухкоординатный регистрирующий ПДА-1. Электролиз прово-

дили в стандартной ячейке объемом 50 мл, электрод сравнения – хлорсеребряный, вспомогательный электрод – медь марки М0.

На рис. 1 приведены вольтамперные зависимости восстановления меди из сернокислого электролита (кр. 1), не позволяющего получать прочно сцепленные покрытия медью непосредственно на стальной основе, и гидроксо-тарtratного раствора (кр. 2), из которых видно, что смещение потенциала восстановления ионов меди в тарtratном электролите составляет порядка 0,5 В на стадии, предшествующей предельной плотности тока, а стационарный потенциал смещается на 0,4 В отрицательнее кислого электролита.

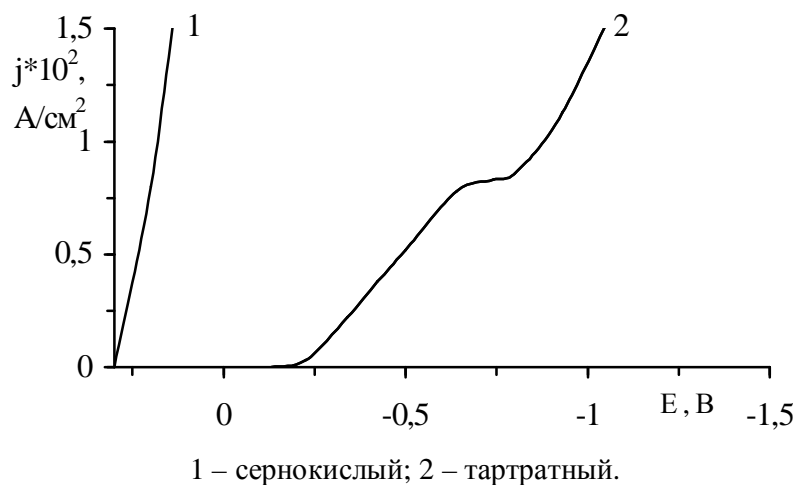


Рис. 1. Потенциодинамические зависимости выделения меди

Такое смещение стационарного потенциала в изучаемом растворе создаст реальные предпосылки торможению контактного выделения меди на электроотрицательной основе, что показано в [4].

Исследование вольтамперных кривых выделения меди при изменении концентрации тарtrat-ионов в диапазоне, соответствующем образованию устойчивого гидроксо-тарtratного комплекса состава  $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Tart}]^{2-}$  показало, что увеличение содержания  $\text{Tart}^{2-}$  незначительно снижает предельную плотность тока и повышает поляризацию восстановления ионов меди, что обусловлено торможением электродной реакции, включающей, по нашему мнению, перенапряжения переноса заряда, предшествующей химической реакции и диффузии ионов меди в прикатодный слой.

Для выяснения механизма восстановления ионов меди в интервале перенапряжений (0,1 – 0,7) В проведена интерпретация катодной зависимости (рис. 1, кр. 2) в координатах электрохимической (рис. 2), диффузион-



ной (рис. 3) и смешанной (рис. 4) кинетики, а также определен порядок реакции восстановления ионов меди из тартратного комплекса.

Состав раствора, (моль/дм<sup>3</sup>): CuSO<sub>4</sub> – 0,1; CuSm<sub>2</sub> – 0,2; KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> – 0,6; pH – 9,5.

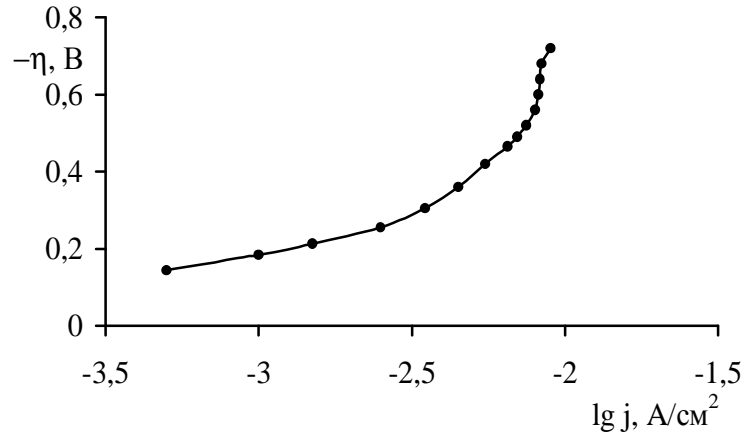


Рис. 2. Поляризационная кривая восстановления меди в координатах электрохимической кинетики

Из рис. 2 видно, что прямолинейной зависимости в тафельских координатах соответствует участок в интервале значений поляризации (0,1 – 0,27) В.

Далее, при смещении в отрицательную область кривая выравнивается в координатах диффузионной кинетики (рис. 3) в интервале перенапряжений (0,5 – 0,65) В.

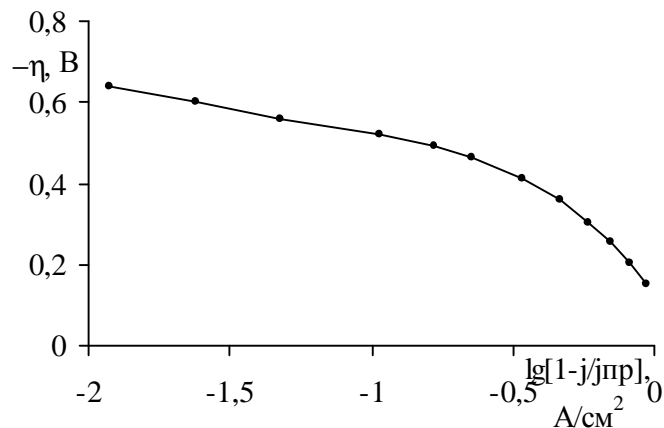


Рис. 3. Поляризационная кривая восстановления меди в координатах диффузионной кинетики

В координатах смешанной кинетики прямолинейная зависимость соблюдается в более широком интервале значений перенапряжения

(0,2 – 0,6) В, включающих участки кривой электрохимической и диффузионной кинетики.

Эти данные подтверждают предположение о том, что механизм электродного процесса в интервале поляризаций, отвечающих получению качественных осадков, обусловлен стадиями разряда ионов меди и их диффузией к катоду.

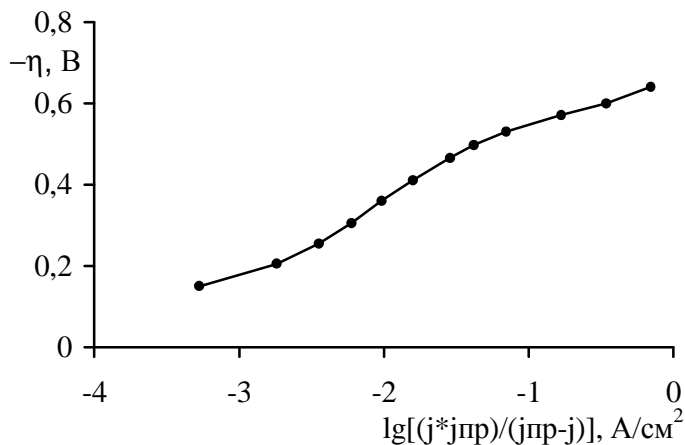
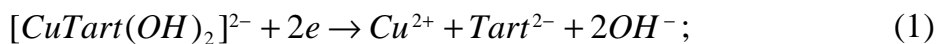


Рис. 4. Поляризационная кривая восстановления меди в координатах смешанной кинетики

В интервале потенциалов, приближающихся к предельной плотности тока, наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости, что может обуславливаться химическим перенапряжением предшествующей стадии гетерогенной реакции распада комплексных ионов.

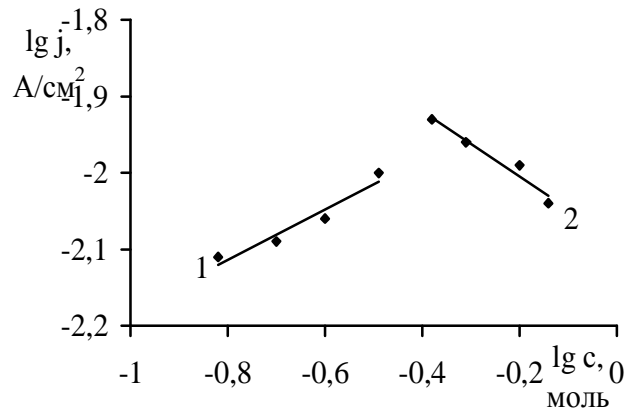
Таким образом, катодный процесс будет описываться следующими уравнениями:



Для подтверждения такой схемы определили порядки реакций на основе анализа концентрационных зависимостей компонентов раствора от плотности тока. Полученные кривые перестраивали в координатах  $\lg j - \lg c_i$  (рис. 5).

Вычисленные из концентрационных зависимостей порядки катодных реакций составили +1 для  $Cu^{2+}$  ионов и -1 для  $Tart^{2-}$  ионов. Из этих данных видно, что реализуется реакция первого порядка, соответствующая уравнению (1). Влияние перенапряжения реакции проявляется в диапазоне значений

перенапряжений (0,3 – 0,6) В, что отражается незначительными отклонениями от прямолинейной зависимости в координатах смешанной кинетики.



1 – изменение концентрации  $\text{Cu}^{2+}$ ; 2 – изменение концентрации  $\text{Tart}^{2-}$ .

Рис. 5. Зависимость плотности тока от концентрации

### Вывод.

Механизм восстановления ионов меди из гидроксо-тарtratного электролита в диапазоне потенциалов (0,1 – 0,7) В обуславливается электрохимической и предшествующей стадией химической реакции, а в области предельных плотностей тока зависит от диффузии разряжающихся ионов в прикатодном слое.

**Список литературы:** 1. Ажогин Ф.Ф. Гальванотехника: справ. изд. / [Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Галль и др.]. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с. 2. Якименко Г.Я. Технічна електрохімія. Ч.3. Гальванічні виробництва: підручник / Г.Я. Якименко, В.М. Артеменко; за ред. Б.І. Байрачного. – Харків: НТУ «ХПИ», 2006. – 272 с. 3. Орехова В.В. Теоретические основы гальваностегических процессов / В.В. Орехова, Б.И. Байрачный. – К.: Вища школа, 1988. – 208 с. 4. Семкина Е.В. Исследование кинетики контактного выделения меди из щелочного тарtratного электролита / Е.В. Семкина, Т.В. Школьникова // Вестник НТУ «ХПИ». – 2005. – № 27. – С. 33 – 36.

Поступила в редколлегию 05.05.10

*О.А. ЖУГАН, О.І. ЛЬЇНСЬКА*, інж.,  
*А.П. МЕЛЬНИК*, докт. техн. наук, проф., НТУ “ХПІ”

## **ПРО СПРЯМУВАННЯ РЕАКЦІЇ АМІДУВАННЯ ТРИАЦИЛГЛІЦЕРИНІВ В БІК ОТРИМАННЯ МОНОАЦИЛГЛІЦЕРИНІВ**

Запропонований підхід для збільшення виходу моноацилгліцеринів для проведення синтезу триацилгліцеринів соняшникової олії і етилендіаміну. Дані використовувалися для розробки технології отримання етилендіаміду і моноацилгліцерину соняшникового масла. Запропонований механізм амідування соняшникової олії етилендіаміном. Визначений і виділений якісно і кількісно моноацилгліцерини, діаміди, гліцерин, тригліцериди.

The approach was offered for run out of synthesis triacylglycerides sunflower oil. The data were used for development technologists of reception ethylenediamide and monoacylglycerides sunflower to oils. The mechanism amid action sunflower oil ethylenediamine is offered. Glycerin, triacylglycerides is determined and allocated qualitatively and quantitatively.

В Україні не має виробництва етилендіаміду та моноацилгліцеринів жирних кислот, тому постає актуальна задача розробки технології виробництва азотовмісних поверхнево-активних речовин (ПАР) на основі вітчизняної сировини, зокрема олійно-жирової. Мета даного дослідження полягає у визначенні оптимальних умов проведення реакції триацилгліцеринів соняшникової олії для отримання азотпохідних соняшникової олії.

Виходячи з задачі роботи досліджено компонентний склад реакційних мас та його зміни в процесі амідування триацилгліцеринів соняшникової олії етиленаміноамідами.

Для детального дослідження впливу етиленаміноамідів на вихід ді-, моноацилгліцеринів в процесі амідування проведено дослід: амідування соняшникової олії етиленаміноамідами у порівнянні з реакцією амідування моноамідами в присутності гліцерину (табл. 1 та табл. 2.).

Етиленаміноаміди отримано з продукту амідування триацилгліцеринів етилендіаміном при  $MV = 1 : 3$  та температурі 433 К протягом 9900 с. Після чого отримано моноамідів 63,4 мас. %, а діамідів 25,2 мас. %, очищення моноамідів проведено за допомогою виморожування з етанолу. Встановлено, що триацилгліцерини амідується етиленаміноамідами з накопиченням діацилгліцеринів і наприкінці реакції складає 14,8 мас. %, що перевищує майже

на 8 мас. % амідкування етилендіаміном [1], а вміст моноацилгліцеринів взагалі сягає 10,2 мас. % при амідуванні етиленаміноамідами соняшникової олії.

Таблиця 1

Повний баланс в продуктах реакції соняшникової олії з етиленаміноамідами при МВ = 1 : 0,5 та температурі 433 К протягом 45 хв.

t, с	$\alpha$ -МАГ	$\beta$ -МАГ	ДАД	ТАГ	Гл	ДАГ	ЕАМАД
0	0	0,0	1,2	85,0	0	0	13,5
300	1,4	0,7	14,8	69,5	0,9	2,5	10,2
900	2,3	1,2	17,1	66,6	1,2	3,2	8,4
1800	3,4	1,2	18,9	65,6	1,3	4,5	5,1
2700	4,0	1,3	20,2	62,0	1,6	6,8	4,1
6300	6,2	2,0	25,0	50,2	2,0	12,3	2,3
9900	8,2	2,0	31,9	39,2	2,5	14,8	1,4

Таблиця 2

Повний баланс в продуктах реакції соняшникової олії з етиленаміноамідами при МВ = 1 : 0,5 та температурі 433 К + 20 мас. % гліцерину протягом 45 хв.

t, с	$\alpha$ -МАГ	$\beta$ -МАГ	ДАД	ТАГ	Гл	ДАГ	ЕАМАД
0	0	0	0	69,2	19,8	0	10,8
300	6,7	3,1	9,2	49,2	18,2	5,0	8,5
900	13,6	3,4	16,0	33,4	17,3	9,8	6,5
1800	19,2	8,2	18,0	20,5	16,8	12,2	5,1
2700	23,2	9,8	20,2	13,2	16,2	14,2	3,2
6300	24,7	10,5	23,1	7,4	16,0	16,5	1,8
9900	25,5	11,7	25,0	3,3	15,8	18,5	0,2

Також встановлено, що триацилгліцерини амідуються етиленаміноамідами з накопиченням діацилгліцеринів і наприкінці реакції складає 18,5 мас. %.

Також підвищується вміст моноацилгліцеринів і при амідуванні етиленаміноамідами досягає до 37,2 мас. %, що на 2,1 мас. % перевищує в реакції амідкування етилендіаміном з гліцерином.

Реакційна система складається із вихідних сильно гідрофобних компонентів (триацилгліцеринів, етиленамінодіамідів) в процесі реакції утворюються гідрофільні компоненти (ді-, моноацилгліцерини, гліцерин), ці компоненти є вихідними і кінцевими продуктами реакції. В реакційному середовищі також утворюється поверхнево-активні речовини (ПАР) (етилендіамідів).

Визначено компонентний склад наступним чином: продукт розтоплено (331,15 К), заливають 50 мл Н<sub>2</sub>О (дист.), охолоджено, воду повільно відфільтровано через фільтр повільної фільтрації, діаметром 90 мм.

Фільтр промито (3 мл) ізопропанолом три рази.

Спирт додано до продукту, який висушено під тиском  $9,2 \cdot 10^{-4}$  кПа і температурі 313 К, впродовж 4 годин. В отриманому продукті визначено водорозчинний компонент – гліцерин. Продукт звільнено від водорозчинних компонентів розчиняють в ізопропанолі 50 мл при температурі 318 К, після охолодження до температури 293 К випадає білий осад – етилендіамідів жирних кислот. Одержані етилендіаміди відфільтровано та промито ізопропанолом (10 мл), а після сушать під вакуумом.

Компонентний склад оцінено з допомогою тонкошарової хроматографії.

Хроматографічний розчин: 91 об. % – хлороформ, 8 об. % – ацетон, 1 об. % – етанол. Реакційну суміш 10 мас. %, розчинено у хлороформі, нанесено мікрошприцем 1 мкл на сілкагелеву пластинку на позицію гліцерину  $R_f = 0$ ,  $\alpha$ -моноацилгліцерини  $R_f = 0,23$ ,  $\beta$ -моноацилгліцерини  $R_f = 0,41$ , жирні кислоти  $R_f = 0,59$ , 1,2-діацилгліцерини  $R_f = 0,70$ , 1,3-діацилгліцерини  $R_f = 0,81$ , триацилгліцерини  $R_f = 0,90$ , етилендіаміди  $R_f = 0,29$ , етиленаміноаміди  $R_f = 0,15$ .

Проявлення плям проводили парами металевого йоду.

Згідно тонкошаровій хроматографії, в виділених етилендіамідах присутні триацилгліцерини  $R_f = 0,90$ . Етилендіаміди після визначення ефірного числа відфільтровано, промито ізопропанолом, та висушено під вакуумом.

В отриманих кінцевих етилендіамідах відсутні кислотне, ефірне та аміне числа, за тонкошаровою хроматографією до продукту входить один компонент етилендіаміди  $R_f = 0,29$ .

Етилендіаміди соняшникової олії характеризується: температура топлення 390,25 К, густиною  $845 \text{ кг/м}^3$ , при перекристалізації ці показники не змінюються, що свідчить про чистоту продукту.

Структурні особливості етилендіамідів жирних кислот соняшникової олії та продукту з якого його отримано, досліджували методом інфрачервоної спектроскопії.

Показано, що етилендіаміди жирних кислот соняшникової олії мають максимальну полосу поглинання в спектрі  $1600 - 1650 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає амідним групам та мінімальну полосу поглинання від  $1080$  до  $1140 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає складноєфірним групам.

Здешевлення реакції амідування досягається при зменшенні температури та часу синтезу та з додатковим отриманням моноацилгліцеринів при додаванні гліцерину. При амідуванні соняшникової олії з гліцерином підвищується ступень перетворення загального аміну в середньому на 20 %.

Найбільший вміст моноацилгліцеринів є в продукті синтезу соняшникової олії з моноамідами при мольному відношенні 1 : 1, температурі 433 К, впродовж 105 хв. та дорівнює 37,2 %.

На основі лабораторних установок та методик створені математичні та кінетичні моделі процесу амідування, які показали не доцільність більше 20 % гліцерину в реакційній масі та дали змогу отримати уявлення про хімізм амідування триацилгліцеринів, амідування з гліцерином та амідування продукту гліцероліза, що було використано для розробки технології отримання моноацилгліцеринів.

Для виробництва моноацилгліцерину та етилендіаміду розроблена технологія виробництва, яка наведена на рисунку.

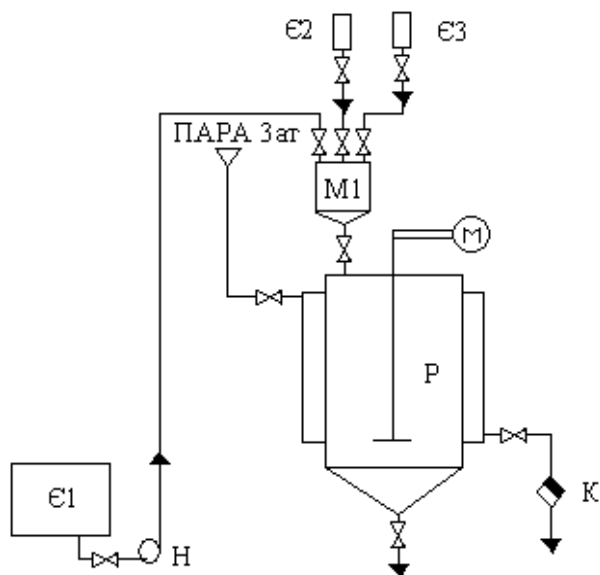


Рисунок – Схема промислової установки амідування:

Є1 – ємкість соняшникової олії; Є2 – етиленаміноамід; Є3 – гліцерин; Р – реактор; М – пропелерна мішалка; М1 – мірник; Н – відцентровий насос; К – конденсатовідвідник.

### Висновок.

Винайдені оптимальні умови амідування соняшникової олії етиленаміноамідами – 433 К при МВ = 1 : 1 впродовж 9900 с. Втрата вільної енергії реакції знаходиться на рівні 140 кДж/моль. Також встановлено, що в кінці синтезу звільняється більше 2 мас. % гліцерину (3 мас. % максимум).

**Список літератури:** 1. Ільїнська О.І. Дослідження компонентного складу в реакції взаємодії етилендіаміну з триацилгліцеридами соняшникової / О.І. Ільїнська // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2004. – № 4. – С. 90 – 92.

**І.М. ПОЛЕВИК, Л.В. ТРУБНІКОВА**, канд. техн. наук,  
**В.М. АРТЕМЕНКО**, канд. техн. наук, **А.О. МАЙЗЕЛІС**, НТУ «ХПІ»

## **ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТЬ СПЛАВОМ ОЛОВО-СУРМА З КОМПЛЕКСНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ**

Представлені результати дослідження умов співосадження олова і сурми в комплексних електролітах на основі пірофосфатних і тартратних комплексів металів. Встановлено, що виділення олова в сплав відбувається зі значною деполаризацією. З'ясовано можливість отримання сплаву олово-сурма на різних основах – олові, залізі, міді, титані. Доведено, що покриття сплавом, отримані із досліджуваного електроліту, мають міцне зціплення з даними основами.

The results of study of the conditions of tin and stibium co-deposition in complex electrolytes, based on pyrophosphate and tartrate metal complexes are presented. It is established, that tin deposition in the alloy occurs with a significant depolarization. Possibilities of obtaining of tin-antimony alloy on various bases, tin, steel, copper, the titan, are shown. It is proved, that the alloy deposits obtained from the studied electrolyte, have strong cohesion with the yielded bases.

**Вступ.** Застосування сплаву олово-сурма в порівнянні з олов'яним покриттям пояснюється кращими функціональними (антифрикційними, механічними та іншими) властивостями. Даний сплав характеризується високою корозійною стійкістю, легко полірується до дзеркального блиску, не тьмяніє на повітрі, має гарний зовнішній вигляд і використовується для захисно-декоративної обробки поверхні. Він має високу твердість, підвищену стійкість в умовах низьких температур, оскільки значно знижує швидкість фазового переходу білого олова ( $\beta$ -модифікація) у сіре ( $\alpha$ -модифікація). Сплав олово-сурма можна використовувати як високотемпературний дешевий безсвинцевий припій, матеріал, що має напівпровідникові властивості [1].

Порівняння стандартних потенціалів олова і сурми ( $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$ ,  $E_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^0 = 0,24 \text{ В}$ ) показує, що зблизити рівноважні потенціали цих металів в розчинах на основі простих гідратованих іонів металів практично неможливо. Крім того, присутність в електроліті сурми ускладнює процес осадження покриття на електронегативну основу – сталеву, титанову. Тому для виділення сплаву необхідно використовувати комплексні електроліти з підвищеною перенапругою виділення в сплав більш позитивного металу – сурми. Електроліти для електроосадження сплаву олово-сурма містять ліганди – цитрат, тартрат, пірофосфат [2].



При проведенні досліджень умов сумісного відновлення на катоді олова і сурми за основу обрано електроліт на основі пірофосфатних комплексів олова. Для зв'язування у комплекс більш позитивного металу – сурми як ліганд використовували тарtrat-іон.

**Методика досліджень.** Кінетику катодних процесів в пірофосфатних розчинах вивчали шляхом аналізу потенціодинамічних залежностей і хронопотенціограм, отриманих на олов'яному електроді. Виміри проводили в триелектродній ячейці за допомогою потенціостату ПІ-50.1. Робочими електродами слугували пластинки олова, сурми, міді, заліза та титану, запресовані у фторопласт. Площа поверхні робочого електроду становила 1 см<sup>2</sup>. Як електрод порівняння використовувався насичений хлоридсрібний електрод. Потенціали на рисунках наведено відносно хлоридсрібного електроду.

Дослідження проводили у розчинах, склади яких представлені в таблиці 1. Електроліт № 1 – для осадження олова, електроліт № 2 – для осадження покриття сплавом олово-сурма і електроліт № 3 – для осадження сурми.

Таблиця 1

Склад електролітів

Компоненти електролітів	№ електроліту		
	1	2	3
SnSO <sub>4</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	0,5	0,5	–
SbCl <sub>3</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	0,02	–	0,02
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	1,9	0,6	0,6
KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	0,1	0,1	0,1
Клей мездровий, г/дм <sup>3</sup>	0,04	0,04	
Гідразин, г/дм <sup>3</sup>	10	–	–

**Результати досліджень.** Як видно з порівняння поляризаційних залежностей виділення металів роздільно та в сплав, олово в сплав виділяється з деполяризацією (рис. 1 а).

Встановлено, що вихід за струмом (ВС) при осадженні олова з електроліту, в якому присутні обидва ліганди, з ростом густини струму від 1 до 3 А/дм<sup>2</sup> знижується з 75 до 15 % (рис. 1 б). Залежність ВС від густини струму в електроліті для осадження сплаву проходить через максимум, який сягає 100 %. Зменшення виходу за струмом при низьких густинах струму, імовірно, пояснюється розчиненням більш від'ємного металу – олова, а при підвищенні густини струму – побічною реакцією виділення водню. Хід залежностей ВС від густини струму для сплаву і для олова мають ідентичний харак-

тер, але ВС для сплаву значно вищий ніж для чистого олова завдяки відзначеній раніше деполаризації виділення сплаву.

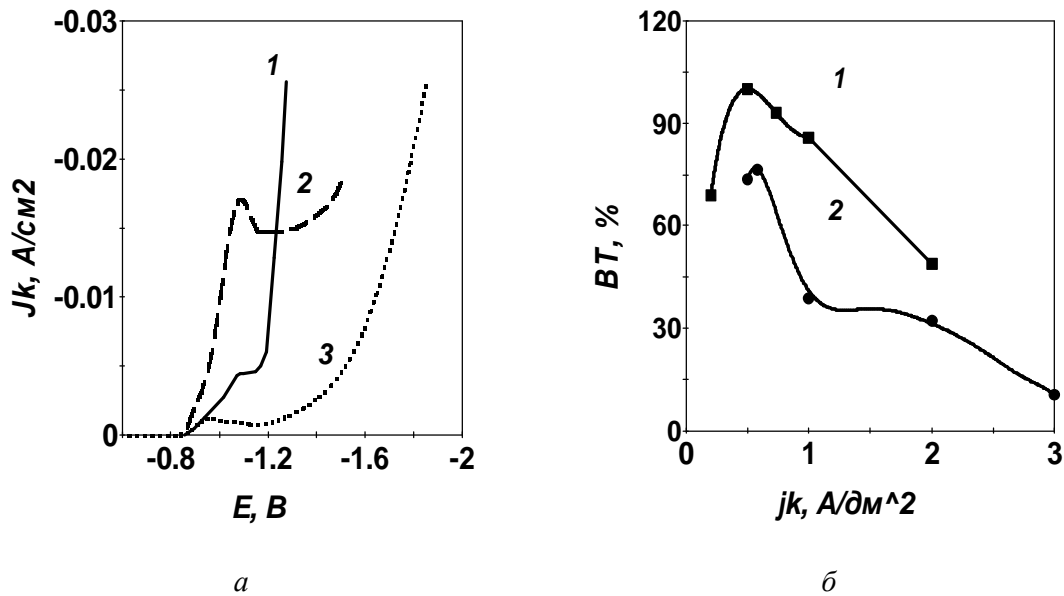


Рис. 1. Катодні поляризаційні залежності і виходи за струмом виділення Sn (1 а, 2 б), сплаву Sn - Sb (2 а, 1 б) і Sb (3 а)

Значна увага в даній роботі приділялася з'ясуванню можливостей отримання сплаву олово-сурма на різних основах, таких як олово, залізо, мідь, титан. Результати досліджень показали, що як саме олово, так і сплав по-різному виділяються на даних основах. Стаціонарний потенціал міді і олова (рис. 2) в електроліті для осадження сплаву має більш позитивне значення в порівнянні з потенціалами в електроліті олов'янування. На залізі, потенціал з часом відхиляється у негативний бік, складніший характер має хронопотенціометрична залежність на титані.

Вольтамперні залежності, отримані на різних основах, показують, що матеріал основи дещо впливає лише на початкових ділянках поляризаційних залежностей і мало впливає на кінетику виділення як самого олова так і сплаву в зоні робочих густин струму. В ході досліджень виявлено, що тонкий шар сплаву можливо осадити на різних основах з пірофосфатно-тартратного електроліту без добавок ПАР, але для отримання більш товстих шарів покриття до складу електроліту необхідно додавати ПАР. Добавка ПАР впливає на хід початкових ділянок залежностей виділення як олова, так і сплаву, та знижує граничну густину струму (рис. 3). При додаванні ПАР до електроліту покриття, отримані при тривалому електролізі, компактні.

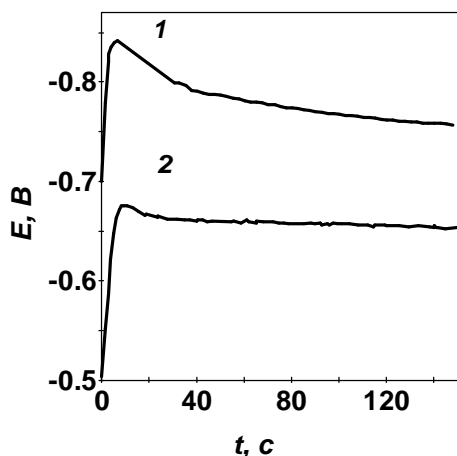


Рис. 2. Хронопотенціограми встановлення стаціонарного потенціалу Sn (1) і сплаву Sn-Sb (2) в електроліті

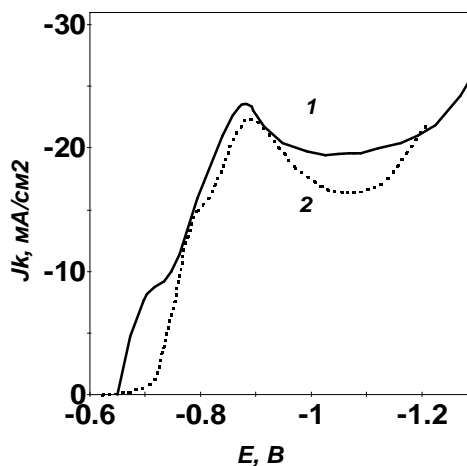


Рис. 3. Поляризаційні залежності при осадженні сплаву Sb-Sn без ПАР (1) і з ПАР (2)

Міцність зчеплення покриття сплавом з основою перевіряли методом термоудару – по площині не відшарованої поверхні. З'ясовано, що після термоудару покриття на всіх досліджуваних основах не відшаровувалися, що свідчить про їх високу адгезію. Це в свою чергу забезпечується тим, що виділення сплаву відбувається при достатньо електровід'ємних потенціалах.

### **Висновок.**

Встановлено, що виділення сплаву з пірофосфатно-тартратного електроліту відбувається з суттєвою деполіаризацією для основного компоненту – олова. Показана можливість отримання у присутності ПАР якісних покриттів сплавом, які мають міцне зчеплення з різноманітними основами.

**Список літератури:** 1. Якименко Г. Я. Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва: підручник / Г.Я Якименко, В.М Артеменко; за ред. Б.І. Байрачного. – Харків: НТУ"ХПГ", 2006. – 272 с. 2. Бондарь В.В. Электроосаждение двойных сплавов / В.В. Бондарь, В.В. Гринина, В.Н. Павлов. – М.: ВИНТИ, 1964. – (Итоги науки и техники. Серия "Электрохимия"). – Т. 16. – 1980. – 329 с.

Надійшла у редколегію 02.04.10

**В.В. ДАЦЕНКО**, канд. хим. наук, доц., ХНАДУ

## **ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИОНИЗАЦИИ МЕДИ В КИСЛЫХ МЕДНОХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ**

Вивчено механізм і кінетику процесу іонізації міді в кислих міднохлоридних розчинах. Встановлено взаємозв'язок між каталітичним характером процесу іонізації міді і міжіонними взаємодіями в розчині.

The mechanism and kinetics of copper ionization process in acidic copperchloride solutions have been studied. The intercommunication between the catalytic character of copper ionization process and ionic interactions in solution has been determined.

**Проблема и ее связь с научными и практическими задачами.** Изучение механизма и кинетики процесса ионизации меди в кислых меднохлоридных растворах имеет значение не только с позиций обогащения теоретических представлений о процессе растворения меди в различных средах, но и о поведении других многовалентных металлов в аналогичных условиях.

**Анализ исследований и публикаций.** Общепризнанный автокаталитический механизм ионизации меди, предложенный в работах [1 – 4], применим к разбавленным растворам меди (II) в присутствии анионов, не образующих комплексов с ионом–катализатором  $\text{Cu}^{2+}$ . Установленные ранее закономерности нельзя распространить на всю концентрационную область растворов меди, либо применить к растворам, содержащим анионы, образующие комплексы с ионами меди (I) и (II).

**Постановка задач исследования.** Цель работы заключалась в установлении взаимосвязи между каталитическим процессом ионизации меди и межйонными взаимодействиями в растворе. Задачами исследования являлось изучение зависимости скорости растворения меди от состава раствора и выяснение состава каталитических комплексных частиц.

**Экспериментальные результаты.** В результате проведенных исследований химического растворения меди установлено существенное влияние концентрации определенных компонентов раствора и реакций комплексообразования на изменение скорости процесса. Так, увеличение содержания в растворе ионов хлора может, с одной стороны, способствовать утоньшению

пассивирующих поверхностных пленок  $\text{CuCl}$ , а с другой стороны – перераспределять комплексные частицы  $\text{Cu (II)}$ . Для выяснения последнего обстоятельства были рассчитаны распределительные диаграммы комплексов  $\text{Cu (II)}$  и проведено сопоставление скорости ионизации меди с наличием в растворе определенных форм комплексных частиц.

На рис. 1 представлена зависимость скорости растворения меди от концентрации ионов хлора в растворе при различном начальном содержании меди (II).

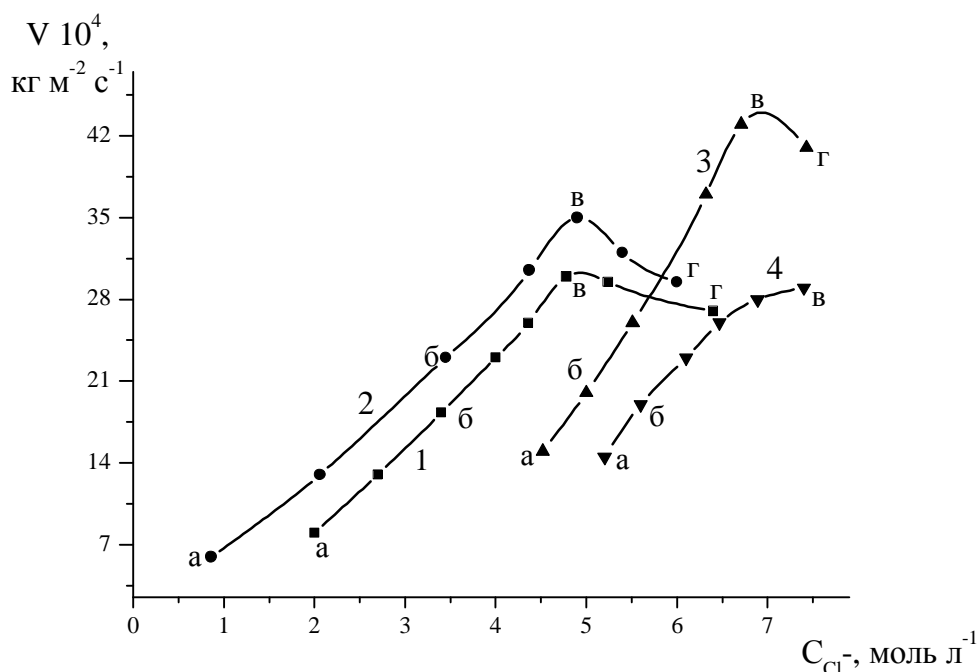


Рис. 1. Зависимость скорости растворения меди от концентрации ионов хлора (добавки  $\text{NaCl}$ ) в растворах  $0,50 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$  с концентрацией  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{mol l}^{-1}$ :  
1 – 0,42; 2 – 0,50; 3 – 1,00; 4 – 1,25 при  $\omega = 68 \text{ об} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Зависимость имеет экстремальный характер. Отмечается повышение скорости ионизации меди в определенной концентрационной области  $\text{Cl}^-$ -иона (участки а-б и б-в) и ее уменьшение в последующем (участки в-г). Для участков (а-в) – активизации растворения меди отмечаются сдвиги стационарных потенциалов в катодную область (рис. 2).

Проведено сравнение данных рис. 1 и подобных ему с результатами распределительных диаграмм медно-хлоридных комплексов (рис. 3). Для краткости написания на рис. 3 молекулы воды в комплексах  $\text{Cu(II)}$  опущены, однако комплексы являются смешанными аква-хлоридными.

Проекционный метод дает небольшую погрешность, выражающуюся в

превышении суммарной концентрации всех комплексных частиц (например, включающих медь (II)) над заданной концентрацией соли –  $\text{CuCl}_2$ . Причиной этого являются высокие концентрации исследуемых растворов  $\text{CuCl}_2$ , при-

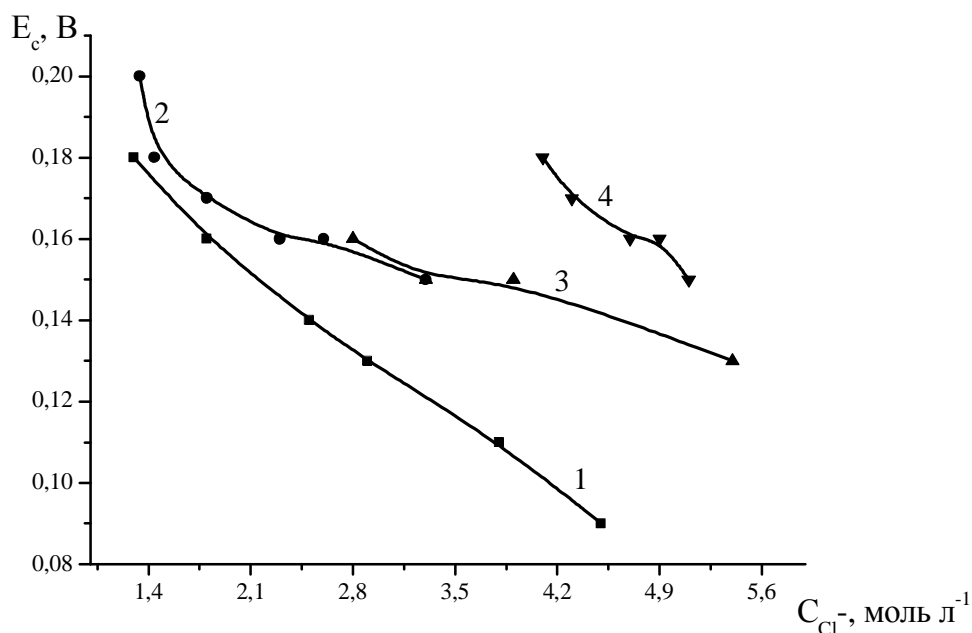


Рис. 2. Зависимость величины стационарного потенциала медного электрода от концентрации  $\text{Cl}^-$ -ионов в растворах с концентрацией  $\text{CuCl}_2$ , моль·л<sup>-1</sup>:  
1 – 0,25; 2 – 0,42; 3 – 0,75; 4 – 1,30 при 25 °С,  $\omega = 68$  об·с<sup>-1</sup>

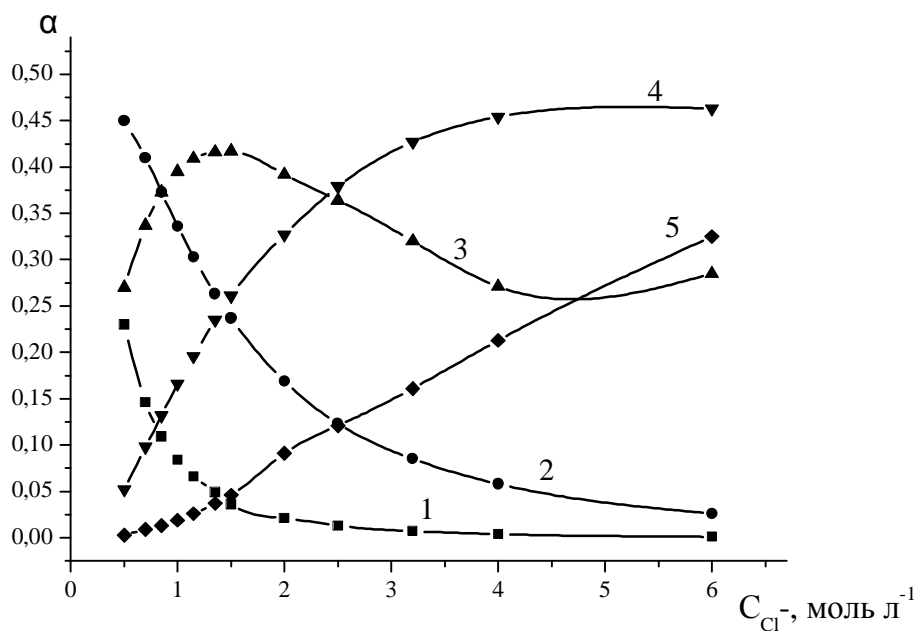


Рис. 3. Распределительная диаграмма медно-хлоридных комплексов:  
1 –  $\alpha_{\text{Cu}^{2+}}$ ; 2 –  $\alpha_{\text{CuCl}^+}$ ; 3 –  $\alpha_{\text{CuCl}_2}$ ; 4 –  $\alpha_{\text{CuCl}_3^-}$ ; 5 –  $\alpha_{\text{CuCl}_4^{2-}}$

ближенные к используемым в промышленности, и некоторое несоответствие этих концентраций выбираемым константам устойчивости комплексов. В связи с этим для расчета равновесного ионного состава растворов хлорида меди(II) были взяты константы устойчивости комплексов, достоверные при ионной силе до пяти единиц [5]. В таких условиях указанная погрешность пренебрежительно мала, даже для высоких  $C_{\text{CuCl}_2}$ . Кроме того, нет необходимости знать абсолютную величину концентраций компонентов – комплексов, главное – это соотношение их концентраций.

Сравнение кинетических данных с результатами расчета распределения комплексных частиц показало, что увеличение скорости ионизации меди и ее максимум совпадает с преобладающим формированием в растворе незаряженных каталитических комплексов  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ . Они являются основной формой комплексов до концентрации  $C_{\text{Cl}^-} = 3,0$  моль·л<sup>-1</sup>.

Дальнейшее снижение скорости растворения меди при  $C_{\text{Cl}^-} > 4,0$  моль·л<sup>-1</sup> (рис. 1; кривые 1 – 3) связано с резким уменьшением в растворе доли каталитических комплексов и формированием многолигандных по иону хлора комплексов меди (II):  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^-$  и  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ . Образование подобных частиц возможно при невысоких концентрациях меди(II); в более концентрированных растворах отрицательно заряженные комплексы  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^-$  и  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$  не формируются, да и доля частиц  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$  существенно увеличивается лишь в области концентраций ионов хлора 5,0 моль·л<sup>-1</sup>. Поэтому в таких растворах не достигается область  $C_{\text{Cl}^-}$ , где уменьшается скорость растворения меди, она возрастает на всем протяжении интервала концентраций Cl<sup>-</sup>-иона (рис. 1; кривая 4).

Таким образом, увеличение концентрации комплексов с большим числом лигандов  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$  не способствует интенсификации растворения меди в силу отсутствия у комплексов каталитического эффекта. Такое явление часто наблюдается при значительном координировании лигандов-активаторов центральным металлоионом в различных окислительно-восстановительных процессах. Замедляющее ионизацию меди действие частиц  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$  заметно выражено, как и противоположное ему – каталитическое действие у частиц  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ . Комплекс  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^-$  имеет промежуточные свойства. Он не препятствует возрастанию скорости ионизации меди, присутствуя в растворе в избыточном количестве, при условии сохранения достаточного числа каталитически-активных частиц  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$

и малого числа  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ . Комплекс  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$  не оказывает ускоряющего действия, так как в противоположном случае происходила бы интенсификация растворения меди при  $C_{\text{Cl}^-} \leq 1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , то есть в области его преобладания, чего не наблюдается. Данные рис. 1 показывают довольно медленный рост скорости процесса в указанном интервале  $C_{\text{Cl}^-}$ .

Исходя из экспериментальных данных, медно-хлоридные комплексы можно расположить в ряд по увеличению их способности ускорять процесс ионизации меди:  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-} \ll [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^- < [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ . Каталитическую активность координационно-ненасыщенных по аниону комплексов можно объяснить следующими обстоятельствами. Во-первых, наличие ионов-активаторов во внутренней координационной сфере иона металла способствует ускорению реакции, если только в координационной сфере есть места для вхождения реагирующего вещества или промежуточных продуктов, с которыми металлоион взаимодействует в ходе реакции, в нашем случае для ионов  $\text{Cu}(\text{I})$ . При полном блокировании лигандами всех координационных мест каталитическая активность комплекса снижается [6]. Отсюда, наибольшую каталитическую активность проявляют смешанные координационно-ненасыщенные по  $\text{Cl}^-$ -иону аква-комплексы  $\text{Cu}(\text{II})$ .

Во-вторых, определенное значение имеет прочность комплексов ионов металла с лигандами. При увеличении концентрации ионов хлора кривая скорости реакции проходит через максимум, что, как отмечалось в [6], характерно для каталитических процессов. Концентрация лиганда-активатора (в нашем случае  $\text{Cl}^-$ -иона), при которой скорость достигает максимума зависит от устойчивости комплексных частиц. Анионы, образующие прочные комплексы, эффективны только тогда, когда активирование реакции усиливается с увеличением степени закомплексованности. Кривая скорости в этом случае с ростом концентрации анионов-лигандов в растворе будет иметь насыщение. Большая прочность комплексов ионов металла приводит к уменьшению активирования при довольно низких концентрациях аниона и проявлению даже ингибирующего действия лиганда. Так, в рассматриваемом случае подавление каталитического действия хлорида меди (II) наблюдалось при введении в раствор различных комплексантов, связывающих в прочные комплексы ионы меди, например, тиомочевины. Таким образом, ион хлора удовлетворяет эмпирическому правилу, согласно которому лучшими активаторами окислительно-восстановительных процессов являются лиганды, образующие не очень прочные комплексы с центральным металлоионом.



В-третьих, большое значение имеет перенос электронной плотности от лигандов на ион Cu (II). Ионы галогенов являются электродонорными лигандами, уменьшая эффективный заряд Cu(II), они, тем самым, снижают прочность комплекса, а также способствуют лабильности внутренней координационной сферы и, соответственно, увеличивают скорость электронного переноса. Как известно [6, 7], лабильные комплексы с непрочными связями оказывают больший каталитический эффект за счет облегчения переноса электрона. Однако, когда лиганды Cl<sup>-</sup> занимают в комплексе с медью (II) более двух координационных мест происходит существенное уменьшение электрофильности Cu(II), при которой центральный ион металла не может вызвать необходимые изменения при участии в последующих реакциях.

По классификации, предложенной П.Р. Бончевым [6] и К.Б. Яцимирским [8], катализ в изучаемой системе относится к нетипичному случаю. Ион хлора выполняет две роли. Во-первых, связывает ионы Cu (II) в активную каталитическую форму [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>], во-вторых, участвует в образовании промежуточного комплекса катализатора и субстрата – меди (I) в виде «мостикового» лиганда, то есть на различных стадиях реакции действует по разным механизмам.

**Выводы.** Установлен эффект активации растворения меди в присутствии ионов хлора. Показано, что каталитической активностью обладают координационно-ненасыщенные комплексы меди [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] и [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Полученные результаты могут служить основой для разработки новых составов эффективного высокоскоростного химического травления меди.

**Список литературы:** 1. Молодов А.И. Закономерности саморастворения стадийно ионизирующихся металлов. Исследование коррозии меди / А.И. Молодов, Г.Н. Маркосьян, В.В. Лосев // Электрохимия. – 1981. – № 8, Т. 17. – С. 1131 – 1140. 2. Молодов А.И. Закономерности саморастворения меди в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / А.И. Молодов, Г.Н. Маркосьян, В.В. Лосев // Электрохимия. – 1982. – № 9, Т. 18. – С. 1186 – 1193. 3. Молодов А.И. Кинетика быстрой первой стадии ионизации металлов / А.И. Молодов // Защита металлов. – 1991. – № 4, Т. 27. – С. 552 – 560. 4. Крейзер И.В. Растворение меди при катодной поляризации в кислых хлоридных средах / [И.В. Крейзер, И.Д. Тутукина, И.Д. Зарцын и др.] // Защита металлов. – 2002. – № 3, Т. 32. – С. 261 – 267. 5. Khan M.A. Stability and electronic spectra of the copper (II) complexes in aqueous solutions / M.A. Khan, Schuring – M.J. Weill // Inorg. Chem. – 1976. – № 9, Vol. 15. – P. 2202 – 2205. 6. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. Активирование гомогенно-каталитических реакций в растворах / П. Бончев. – М.: Мир, 1975. – 272 с. 7. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов / В.И. Кравцов. – Л.: Химия, 1985. – 208 с. 8. Яцимирский К.Б. Катализ в аналитической химии / К.Б. Яцимирский, Л.П. Тихонова. – М.: Наука, 1970. – 102 с.

**Я.Б. ЯКИМЕЧКО**, канд. техн. наук, **Л.Я. ПАРАЩУК**, аспірант,  
**Н.І. ПЕТРОВСЬКА**, канд. техн. наук, НУ «Львівська політехніка»

## **ПРО МЕХАНІЗМ РОЗШИРЕННЯ НЕГАШЕНОГО ВАПНА**

З використанням просвічуючої електронної мікроскопії досліджені процеси гідратації негашеного вапна. Встановлено, що в присутності сахарози на поверхні частинок вапна утворюються мікрористалічні новоутворення портландиту. Розширення композицій з негашеним вапном відбувається за рахунок адсорбційної та хімічної пептизації, яка посилюється наявністю сахарози в системі.

With the use of scanning transmission electron microscope the processes of hydration of quicklime are investigated. It is set that in presence a saccharose on the surface of particles lime to form microcrystalline new formations of portlandit. Expansion of composition with a quicklime takes a place due to adsorption and chemical peptization, which increases the presence of saccharose in the system.

### **Вступ.**

Труднощі використання негашеного вапна в практиці будівництва пов'язані зі значними деформаціями розширення, які супроводжують процес гасіння та викликають нерівномірність зміни об'єму в'язучих на його основі. Знання природи та механізму розширення дозволило б ціленаправлено регулювати властивості в'язучих на негашеному вапні та широко використовувати його в якості розширювального агента до спеціальних цементів.

Як відомо [1], для цементного каменю характерні значні деформації зсідання, які можуть досягати величин від 0,4 до 0,8 % при зростанні В/Ц від 0,3 до 0,6. Деформації зсідання викликають появу тріщин в бетоні, що зменшує міцність, водонепроникність та морозостійкість виробів. Щоб усунути негативний вплив явищ зсідання, використовують спеціальні розширні в'язучі композиції, або розширні добавки до звичайних цементів [2].

Розширні добавки умовно можна розділити на три групи: алюмінатно-сульфатні, алюмінатно-оксидні та оксидні.

Розширення цементів, що вміщують алюмінатно-сульфатні добавки, пов'язане з взаємодією алюмо- і сульфовмісних фаз з утворенням багатоводних гідратних новоутворень складу  $4\text{CaO} \cdot (\text{Al,Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ . Густина їх найнижча ( $1,77 \text{ г/см}^3$ ) серед всіх гідратних утворень, що поряд з голкоподібним габітусом кристалів, викликає значні розширення системи.

В складі добавок другої групи, крім компонентів, що вміщують алюмінати та сульфати кальцію, обов'язковим є присутність вільного кальцію оксиду. Розширення в таких системах проходить як за рахунок утворення багатководних сульфоалюмінатних фаз, так і за рахунок гідратації  $\text{CaO}_v$ .

В цементах з додатками третьої групи розширення відбувається за рахунок гідратації  $\text{CaO}_v$  та  $\text{MgO}_v$ .

Перспективним додатком до розширних систем являється негашене вапно, як найбільш доступний матеріал.

Труднощі використання його пов'язані зі швидкою гідратацією у в'язучих композиціях ще до набору ними мінімальної міцності, необхідної для створення самонапруження.

### **Мета роботи.**

Мета даної роботи – вивчити механізм розширення негашеного вапна та розробити шляхи його направленою регулювання для використання в розширних системах і в'язучих портландитового типу твердіння.

### **Результати досліджень.**

Для досліджень використовувалось негашене вапно з вмістом  $\text{CaO}_v + \text{MgO}_v = 98,5\%$  та часом гасіння – 5 хв.

Регулювання швидкості гасіння та величини розширення здійснювалось з допомогою додатку сахарози.

Відомо [3], що сахароза являється ефективним сповільнювачем процесу гідратації  $\text{CaO}$ .

Фазовий склад та мікроструктура гідратних продуктів досліджувались з використанням рентгено-фазового аналізу, електронної просвічуючої та оптичної мікроскопії.

Самонапруження, що виникало в процесі твердіння в'язучих композицій вимірювалось з допомогою тензодатчиків, встановлених на спеціальній формі, яка обмежувала деформації розширення.

Процес розширення в'язучої системи пов'язаний в основному з двома факторами: дією кристалізаційного тиску новоутворень в період твердіння, коли вони нездатні розміститись в поровому просторі гідратованої системи.

В наступний період важливу роль відіграє осмотичний тиск, який виникає в дифузійному шарі колоїдних частинок за рахунок різниці концентрацій розчинених електролітів.

Важливим чинником, що спричиняє розширення, на нашу думку, має явище адсорбційної та хімічної пептизації вихідних зерен в'язучого при утворенні мікродисперсних частинок гідратів.

Гідратація тонкомеленого вапна в присутності сахарози досліджувалась з допомогою електронного просвічуючого мікроскопу JEM-100CX II.

Порошок негашеного вапна пресували у вигляді таблеток при тиску 30,0 МПа. Таблетки гідратувались в 2 %-ному розчині сахарози.

Після певного часу витримки таблетки висушувались у вакуумі, подрібнювались та поміщались в камеру електронного мікроскопу.

Дослідження проводились при світлопольному та темнопольному зображеннях.

На рис.1 зображено частинку негашеного вапна після 5 хв гідратації в розчині сахарози, по краях якої спостерігаються субмікросталічні новоутворення. Середній розмір мікросталінів від 50 до 100 нм. Їх світіння свідчить про однакову орієнтацію в просторі. Кристалічний стан новоутворень підтверджує мікродифракційна картина, отримана з поверхні частинки. За її даними гідратні новоутворення – полікристали портландиту.

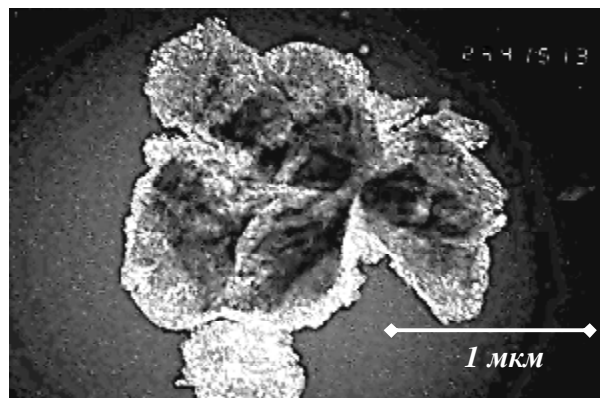


Рис. 1. Поверхня частинки вапна після 5 хв гідратації в розчині сахарози

При збільшенні часу гідратації до 15 хв спостерігається зростання розмірів кристалів портландиту та їх відщеплення від поверхні частинок (рис. 2). Збільшення товщини шару полікристалів портландиту спочатку формує дифузійний бар'єр, який потім руйнується за рахунок напружень росту і викликає утворення мікротріщин на поверхні частинок. В утворені мікротріщини проникає рідка фаза, яка активно взаємодіє з внутрішніми шарами вапна. Процес гасіння прискорюється, що підтверджується різким підвищенням температури системи.

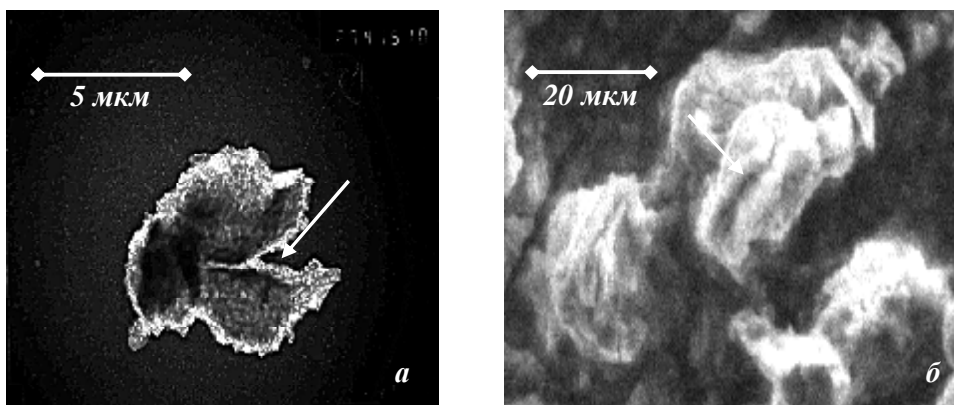


Рис. 2. Поверхня частинок CaO після 15 хв гідратації в розчині сахарози: а – темнопольне зображення; б – зображення отримане в растровому мікроскопі

Повне перетворення кальцію оксиду в гідроксид проходить через 160 – 180 хв. Гідратоване вапно складається з кристалів  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  розмірами від 50 до 250 нм, які об'єднуються в глобули діаметром 1 – 5 мкм.

Можна спостерігати утворення кристалів у вигляді гексагональних пластинок (рис. 3).

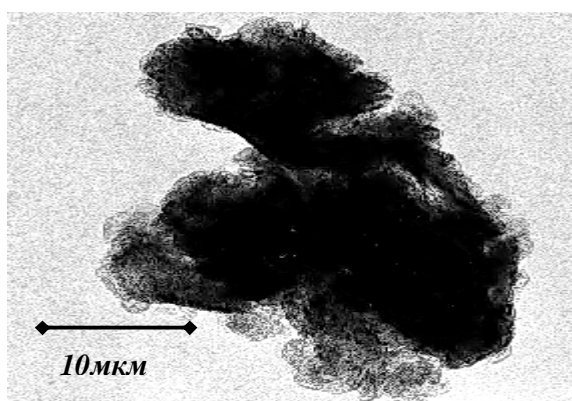


Рис. 3. Агреговані кристали портландиту після 120 хв гідратації в розчині сахарози

Таким чином, в розчині сахарози швидкість гідратації CaO значно сповільнюється, а в результаті реакції утворюється портландит у вигляді колоїдних частинок.

За рахунок яскраво вираженої гідрофільності CaO проходить пептизація поверхні, що супроводжується проникненням адсорбованих шарів води в поверхневі мікросщілини.

Причому, процес пептизації значно підсилюється утворенням адсорбційного шару гідрофільного додатку сахарози. Поряд з адсорбційною, відбу-

вається хімічна пептизація в результаті гідратації СаО на нових розкритих ділянках мікрощілин.

Оскільки наведені процеси проходять зі збільшенням об'єму кристалічних новоутворень, це призводить до руйнування зерен негашеного вапна та значного збільшення питомої поверхні. При цьому загальний об'єм системи зростає, а при його обмеженні виникають напруження розширення.

На основі вапна з додатками сахарози були розроблені самонапружувальні композиції, що використовувались для спеціальних робіт при ремонті газопроводів високого тиску [4].

На рис. 4 наведені результати визначення величини самонапруження композицій, що вміщували 30 % меленого негашеного вапна, 70 % портландцементу ПЦ І та різну кількість сахарози.

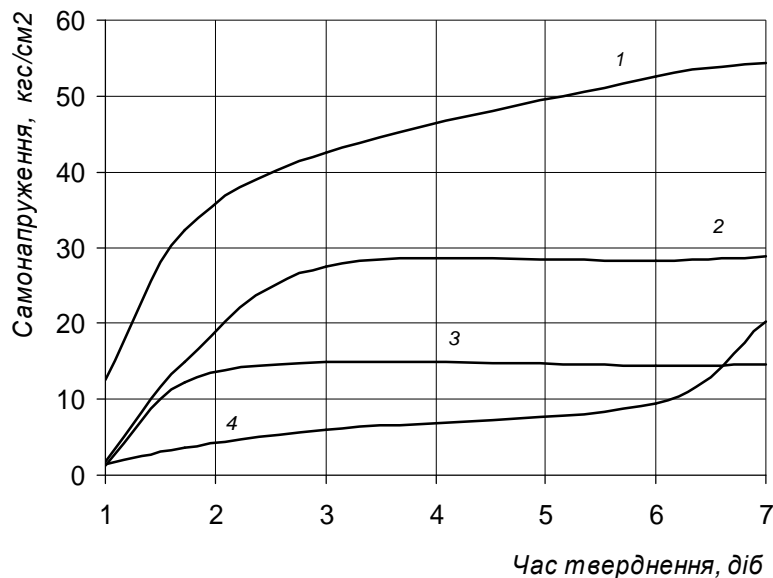


Рис. 4. Кінетика наростання величини самонапруження композицій з різним вмістом сахарози:

1 – 1,0 % сахарози; 2 – 0,5 % сахарози; 3 – без додатків; 4 – 2,5 % сахарози

Слід відмітити, що збільшення кількості сахарози в складі композицій від 0 до 1 % призводить до зростання величини самонапруження з 15 до 50 кг/см<sup>2</sup> після 72 год тверднення.

Однак, введення в систему сахарози більше 1 % значно розтягує в часі процес гасіння вапна, в результаті чого ріст напруження спостерігається тільки після 6 діб тверднення.

З використанням методу ДТА встановлено, що вміст сахарози до 1,0 %

практично не впливає на ступінь гідратації основних клінкерних мінералів  $C_3S$  та  $\beta-C_2S$ . Швидкість гідратації цих мінералів така ж, як і в композиції з негашеним вапном без додатку сахарози.

При збільшенні кількості сахарози до 2,5 % спостерігається різке сповільнення швидкості гідратації  $C_3S$  та  $\beta-C_2S$ . Це свідчить про те, що силікатні мінерали в меншій мірі піддаються адсорбційній пептизації розчином сахарози, ніж частинки негашеного вапна.

### **Висновки.**

Сахароза проявляє ефект адсорбційної та хімічної пептизації при гідратації негашеного вапна, який супроводжується утворенням на поверхні частинок вапна кристалів портландиту з розмірами 50 – 250 нм.

Утворений портландит викликає появу мікротріщин та призводить до розширення системи.

Даний ефект підтверджується зростанням величини самонапруження в розширених композиціях при збільшенні концентрації сахарози в рідкій фазі.

**Список літератури:** 1. Красильников К.Г. Физико-химия собственных деформаций цементного камня / К.Г. Красильников, Л.В. Никитина, Н.Н. Скоблинская. – М.: Стройиздат, 1980. – 256 с. 2. Troli R. SELF-COMPACTING / CURING / COMPRESSING CONCRETE / [R. Troli, A. Borsoi, S. Collepardi and others]. // 6th International Congress, Global Construction, Ultimate Concrete Opportunities, Dundee, U.K. – 5-7 July, 2005. 3. Yamada Hideo. Hydration and carbonation behavior of air-slaked quicklime in a dilute saccharose solution / Yamada Hideo, Tsunematsu Shuji // Kyushu Kogyo Gijutsu Shikenjo Hokoku. – 1993. – № 50. – P. 3117 – 3122. 4. Білобран Б.С. Оцінка напруженого стану трубопроводу, підсиленого бандажем на розширеному бетоні / Б.С. Білобран, Б.С. Рильніков, Я.Б. Якимечко // Бетон і залізобетон в Україні. – 2005. – № 3. – С. 13 – 16.

*Надійшла до редколегії 15.02.10*

*А.И. ПИЛИПЕНКО*, аспирант, НТУ «ХПИ»,  
*А.П. ПОСПЕЛОВ*, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,  
*Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ*, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,  
*Г.В. КАМАРЧУК*, канд. физ.-мат. наук, ФТИНТ им. Б.И. Веркина

## **ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

У статті розглядаються результати дослідження впливу добавок різних солей на стабільність загущених електролітів. Показано, що введення сульфатів кобальту і нікелю в склад загущених електролітів не чинить впливу на їх властивості і дозволяє підвищити стабільність електрохімічної системи.

In the article results of research are considered about various salts additives' influence on stability of gelled electrolytes. It is shown, that introduction of cobalt and nickel sulfates in the gelled electrolytes does not influence electrolytes' properties and allows increasing stability of the electrochemical system.

Одним из основных направлений современной науки является получение и исследование свойств наноструктурных объектов, которые могут стать основой для разработки новых материалов с уникальными свойствами [1]. Особое место среди таких наноструктур занимают электрические проводники сверхмалых размеров – точечные контакты [2].

К настоящему времени наибольшее распространение получили механические способы получения точечных контактов [2, 3]. Наряду с этим известны и несколько электрохимических методик создания таких структур [4 – 8].

Перспективным направлением в этой области является использование в качестве электролитов для получения точечных контактов желатин-иммобилизованных растворов солей металлов.

В растворах с добавкой иммобилизирующего агента, в частности, желатина, ионы образуют комплексы, зафиксированные в полимероподобной матрице [9].

Такие системы имеют вид студней и в контакте с атмосферой отличаются повышенной стойкостью к испарению.

Поэтому они способны долго поддерживать постоянство своего состава, что обеспечивает стационарность условий протекания электрохимических реакций.



Однако, несмотря на то, что иммобилизованные электролиты имеют преимущества в сравнении с жидкими электролитами, проблема испарения актуальна и для них, особенно в условиях длительной эксплуатации в негерметичных объемах.

Наиболее простым и эффективным решением данной проблемы является введение в состав иммобилизованных электролитов гигроскопичных индифферентных добавок [10].

В данной работе было исследовано влияние добавок различных солей на повышение стабильности желатин-иммобилизованных растворов сульфата меди.

В качестве таких добавок использовались следующие соли:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Выбор данных солей обусловлен тем, что все они способны связывать воду путем образования кристаллогидратов и индифферентны в основном растворе электролита. Концентрация вводимых добавок находилась в пределах 0,5 – 1,5 моль/дм<sup>3</sup>. Все растворы готовили на дистиллированной воде с применением реактивов марки «ХЧ».

Определение способности различных добавок повышать стабильность желатин-иммобилизованных растворов производили путем взвешивания через определенные промежутки времени исследуемых растворов в процессе их экспозиции в открытой атмосфере.

Образцом-свидетелем служил базовый раствор состава  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0,2 моль/дм<sup>3</sup>, желатин – 20 г/дм<sup>3</sup>.

Использование емкостей одинаковой формы обеспечивало идентичные условия испарения.

Гравиметрические измерения производили на аналитических весах АДВ-200.

Полученные результаты приведены в таблице.

Экспериментальные данные показывают, что наименьшая скорость испарения наблюдается при введении в состав базового раствора добавок сульфатов кобальта и никеля.

Временная зависимость изменения массы желатин-иммобилизованных растворов с этими добавками представлена на рис. 1.

Для определения динамики образования студней и влияния добавок сульфатов кобальта и никеля на эту динамику проводились измерения элект-

тропроводности исследуемых растворов.

Таблица

Масса раствора (г) в процессе экспозиции

Добавка	Время экспозиции, сутки							
	0	5	10	15	20	25	30	35
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15,000	14,058	13,191	12,501	11,630	10,920	10,406	10,042
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15,000	14,054	13,171	12,449	11,557	10,840	10,239	9,846
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	15,000	13,963	12,995	12,073	11,260	10,321	9,360	8,618
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15,000	13,553	12,658	11,693	10,549	9,681	8,565	7,831
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15,000	13,700	12,480	11,541	10,370	9,306	8,264	7,500
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	15,000	13,624	12,252	11,286	10,043	8,899	7,933	7,367
Без добавки	15,000	13,149	12,021	10,876	9,701	8,432	7,294	6,741

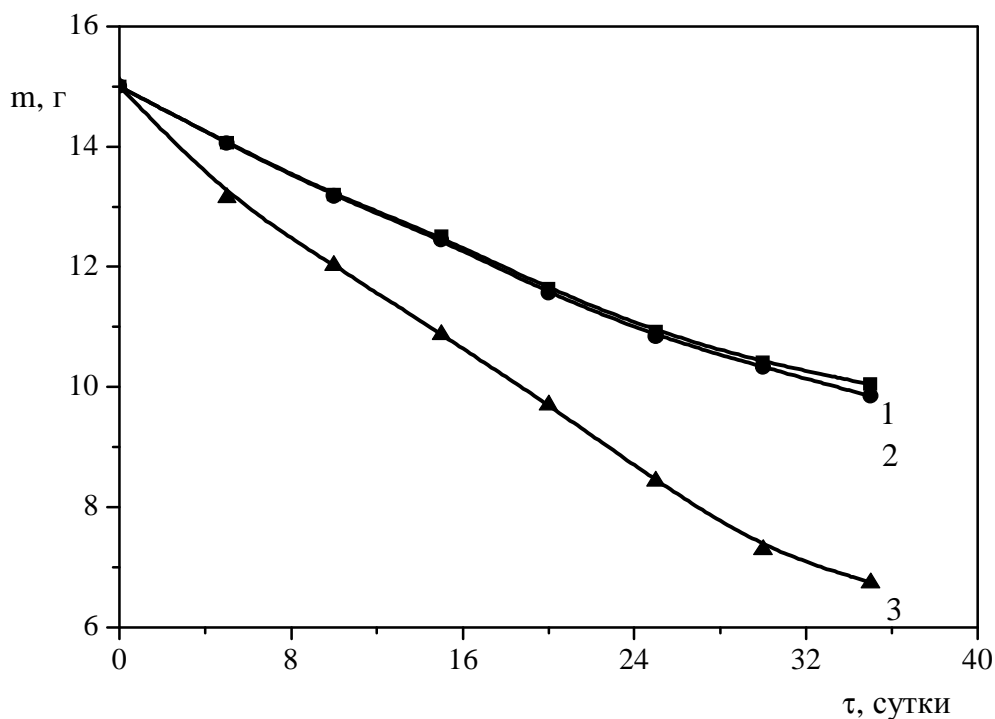


Рис. 1. Изменение массы желатин-иммобилизированных растворов в процессе экспозиции:

- 1 –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0,2 моль/дм<sup>3</sup>,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 1,0 моль/дм<sup>3</sup>, желатин – 20 г/дм<sup>3</sup>;  
 2 –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0,2 моль/дм<sup>3</sup>,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 1,0 моль/дм<sup>3</sup>, желатин – 20 г/дм<sup>3</sup>;  
 3 –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0,2 моль/дм<sup>3</sup>, желатин – 20 г/дм<sup>3</sup>.

m – масса раствора, τ – время экспозиции.

Электропроводность является удобным контрольным параметром, с помощью которого можно оперативно оценить состояние раствора электролита.

Известно, что величина электропроводности раствора электролита определяется подвижностью входящих в его состав ионов, которая, в свою очередь, обратно пропорциональна вязкости раствора [11].

Измерение удельной электропроводности  $\chi$  исследуемых образцов растворов производили при помощи комплексного измерителя CRL-E-7-13 на переменном токе частотой 1 кГц в ячейке специальной конструкции с двумя платиновыми электродами в форме дисков.

В качестве раствора-свидетеля использовали раствор сульфата меди с добавкой желатина.

Полученная хронограмма  $\chi = f(\tau)$  свидетельствует о том, что изменение электропроводности для всех растворов имеет одинаковый характер, независимо от их состава (рис. 2).

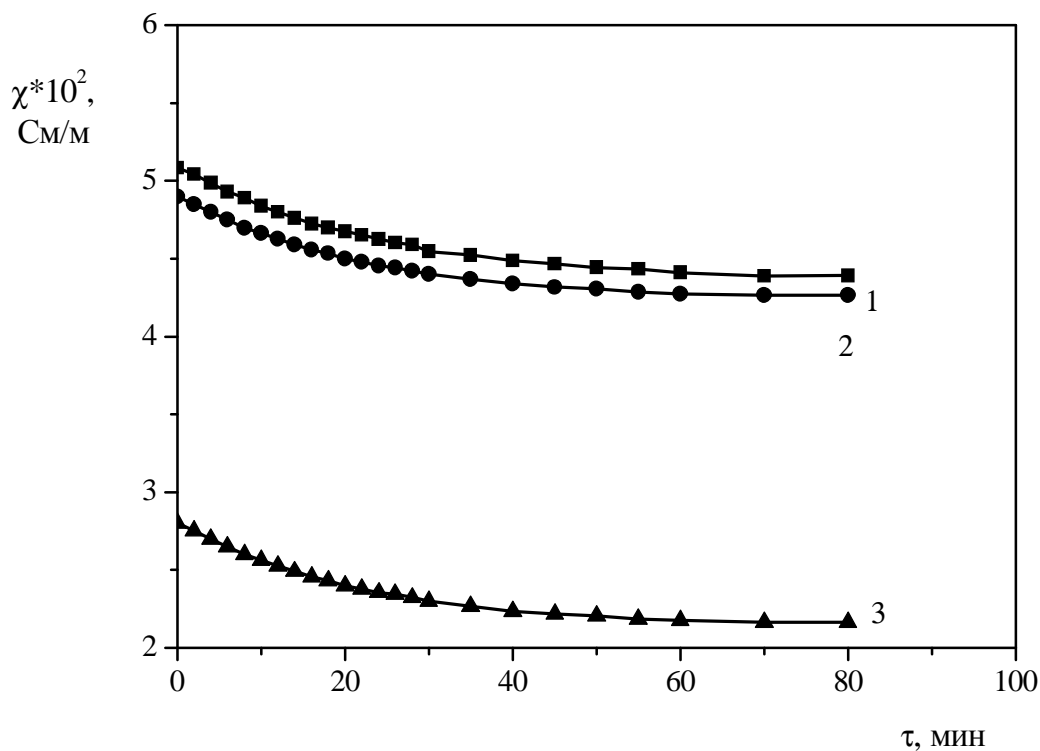


Рис. 2. Динамика изменения электропроводности желатин-иммобилизированных растворов в процессе образования студней:

1 –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0,2 моль/дм<sup>3</sup>,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 1,0 моль/дм<sup>3</sup>, желатин – 20 г/дм<sup>3</sup>;

2 –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0,2 моль/дм<sup>3</sup>,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 1,0 моль/дм<sup>3</sup>, желатин – 20 г/дм<sup>3</sup>;

3 –  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 0,2 моль/дм<sup>3</sup>, желатин – 20 г/дм<sup>3</sup>.

$\chi$  – удельная электропроводность раствора,  $\tau$  – время экспозиции.

Время, необходимое для образования студней, во всех случаях составляло около 60 мин, хотя, как было замечено в ходе проведения эксперимента, падение электропроводности исследованных растворов происходит на протяжении суток с начала экспозиции.

Это согласуется с известными литературными данными [12], согласно которым процессы стабилизации и упрочнения студней могут достигать нескольких суток.

Основными причинами, обуславливающими такое поведение желатиновых студней, является длительный процесс образования новых связей между молекулами желатина, а также сложные, замедленные процессы перехода структуры студня в более упорядоченное состояние, отвечающее минимальной свободной энергии системы.

Результаты исследований процессов образования точечных контактов в желатин-иммобилизированных растворах, содержащих  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , показали, что введение добавки в состав раствора не оказывает влияния на эти процессы.

Дополнительным доказательством индифферентности добавок являются полученные хронорезистограммы автоколебательного эффекта [13], которые являются аналогичными полученным в базовом растворе.

Как и при использовании жидких и твердых электролитов в качестве среды для получения точечных контактов, в данном случае автоколебательный режим формирования точечных контактов обусловлен реализацией в электрохимической системе протяженного элемента с распределенным потенциалом [13].

### **Выводы.**

В работе исследовано влияние добавок гигроскопичных солей на стабильность желатин-иммобилизированных растворов сульфата меди.

Проведенные гравиметрические измерения показали увеличение стабильности желатин-иммобилизированных растворов при введении в их состав сульфатов кобальта и никеля.

Полученные данные демонстрируют принципиальную возможность использования растворов с индифферентными добавками сульфатов кобальта и никеля в качестве электролитов для электрохимического синтеза точечных контактов.

**Список литературы:** **1.** *Cao G.* Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, properties & applications / *G. Cao.* – London: Imperial College Press, 2004. – 448 p. **2.** *Agrait N.* Quantum properties of atomic-sized conductors / *N. Agrait, A.L. Yeyati, J.M. van Ruitenbeek* // *Phys. Rep.* – 2003. – Vol. 377. – P. 81 – 279. **3.** *Naidyuk Yu.G.* Point-Contact Spectroscopy / *I.K. Yanson, Yu.G. Naidyuk.* – Berlin-Heidelberg-New York-Hong Kong-London-Milan-Paris-Tokyo: Springer, 2005. – 300 p. **4.** *Meszaros G.* Electrochemical fabrication and characterization of nanocontacts and nm-sized gaps / [*G. Meszaros, S. Kronholz, S. Karthaus and ath.*] // *Appl. Phys. A.* – 2007. – Vol. 87. – P. 569 – 575. **5.** *Rajagopalan V.* Detection of heavy metal ions based on quantum point contacts / *V. Rajagopalan, S. Boussaad, N.J. Tao* // *NanoLett.* – 2003. – Vol. 3, № 6. – P. 851 – 855. **6.** *Hepel M.* Electrochemical formation of quantum-conductance Cu-metal nanobridges / *M. Hepel* // *Russian Journal of electrochemistry.* – 2008. – Vol. 44, № 6. – P. 716 – 729. **7.** *Li J.* Sustainable metal nanocontacts showing quantized conductance prepared at a gap of thin metal wires in solution / [*J. Li, Y. Yamada, K. Murakoshi, Y. Nakato*] // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 2170 – 2171. **8.** Пат. 32638 Україна. МПК<sup>7</sup> В 82 В 3/00. Спосіб одержання провідних наноструктур / *Поспелов О.П., Камарчук Г.В., Фісун В.В., Александров Ю.Л., Пилипенко О.І.*; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № u 2008 00142; заявл. 02.01.2008; опубл. 26.05.2008, Бюл. № 10. **9.** Пат. 45130 Україна. МПК<sup>7</sup> В 82 В 3/00. Спосіб одержання провідних наноструктур / *Поспелов О.П., Пилипенко О.І., Александров Ю.Л., Камарчук Г.В.*; заявник та власник патенту НТУ "ХПІ". – № u 2009 05435; заявл. 29.05.2009; опубл. 26.10.2009, Бюл. № 20. **10.** *Михайлов О.В.* Желатин – иммобилизованные металлокомплексы / *О.В. Михайлов.* – М.: Научный мир, 2004. – 236 с. **11.** *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов / *Н.А. Измайлов.* – М.: Химия, 1976. – 488 с. **12.** *Панков С.П.* Студнеобразное состояние полимеров / *С.П. Панков.* – М.: Химия, 1974. – 256 с. **13.** *Pospelov A.P.* Elongated element as a model of point contact in ion-conducting medium / *A.P. Pospelov, G.V. Kamarchuk* // arXiv:cond-mat.mes-hall/1001.1695 11 Jan 2010.

*Поступила в редакцию 02.04.10*

**М.В. БІЛЬКО**, канд. техн. наук, доц.; **І.В. ДОБОНІЙ**, аспірант;  
**В.А. ДОМАРЕЦЬКИЙ**, докт. техн. наук, проф., НУХТ, Київ

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАГУВАННЯ ПРЯНО-АРОМАТИЧНИХ РОСЛИН ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ВЕРМУТІВ**

В статті розглядається динаміка накопичення фенольних та екстрактивних речовин, терпенових спиртів та вітаміну С при виготовленні водно-спиртових екстрактів з пряно-ароматичної сировини для вермутів. Встановлений та обґрунтований оптимальний час екстрагування та концентрація екстрагенту.

In article considers the dynamics of accumulation of phenolic compounds, terpene alcohols and vitamin C in the technology of hydro-alcoholic extracts from spice-aromatic plants for Vermouths. Optimal time of extraction and concentration of extractant have been determined.

Промислове виробництво вермутів в Україні набуває все більших об'ємів. Це пов'язано з підвищеною популярністю цього напою серед населення завдяки оригінальним органолептичним властивостям та позитивної дії на організм людини в цілому.

Головні властивості вермутів, серед яких антидепресивні, дієтичні, тонізуючі, антисептичні, загальнозміцнюючі та інші властивості, обумовлені, перш за все, хімічним складом екстрактів пряно-ароматичних рослин.

При виготовленні вермутів може використовуватися до декілька десятків рослин: полинь, чабрець, дев'ясил, донник жовтий, душиця, дягель аптечний, звіробій, імбир, коріандр, материнка, меліса лимонна, м'ята, ромашка та інші.

Пряно-ароматична сировина містить ефірні олії, гіркі та низку фізіологічно-активних речовин.

Ефірні олії являють собою суміші ароматичних речовин, що відносяться до різних класів органічних речовин, серед яких переважають терпенові спирти та їх похідні [2].

До фізіологічно-активних речовин пряно-ароматичної сировини відносяться фенольні речовини та вітаміни, які оптимально збалансовані за складом, фізіологічно споріднені організму людини, мають антиоксидантні властивості та підвищують опір організму негативним діям [5, 6].

Дослідженнями вчених та винаробів-практиків (Леснов П.П., Фертман Г.І., Простосердов М.М., Бакова Н.М., Зінченко Т.В., Бобкова І. А., Попова В.М., Ткаченко М.Г. та ін.) був накопичений досвід у галузі вивчення властивостей, хімічного складу та застосування пряно-ароматичної сировини [2, 3, 5, 6, 7, 8]. Але такий виробничий етап як екстрагування рослинної сировини та вплив цього процесу на накопичення ефірних олій, біологічно-активних та екстрактивних речовин, потребує більш глибокого вивчення.

**Мета роботи** полягає у дослідженні впливу умов екстрагування пряно-ароматичної сировини на вміст екстрактивних, біологічно-активних речовин та терпенових спиртів водно-спиртових екстрактів.

**Задачею** дослідження було установлення оптимальних параметрів екстрагування – тривалості та об'ємної частки спирту екстрагенту при заданих умовах процесу.

Масову частку екстракту визначали за допомогою рефрактометра після перегонки [4].

В якості біологічно активних речовин досліджували вміст фенольних речовин та вітаміну С.

Для визначення вмісту фенольних використовували метод Фоліна-Чокольтеу [4].

Вміст вітаміну С визначали титруванням згідно ГОСТ 7047-55.

В якості головного компонента в складі ефірних олій нами були вибрані терпенові спирти, метод визначення яких полягав у перегонці з водяною парою екстрактів з наступною реакцією терпенових спиртів з ванілін-сірчанним реактивом [4].

**Об'єктами** досліджень були водно-спиртові екстракти пряно-ароматичної сировини полині гіркої, лаванди, материнки, меліси лікарської, м'яти перцевої та чабрецю.

Екстракти готували з об'ємною часткою спирту 40 та 60 %, витримували при температурі 18 – 20 °С з перемішуванням 2 рази на добу. Подрібнення сировини до часточок 1 – 2 см, співвідношення сировина:екстрагент – 1 : 10.

Вибір спиртуозності екстрагентів обумовлений тим, що об'ємна частка спирту більше 60 % викликає згортання вітамінів, білкових, пектинових речовин, що ускладнює перехід їх та інших розчинних речовин у екстракт, та-

кож вони можуть коагулювати, викликаючи помутніння та утворювати осад у готових вермутах. Разом з цим, концентрація спирту менше 40 об. % не дозволяє у повній мірі екстрагувати екстрактивні та ароматичні речовини із сировини [3].

Ступінь подрібнення трав була вибрана виходячи із даних літератури, які свідчать, що частинки трав меншого розміру ускладнюють фільтрування, а більшого – призводять до поганої екстракції [7].

Визначення хімічних показників водно-спиртових екстрактів проводили кожну добу протягом 10 діб.

**Результати досліджень та їх обговорення.** На рисунку представлена динаміка екстрагування пряно-ароматичної сировини протягом 10 діб для меліси лікарської. Для інших трав зберігалася така сама тенденція по накопиченню дослідних речовин в екстрактах.

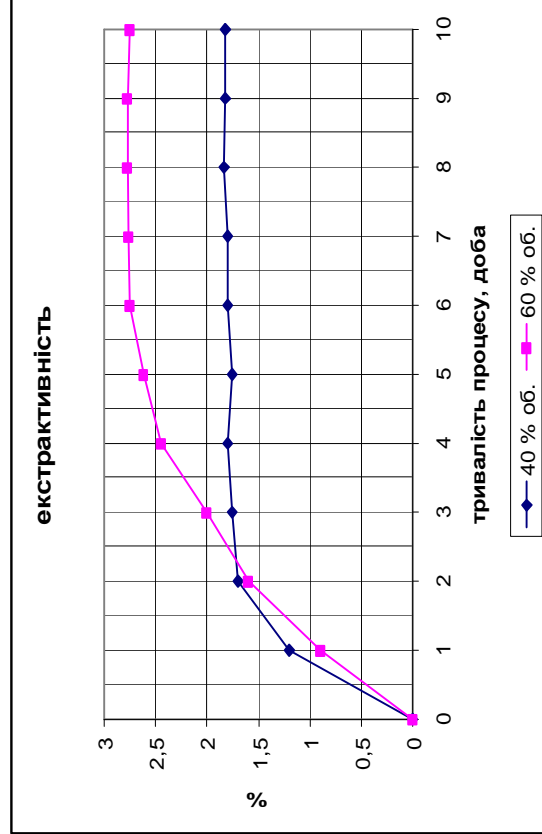
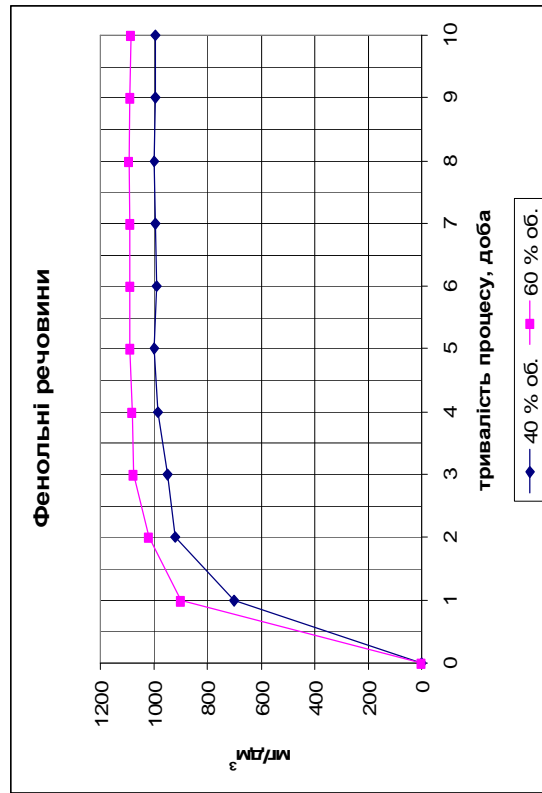
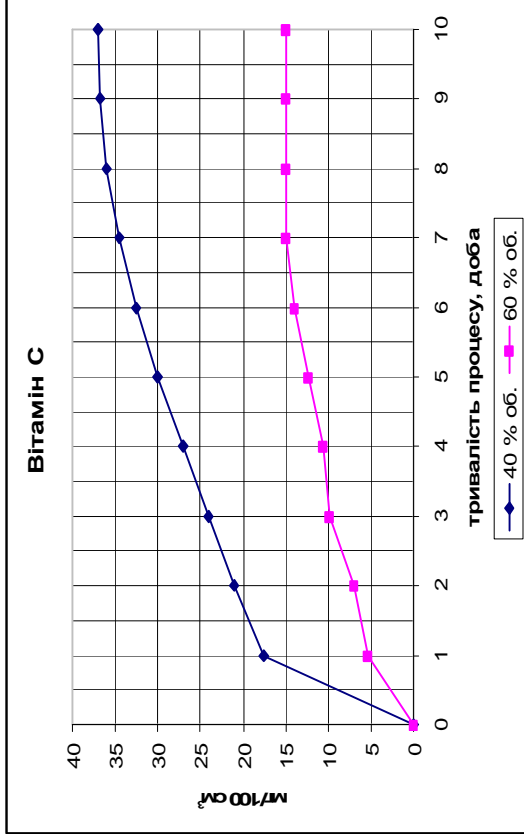
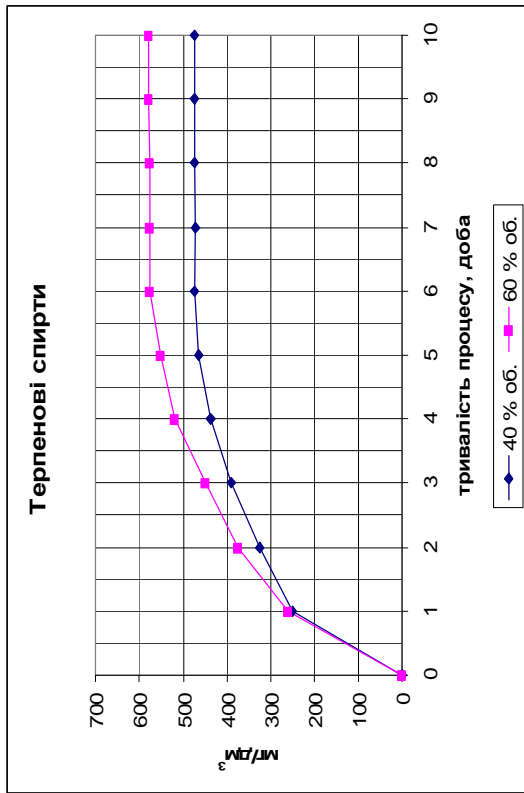
Із даних рисунків видно, що міцність розчинника суттєво впливає на інтенсивність екстракції речовин із трав. Так, зі збільшенням міцності екстрагенту збільшується кількість терпенових спиртів, екстрактивних та фенольних речовин за однаковий період часу екстракції. Вітамін С навпаки краще накопичувався при концентрації екстрагенту 40 об. %, причому, різниця у концентрації вітаміну С при міцності екстрагенту 40 та 60 об. % була у 2 – 2,5 рази вже після першого дня настоювання.

Дані літературних джерел різняться у питанні тривалості настоювання пряно-ароматичної сировини на водно-спиртовій суміші. Оптимум настоювання коливається від 20 хв. до 10 діб по класичній схемі [3, 6, 7, 8].

Дані наших дослідів показали наступне: накопичення екстрактивних речовин уповільнюється на 4 – 5 добу при концентрації екстрагенту 60 об. %, та на 2 – 3 добу при 40 об. %, причому різниця у значеннях вмісту екстрактивних речовин при різних концентраціях екстрагенту на 2 – 3 добу настоювання незначна. За вмістом фенольних речовин такої залежності не зафіксовано. Після 2 – 3 доби накопичення фенольних речовин збільшувалося незначно при обох досліджуваних концентраціях водно-спиртової суміші. Слід відмітити, що різниця у концентраціях фенольних речовин при різній об'ємній частці спирту екстрагенту після 2 доби та надалі не перевищує 9 %.

У своїй більшості терпенові спирти екстрагуються протягом п'яти діб після чого цей процес уповільнюється та припиняється на 6 добу.





Концентрація вітаміну *C* протягом всього процесу настоювання збільшувалася та уповільнювалася тільки після восьмої доби при спиртуозності екстрагенту 60 об. %, а при 40 об. % – нами не було встановлено припинення збільшення концентрації вітаміну *C*.

Також слід відмітити, що починаючи з шостої доби настоювання в екстрактах з'являлася мутність, причому у зразках з концентрацією екстрагенту 60 %, вона була більш помітною. Це можна пояснити частковою конденсацією фенольних речовин.

**Висновки.** Таким чином, оптимальним часом настоювання при виготовленні водно-спиртових екстрактів пряно-ароматичної сировини при температурі 18 – 20 °С, з перемішуванням 2 рази на добу, слід вважати 3 – 5 діб. Найефективніша спиртуозність екстрагенту з економічної та технологічної точки зору є 40 об. %, так як різниця за вмістом терпенових спиртів та фенольних речовин при міцності екстрагенту 40 та 60 об. % на 3 – 5 добу настоювання, незначна, а вміст вітаміну *C* знижується більш ніж у 2 рази.

**Список літератури:** 1. Вермути. Технічні умови: ДСТУ 45.003-96. – [Чинний від 1997-01-01]. – К.: Держсадвинпром України, 1996. – 18 с. – (Національний стандарт України). 2. Лекарственные растения в гастроэнтерологии: справочник / [Т.В.Зинченко, И.В. Стахив, Т.Я. Мякушко и др.]. – К.: Наук. Думка, 1989. – 240 с. 3. Леснов П.П., Ароматизованные вина / П.П. Леснов, Г.И. Феррман. – М.: Пищ. пром.-сть, 1978. – 264 с. 4. Методы технокимического контроля в виноделии / [под ред. В.Г. Гержиковой]. – Симферополь: Таврида, 2002. – 260 с. 5. Осипова Л.А. Биотехнологический способ приготовления виноградных моноароматизированных напитков / Л.А. Осипова // Виноград. – 2009. – № 1. – С. 49 – 52. 6. Осипова Л.А., Функциональные напитки на основе пряно-ароматического растительного сырья / Л.А. Осипова, Л.В. Капрельянюц // Пищевая промышленность. – 2007. – № 9. – С. 74 – 75. 7. Попова В.М. Дослідження фізичних методів підготовки сировини та розробка технологій високоякісних алкогольних напоїв: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.18.07 «Технологія продуктів бродіння» / В.М. Попова. – К.: 1999. – 17 с. 8. Ткаченко М.Г. Разработка технологии производства ароматизированных напитков на основе использования растительного сырья юга Украины: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.18.07 «Технологія продуктів бродіння» / М.Г. Ткаченко. – Ялта, 2001. – 19 с.

Надійшла до редколегії 10.03.10

*А.Г. ТРОШИН*, канд. техн. наук, *В.Ф. МОИСЕЕВ*, канд. техн. наук,  
*Н.Г. ПОНОМАРЕВА*, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,  
*А.Ф. МАЦАК*, канд. техн. наук, НПП «Экомаш»

## **МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДВИЖЕНИЯ ОСАДКА В ЗОНЕ УПЛОТНЕНИЯ ОСАДИТЕЛЬНОЙ ШНЕКОВОЙ ЦЕНТРИФУГИ**

В статті проведено теоретичне дослідження формування та руху осаду у зоні ущільнення в роторі осаджуючих шнекових центрифуг. Розроблена математична модель дозволяє визначити товщину осаду в зоні ущільнення, час перебування осаду в зоні ущільнення та кутові координати меж зони ущільнення та руху осаду.

The thesis is devoted to research of dehydration process of superfine waste of the chemical industry in sedimentation scroll conveyor centrifuge. Dependences for definition of residence time of sludge in a zone of compression sludge in a sedimentation scroll conveyor centrifuge, effort and capacity on a discharge of sludge are received. The model of process dehydration of superfine waste of the chemical industry in sedimentation scroll conveyor centrifuge which has a zone of compression sludge is offered. This model takes into consideration the structure of moisture in sludge and its distribution of sizes.

Осадительные центрифуги со шнековой выгрузкой осадка находят широкое применение в различных отраслях для разделения суспензий, содержащих твердую фазу с преобладанием частиц размером от 1 до 500 мкм. Технологическими преимуществами этих центрифуг являются: непрерывный процесс разделения, устойчивость работы при колебаниях качественного состава разделяемой суспензии, большая гибкость при выборе параметров процесса. Определенным недостатком этих центрифуг в некоторых случаях является повышенная влажность осадка. Учитывая, что осадок центрифуг зачастую подвергается термической сушке, актуальным является усовершенствование центрифуг с целью снижения энергетических затрат на сушку и уменьшения стоимости процесса обезвоживания в целом.

В настоящее время задача снижения влажности осадка осадительных шнековых центрифуг решается в следующих основных направлениях: подбор оптимальных режимных параметров процесса разделения, совершенствование конструкции осадительных шнековых центрифуг, создание комбинированных центрифуг.

Подбор оптимальных режимных параметров процесса разделения в ос-

новном сводится к подбору частоты вращения ротора и относительного вращения шнека.

При этом преследуются три основные цели:

- обеспечение длительного времени присутствия осадка при максимально возможном факторе разделения;
- обеспечение оптимального заполнения шнекового канала центрифуги осадком, при котором с одной стороны создаются условия для уплотнения осадка, а с другой стороны не нарушается транспорт осадка;
- обеспечение возможности отвода влаги, выделившейся из осадка, по шнековому каналу.

Ограничивающими факторами при выборе частот вращения ротора и шнека являются допустимая частота вращения ротора, допустимый крутящий момент вращения шнека, геометрические параметры шнекового канала.

В условиях колебаний качественного состава разделяемой суспензии подбор оптимальных частот вращения ротора и шнека можно осуществить только с использованием совершенной системы автоматизации.

Данный метод применяется при разделении разбавленных суспензий, образующих с относительно легкие сжимаемые осадки, в частности, при обезвоживании осадков коммунальных сточных вод.

В случае если центрифуга работает в режиме с постоянной максимально возможной производительностью по осадку (ограничивающий фактор – крутящий момент на шнеке), как например, в углеобогащении, данный метод практически не применяется – частота вращения ротора и шнека во время работы центрифуги остаются постоянными.

Пути усовершенствования конструкции осадительных центрифуг направленные на снижение влажности осадка рассмотрены в [1]. Основной идеей многих вариантов конструкций является изменение пути отвода влаги, выделяемой осадком. Вместо обычного пути вдоль спирального шнекового канала, влагу более рационально отводить в направлении вдоль образующей конической части ротора. Для реализации этой идеи предлагалось использовать шнек с разрывом спирали, двухзаходный шнек с различными высотами спирали, специальное покрытие внутренней части ротора и другое. Однако все указанные способы не нашли широкого практического применения. Причиной тому являлась либо низкая эффективность, либо сложность реализации.

Создание комбинированных центрифуг является во многих случаях эффективным способом снижения влажности. В настоящее время достаточно

широко распространены осадительно-фильтрующие центрифуги. Также создаются центрифуги, имеющие два пристыкованных друг к другу осадительных ротора. В одном, цилиндрико-коническом роторе происходит разделение суспензии с образованием осадка, а в другом, коническом, имеющем больший диаметр, происходит отжим осадка [2].

Наличие специализированного участка ротора большого объема безусловно способствует повышению эффективности обезвоживания осадка в данных комбинированных центрифугах. На данном участке реализуются основные требования к режиму обезвоживания: относительно большой фактор разделения и большое время пребывания осадка в роторе. Однако при этом сокращается часть ротора, предназначенная для разделения суспензии. Весь ротор получается громоздкий, а удельные показатели центрифуг не очень высоки.

Учитывая, что время пребывания осадка в роторе ограничивается довольно малым объемом ротора, для снижения влажности высокодисперсных осадков целесообразно в роторе центрифуги осуществить высокоинтенсивное воздействие на осадок. Это воздействие должно быть приложено после стадии отжима под действием центробежных сил. Применительно к конструкции шнековых осадительных центрифуг можно предложить, чтобы оно было сосредоточено в области окон выгрузки осадка.

В соответствии патентом [3] внутри ротора перед окнами выгрузки осадка располагается заслонка, препятствующая свободному движению осадка в окно, а витки шнека на определенном участке, прилегающем к заслонке, имеют неполную высоту. В данном случае осадок, который находится между витком шнека и заслонкой, подвергается сильному сжатию, которое в несколько раз превышает сжатие от центробежной силы или сжатие при обычном транспорте осадка шнеком. Влага, выжимаемая из осадка, удаляется в направлении вдоль образующей ротора, что также является положительным моментом. Время пребывания осадка в роторе несколько увеличивается, но обычно увеличение времени пребывания не превышает 15 – 20 %.

Для обоснования эффективности применения заслонок, установленных перед окнами выгрузки осадка и выбора их рациональных конструктивных параметров необходимо разработать теоретическое описание движения осадка в области окон.

Целью настоящей статьи является разработка математической модели движения осадка в области окон при наличии заслонок.

Для достижения этой цели на основании проведенных экспериментальных исследований опишем общий характер движения осадка, а затем на основании механики сыпучего тела и допущений о форме валика осадка создадим модель, позволяющую определить толщину осадка и ширину областей уплотнения и движения осадка.

Рассмотрим один из вариантов конструктивной реализации патента [3]. Пусть перед окном выгрузки осадка внутри ротора установлена заслонка высотой  $h_3$ , а на участке осевой длиной  $H$  витки шнека полностью отсутствуют.

Нами было проведено экспериментальное исследование центрифуг с установленными заслонками (центрифуги ОГШ-750, ОГШ-450, ОГШ-460, ОГШ-320). В центрифугах разделялись различные водные суспензии: антрацита, каменного угля, мела, глины, высокодисперсного кремния, гидроокиси титана и др. Наблюдения за формой осадка проводились следующим образом. Центрифуга работала на определенной производительности. В определенный момент времени производили остановку относительного вращения шнека и прекращение подачи суспензии. Затем отключали привод ротора центрифуги.

После остановки вращения ротора осадок, находящийся в области выгрузочных окон и в шнековом канале в пределах одного витка был доступен для непосредственного осмотра (рис. 1).

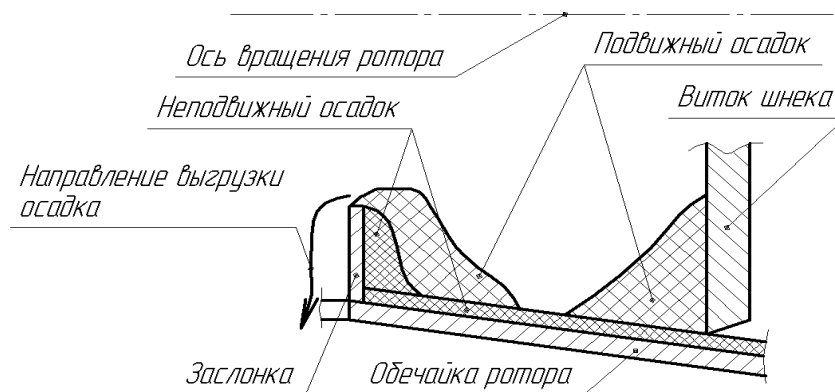


Рис. 1. Подвижный и неподвижный валики осадка

Валик осадка перед витком шнека имел треугольное или трапециевидальное сечение, что соответствует общепринятым положениям [2].

Размер и форма валика осадка зависят от свойств осадка, производительности, частоты относительного вращения шнека.

Непосредственно перед заслонкой располагался неподвижный осадок, который жестко сцепляется с заслонкой и со стенкой ротора и не выгружается из ротора. Форма валика неподвижного осадка зависит от физико-механических свойств: коэффициента внутреннего трения и от сцепления между частицами.

Также между заслонкой и витком шнека располагался подвижный (выгружаемый) осадок. Форма валика этого осадка зависит не только от свойств осадка, но и от режима работы центрифуги, местоположения осадка в области выгрузочных окон.

Для задания расположения элементарного объема осадка в области выгрузочных окон введем полярную систему координат с центром на оси вращения ротора. Плоскость отсчета полярного угла  $\varphi$  перпендикулярна оси вращения ротора. Начало отсчета полярного угла  $\varphi$  соответствует началу последнего витка спирали шнека. Значение полярного угла  $\varphi = 2\pi$  соответствует окончанию спирали шнека (рис. 2).

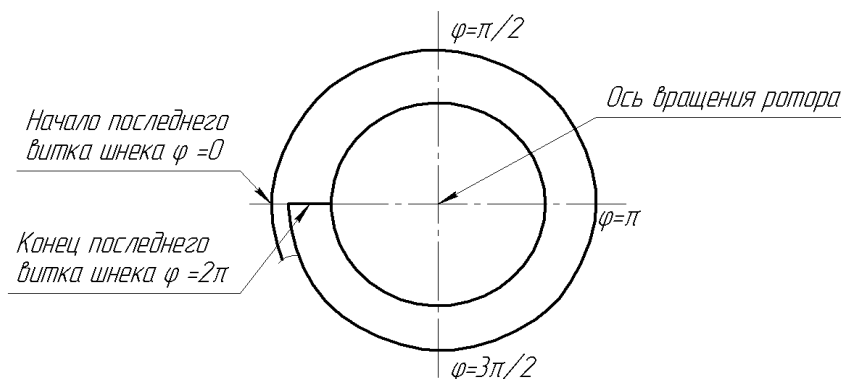


Рис. 2. Полярная система координат

Опишем изменение формы осадка, находящегося между поверхностью витка шнека и поверхностью заслонки.

При разработке математической модели будем руководствоваться следующими допущениями:

- образующая ротора в области окон выгрузки осадка параллельна оси вращения ротора;
- образующая спирали шнека перпендикулярна оси вращения ротора;
- материал осадка – сыпучее тело.

При  $\varphi = 0$  осадок будет в виде двух валиков (рис. 3). Один валик, перед витком спирали шнека, имеет треугольное сечение, а другой, возле заслонки, имеет сечение близкое к трапециевидальному.

Площадь поперечного сечения валика осадка, прилегающего к шнеку,  $\text{м}^2$

$$S_g = \frac{G_{oc}}{\rho_{oc} \cdot r \omega_{uu}} \quad (1)$$

где  $G_{oc}$  – производительность центрифуги по осадку, кг/с;  $\rho_{oc}$  – плотность осадка,  $\text{кг/м}^3$ ;  $r$  – радиус ротора в области окон выгрузки, м;  $\omega_{uu}$  – угловая скорость относительного вращения шнека

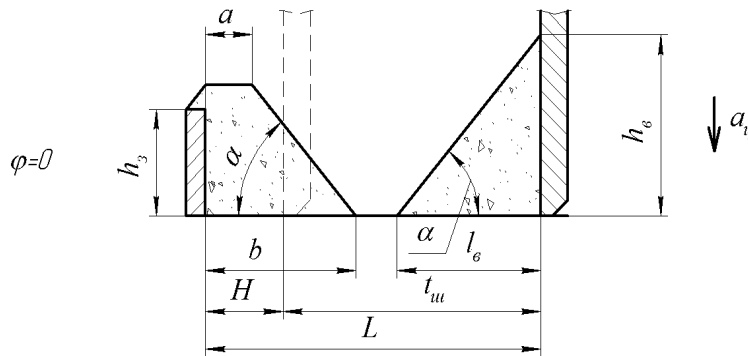


Рис. 3. Форма валиков осадка до их касания

Принимая треугольную форму валика осадка, можно определить его высоту  $h_g$  и длину в осевом направлении  $l_g$ :

$$h_g = \sqrt{2S_g \operatorname{tg} \alpha}, \quad l_g = \sqrt{2S_g / \operatorname{tg} \alpha} \quad (2)$$

Нижнее основание трапеции можно определить, зная ее площадь и задавшись её высотой.

$$b = \left( S + \frac{h^2 \operatorname{tg} \alpha}{2} \right) / h \quad (3)$$

Расстояние от заслонки до сечения витка шнека изменяется в соответствии с уравнением:



$$\frac{dL}{d\varphi} = -\frac{t_{uu}}{2\pi}, \quad (4)$$

а при начальных условиях

$$L(0) = t_{uu} + H. \quad (5)$$

Интегрирование уравнения (4) приводит к зависимости:

$$L(\varphi) = H + t_{uu} \left( 1 - \frac{\varphi}{2\pi} \right) \quad (6)$$

Изменение величины  $L$  означает, что валик осадка, находящийся перед шнеком, движется в сторону выгрузки. В определенный момент он коснется валика осадка перед заслонкой. Это произойдет при условии, что  $L = b + l_g$ .

Приравниваем это выражение с правой частью уравнения (6):

$$b + l_B = H + t_{uu} \left( 1 - \frac{\varphi}{2\pi} \right). \quad (7)$$

Из уравнения (7) определим угловую координату касания валиков:

$$\varphi_{кас} = 2\pi \cdot \left( 1 - \frac{l_g + b - H}{t_{uu}} \right) \quad (8)$$

После касания валиков начинается зона вспучивания и уплотнения осадка. Между валиками образовывается перешеек толщиной  $h_n$ .

Вспучивание сыпучего материала осадка будет сосредоточено в области перешейка (рис. 4).

Изменение толщины перешейка будет происходить в соответствии с уравнением:

$$\frac{dh_n}{d\varphi} = -\frac{dL}{d\varphi} \cdot tg\alpha \quad (9)$$

При достижении определенной «критической» толщины перешейка, прочность его возрастет настолько, что вспучивание прекратится, и начнется движение всего осадка в сторону выгрузки. Для оценки «критической» тол-

щины слоя осадка в работе [4] было предложено уравнение, позволяющее задачу механики сыпучего тела свести к рассмотрению геометрических характеристик осадка:  $h_{кр} = \sqrt{h_{мин}^2 + h_{мин} h}$ , где  $h$  – толщина слоя движущегося осадка (соответствует толщине валика осадка перед заслонкой);  $h_{мин}$  – минимальная устойчивая толщина слоя движущегося осадка. В нашем случае в качестве оценки для минимально возможной толщины можно принять  $h_{мин} \approx h_3$ .

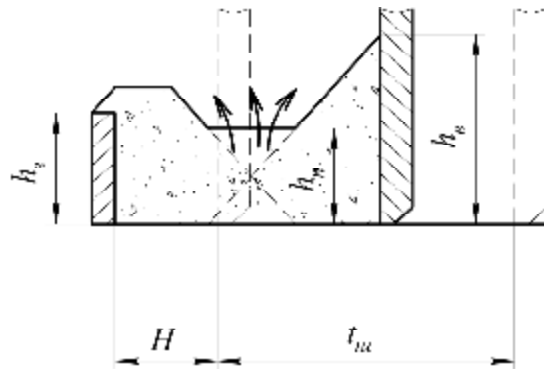


Рис. 4. Зона вспучивания – уплотнения осадка

Подставляя уравнение (5) в (9) проводя интегрирование по  $h_n$  в пределах от 0 до  $h_{кр}$ , а по углу  $\varphi$  в пределах от  $\varphi_{кас}$  до  $\varphi_{выгр}$ , определим угловую координату начала зоны выгрузки осадка (рис. 5):

$$\varphi_{выгр} = \frac{h_{кр} + \varphi_{кас} t_{из} \cdot tg\alpha / 2\pi}{t_{из} \cdot tg\alpha / 2\pi} \quad (10)$$

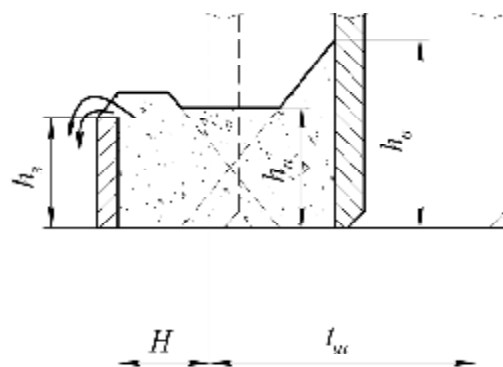


Рис. 5. Зона выгрузки осадка

Если производительность по осадку мала, то может оказаться, что

$h_{кр} > h_0$ . В этом случае вспучивание осадка в области «перешейка» продолжится по уравнению (9) до достижения высоты  $h_0$ .

Это произойдет при:

$$\varphi' = \frac{2\pi h_0}{t_{uu} \cdot \operatorname{tg} \alpha} + \varphi_{кас}. \quad (11)$$

После этого можно принять, что незаполненное пространство перед витком шнека в осевом сечении будет иметь форму трапеции. Вспучивание осадка приведет к дальнейшему росту толщины перешейка и уменьшению площади трапеции:

$$\frac{dS_n}{d\varphi} = h \frac{dL}{d\varphi} = -h \frac{t_{uu}}{2\pi} \quad (12)$$

После этого можно принять, что незаполненное пространство перед витком шнека в осевом сечении будет иметь форму трапеции. Вспучивание осадка приведет к дальнейшему росту толщины перешейка и уменьшению площади трапеции:

$$\frac{dS_n}{d\varphi} = h \frac{dL}{d\varphi} = -h \frac{t_{uu}}{2\pi} \quad (13)$$

Интегрирование уравнения (13) приводит к выражению:

$$S_n = S_n' - h \cdot \frac{t_{uu}}{2\pi} \cdot (\varphi - \varphi') \quad (14)$$

где  $S_n'$  это значение площади трапеции при  $\varphi = \varphi'$ .

С другой стороны, исходя из геометрических соображений, площадь трапеции можно определить как

$$S_n = (L(\varphi) - a) \cdot (h - h_n) - \frac{(h - h_n)^2}{2 \operatorname{tg} \alpha} \quad (15)$$

где  $h_n$  высота перешейка осадка перед витком шнека.

Чтобы по уравнению (15) определить  $S'_n$ , надо сделать подстановки  $\varphi = \varphi'$ ,  $h_n = h_g$ .

В момент начала движения осадка на выгрузку (при  $\varphi = \varphi_{\text{выгр}}$ ) толщина перешейка достигнет критического значения  $h_n = h_{\text{кр}}$ . Решая совместно уравнения (14) и (15) определим угловую координату начала зоны выгрузки осадка при  $h_{\text{кр}} > h_g$ :

$$\varphi_{\text{выгр}} = 2\pi \left( \frac{(h - h_{\text{кр}})^2 / 2 \operatorname{tg} \alpha - (H + t_{\text{ш}} - a) \cdot (h - h_{\text{кр}}) + S'_n}{h_{\text{кр}} t_{\text{ш}}} + \frac{\varphi' h}{h_{\text{кр}}} \right) \quad (16)$$

Принимая, что осадок в зоне непосредственно близкой к шнеку не деформируется в области  $\varphi_{\text{выгр}} \leq \varphi \leq 2\pi$ , количество осадка, остающегося в зоне уплотнения, можно определить следующим образом:

$$S'_3 = Hh_3 + \frac{1}{2} \cdot \frac{(h_g - h_{\text{кр}})^2}{\operatorname{tg} \alpha} \quad \text{при } H > \frac{h_g - h_{\text{кр}}}{\operatorname{tg} \alpha}, \quad (17)$$

$$S'_3 = Hh_3 + \frac{1}{2} \cdot H^2 \operatorname{tg} \alpha \quad \text{при } H < \frac{h_g - h_{\text{кр}}}{\operatorname{tg} \alpha}. \quad (18)$$

Как видно, изменение площади осадка описывается системой нелинейных алгебраических уравнений (1) – (18), причем, некоторые функции, входящие в эту систему, имеют разрывы производной. Поэтому решение данной системы уравнений проводилось численным способом, методом итерационных вычислений: вначале задавались величиной  $S_3$  – площадь сечения валика осадка, оставшегося перед заслонкой в конце зоны выгрузки, а затем, проводя расчет по указанным формулам, определяли новое значение  $S'_3$ . Затем подбирали значение  $S_3$  так, чтобы минимизировать:  $(S_3 - S'_3)^2$ . Задача оптимального поиска была реализована в среде MS EXCEL при помощи надстройки «Поиск решения», с использованием метода Ньютона.

Исходными данными для проведения расчета являются производительность по осадку, кг/с,  $G_{\text{ос}}$ ; частота относительного вращения шнека,  $\text{с}^{-1}$ ,  $n_{\text{ш}}$ ; плотность осадка,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ; угол естественного откоса осадка  $\alpha$ ; диаметр рото-

ра, м,  $D_0$ ; шаг шнека, м,  $t_{ш}$ ; расстояние от заслонки до начала спирали шнека, м,  $H$ ; высота заслонки, м,  $h_3$ .

Для оценки высоты трапеции площадью  $S_3$  принималось:  $h = S_3 / H$ .

При обработке результатов расчета, необходимо было получить зависимости, которые не зависели бы от конкретных величин: производительности, частоты вращения шнека, плотности осадка, абсолютных значений шага шнека, высоты заслонки, ширины зоны уплотнения, высоты валика осадка.

Исходя из этого, предлагаются и определены расчетным путем следующие зависимости.

На рис. 6 показана зависимость безразмерной площади сечения валика осадка перед заслонкой от безразмерной производительности  $S_3 / H \cdot h_3 = f(S_B / H \cdot h_3)$  при различных значениях относительной высоты заслонки  $h_3 / H$ .

Как видно при наименьших значениях относительной производительности  $S_B / H \cdot h_3$  (до 0,5) безразмерная площадь осадка мало зависит от производительности. Затем в диапазоне значений  $S_B / H \cdot h_3$  0,5÷2,5 наблюдается нелинейный рост площади осадка перед заслонкой, после чего она практически не изменяется.

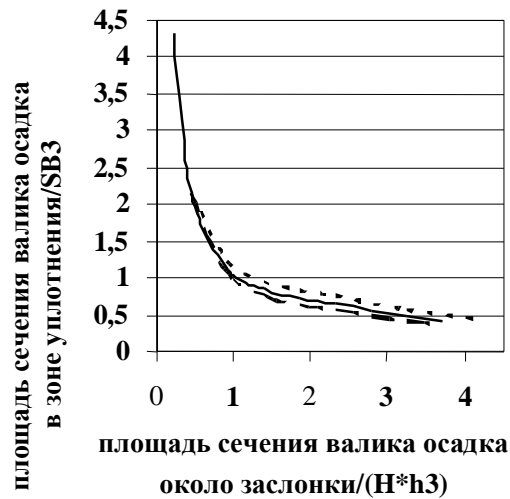
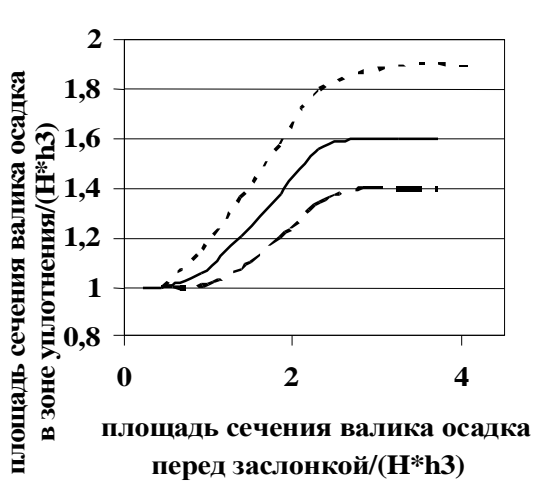
Данная зависимость позволяет определять высоту слоя осадка  $h$ , учитывая, что  $S_3 / H \cdot h_3 \approx h / h_3$ .

Для определения времени пребывания осадка в зоне уплотнения может использоваться зависимость вида  $\frac{S_3}{S_B} = f\left(\frac{S_B}{H \cdot h_3}\right)$  – зависимость безразмерного времени пребывания от безразмерной производительности при различных соотношениях  $h_3 / H$  (рис. 7). При этом время пребывания, выражаемое в виде соотношения  $S_3 / S_B$ , фактически соответствует количеству оборотов шнека, необходимых для обновления осадка в зоне уплотнения.

Как показывает зависимость (рис. 7) время пребывания в зоне уплотнения, при обычных значениях относительной производительности  $1 < S_B / H \cdot h_3 < 4$  соответствует 0,5...1 периоду относительного вращения шнека.

Это означает, что влияние зоны уплотнения на общее время пребывания осадка в центрифуге относительно невелико и эффект снижения влажности

достигается не за счет повышения времени пребывания, а за счет дополнительного механического уплотнения.



—  $h_3/H=1$  - - -  $h_3/H=0,67$  — —  $h_3/H=1,5$

Рис. 6. Зависимость площади сечения валика осадка перед заслонкой от площади валика осадка перед шнеком

Рис. 7. Зависимость времени пребывания осадка в зоне уплотнения от безразмерной производительности

Однако при очень низких значениях относительной производительности  $0.25 < S_B / H \cdot h_3 < 0.5$  можно добиться резкого увеличения времени пребывания и очевидно, время пребывания будет ощутимо влиять на результаты обезвоживания.

**Список литературы:** 1. Пономарева Н.Г. Направления усовершенствования процесса обезвоживания полидисперсных материалов в осадительных центрифугах со шнековой выгрузкой осадка / Н.Г. Пономарева, А.Г. Трошин, В.Ф. Моисеев. // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП». – 2005. – № 26. – С. 150 – 156. 2. Борц М.А. Шнековые осадительные центрифуги для угольной промышленности / М.А. Борц, Ю.Н. Бочков, Л.С. Зарубин. – М.: Недра, 1970. – 452 с. 3. Пат. 39811, UA, МПК В04В 3/00. Центрифуга з безперервним вивантаженням осаду / Трошин О.Г., Пономарьова Н.Г. – № 200812588; заявл. 27.10.2008; опубл. 10.03.2009, бюл. №5, 2009 р.. 4. Трошин А.Г. К уточнению расчета критической толщины слоя осадка в центрифугах непрерывного действия с принудительной выгрузкой / А.Г. Трошин, Н.Г. Пономарева, А.Ф. Мацак // Вісник НТУ «ХП». – Х.: НТУ «ХП». – 2004. – № 47. – С. 123 – 131.

Поступила в редколлегию 05.04.10

*Д.Т. ОМАРОВА*, магістрант, *В.О. САВЧЕНКО*, аспірант,  
*Н.Д. САХНЕНКО*, докт. техн. наук, проф.,  
*М.В. ВЕДЬ*, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

## **ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА**

Досліджена експлуатаційна стабільність цитратного електроліту осадження сплаву Fe – Co. Цей показник оцінювали на основі фотоколориметричного змісту іонів Fe<sup>3+</sup> в розчині. Отримані дані підтвердили теоретичні відомості про те, що цитрат-іон являється лігандом, який забезпечує утворення комплексів з іоном Fe<sup>3+</sup>, і тим самим сприяє стабілізації електроліту.

Stability of citrate electrolyte was investigated. Estimations of this indication were based on measuring optic density of solution by photocolourimetr. The facts were obtained got us confirmation that citrate ion is very important component in electrolytes contain iron. This ion ensures formation of complexes. Thus we can get more qualitative coats and prolong work time of electrolyte.

Основная проблема при работе с электролитами, предназначенными для осаждения покрытий железом и его сплавами, - наличие в них ионов Fe<sup>3+</sup>, которые являются сильнейшими окислителями и значительно осложняют процесс получения покрытий [1]. Их присутствие ухудшает качество покрытий, прочность сцепления с основой, негативно сказывается и на функциональных характеристиках, что влечёт за собой увеличение затрат материалов и энергии. В связи с этим возникает необходимость контроля содержания ионов Fe(III) в рабочих растворах и разработка путей либо полного их устранения, либо снижения концентрации до предельно возможного минимума.

Нами было высказано предположение, что среди нетоксичных электролитов осаждения сплавов кобальт – железо наиболее стабильным во времени будет цитратный электролит. Данный факт основан на том, что цитрат - ион, как эффективный лиганд, может связывать катионы металлов, в том числе Fe<sup>3+</sup>, в достаточно прочные комплексы, что и позволяет работать с цитратными электролитами на протяжении длительного времени [2]. Диапазон pH устойчивой работы цитратного электролита для нанесения сплавов кобальта составляет 4,5 – 6,0. В таких условиях цитрат-ионы в растворе находятся в монопротонированной либо депротонированной форме (рис. 1).

С учетом конкуренции гидроксоний-иона и ионов-комплексобразова-

вателей за ассоциацию с Cit-ионом можно утверждать, что в указанном интервале pH в растворе будут присутствовать комплексы железа с депротонированным лигандом вида FeCit. Указанные комплексы являются более прочными в сравнении с цитратными комплексами Fe<sup>2+</sup> ( $K_n(\text{FeCit}) = 1,41 \cdot 10^{-12}$ ,  $K_n(\text{FeCit}^-) = 8,31 \cdot 10^{-4}$ ) [3]. Вследствие низкой концентрации ионы Fe<sup>3+</sup> не будут участвовать в реакциях сплавообразования, что оптимизирует процесс формирования покрытия. Проверка этой гипотезы и составила предмет нашего исследования.

Для определения концентрации ионов Fe(III) был использован фотоколориметрический метод. Указанный метод основан на принципе существования пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества. Фотоколориметрические методы, использующие сравнительно несложную аппаратуру, обеспечивают хорошую точность (1-2 отн.%) и широко применяются в количественном анализе (определение концентрации растворов).

В основе данного метода анализа лежит закон Бугера-Ламберта-Бера – основной закон светопоглощения:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon_{\lambda} c l}, \quad (1)$$

где  $I$  – интенсивность светового потока, прошедшего через слой окрашенного вещества;  $\epsilon_{\lambda}$  – молярный коэффициент светопоглощения, величина которого зависит от природы растворенного вещества, температуры, растворителя и длины волны света;  $c$  – концентрация растворенного вещества;  $l$  – толщина поглощающего слоя;  $I_0$  – интенсивность падающего светового потока.

Согласно этому закону, оптическая плотность раствора  $D$  прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества, толщине слоя раствора и молярному коэффициенту светопоглощения:

$$D = \epsilon_{\lambda} c \cdot l \quad (2)$$

Таким образом, измеряемая при помощи фотоколориметра оптическая плотность  $D$  в растворе, является показателем изменения концентрации определяемого вещества [4].

С использованием серии эталонных растворов, содержащих разные количества определяемого вещества, была построена калибровочная зависи-



мость (рис. 2). Для определения оптической плотности в фотоколориметре отбирали 5 мл рабочего раствора, добавляли 1 мл концентрированной соляной кислоты HCl и непосредственно перед отбором пробы в бюретку фотоколориметра добавляли 3 мл 15 %-го раствора роданида калия KCNS, после чего электролит менял цвет от прозрачного до розового разной интенсивности, в зависимости от состава (чем больше ионов  $Fe^{3+}$ , тем насыщеннее окраска). Изменение цвета электролита объясняется тем, что свободные ионы  $Fe^{3+}$  связываются в комплексы  $[Fe(CNS)_6]^{3-}$ , которые и придают раствору розовую окраску. Чем выше их содержание, тем больше значения оптической плотности D [2].

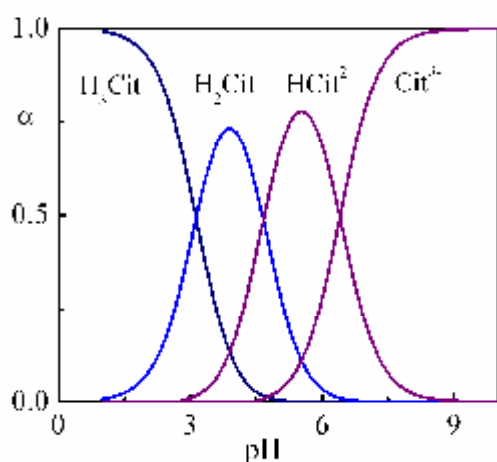


Рис. 1. Ионные равновесия в растворе цитратной кислоты

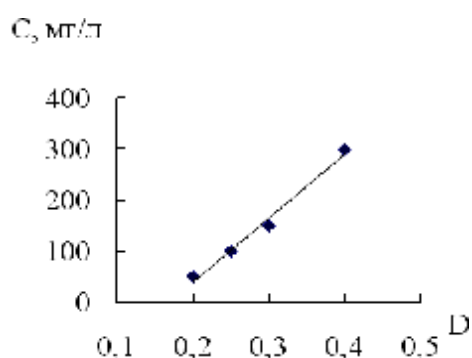


Рис. 2. Калибровочная зависимость для определения концентрации ионов  $Fe^{3+}$  по оптической плотности раствора

Для оценки степени стабильности цитратного электролита были приготовлены 4 раствора разных составов, но одинаковой мольной концентрации соли железа и борной кислоты как буфера ( $c(FeSO_4) = c(H_3BO_3) = 0,2$  моль/л). Раствор I содержал только два основных компонента, в растворы II и III был добавлен также цитрат натрия в соотношении к соли железа 1 : 1 и 0,5 : 1 соответственно, раствор IV был приготовлен идентично раствору II, но с добавлением аскорбиновой кислоты в количестве 0,2 г/л. Согласно литературным данным, аскорбиновая кислота восстанавливает Fe(III) до Fe(II), предотвращая окисление электролита и выпадение осадка гидроксида железа (III), что обеспечивает стабильность раствора и качество покрытия [6].

Оптическую плотность измеряли как в свежеприготовленных растворах, так и в процессе их экспозиции: дальнейшие измерения в образцах электро-

литов были проведены через 7 и 22 сут. Для этого каждый раствор разбавляли таким образом, чтобы получить концентрацию железа  $5 \cdot 10^{-4}$  г/л.

В результате проведенных измерений для растворов № I – IV были получены значения оптической плотности  $D(t)$  и на основании результатов измерений с помощью калибровочной зависимости определена концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 3).

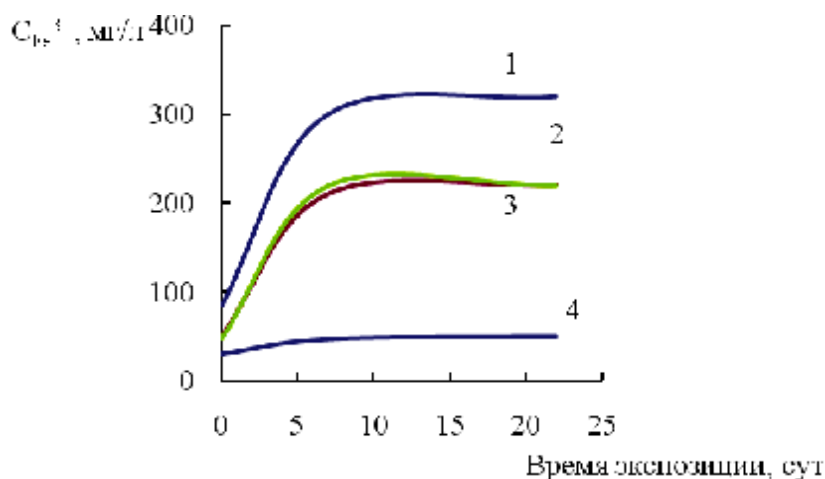


Рис. 3. Хронограммы концентрации  $\text{Fe}^{3+}$ .

Номер зависимости соответствует номеру исследованного электролита

Полученные данные подтверждают тот факт, что цитрат-ионы, действительно улучшают стабильность электролитов. Также установлено, что добавление аскорбиновой кислоты в сочетании с цитратом способствует значительному повышению устойчивости рабочих растворов. Таким образом, указанный подход может оказаться весьма перспективным для создания стабильных электролитов нанесения покрытий сплавами металлов подгруппы кобальта с необходимыми функциональными свойствами.

**Список литературы:** 1. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. / П.М. Вячеславов. – Л.: Машиностроение, 1977. – 256 с. 2. Садаков Г.А. Гальванопластика: справочное пособие / Г.А. Садаков. – М.: Машиностроение, 1987. – 345 с. 3. Справочник химика: [в 6 т.] / гл. ред. Б.П. Никольский. – Л.: Химия, 1965. – Т. 3. – 1008 с. 4. Булатов М.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинин. – Л.: Химия, 1972. – 408 с. 5. Крешков А.П. Основы аналитической химии: качественный и количественный анализ: учебник для хим.-технол. спец. вузов: в 3 кн. / А.П. Крешков. – [3-е изд., перераб]. – М.: Химия, 1970. – Кн. 1: Теоретические основы. Качественный анализ. – 472 с. 6. Бельиньски Е. Электроосаждение и коррозия сплавов кобальта / Е. Бельиньски, М. Реммаш, А. Бельиньска // Электрохимия, гальванотехника и обработка поверхности. – 2001. – № 1. – С. 4.

**С.Г. ПОЛОЖАЙ**, канд. техн. наук, **Т.Ю. ШМАТЬКО**,  
**В.В. КОЛЕДА**, канд. техн. наук, ГВУЗ «УГХТУ», г. Днепропетровск

## **РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ И КАЧЕСТВЕННОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КАРБИДКРЕМНИЕВОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ**

В статті пропонуються методи розробки математичної та якісної комп'ютерної моделей процесу формування структури карбідкремнієвої склокераміки, оснований на міжфазній взаємодії компонентів, що відбуваються під час спікання. За допомогою розрахунків отримані оптимальні співвідношення складов'язки та інертного наповнювача в дослідних композиціях.

In article methods of working out of mathematical and computer models of process of formation of structure silicon carbide the glass ceramics, based on interphase interaction of components which occur during sintering are offered. By means of calculations optimum parities of a sheaf and an excipient in investigated compositions are picked up.

Использование стеклообразующих систем в качестве связок стеклокерамических материалов привлекает исследователей, прежде всего, возможностью варьирования в широких пределах их химическим и фазовым составами и соответственно, оказывать влияние на плотность, пористость, термическое расширение и другие функциональные свойства изделий [1 – 2]. Отмеченное, в свою очередь, дает возможность при проектировании таких композиционных материалов управлять физико-химическими процессами протекающими на межфазной границе раздела, от активного взаимодействия наполнителя до полного его отсутствия.

В работе исследовалась возможность смоделировать межфазовое взаимодействие, происходящее в процессе спекания стеклокерамики на основе карбида кремния. Изучались двухкомпонентные композиции, включающие тонкомолотое натрий-кальций-силикатное стекло и порошки SiC различных марок.

Для примера принимаем состав порошка стекла монофракционным, равным значению  $D_{50}$  для карбида кремния.

При этом не сложно аналитически рассчитать толщину пленки стекло-связки покрывающей поверхность частиц карбида кремния в плотноспеченных материалах.

Расчет проводили для математической модели в виде куба с ребром

1 см, состоящего из карбидкремниевой стеклокерамики состава 53 масс. % SiC марки F360 и 47 масс. % стекла.

Предположим, что в этом материале стеклосвязка не только обволокла частицы карбида кремния, но и полностью заполняла все межзеренное пространство, с учетом, что теоретическая объемная плотность свободной укладки монофракционных порошков (по данным [3]), составляет 63 %, а пористость соответственно 37 %.

Предварительно принимаем следующие условные обозначения:

- $a$  – ребро куба модельного образца (1 см или 10000 мкм);
- $D$  – средний диаметр частиц карбида кремния (22.8 мкм для SiC марки F360);
- $P$  – объемная доля частиц стекла и карбида кремния в образце (63 %);
- $\rho_k, \rho_s$  плотности SiC и стеклосвязки (3.21 и 2.73 г/см<sup>3</sup> соответственно);
- $m_k, m_s$  – массовые доли SiC и стеклосвязки (0.53 и 0.47 соответственно);
- $h$  – толщина слоя смачивающего поверхность частиц карбида кремния;
- $V$  – объемная доля, занимаемая в образце частицами SiC, с учетом их смачивания определяется выражением;

$$V := \frac{a^3 \cdot P}{100} \quad V = 0.63$$

- $N$  – расчетное количество частиц в образце определяется выражением

$$N := \frac{V \cdot 10000^3}{\frac{4}{3} \pi \cdot (D + 2 \cdot h)^3}$$

- $V_k$  – чистая объемная доля, занимаемая зернами SiC в образце без учета пор, может быть вычислена из соотношения:

$$V_k := \frac{\frac{m_k}{\rho_k}}{\frac{m_k}{\rho_k} + \frac{m_s}{\rho_s}} \quad V_k = 0.49$$

Исходя из рассчитанной объемной доли SiC вычислим количество частиц карбида кремния в модельном образце, которое составит:

$$N_k := \frac{V_k \cdot 10000^3}{\frac{4}{3} \cdot \pi D^3} \quad N_k = 9860518$$

Для определения толщины слоя смачивающей поверхность зерен карбида кремния необходимо решить нелинейное кубическое уравнение. Для этого, как и в предыдущих расчетах воспользуемся программой MathCad®:

$$\text{Given } N_k = \frac{V \cdot 10000^3}{\frac{4}{3} \pi \cdot (D + 2 \cdot h)^3} \quad h := \text{Find}(h) = (1.1)$$

Из полученных результатов следует, что толщина пленки, смачивающей поверхность карбида кремния марки F360, достаточно-необходимая для получения плотной карбидкремниевой стеклокерамики составляет около 1.1 мкм. Аналогичные расчеты, выполненные для материалов с использованием других марок SiC, показывают, что с уменьшением дисперсности наполнителя толщина смачивающей пленки стеклосвязки так же уменьшается (таблица).

Таблица

Расчетные данные структурных параметров плотной карбидкремниевой стеклокерамики

Марка SiC	Средний размер зерен, D <sub>50</sub> , мкм	Доля SiC, масс. %	Толщина стеклопленки, h, мкм	Отношение h/D <sub>50</sub>
F360	22.8	53	1.1	4.8
F600	9.3	50	0.56	6.0
F800	6.5	49	0.42	6.4
F1000	4.5	48	0.31	6.9

Для подтверждения полученных расчетных данных были проведены контрольные исследования по подбору количества стеклосвязки в данных материалах. Установлено, что при содержании стекла в материале до 44 – 45 масс. % частицы карбида кремния в процессе спекания практически не перемещаются относительно своего положения, полученного при формовке образцов. Их спекание связано лишь с перераспределением в материале

стеклосвязки, которая после расплавления обволакивает зерна SiC, что подтверждено минимальной усадкой в процессе термообработки. При этом открытая пористость стеклокерамики остается достаточно большой и достигает до 15 %. При содержании стеклосвязки равном или более 48 – 52 масс. %, в зависимости от крупности наполнителя, ее оказывается достаточно для придания подвижности частицам карбида кремния за счет скольжения в расплаве под действием поверхностного натяжения и перемещения тепловых колебаний в жидкости (броуновский эффект). При этом в процессе спекания опытный материал хорошо усаживается, его пористость приближается к нулевой, а плотность к теоретической. Группа опытных образцов включающих от 46 до 47 % стеклосвязки является переходной, где эффект скольжения частиц в расплаве проявляется только частично.

Нами была сделана попытка представить механизм спекания карбид-кремниевой керамики в виде качественной компьютерной модели. При разработке задания на программирование были приняты следующие основные положения и допущения:

- модель представляет собой плоский срез материала;
- зерна материала имеют форму близкую к шарообразной, а при срезе круглые;
- моделируемый материал состоит из трех основных фаз – карбида кремния, стеклосвязки и газообразной составляющей (поровое пространство);
- частицы карбида кремния в процессе спекания не растворяются в стеклофазе, не меняют форму и не спекаются между собой;
- после перехода в вязкотекучее состояние стеклосвязка рассматривается как совокупность взаимодействующих элементарных точек;
- возможность и направление перемещения точек и частиц в модели определяется притяжением со стороны ближайших “соседей” и их внутренней энергией.

Общий алгоритм работы программы может быть упрощенно представлен в виде схемы показанной на рис. 1.

Для обработки предполагаемой модели была написана специальная программа компьютерного моделирования "Si-model" на языке “Object Pascal”, которая состояла из трех основных блоков:

- блок генерации начальной модели;
- расчетный блок моделирования и визуального отображения;

- блок анализа компьютерной модели.

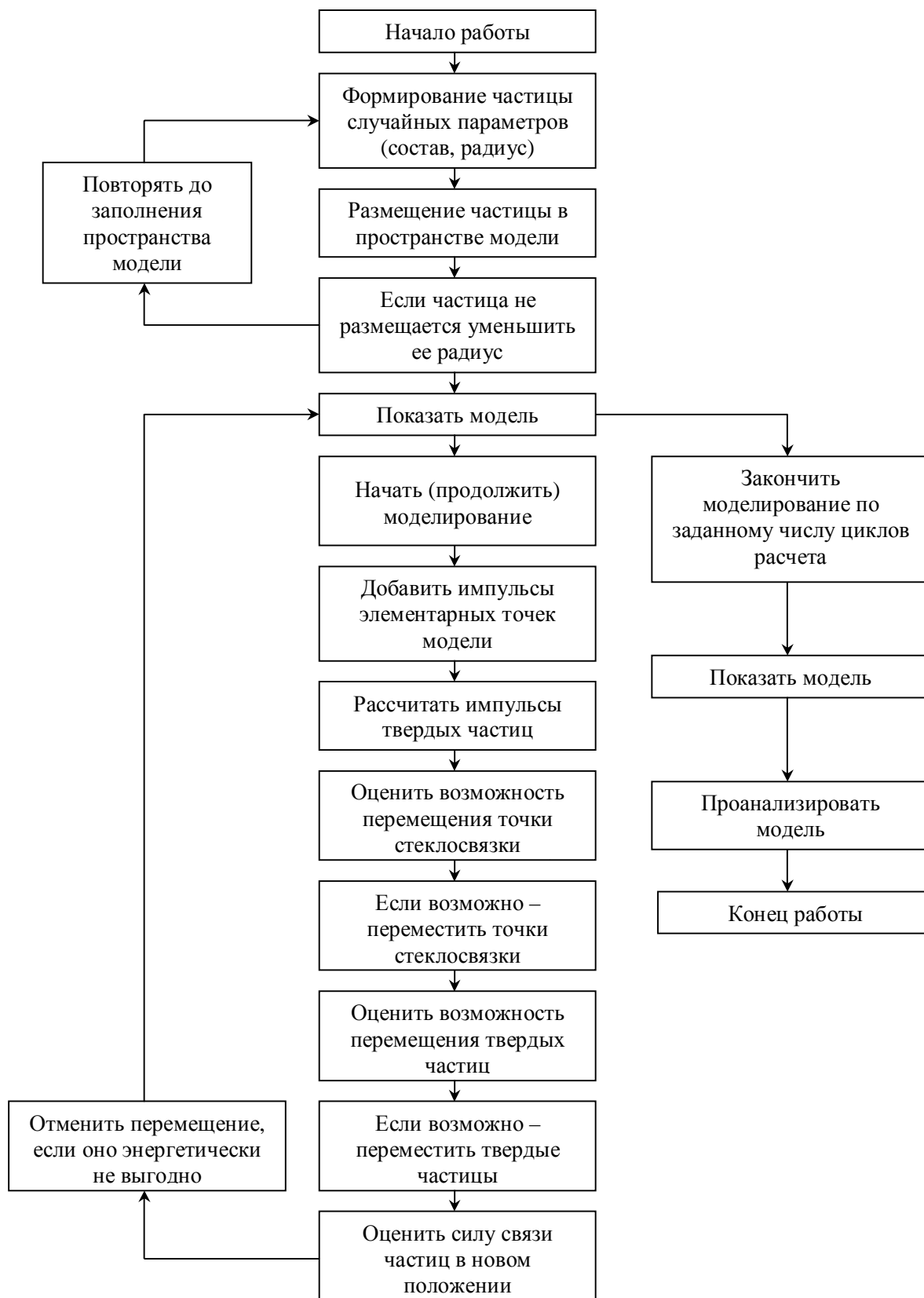


Рис. 1. Принципиальная схема алгоритма работы программы компьютерного моделирования процесса спекания карбидкремниевой стеклокерамики



В качестве исходных данных был сформирован ряд стартовых компьютерных моделей с различными объемными соотношениями «стеклосвязка – карбид кремния\*», часть из которых – 20 : 80, 35 : 65 и 50 : 50 показана на рис. 2.

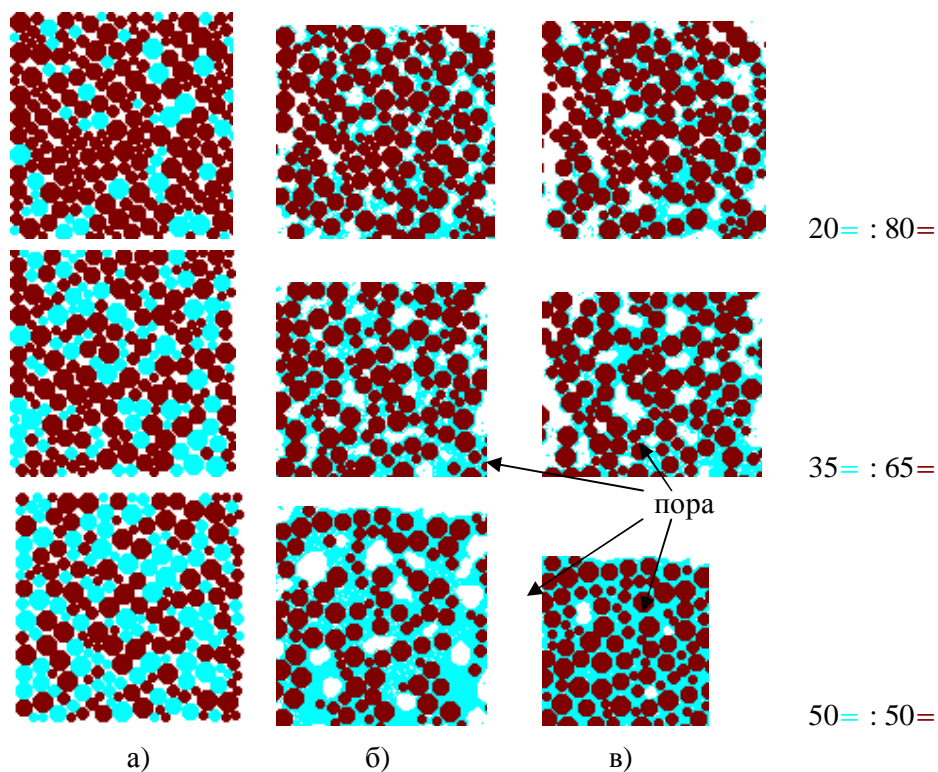


Рис. 2. Распределение компонентов в структуре опытных материалов согласно компьютерных моделей процессов формирования структуры при спекании карбидкремниевой стеклокерамики при различном соотношении стеклосвязки (=) и карбида кремния (=).  
 а) стартовая модель; б) промежуточное состояние модели;  
 в) псевдостабильное состояние – завершение спекания.

Проведен расчет процесса спекания, до перехода моделей в псевдостабильное состояние, при котором перемещение зерен карбида кремния в расплаве практически прекращается и наблюдаются лишь колебания отдельных «твердых» частиц у равновесных точек.

Газообразная фаза вытесняется из материала, а остаточная пористость представлена небольшим количеством замкнутых пузырей округлой формы, рис. 2.

При анализе полученных моделей хорошо видно, что при малом содержании стеклофазы в материале (рис. 2) соотношение «стеклосвязка : SiC» со-

ответствует 20 : 80, ее недостаточно для полного спекания, поскольку неподвижные частицы карбида кремния мешают их взаимному перемещению.

Начальная стадия спекания материала происходит лишь за счет обволакивания частиц SiC стеклофазой.

При этом освободившееся за счет перетекания стеклофазы место заполняется воздухом, образуя развитую пористость, а сам материал практически не усаживается.

Увеличение количества стеклосвязки до 35 масс. % мало сказывается на активности процесса спекания.

Перемещение частиц карбида кремния наблюдаются лишь на локальных участках с повышенной концентрацией стеклофазы.

Общая же пористость материала в данном случае остается практически неизменной.

При достижении оптимального содержания стеклосвязки частицы дисперсной фазы становятся подвижными и перемещаются в наиболее энергетически выгодное положение с максимумом стеклорасплава и свободных частиц вокруг, уменьшая общую поверхностную энергию системы. Воздух практически полностью вытесняется из материала, а остаточная пористость представляет собой замкнутые пустоты округлой формы (рис. 2 соотношение «стеклосвязка : SiC» соответственно 50 : 50, для марки F600).

Таким образом, результаты проведенного компьютерного моделирования совпадают с основными выводами, сделанными при исследовании процесса спекания карбидкремниевой стеклокерамики с различным содержанием в ней стеклосвязки [1].

Подтверждено, также наличие минимального содержания стеклосвязки для получения плотноспеченного материала на основе указанной марки карбида кремния в условиях низкотемпературного спекания, когда отсутствует его растворение, деформация и взаимодействие зерен SiC между собой.

**Список литературы:** 1. *Положай С.Г.* Исследование влияния количества стеклосвязки на свойства карбидокремниевой керамики, полученной методом шликерного литья / *С.Г. Положай, Т.Ю. Шматько, В.В. Коледа* // Наука и технология строительных материалов: состояние и перспективы развития: материалы междунар. конф. – Минск, 2005. – С. 76 – 77. 2. *Шматько Т.Ю.* Выбор стеклосвязки для износостойчивой керамики на основе карбида кремния / *Т.Ю. Шматько, С.Г. Положай, В.В. Коледа* // I Всеукраїнська науково-практична конференція з хімії студентів, аспірантів та молодих вчених, 27 – 29 квітня 2006 р.: тези доповідей. – К., 2006. – С. 187. 3. *Кайнарский И.С.* Процессы технологии огнеупоров / *И.С. Кайнарский.* – М.: Металлургия, 1969. – 352 с.

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

## **ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА**

Досліджено хімічний склад та властивості 42-х проб "тепlostійкого наповнювача «Премікс»" (ТНП), ввезеного з Угорщини у 1995 – 2005 рр. ТНП є сипкою сумішшю дрібнодисперсних твердих частинок, задекларованою як мінеральні речовини для виготовлення гальмових колодок. Визначено, що ТНП не належить ані до тепlostійких (для середнього та важкого режиму тертя), ані до переважно мінеральних речовинних сумішей, містить більше 80 органічних речовин, властивих виробництву пластмасових або гумотехнічних виробів. Проби істотно різні і не мають єдиного джерела технологічного походження.

Chemical composition and properties of 42 samples of «thermo resisted filling substance under the name "Premix"» (TFP), which imported from Hungary during 1995 – 2005 years, investigated. TFP is dry mixture of small solid particles declared as material for brake blocks manufacturing. It is determined that TFP belongs neither to thermo-resisted (for middle and hard regime of friction) nor to mostly mineral mixtures. TFP includes more than 80 organic substances, which usual for manufacturing of plastic and rubber wares. All samples are sufficiently heterogeneous, very different by chemical components and do not generated by single technological origin.

### **1. Общая задача исследования и ее актуальность.**

В данной работе описывается вторая часть комплекса исследований смеси, известной под наименованием "Минеральные вещества для использования в технологиях изготовления систем торможения (тепlostойкий наполнитель "Премикс")", далее упоминается как ТНП, ввезенной в 1995 – 2005 гг. на территорию Закарпатской области из Венгрии в количестве более 4 тыс. т.

Общая задача и первая часть исследований изложены в [1].

### **2. Анализ последних результатов и публикаций, в которых начато решение проблемы, нерешенные части общей проблемы.**

Соответствующая информация приведена в [1]. Там же описан объект данного исследования и первая часть комплекса исследований, в которой изучались физические, органолептические, дисперсные и морфометрические

характеристики ТНП как смеси твердых веществ. Указаны нерешенные части общей проблемы.

### **3. Цель и задачи исследования.**

Основной целью данной работы является определение химического состава и свойств массы ТНП, позволяющее характеризовать её технологический источник и пригодность как материала для определенного производства.

Для этого решаются задачи:

- 1) оценка массовой части минеральных веществ в составе ТНП;
- 2) качественное определение основных видов органических веществ в пробах ТНП;
- 3) определение возможной принадлежности органических компонентов ТНП некоторым материалам.

В качестве рабочей гипотезы исследования принимается справедливость информации товаросопроводительной документации (производителя и поставщика) о ТНП.

### **4. Объект и предмет исследования.**

Предположительно достоверные описания состава объекта исследования как ввозимого материала содержатся в источниках:

- 1) документация производителя "Сертификат на теплостойкий наполнитель "ПРЕМИКС" от 1999 г.;
- 2) документация поставщика на отдельные партии ТНП в разные годы (сопроводительные сертификаты на "теплостойкий наполнитель "Премикс", свидетельство качества наполнителя «ПРЕМИКС Ш.Ф.», сертификат качества на продукт "Премикс" для резиновой промышленности и производства тормозов).

Описания ТНП как смеси веществ и материалов в виде мелкодисперсных твердых тел различной природы и происхождения, суммированы в табл. 1.

Сомнительная документальная информация, высоко разнообразный компонентный состав смеси, различное происхождение и назначение составляющих, широкие диапазоны их содержания в ТНП, некорректные наименования делают достижение цели исследования крайне сложным.

Территориальная и объектная привязка, маркировка и некоторые характеристики исследованных проб ТНП описаны в [1].

Предметом данной части общего комплекса исследований являются хи-

Таблица 1

## Состав ТНП по информации производителя (интервалы) и поставщика

№ п.п	Исходные компоненты	Интервал содержания (%), 1*	Точное содержание (%)		
			"ПРЕМИКС"		"ПРЕМИКС Ш.Ф.", 4*
			2*	3*	
1	Кевлар	0–2	2	2	15
2	Стекловолоконное волокно	2–10	7	7	8
3	Базальтовая вата	5–15	7	7	22
4	Льняная нить	0–2	1	1	1
5	Целлюлозная хлопья	0–3	2	2	2
6	Стальное волокно	5–20	8	8	–
7	Волластонит	5–15	6	6	6
8	Вермикулит	3–10	8	8	–
9	Глинозем (альфа)	2–5	3	3	3
10	Оксид магния	0–4	3	3	–
11	Известняковый помол	0–2	3 или 2	1	2
12	Гидрат известняка	0–5	2	1	–
13	Глиняный помол	–	1	2	6
14	Бентонит	0–1	3	3	3
15	Сланцевый помол	2–7	2	2	2
16	Баритовый помол	5–20	3	3	30
17	Кристаллический графит	3–10	4	4	–
18	Угольный помол	0–5	2	–	–
19	Нефтяной кокс	4–10	2	–	–
20	Оксид железа (черный)	0–5	1	1	–
21	Оксид хрома (зеленый)	0–3	2	2	–
22	Порошок бакелитовой смолы (свободный фенол < 0.005 %)	5–15	4	4	–
23	Трисульфид сурьмы	0–2	2	2	–
24	Перекись дикумила	0–0.5	1	1	–
25	Синтетический каучук	1–15	4	4	–
26	Медная стружка	1–4	2	2	–
27	Помол отходов	3–10	2	2	–
28	Порошок, повышающий трение	0–10	5	5	–
29	Алюминиевая крошка	0–2	1	1	–
30	Помол резины	0–5	3	3	–
31	Сажа	0–1	1	1	–
32	Ускорители	0–0.2	1	1	–
33	Помол скорлупы кокосового ореха	–	1	1	–
34	Каолин	2–8	2	2	–
35	Сера	0–0.2	1	1	–

Примечания. Источники информации (в переводах с венгерского): 1\* – сертификат производителя 1999 г.; 2\* – сертификаты 2004 г.; 3\* – сертификат качества 2005 г.; 4\* – сертификат 1998 г.

мические характеристики совокупности проб ТНП как смеси твердых веществ.

### **5. Оценка содержания органических веществ.**

В товаро-сопроводительной документации ТНП описывается следующим образом:

- 1) «минеральные вещества для использования в технологиях изготовления систем торможения»;
- 2) "Вещества минеральные, прочие, наполнитель, который используется в технологиях производства систем торможения и резиновых изделий "Премикс";
- 3) «смесь порошкообразного вещества темно-серого цвета, которая получена путем смешивания измельченных в порошок различных минеральных веществ с добавлением других неорганических соединений и органических соединений».

Центром описаний является минеральная природа основных компонентов.

Учитывая возможную недостоверность априорной информации о составе ТНП в документальных источниках, на первом этапе выполнялась косвенная оценка содержания минеральных (неорганических) веществ в исследуемых пробах путем их прокаливания с учетом требований [2] по методике [3] (сухая окислительная минерализация).

Прокаливание образцов проб с определением потерь массы ( $L$ ), связанных как с разложением органических так и некоторых неорганических веществ, например, карбонатов (известняка) и удалением гидратной воды, проводилось в муфельной печи путем доведения температуры до 400 °С и выдержки пробы в течение 2-х часов (озоление, граница для среднего режима трения), аналогично при 800 °С (температура для тяжелого режима трения).

Пробы предварительно высушивались в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы.

Результаты приведены в табл. 2.

Величина  $L_{800}$  общей массы не минерализуемых веществ (ОНМ) обусловлена полным сгоранием органических веществ в пробах ТНП и частично потерей летучих неорганических соединений, варьирует от 150 до 614 ( $Mean = 344$ ) г/кг,  $St.Dev./Mean = 30\%$ .

Величина  $L_{400}$  (легко разлагаемые не минерализованные вещества, ЛНМ) варьирует от 60 до 369 ( $Mean = 264$ ) г/кг,  $St.Dev./Mean = 23\%$ .

Таблица 2

Потери массы, %, в результате прокаливания проб ТНП при различных температурах

Номер пробы	400 °C (L400)	800 °C (L800)	L800 – L400	Номер пробы	400 °C (L400)	800 °C (L800)	L800 – L400
1.3	30,4	61,4	31,0	3.5	23,4	31,0	7,6
6.3	26,6	57,9	31,3	4.6	28,0	30,9	2,9
1.6	31,1	52,2	21,1	7.3	25,6	30,8	5,2
3.6	29,8	50,6	20,8	7.5	21,0	30,8	9,8
4.1	36,2	48,3	12,1	7.1	28,9	30,2	1,3
7.2	34,0	46,4	12,4	3.4	28,3	29,9	1,6
2.6	32,4	44,6	12,2	4.4	29,2	29,9	0,7
2.8	32,2	41,4	9,2	6.2	28,6	29,9	1,3
1.1	30,3	40,6	10,3	4.5	28,5	29,5	1,0
1.2	31,8	40,4	8,6	4.3	24,8	28,6	3,8
7.6	36,9	38,7	1,8	7.4	26,9	27,0	0,1
1.5	29,8	37,5	7,7	1.7	25,6	26,5	0,9
2.4	28,8	37,3	8,5	5.3	13,8	26,4	12,6
2.3	27,9	37,1	9,2	5.1	6,0	26,0	20,0
2.7	25,9	36,7	10,8	2.5	24,2	25,8	1,6
1.4	25,7	36,5	10,8	3.3	24,3	25,5	1,2
2.2	28,7	34,8	6,1	3.2	21,2	24,9	3,7
3.1	22,3	34,2	11,9	1.8	20,4	20,6	0,2
5.2	29,1	32,3	3,2	6.1	15,4	16,4	1,0
2.1	29,8	32,1	2,3	4.2	13,5	15,0	1,5

Величина  $L800-L400$  (трудно разлагаемые не минерализованные вещества, ТНМ), например, угольный помол, нефтяной кокс, варьирует от 1 до 313 ( $Mean = 79$ ) г/кг,  $St.Dev./Mean = 97\%$ .

Это означает, что пробы значительно отличаются по содержанию ЛНМ и крайне различны по ТНМ.

Среди всего множества проб ( $n = 40$ ) определялось: 8 % с превышением ( $L800 > 2L400$ ) содержания ТНМ над ЛНМ; 32 % с достаточно большим ( $L800-L400 > 10\%$ ) и 68 % проб с несущественным ( $L800-L400 \leq 10\%$ ) содержанием ТНМ.  $L400$  и  $L800$  исследовались как случайные величины (рис. 1).

Проверка статистической гипотезы  $H_p\{P(L400) \neq Normal\ Distrib. \}$  по тесту Шапиро-Уилка свидетельствует, что  $L400$  с достоверностью  $p > 99\%$  не регулируется нормальным распределением (рис. 1, а), тогда как для  $L800$  гипотеза о нормальности ОНМ не может быть отвергнута.

Аналогичная проверка относительно величины  $L800 - L400$  для ТНМ свидетельствует, что с достоверностью  $p \gg 99\%$  последняя не подчиняется нормальному распределению (рис. 1, б).

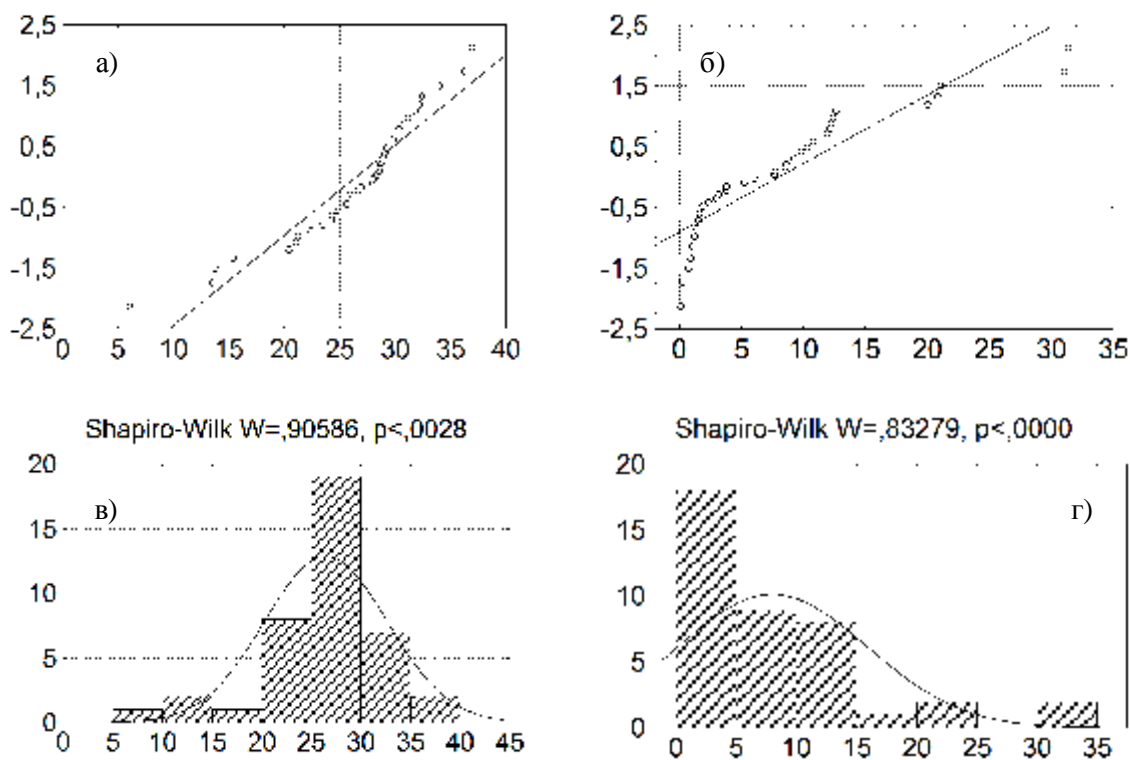


Рис. 1. Оценка нормальности распределения потерь  $L$ , %, (ось абсцисс) для проб ТНП:

а), в) –  $L400$ ; б), г) –  $L800-L400$ ;

а), б) – прямая соответствует нормальному распределению, кружки – пробам;

в), г) – распределения количества проб.

Из рис. 1 следует:

- 1) 92,5 % проб включают ОНМ в количестве 20 – 60 % массы пробы;
- 2) 97,5 % проб содержат в составе ОНМ 40 – 100 % массы ЛНМ;
- 3) 97,5 % проб содержат в составе ОНМ 0 – 60 % массы ТНМ.

Статистически значимые корреляции свидетельствуют о некоторой обратной зависимости с  $r = -0.45$  между насыпной плотностью (результаты в [1]) и содержанием ЛНМ, которая уменьшается до  $r = -0.329$  для ОНМ и отсутствует для ТНМ.

Имеют место статистические зависимости в совокупности проб ТНП:

- 1) прямая с  $r = 0.636$  между  $L400$  и  $L800$ , т.е. ЛНМ и ОНМ;



2) прямая с  $r = 0.794$  между ТНМ и ОНМ.

В пробах 3.1, 4.1 и 1.8 (натуральная и прокаленная) методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра «Спрут В» и стехиометрических карбидов АО «Укррентген» определялось содержание общего углерода 16.0, 9.5, 18.5,  $< 0.5$  масс. % соответственно.

Из этого следует, что вещества в составе ТНП содержат значительную массу углерода в диапазоне концентраций не уже, чем 95 – 185 г/кг, который удаляется при прокаливании.

Из полученных результатов следует, что *ТНП нельзя отнести ни к теплостойким (относительно границы 400 °С для среднего режима трения), ни к преимущественно минеральным веществам.*

В общем количестве потерь при прокаливании ТНП превалируют ЛНМ (при температуре 400 °С). Вероятностные характеристики множества проб свидетельствуют о том, что совокупность проб по содержанию ЛНМ и ТНМ не является однородной, об отсутствии единого, устойчиво действующего технологического источника поступления не минерализуемых веществ в пробы. ЛНМ и ТНМ присутствуют в широком диапазоне, а пробы значительно различаются по содержанию этих компонентов.

#### **6. Идентификация органических веществ.**

Идентификация органических веществ, входящих в состав проб ТНП, проводилась методом хромато-масс-спектрометрии на аппаратном комплексе газового хроматографа (масс-спектрометрический детектор AGILENT 6890/5973N GC-MS SYSTEM с парофазным введением пробы AGILENT 7994HS, системой обработки информации MSD CHEMSTATION и библиотекой масс-спектров NIST98, содержащей 130000 соединений).

Использовалась методика исследования твердых отходов Агенства по охране окружающей природной среды США (US EPA) [4].

Парофазную пробу получали при двух температурах: 85 и 140 °С.

Последняя выбиралась с учетом полимеризованного состояния терморезистивных компонентов пластмассовых связывающих веществ, возможных в составе проб на основании табл. 1.

Результаты идентификации для  $t = 85$  и  $140$  °С приведены в табл. 3 и табл. 4 соответственно.

Хроматограммы для некоторых проб изображены на рис. 2.

Распределение количества идентифицированных органических веществ в пробах ТНП приведено в табл. 5.

Таблица 3

Органические вещества, идентифицированные в пробах ТНП (*nI*) при нагревании до 85 °С

№	Наименование вещества	<i>t</i> , выхода, мин.	<i>nI</i>	№	Наименование вещества	<i>t</i> , выхода, мин.	<i>nI</i>
1	Methylene Chloride	1,62	4	20	Heptanal	8,34	2
2	Carbon disulfide	1,64	1	21	Phenol	10,36	9
3	Butanal	1,92	25	22	3-Heptene, 2,2,4,6,6-pentamethyl-	10,80	12
4	Hexane	1,93	18	23	1-Hexanol, 2-ethyl-	11,35	6
5	Chloroform	2,09	40	24	Benzaldehyde, 2-hydroxy-	11,62	2
6	Furan, 2,5-dihydro-	2,47	3	25	Acetophenone	12,14	3
7	(E)-1,3-Butadienol	2,47	1	26	Benzenemethanol, alpha,alpha-dimethyl-	12,55	4
8	Cyclopentane, methyl-	2,64	1	27	Benzothiazole	13,56	1
9	Pentanal	3,07	8	28	2,4,6-Cycloheptatri-en-1-one	13,85	4
10	1-Pentene, 2,4,4-trimethyl-	3,27	13	29	4H-1,3-Benzodioxin	13,85	2
11	2-Hexene, 5,5-dimethyl-, (Z)-	3,27	2	30	Nicotinic acid hydrazide	13,85	1
12	Methyl Isobutyl Ketone	4,04	1	31	3-Pyridinecarbox-amide, N-methyl-	13,85	1
13	Toluene	4,61	3	32	Benzene, 1,4-bis(1-methylethyl)-	14,29	1
14	Cyclohexene, 1-ethyl-	5,30	1	33	Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	14,99	3
15	2-Ethyl-3-methyl cyclopentene	5,30	2	34	Benzothiazole	15,27	5
16	Hexanal	5,61	12	35	1,2-Benzisothiazole	15,28	2
17	2-Hexanone, 5-methyl-	7,22	2	36	Naphthalene, deca-hydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethylidene)-, (4aR-trans)-	18,50	1
18	p-Xylene	7,42	1	37	Quinoline, 1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl-	18,81	3
19	3-Heptanone	7,97	1	-	-	-	-

При определении *NI* в составе ТНП идентифицировано около 40 различных летучих органических соединений, распределение количества которых приведено в табл. 6.

Из них лишь хлороформ определяется во всех 40 пробах.

Бутаналь определяется в 25-и, гексан – в 18-и, 1-пентен – в 13-и, гексаль и 3-гептен – в 12-и, фенол – в 9-и, пентаналь – в 8-и пробах.

Таблица 4

Органические вещества, идентифицированные в пробах ТНП (n2) при нагревании до 140 °С

№	Наименование вещества	t, выхода, мин.	n2	№	Наименование вещества	t, выхода, мин.	n2
1	2	3	4	1	2	3	4
1	2-Propanol, 2-methyl-	1,60	2	41	3-Heptanone	7,96	2
2	Carbon disulfide	1,64	2	42	Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene	7,98	1
3	Propanal, 2-methyl-	1,73	3	43	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	7,98	2
4	2-Propenal, 2-methyl-	1,78	7	44	2-Heptanone	8,07	6
5	2-Butenal	1,78	2	45	Heptanal	8,33	7
6	Butanal	1,92	9	46	Ethanol, 2-butoxy-	8,49	1
7	Furan, 2-methyl-	1,98	5	47	Benzaldehyde	9,74	9
8	Chloroform	2,09	6	48	1-Heptanol	10,05	2
9	1-Propanol, 2-methyl-	2,21	1	49	Aniline	10,18	1
10	2-Propen-1-ol, 2-methyl-	2,41	1	50	alpha-Methylstyrene	10,25	2
11	2-Butenal, (E)-	2,44	3	51	Phenol	10,37	8
12	Furan, 2,3-dihydro-	2,45	1	52	2-Octanone	10,50	4
13	Benzene	2,53	6	53	Pyridine, 2-propyl-	10,69	1
14	1-Butanol	2,62	3	54	Octanal	10,76	4
15	2-Ethylacrolein	2,63	4	55	3-Heptene, 2,2,4,6,6-pentamethyl-	10,80	9
16	Pentane, 2-cyclopropyl-	2,64	1	56	4-Cyanocyclohexene	11,08	4
17	1-Cyclopentyl-2,2-dimethyl-1-propanol	2,70	2	57	1-Hexanol, 2-ethyl-	11,35	5
18	2-Pentanone	2,92	6	58	Benzaldehyde, 2-hydroxy-	11,62	8
19	Pentanal	3,06	5	59	Phenol, 2-methyl-	11,93	4
20	Cyclopentene, 1,5-dimethyl-	3,11	1	60	Acetophenone	12,12	3
21	Furan, 2-ethyl-	3,11	4	61	Phenol, 4-methyl-	12,36	4
22	2,4-Hexadienal, (E,E)-	3,11	1	62	3-Undecene, 9-methyl-, (E)-	12,40	1
23	1-Pentene, 2,4,4-trimethyl-	3,27	5	63	Benzaldehyde, 4-methyl-	12,44	1
24	2-Pentene, 2,4,4-trimethyl-	3,65	1	64	Benzenemethanol, .alpha.,.alpha.-dimethyl-	12,55	2
25	2-Pentyn-1-ol	3,82	1	65	Benzene, (1-methoxy-1-methylethyl)-	12,66	1
26	1H-Pyrrole, 1-methyl-	3,99	2	66	Cyclohexane, 1,1-dimethyl-2-propyl-	12,73	-
27	Methyl Isobutyl Ketone	4,02	3	67	5-Dodecene, (E)- или 4-Dodecene, (E)-	13,42	2
28	2-Hexenal, (E)-	4,58	1	68	Benzaldehyde, 2-hydroxy-6-methyl-	13,50	1

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	1	2	3	4
29	3-Methylpenta-1,3-diene-5-ol, (E)-	4,59	1	69	3-Pyridinecarboxamide, N-methyl-	13,85	2
30	Toluene	4,62	4	70	Ethanone, 1-(3-pyridinyl)-	13,85	1
31	1-Pentanol	4,84	2	71	2,4,6-Cycloheptatrien-1-one	13,85	2
32	1-Hexen-3-ol	5,07	3	72	4-Pyridinecarboxamide, N-hydroxy-	13,85	1
33	Furan, 2-(2-propenyl)-	5,12	3	73	4H-1,3-Benzodioxin	13,85	2
34	Furan, 2-propyl-	5,30	5	74	Benzene, 1,3-bis(1-methylethyl)-	13,90	4
35	2-Hexanone	5,35	6	75	Benzene, 1,4-bis(1-methylethyl)-	14,29	2
36	Hexanal	5,60	8	76	Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-	14,32	1
37	Formamide, N,N-dimethyl-	5,90	2	77	Benzaldehyde, 4-ethyl-	14,51	1
38	Furan, 2-(2-propenyl)-	7,06	1	78	Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-	14,59	2
39	2-Hexanone, 4-methyl- или 5-methyl	7,22	4	79	Decane	16,55	1
40	Cyclopropane, propyl-	7,59	2	–	–	–	–

Таблица 5

Количества (N1, N2) идентифицированных летучих органических веществ в пробах ТНП

Проба	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
№ 1	5	6	9	7	8	5	2	4	4	5	4	4	5	3
№ 2	н/о	н/о	31	н/о	29	н/о	13	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
Проба	2.7	2.8	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6
№ 1	5	3	5	9	3	3	8	6	7	3	6	6	6	9
№ 2	н/о	н/о	н/о	32	н/о	н/о	24	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	33
Проба	5.1	5.2	5.3	6.1	6.2	6.3	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	–	–
№ 1	2	6	2	5	3	10	5	4	3	3	5	4	–	–
№ 2	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	40	17	н/о	24	н/о	н/о	н/о	–	–

Примечания: № 1 – при нагревании до 85 °С (время выхода от 1,62 до 18,81 мин); № 2 – при нагревании до 140 °С (время выхода от 1,60 до 16,55 мин); "н/о" – определение № 2 не проводилось.

Эти 7 наиболее типичных для ТНП органических веществ по своему технологическому использованию принадлежат к растворителям и сырью для полимеров (пентен, фенол).

При определении № 2 в 9-и исследованных пробах идентифицировано около 80-и органических соединений.

Во всех пробах определяется лишь бутаналь, бензальдегид и 3-гептан.

Распределение величины  $NI$  в пробах ТНП

Количество идентифицированных веществ № 1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$NI_{50\%}$
Частота проб ТНП, %	0	7,5	20	15	22,5	15	5	5	7,5	2,5	4

Примечание. Статистическая гипотеза  $H_{95}\{P(NI) \neq Normal\ Distrib. \}$  с достоверностью 95 % подтверждается.

В 8-и пробах дополнительно определяется гексаналь, фенол, бензальдегид/2-гидроксифенол.

В 7-и пробах дополнительно найдены 2-пропеналь, гептаналь.

В 6-и пробах дополнительно идентифицированы хлороформ, бензол, 2-пентанон, 2-гексанон, 2-гептанон.

При увеличении температуры от 85 до 140 °С количество освобожденных из проб веществ увеличивается в среднем на 20 (варьирует от 11 до 30).

Проверка статистической гипотезы  $H_{95}\{P(NI) \neq Normal\ Distrib. \}$  по тесту Шапиро-Уилка с достоверностью  $p > 95\%$  подтверждает, что распределение отличается от нормального.

Наличие идентифицированных летучих органических веществ в пробах ТНП и рис. 2 свидетельствует о разнообразной и сложной природе его органической компоненты, которая присуща производству изделий из пластмасс либо резинотехнических изделий.

В частности, **наличие фенола и фенольных соединений указывает о содержании фенолоальдегидных материалов**, а наличие хлороформа – **о возможном содержании фторопластов**.

Подтверждением производственного происхождения найденных в ТНП органических веществ является их принадлежность к небольшому количеству классов: альдегиды (11 веществ), кетоны (9 веществ), спирты (13 веществ), ненасыщенные углеводороды – олефины (12 веществ), насыщенные углеводороды – парафины (6 веществ), ароматические углеводороды (22 веществ) и гетероциклические соединения (10 веществ).

**Перечень органических веществ, найденных в составе ТНП, свидетельствует о присутствии в исследованных пробах широкого спектра пластических масс, который включает обычные и термопластичные (новолачные) фенолоальдегидные, резольные, фурановые и др. смолы, а также их смеси [3].**

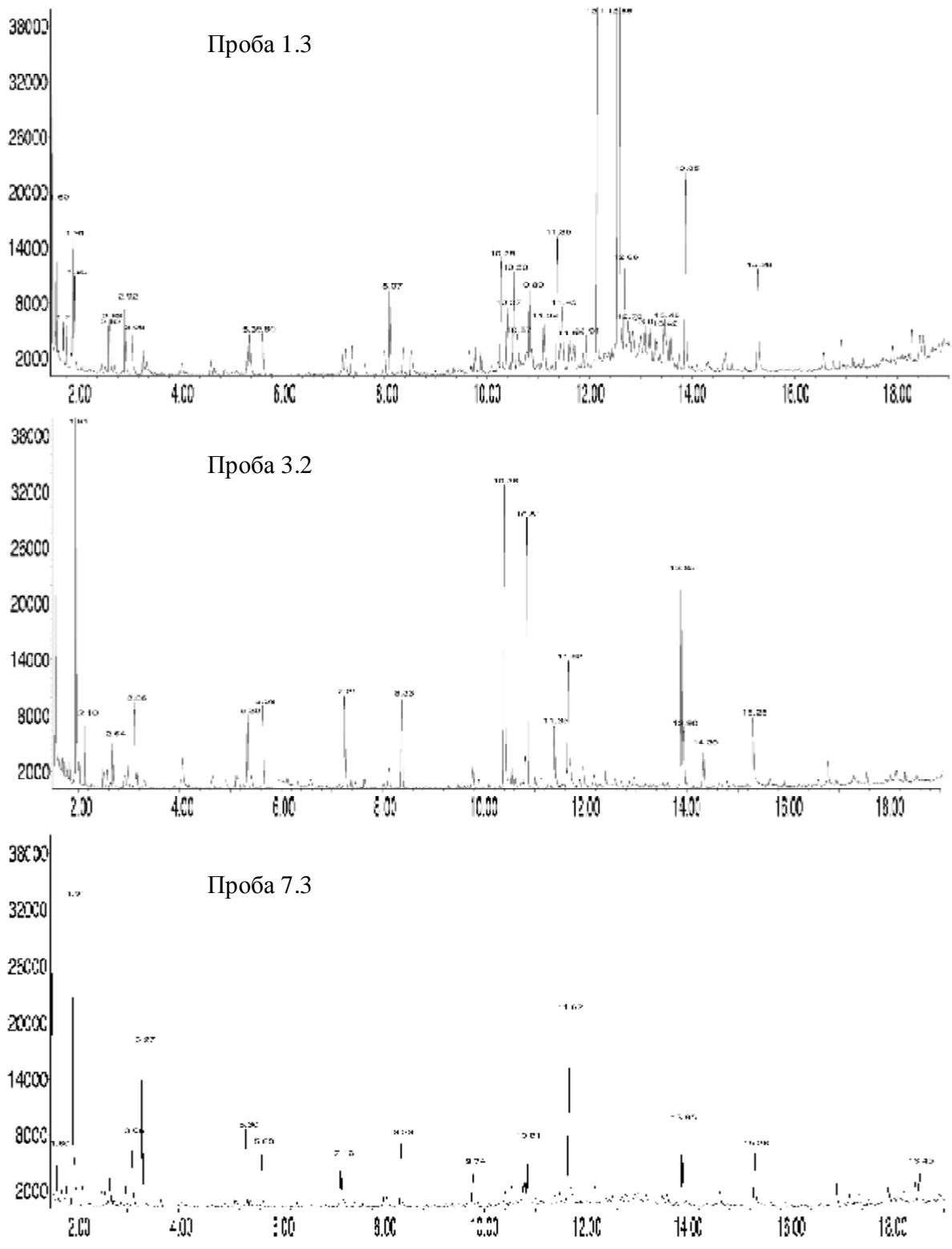


Рис. 2. Хроматограммы некоторых проб ТНП: ось абсцисс – время удерживания, мин; ось ординат – условные единицы.

## **7. Выводы и перспективы дальнейших исследований.**

В исходной документации ТНП описывается как «минеральные вещества», мелкодисперсная смесь твердых тел из 35 природных и техногенных компонентов органической и минеральной природы как с широкими, так и с точечными диапазонами возможного содержания.

Установлено следующее:

- 92,5 % проб включают не минерализуемые вещества в количестве 20 – 60 % массы,

- 97,5 % проб содержат в массе не минерализуемых веществ 40 – 100 % легко разлагаемых,

- 0 – 60 % трудно не минерализуемых веществ.

ТНП нельзя относить ни к теплостойким (даже для среднего режима трения), ни к преимущественно минеральным веществам.

Можно утверждать об отсутствии единого, устойчиво действующего технологического источника поступления не минерализуемых веществ в пробы.

Пробы ТНП содержат значительную (10 – 20 %) массу углерода, который удаляется при прокаливании.

Органическая компонента ТНП (26,4–34,4 масс. %) имеет сложную природу, присущую производству пластмассовых либо резинотехнических изделий.

В 72,5 % проб при нагревании до 85 °С определяется 3 – 6 органических веществ из общего количества 40 идентифицированных.

Присутствуют фенол и фенольные соединения, хлороформ, которые свидетельствует о содержании фенолоальдегидных материалов и фторопластов.

При нагревании до 140 °С во всех пробах найдено 80 органических веществ, что свидетельствует о широком спектре пластических масс, включающем обычные и термопластичные (новолачные) фенолоальдегидные, резольные, фурановые и др. смолы, а также их смеси.

Производственное происхождение органических веществ подтверждается их принадлежностью к небольшому количеству классификационных единиц.

Заявленный состав ТНП в основном подтверждается полученными результатами.

Однако номенклатура обнаруженных веществ шире: найдены вещества,

свойственные некоторым пластмассам, в частности, фторопластам и фурановым полимерам.

Существенная неоднородность и разнообразие проб по количественным показателям состава свидетельствует о множественности и различных источниках происхождения ТНП, об их вариабельности.

Такая неоднородность проб из различных мест и отдельных единиц тары поставщика не соответствует точным значениям содержания и препятствует использованию ТНП как материала для указанных технологических целей.

В дальнейших исследованиях необходимо определить:

- 1) виды и содержание металлов;
- 2) наличие специфических включений и признаков, указывающих на принадлежность компонентов ТНП к отходам;
- 3) возможности использования этих отходов как вторичного сырья;
- 4) экологическую опасность ТНП.

Весь комплекс исследований ТНП должен быть ориентирован на разработку методики экспертизы определения принадлежности рассмотренного класса веществ к отходам.

**Список литературы:** 1. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – физические и дисперсные характеристики / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2009. – № 46. – С. 88 – 99. 2. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю.А. Карпов, Н.П. Савостин. – М.: БИНОМ, 2003. – 243 с. 3. Відходи. Методика виконання вимірювань масової частки втрат при прожарюванні гравіметричним методом: МВВ № 081/12-0190-05). – Х.: УкрНДІЕП: Мінприроди України, УкрНДІЕП, 2009. – 7 с. – (Перелік методик виконання вимірювань концентрації забруднюючих речовин в об'єктах навколишнього природного середовища, відходах, викидах та скидах). 4. Volatile organic compounds by gas chromatography / mass spectrometry (GC/MS) (8260B-86). Rev. 2 // Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical and Chemical Methods. – SW-846: US EPA, Nat. Tech. Inform. Service, U.S. Dep. of Commerce, VA USA, – Dec. 1996. – 3500 p. 5. Справочник по пластическим массам: в 2 т. / [под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, В.И. Сажина]. – [изд. 2-е, пер. и доп.]. – М. : Химия, 1975. – Т. I. – 448 с., Т. II. – 568 с.

Поступила в редколлегию 03.03.10



**В.І. БОРОДІН**, канд. техн. наук, Північно-Східного наукового Центру,  
**І.В. ХИТРОВА**, канд. техн. наук, доцент,  
**О.В. ЛУК'ЯНОВ**, магістрант, НТУ «ХПІ», м. Харків

## **ПІДВИЩЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ СОРБЕНТУ ШЛЯХОМ МОДИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА**

В статті розглянута методика отримання модифікованого вуглецевого волокнистого адсорбенту (ВВА), проведено дослідження адсорбційних характеристик вихідного і модифікованого ВВА; наведені експериментально отримані ізотерми адсорбції. За результатами проведених досліджень зроблені висновки відносно ефективності застосування ВВА.

The article deals with methods of obtaining the modified carbon fiber adsorbent (CFA), a study of adsorption characteristics of the original and modified CFA. The experimental adsorption isotherms obtained and documented test developed industrial adsorbents for purification of air emissions from the camera painting cars. According to the results of the studies conclusions regarding the effectiveness of CFA.

В адсорбційних установках для уловлення парів органічних розчинників у якості адсорбенту використовується гранульоване активоване вугілля, яке має деякі недоліки, а саме: невелика адсорбційна ємність при низьких концентраціях розчинників і низька продуктивність, що призводить до великих габаритів очисного обладнання і значних капітальних витрат [1].

На заміну вугілля пропонується використання нових вискоефективних вуглецевих волокнистих адсорбентів (ВВА), які позбавлені недоліків, що зазначені вище. При використанні ВВА маса адсорбенту у порівнянні з гранульованим активованим вугіллям зменшується у 15 – 100 разів, а апарату – у 10 разів, що робить адсорбційні установки більш компактними [2]. Крім того, швидкість адсорбції на них у 10 – 100 разів перевищує швидкість на гранульованому активованому вугіллі, що дозволяє зменшити тривалість циклу адсорбція – десорбція на 80. Це і обумовлює перспективність використання вуглецевих волокнистих адсорбентів для очищення великих об'ємів вентиляційних викидів з низьким вмістом органічних розчинників.

Мета роботи – розробка методу модифікації вуглецевого волокнистого адсорбенту метаном при 600 – 900 °С на основі промислового зразка з метою підвищення його адсорбційної здатності.

Для модифікації у якості вихідного ВВА використовували тканину марки бусофіт ТУ – 88 БССР 180 – 190 виробництва Чернігівського АТ «Хімволокно».

Модифікування вихідного ВВА проводилось у дві стадії: на першій стадії проводилось осадження вуглецю з газової фази при термічному розкладанні метану. На другій стадії отриманий зразок з осадженим вуглецем піддавався активуванню водяною парою. Цей метод модифікування ВВА був обраний тому, що він являє практичний інтерес, так як дозволяє покращити адсорбційні властивості і у деякій мірі змінювати структурні характеристики ВВА.

Модифікування проводили на установці, що схематично зображена на рис. 1. Процес осадження вуглецю на ВВА здійснювали у проточному трубчастому кварцовому реакторі 1, що нагрівався зовні за допомогою потенціометра-самописця 2 типу 1-10. Температуру в реакторі контролювали за допомогою платино – паладієвої термопари 3 і підтримували постійною під час експерименту з точністю 5 °С.

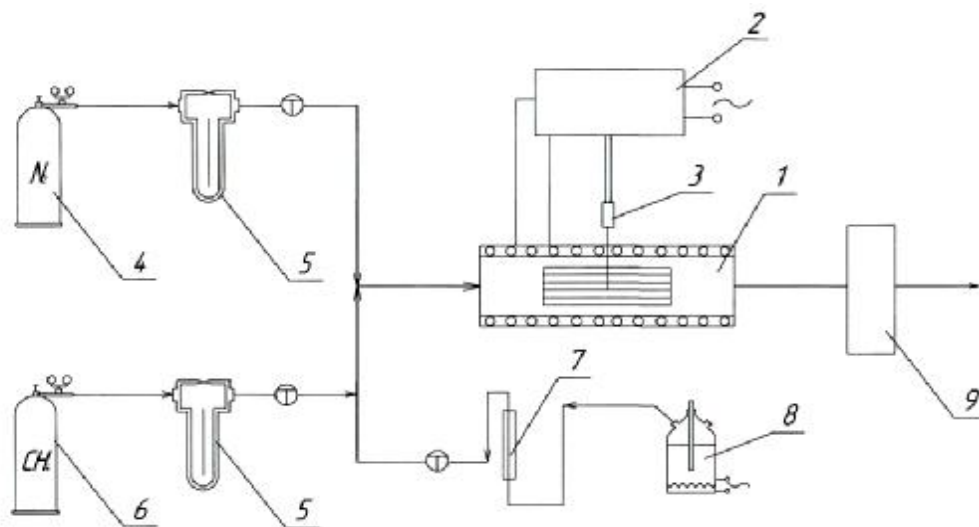


Рис. 1. Схема експериментальної установки модифікування ВВА

- 1 – реактор; 2 – потенціометр; 3 – платинова термопара; 4 – балон з азотом;
- 5 – реометр; 6 – балон з метаном; 7 – ротаметр; 8 – пароперетворювач;
- 9 – спонукач тяги.

Активування водяною парою поводи́ли при 800 °С. Водяну пару отримували у пароперетворювачі 8 і подавали в кварцовий реактор 1, в який попередньо помістили зважений зразок ВВА з осадженим вуглецем.

Спираючись на чисельні літературні дані [2, 3, 4], ВВА макропористими адсорбентами з невеликим об'ємом мезопор. Саме тому дослідження адсорбційних характеристик вихідного і активованого ВВА являє собою експериментальне визначення ізотерм адсорбції за стандартною речовиною – бензолом при 20 °С. Для отримання ізотерм адсорбції нами був обраний експериментальний метод, який є дуже простим в апаратурному оформленні і водночас дозволяє отримати достовірні дані.

Отримані дані по адсорбції бензолу інтерпретували у вигляді ізотерм адсорбції в координатах  $A - p/p_s$  (де  $p$  – рівноважний відносний тиск парів бензолу (мм рт. ст.),  $p_s$  тиск насичених парів бензолу при температурі дослідження (мм рт. ст.)), які наведені на рис. 2.

Для шести значень відносних тисків  $p/p_s$  (0,45; 0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70) були знайдені відповідні значення адсорбційної здатності  $A$ , ммоль/г (за експериментальними ізотермами адсорбції даних адсорбентів), і відповідні значення  $\gamma$  (питома адсорбція), ммоль/м<sup>2</sup>; побудовані графіки залежності  $A = f(\gamma)$ , зображені на рис. 3.

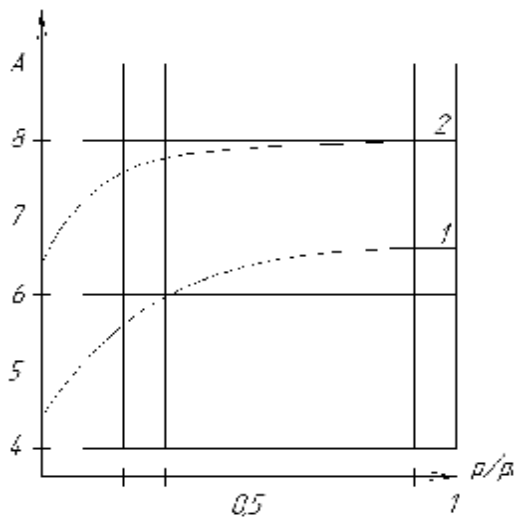


Рис. 2. Ізотерми адсорбції бензолу при 20 °С вихідним (1) модифікованим (2) вуглецевим волокнистим адсорбентом

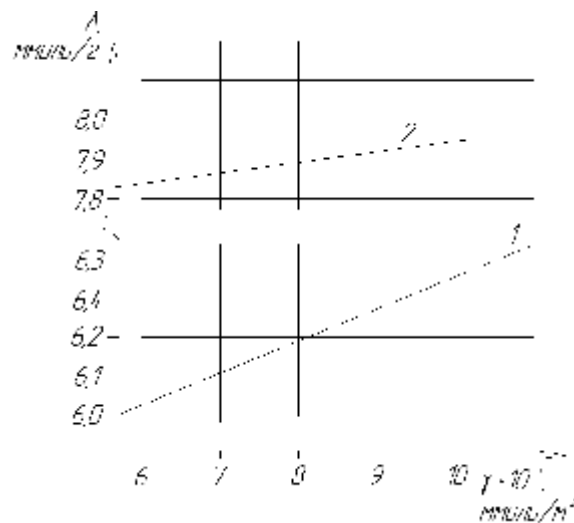


Рис. 3. Графіки залежності  $A = f(\gamma)$  для вихідного (1) та модифікованого (2) ВВА

Використовуючи метод найменших квадратів (МНК), були отримані значення питомих площ поверхонь мезопор, які склали для вихідного ВВА 85,5 м<sup>2</sup>/г, а для модифікованого – 28,3 м<sup>2</sup>/г.

На наступному етапі розраховувались параметри пористої структури вихідного і модифікованого ВВА, значення яких наведені в таблиці.

Параметри пористої структури вуглецевих волокон

Об'єм пор, см <sup>3</sup> /г	Вихідний ВВА	Модифікований ВВА
$V_{mi}$	0,491	0,683
$V_{me}$	0,103	0,032
$V_s$	0,595	0,715
$S_{me}$ , м <sup>2</sup> /г	85,5	28,3

Дані параметри свідчать про те, що адсорбційна здатність модифікованого ВВА збільшилась у порівнянні з вихідним за рахунок збільшення об'єму мікропор. Крім цього, спостерігається значне зменшення поверхні і об'єму мезопор при модифікуванні вихідного ВВА.

Запропонований метод модифікування ВВА може бути використаний для реактивації адсорбенту (відновлення адсорбційної здатності), тому що десорбцію проводять водяною парою, в наслідок чого відбувається часткове випаровування вуглецю з мікропор з утворенням мезопор, що значно зменшує адсорбційну здатність ВВА.

#### Висновки.

В процесі експерименту встановлено, що основний внесок у погіршення адсорбційних властивостей адсорбенту робить величина питомих площ поверхонь мезопор.

Було обрано метод модифікування ВВА, що дозволяє покращити адсорбційні властивості і у деякій мірі змінювати структурні характеристики ВВА.

Експериментально були отримані значення питомих площ поверхонь мезопор, які склали для вихідного ВВА 85,5 м<sup>2</sup>/г, а для модифікованого – 28,3 м<sup>2</sup>/г, що вказує на значне підвищення адсорбційної здатності модифікованого ВВА.

**Список літератури:** 1. Дворецький Г.В. Унікальні властивості вуглецевих волокнистих адсорбентів / Г.В. Дворецький, В.В. Литвинська, В.В. Чебикін // Технічний текстиль. – 2003. – № 7. – С. 24 – 26. 2. Родионов А. И. Техника защиты окружающей среды: учебник для вузов / А.И. Родионов, В.Н.Клушин, Н.С.Торочешников. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Химия, 1989. – 512 с. 3. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1982. – 246 с. 4. Дубинин М.М. Современное состояние теории объемного заполнения микропор углеродных адсорбентов / М.М. Дубинин // Изв. АН СССР. – (Сер. «Химия»). – 1991. – № 3. – С. 48 – 51.

Надійшла до редколегії 31.03.10

**О.П. МІРОШНІЧЕНКО**, магістрант, **І.В. ХИТРОВА**, канд. техн. наук;  
доцент, НТУ «ХПІ»

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ОЧИЩЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО СТОКУ НАФТОПЕРЕРОБНОГО ЗАВОДУ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОКОАГУЛЯЦІЇ**

В статті пропонується метод очищення поверхневого стоку нафтопереробного заводу методом електрокоагуляції. Зроблені висновки про якість очищених стічних вод, що відповідають вимогам до зворотного водопостачання.

In the article the method of cleaning of superficial flow of oil factory is offered by the method of electrocoagulation. Conclusions are done about quality of the cleared waters of flows, which respond to request to the reverse water-supply.

Метою дослідження була розробка та впровадження сучасних інтенсивних методів очищення поверхневого стоку нафтопереробних заводів від зважених речовин та нафтопродуктів.

Хімічний склад талих та зливових вод формується головним чином при контакті з поверхнею ґрунту, забрудненість якого в основному залежить від кількості і частоти дощових опадів, можливих розливів нафтопродуктів, культури експлуатації установок, що проводять або використовують реагенти і мінеральні продукти, стану доріг і наявності кюветів, кількості використаного піску і солі в зимовий період [1].

Найбільшого поширення при очищенні поверхневих стічних вод набула реагентна коагуляція. Проте цей метод має ряд істотних недоліків: утворення достатньо об'ємних осадів з високою (до 99 %) вологістю, які необхідно утилізувати, малий діапазон рН, організація реагентного господарства, що потребує значних промислових територій та часткова автоматизація процесу. Метод електрокоагуляції позбавлений цих недоліків, тому саме цей метод досліджується в даній роботі.

Дослідження проводилися на модельованих стоках з концентрацією зважених речовин 600 мг/л, та нафтопродуктів 190 мг/л. Електрокоагуляційна установка проточного типу представлена на рис. 1.

Установка складається з першого відстійника (1) (відстоювання 30 хв.), електролізера (3), насосу (2), та другого відстійника (6).

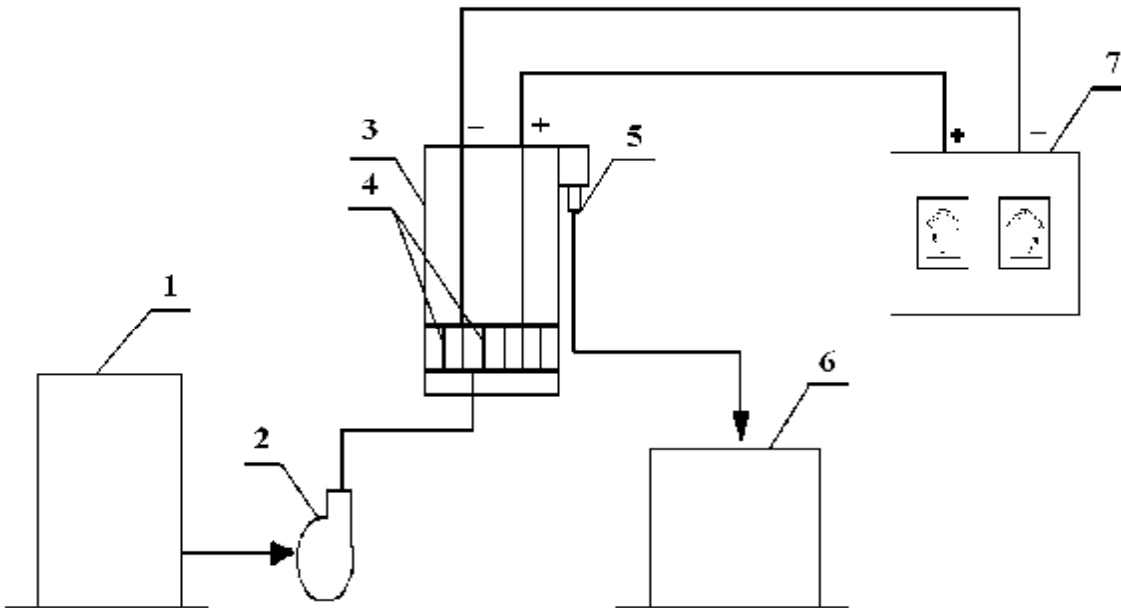


Рис. 1. Схема лабораторної електрокоагуляційної установки

Електролізер виготовлений з органічного скла, робочий об'єм міжелектродного простору складає 190 мл. Блок електродів виготовлений із сталі 3 (4) та представлений у вигляді вертикально розміщених пластин з відстанню між ними 10 мм.

Обробку стічної води проводили постійним електричним струмом. Живлення здійснювалося від випрямляча ВСА-5К (7). Сила струму і напруга вимірювалися відповідно амперметром і вольтметром.

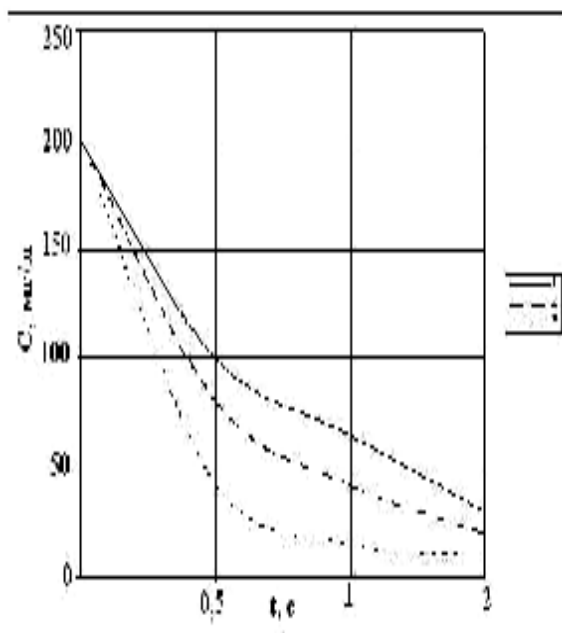
Електрокоагуляцію проводили при наступних параметрах: щільності струму –  $I = 0,5; 1; 2 \text{ А/дм}^2$ ; час перебування в міжелектродному просторі –  $t = 15; 30; 60$  секунд.

Дані по вибору відстані між електродами (10 мм) і оптимальній величині рН –  $7 \div 8$  прийняті на підставі дослідницьких робіт по очищенню нафтовмісних стічних вод [1].

Вміст зважених речовин в вихідній пробі (після першого відстійника (1)) 200 мг/л, нафтопродуктів 100 мг/л. Після електрокоагуляції та відстоювання у другому відстійнику (6) відбиралися проби для виявлення вмісту зважених речовин, нафтопродуктів та вимірювався об'єм осаду.

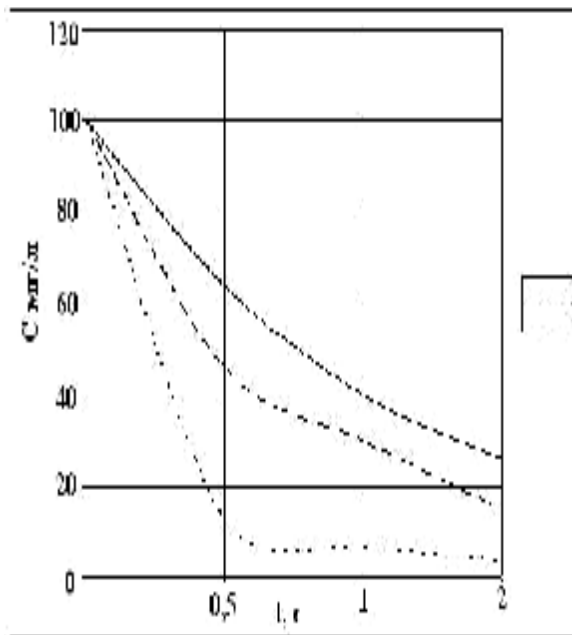
Також після відстоювання у осаді визначався вміст заліза, нафтопродуктів і визначалася його вологість.

Результати дослідів по знешкодженню модельованих стоків подані графічно на рис. 2 та рис. 3.



1 –  $I = 0,5 \text{ A/дм}^2$ ; 2 –  $I = 1 \text{ A/дм}^2$ ;  
3 –  $I = 2 \text{ A/дм}^2$ .

Рис. 2. Залежність вмісту зважених речовин в поверхневому стоці від часу перебування в електрокоагуляторі.



1 –  $I = 0,5 \text{ A/дм}^2$ ; 2 –  $I = 1 \text{ A/дм}^2$ ;  
3 –  $I = 2 \text{ A/дм}^2$ .

Рис. 3. Залежність вмісту нафтопродуктів в поверхневому стоці від часу перебування в електрокоагуляторі.

З отриманих результатів виходить, що показники обробленої води покращуються з збільшенням щільності струму та часу перебування в міжелектродному просторі. В стічній воді, що оброблена при щільності струму  $I = 0,5 \text{ A/дм}^2$  остаточний вміст зважених речовин та нафтопродуктів перевищує норми [3]. Збільшення щільності струму до  $I = 1 \text{ A/дм}^2$  зменшує вміст нафтопродуктів до  $15 \text{ мг/л}$ , остаточний вміст зважених речовин – до  $20 \text{ мг/л}$ .

Найліпші показники має стічна вода, що оброблена при щільності струму  $I = 2 \text{ A/дм}^2$  та має час обробки  $t = 30, 60 \text{ с}$ . Остаточний вміст нафтопродуктів –  $4 \text{ мг/л}$ , а вміст зважених речовин –  $10 \text{ мг/л}$ , що відповідає вимогам до води, яка скидається у поверхневі водоймища.

З метою поліпшення показників якості очищеної води та забезпечення можливості повторного її використання, стоки, що пройшли електрокоагуляційну обробку та відстоювання, направляють на фільтр, заповнений піском. У фільтрі проходить «тонке» очищення від зважених речовин та масел. По мірі фільтрації відбиралися проби фільтрату об'ємом  $1 \text{ літр}$ , в яких визначався вміст нафтопродуктів та зважених речовин.

Параметри обробки модельованих дощових стоків наступні: щільність току  $I = 2 \text{ А/дм}^2$ ; матеріал електродів – ст. 3; час перебування стоків в міжелектродному просторі складає – 30 с; фільтрація відбувалася знизу до верху зі швидкістю 5 л/год.

Результати роботи установки по доочищенню зливних стоків представлені в таблиці.

Таблиця

Результати досліджень по знешкодженню модельованого стоку методом електрокоагуляції з подальшою фільтрацією

Найменування показників	Вихідна проба	Після електрокоагуляції	Кількість води, що пройшла через фільтр, л				
			1	2	3	4	5
рН	7,9	8,4	7,7	7,9	8	8	8,1
Зважені речовини, мг/л	200	15	відс.	відс.	відс.	відс.	0,6
Нафтопродукти, мг/л	100	7	відс.	відс.	відс.	відс.	0,03
Швидкість фільтрації, л/год	–	5	5	5	5	5	5

З отриманих даних слідує, що при швидкості фільтрації в 5 л/год показники води, відповідають вимогам до зворотного водопостачання [2].

При аналізі експериментальних даних електрокоагуляційний метод показав високі результати очищення поверхневого стоку з території НПЗ та підтвердив свою перевагу над реагентними методами. Таким чином, з метою раціонального використання водних ресурсів в схему очищення поверхневого стоку НПЗ треба включити метод електрокоагуляції (з щільністю струму  $2 \text{ А/дм}^2$ ) у комплексі з фільтрацією.

**Список літератури:** 1. *Запольський А.К.* Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / *А.К. Запольський.* – К.: «Лібра», 2000. – 230 с. 2. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнений. СанПиН 4630-88. – [Действует от 1988-04-07]. 3. *Пономарев В.Г.* Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / *В.Г. Пономарев, Э.Г. Иоакимис, И.Л. Монгайт.* – М.: Химия, 1995. – 300 с.

Надійшла до редколегії 31.03.10



*Д.О. БЛИЗНЮК*, магістр, *В.В. ЛЕБЕДЄВ*, асистент,  
*В.Л. АВРАМЕНКО*, канд. техн. наук, проф., НТУ “ХПІ”

## **ПЛАСТМАСОВІ СЦИНТИЛЯТОРИ – ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ, ТИПИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ**

Стаття присвячена сучасним проблемам застосування полімерних матеріалів для створення пластмасових сцинтиляторів. Приведені основні типи полімерних сцинтиляційних композицій і властивості пластмасових сцинтиляторів на їх основі. Розглянуті сучасні технології створення високоефективних сцинтиляційних детекторів на полімерній основі.

Paper is devoted up-to-date problems of application of polymeric materials for making of plastic scintillators. The basic types of polymeric scintillation compositions and property of plastic scintillators on their bottom are resulted. Up-to-date production engineering of making of highly effective scintillation detectors on a polymeric bottom is observed.

### **Вступ.**

На сучасному етапі розвитку науки і техніки сцинтиляційний метод впевнено посідає лідируючу позицію в області реєстрації різноманітних випромінювань високих енергій.

За вікову історію розвитку цього методу було створено широкий ряд детекторів-сцинтиляторів на основі різних речовин с найрізноманітнішими властивостями.

На сьогодні, всі відомі сцинтилюючи речовини можна розділити на три основних класи: органічні сполуки (тверді і рідкі), неорганічні кристали і гази.

Матеріал сцинтилятора повинен мати високу оптичну прозорість та достатню сцинтиляційну ефективність, тобто відношення енергії світлового спалаху до енергії, втраченої реєстрованою частинкою в сцинтиляторі.

Сцинтиляційна ефективність більшості сцинтиляторів знаходиться в межах від часток відсотка до декількох десятків відсотків [1].

Поява пластмасових сцинтиляторів (ПСЦ) стало новою віхою в розвитку сцинтиляційного методу, завдяки їхнім унікальним властивостям.

Вони мають рекордно високу швидкодію ( $\tau = 0,5\text{--}3$  нс), велику сцинтиляційну ефективність (50 – 70 % щодо антрацену), високу прозорість до світла власної люмінесценції та можуть бути виготовлені у вигляді детекторів

великих розмірів. Для виготовлення ПСЦ використовують широке коло різноманітних полімерних сцинтиляційних композицій (ПСК), які включають полімерну основу та люмінесцентні доданки [2].

### **Основна частина.**

Всі відомі в даний час ПСК можна розділити на чотири групи: першу складають композиції на основі полістиролу (ПС) і його похідних [1].

ПС має прозорість гіршу, ніж поліметилметакрилат (ПММА), однак він має відмінну здатність до формування, високу радіаційну стійкість і достатні механічні характеристики.

З точки зору спектральних характеристик ПС є ідеальною основою для ПСЦ, тому, що він інтенсивно люмінесцює в області 310 – 330 нм з квантовим виходом біля 9 %.

До недоліків ПСЦ на основі ПС слід віднести легкість виникнення двопророменезаломлення, погані хімічну стійкість та стійкість до теплових факторів і кліматичних умов [3].

До другої групи віднесені композиції, полімерною основою яких є вінільні мономери з поліфенільними, конденсованими ароматичними і гетероциклічними кільцями (полівінілтетрагідронафталін, полівінілкарбазол та ін.) [4].

ПСК цієї групи, мають істотні недоліки: їх можна одержувати лише у вигляді плівок; сцинтиляційний чистий полімер, в якому відсутні домішки, які гасять, вдається отримати лише в результаті його переосадження [5].

Блокові сцинтилятори на основі таких полімерів, як полівінілдіфеніл, полівінілнафталін є крихкими та мають нестабільні фізико-механічні показники.

Крім того, вихідна сировина – вінілдіфеніл, вінілнафталін, вінілкарбазол – є речовинами з достатньо високою температурою топлення і очищення їх утруднено.

У зв'язку з цим мономери другої групи представляють інтерес для отримання сцинтиляційних композицій лише у вигляді їх кополімерів із стиролом або з метилметакрилатом [6].

До серйозних недоліків сцинтиляторів другої групи також можна віднести і те, що вихідні мономери – не випускаються промисловістю.

Велике практичне значення мають сцинтиляційні композиції на основі неактивних полімерів (третья група), в елементарній ланці яких від-

сутні  $\pi$ -кон'юговані системи: ПММА, аліфатичні поліепоксида та інші полімери [7 – 17].

Найбільш важливим, як з наукової, так і з практичної точки зору, в цій групі є ПММА, який належить до оптично прозорих матеріалів, в якому вдало збалансовані висока здатність до формування і механічна міцність.

Виходячи з оптико-спектральних вимог, які висуваються до сцинтиляційних пластиків, в порівнянні з іншими полімерними матеріалами, ПММА по оптичній прозорості впевнено посідає перше місце (світлопропускання досягає 92 – 94 %) [8].

Найбільш серйозним його недоліком є низька сцинтиляційна ефективність сцинтиляторів на його основі (не вище 10 %) відносно систем на основі ПС. Це, в першу чергу, пов'язане з відсутністю в елементарній ланці полімеру  $\pi$ -кон'югованої системи електронів.

Тому більшість ПСЦ на основі ПММА і інших акрилатів отримують з їх кополімерів зі стиролом і вінілтолуолом (четверта група ПСК), світловий вихід яких теж достатньо високий [6].

Одним з шляхів підвищення сцинтиляційної ефективності ПСЦ на основі ПММА, є також введення в їх склад вторинного розчинника [7], в молекулах якого ця система присутня (нафталін, фенантрен).

Наявність розчинника призводить до ускладнення процесу полімеризації акрилатів і викликає погіршення атмосферостійкості та фізико-механічних характеристик готових ПСЦ. До недоліків ПСЦ на основі акрилатів слід віднести також їх низьку абразивну стійкість і значне водопоглинання.

Сцинтиляційні композиції на основі кополімерів різного складу відокремлені в четверту групу [18].

Використання кополімерів того чи іншого складу дозволяє отримувати ПСЦ з заданими властивостями і необхідним комплексом оптико-спектральних характеристик.

В табл. 1 наведені основні характеристики ПСК різних типів [2].

В залежності від типу випромінювання, яке реєструється, використовують ПСЦ різного складу та розміру.

Для реєстрації  $\gamma$ -випромінювання високої енергії необхідні ПСЦ великої товщини, тому до них висуваються підвищені вимоги прозорості до світла власного випромінювання.

Детектори малих розмірів, які мають високий світловий вихід, застосовуються для реєстрації великих потоків  $\gamma$ -випромінювання.

Відносний світловий вихід сцинтиляційних полімерних композицій\*

Полімерна композиція		Люмінесціюючі доданки		$T_s$ , %
мономер 1, мас. %	мономер 2, мас. %	первинна, мас. %	вторинна, мас. %	
ММА (60)	стирол (40)	ТР (2,0)	РОРОР (0,2)	80
ММА (40)	вінілтолуол (60)	РРО (1,0)	РОРОР (0,1)	110
ММА (10)	вінілкарбазол (90)	ТР (2,0)	РОРОР (0,06)	100
вінілдіфеніл (30)	стирол (70)	ТР (2,0)	РОРОР (0,1)	140
$\beta$ -вінілнафталін (30)	стирол (70)	РРО (1,5)	РОРОР (0,1)	156
стирол		РРО (2,0)	РОРОР (0,1)	100
вінілдіфеніл		РРО (1,0)	РОРОР (0,1)	120
4-метил-4-вінілдіфеніл		РРО (1,0)	РОРОР (0,1)	120
$\alpha$ -вінілнафталін		РРО (1,0)	РОРОР (0,1)	130
стирол		ТР (2,0)	РОРОР (0,1)	100
полівінілтетра-гідронафталін		ТР (2,0)	РОРОР (0,1)	130
ММА		ТР (2,0)	РОРОР (0,1)	7
ММА + нафталін (15)		-	РОРОР (0,4)	60

\* зразки ПСК виготовленні у вигляді плівок товщиною 50 мкм,  $T_s$  – відносний світловий вихід

Оскільки реєстрація низькоенергетичного  $\gamma$ -випромінювання відбувається лише за рахунок фотоефекту, то детекторами в цьому випадку виступають ПСЦ малих розмірів.

До існуючих ПСЦ пред'являються такі основні вимоги – висока сцинтиляційна ефективність, широкий розподіл по енергії і часу, хімічна, теплова, механічна, радіаційна і довготривала стійкість [2].

Виходячи з того, що отримання полімерного матеріалу високої прозорості є досить складною задачею, для виготовлення високоякісних ПСЦ необхідне поєднання ефективних методів очищення вихідних мономерів від домішок, що поглинають, і оптимального способу синтезу і переробки.

Специфічними особливостями технології отримання ПСЦ є [3]:

- застосування вихідної сировини високого ступеня чистоти та проведення технологічного процесу в умовах, що виключають контакт реагуючої маси з поглинаючими іонами перехідних металів;
- необхідність забезпечення максимальної оптичної однорідності полімеру;

- відсутність залишкового мономеру, залишкових напружень, мікрровклучень і, особливо, пузирів.

Вибір технології грає важливу роль при виготовленні пластмасових сцинтиляторів для тієї чи іншої потреби. Для виготовлення ПСЦ використовують цілий ряд технологічних способів: полімеризацію у масі (блоці), екструзію, пресування, лиття під тиском та ін.

#### Полімеризація у масі.

Метод полімеризації у масі дозволяє в промислових масштабах одержувати великогабаритні ПСЦ високої прозорості з максимальними значеннями світлового виходу і сцинтиляційної ефективності.

Особливостями даного методу є поєднання в єдиний цикл синтезу полімеру і його переробку у готовий виріб, а також проведення практично всього процесу в струмі інертного газу [2].

Загалом, технологія виготовлення ПСЦ по даному методу включає такі основні стадії:

1. Попередня підготовка мономеру: багатоступеневе очищення (розчином луги,  $Al_2O_3$  та вакуум-перегонкою), глибока дегазація (вакуумування та барботаж інертним газом).
2. Розчинення люмінесцентних доданок у мономері при 70 – 80 °С у струмі інертного газу.
3. Прогрів ампули (форми) у полімеризаторі і продувка її інертним газом.
4. Мікрофільтрація розчину мономеру з люмінесцентними доданками.
5. Багатоступеневе заповнення форми сумішшю мономера та люмінесцентних доданок у струмі інертного газу з попередньою полімеризацією.
6. Початковий етап полімеризації при температурі 90 – 140 °С.
7. Трикратне кипіння при 140 °С та остаточна дегазація реакційної маси.
8. Завершальний етап полімеризації при температурі 150 – 160 °С.
9. Відпал блоків.
10. Виїмка ПСЦ з ампули (форми).

Детектори, отримані по цьому методу, характеризуються високою оптичною однорідністю, мінімальним рівнем залишкових напружень і відсутністю мікрровклучень, рівномірним розподілом люмінесцентних доданок по всьому об'єму сцинтилятора, оптимальною середньою молекулярною масою і молекулярно-масовим розподілом.

До недоліків полімеризації в масі можна віднести низьку продуктивність (загальний час виробництва одного ПСЦ може сягати 500 годин), труднощі з відведенням тепла при полімеризації та значні втрати при механічній обробці готового блоку (до 40 %).

### Скляна технологія.

Виходячи з того, що для вирішення ряду завдань потрібні ПСЦ із великою вимірювальною поверхнею, тобто детектори у формі пластин більших розмірів (різної товщини (від 0,2 до 10 см) і великої довжини (до 3 м)), широкого поширення знайшов метод одержання ПСЦ у формі пластин з великою площиною, різної товщини та із гладкою поверхнею, який одержав назву "скляна" технологія.

Він багато в чому схожий з полімеризацією в масі, з тією особливістю, що полімеризаційний процес проводиться у формі із двох плоско-паралельних стекол з максимально якісними поверхнями [4].

Раніше ця технологія широко використовувалася для одержання великогабаритних детекторів на основі ПММА, полівінілтолуолу і зшитого ПС. Перенос цієї технології на полістирольні сцинтилятори пов'язаний з наступними труднощами: по-перше, через високу адгезію ПС до скла виїмка пластин з форми досить часто супроводжувалася когезійним розривом по матеріалу, і, по-друге, більш висока здатність полімеризаційної суміші стирол-ПС при високих температурах до утворення міхурів.

Дані труднощі долають шляхом підбору оптимальних технологічних режимів полімеризації і відпалу ПСЦ.

Використання скляної технології для виготовлення пластмасових сцинтиляційних пластин пов'язане з рядом переваг.

Це можливість одержання ПСЦ із принципово новою (дзеркальною) якістю поверхні, яка не має потреби в додатковій обробці.

Наявність дзеркально гладкої поверхні є особливо важливим для тонких сцинтиляційних пластин, в яких поглинання світла незначне і оптичні втрати визначаються винятково відбиттям і розсіюванням світла від обох поверхонь. До переваг цього методу додаються також висока швидкість процесу полімеризації, його економічність, висока продуктивність, яка обумовлена мінімальними витратами на механічну обробку і, отже, мінімальним витратою готового матеріалу.

Недоліком скляної технології є складність і висока вартість апаратурного оформлення, необхідність точного дотримання технологічних режимів, бо навіть незначне його порушення може привести до різкого зниження виходу високоякісної продукції (брак через міхури та тріщини може досягати 20 %).

#### Лиття під тиском.

Одним з найбільш підходящих технологічних способів масового виробництва однотипних сцинтиляційних детекторів є метод лиття під тиском.

Технологія виробництва ПСЦ даним методом практично ні чим не відрізняється від традиційної промислової технології лиття під тиском, за винятком стадії змішування полімеру з люмінесцентними доданками.

Використання цього методу для одержання ПСЦ пов'язане з такими його перевагами, як висока продуктивність і відносна дешевина, висока точність виготовлення виробів з високими механічними властивостями [2].

З позиції якості ПСЦ найбільш істотним недоліком методу лиття під тиском є низька прозорість сцинтиляційних пластин.

Техніка лиття під тиском, будучи ефективною технологією масового виробництва у вигляді невеликих пластин (тайлів), на жаль, не дозволяє досягти необхідної якості ПСЦ.

Литтєві тайли мають звичайно на 15 – 20 % менший світловий вихід у порівнянні із пластинами, отриманими механічною обробкою з полімеризаційних блоків.

Так, необхідна технічна довжина ослаблення світла (TAL) для більшості детекторів становить 40 см, а для сцинтиляторів, отриманих литтям під тиском, TAL не перевищує 30 см.

У той же час, оптимізація технологічних параметрів лиття (температур розтопу і форми, часу упорскування, питомого тиску упорскування та ін.) дозволяє значно підвищити якість одержуваних ПСЦ.

До недоліків методу лиття під тиском також слід віднести труднощі досягнення необхідної точності по товщині тайл-пластини, що важливо для калориметрії, неможливість виготовлення пластин великих розмірів, високі витрати на підготовку сировини і високу вартість виробничого устаткування.

#### Екструзійний метод.

Для виробництва протяжних ПСЦ, потреба в яких часто виникає в техніці фізичного експерименту, найбільш прийнятним є екструзійний метод.

Даний метод дозволяє одержувати детектори у вигляді довгих стрижнів (стріпів), смуг, профільних стрічок або листів великої і малої товщини.

Так, наприклад, по проекту MINOS [2] завершується будівництво детектора нейтрино, що складається з 75 тисяч сцинтиляційних смуг (стріпів) довжиною близько 7 м і перетином  $41 \times 10 \text{ мм}^2$ .

Загальна вага стріпів у цьому детекторі перевищує 300 т. Ще один детектор нейтрино створюється по проекті OPERA [2].

Стріпи для OPERA мають трохи менші розміри – довжина 6,7 м, перетин  $26,3 \times 10,6 \text{ мм}^2$ .

Кількість стріпів 35 тисяч, загальна вага близько 70 т.

Особливістю екструзійного методу одержання ПСЦ є процес безперервного продавлювання розігрітої пластичної маси через філь'єру, що дозволяє здійснювати витяжку виробу практично необмеженої довжини, з високою точністю геометричних розмірів профілю.

Крім цього, методом коекструзії, використовуючи спеціальну філь'єру, можна наносити на поверхню сцинтиляційних профілів спеціальні дифузно- або дзеркально-відбиваючого покриття, які необхідні для ефективного світлозбирання.

Даний метод характеризується високою продуктивністю, низькою собівартістю та мінімальними втратами в сировині і матеріалах.

Промислова технологія одержання ПСЦ методом екструзії включає підготовку сцинтиляційних гранул (суміш полімеру з люмінесцентними доданками) у струмі інертного газу і, при необхідності, підготовку суміші для дифузно- або дзеркально-відбиваючого покриття, а також безпосередньо екструзію або коекструзію.

Однак, виходячи з того, що одержувані по цьому методу ПСЦ характеризуються низькою прозорістю (ТАЛ становить 25 – 30 см), запропонований ряд технологічних прийомів, які дозволяють значно підвищити оптичні та сцинтиляційні характеристики екструзійних детекторів: мінімізація екструзування за рахунок створення надлишкового тиску інертного газу, вільне видавлювання нагрітого розтопу блокового полімеру в інертному середовищі та ін.

В табл. 2 наведені основні характеристики ПСЦ, отриманих описаним методом та напрями їх застосування [2, 4].



Основні характеристики ПСЦ, отриманих по різним технологічним методам\*

Показник	Блочна полімеризація	«Скляна» технологія	Лиття під тиском	Екструзія	
				MINOS	OPERA
	UPS-923A-D	UPS-98GC	UPS-96M		
TAL, см	150 – 300	150 – 250	30 – 60	25 – 30	90 – 220
T <sub>s</sub> , %	55 – 60	55 – 60	50 – 55	50 – 55	50 – 55
Застосування	Загального призначення	Калориметрія часток	Калориметрія часток	Загального призначення	

\* TAL – технічна довжина затухання світла.

### Висновки.

Огляд з питання застосувань полімерних матеріалів для виготовлення ПСЦ показав, що на сьогодні існує велика кількість різноманітних ПСК, які використовуються для одержання сцинтиляційних детекторів для застосування в різних наукових і промислових галузях.

В залежності від типу та призначення детектора застосовуються різні методи переробки ПСК в готові ПСЦ.

Загалом, усі роботи пов'язані з ПСЦ або ПСК для їх виготовлення можна класифікувати за такими напрямками:

- пошук складів ПСЦ, які мають найбільш високу прозорість та сцинтиляційну ефективність;
- дослідження зміни властивостей ПСЦ під дією зовнішніх чинників, наприклад іонізуючого випромінювання;
- дослідження можливості отримання ПСЦ із спеціальними властивостями (термостійкість до 140-150 °С, стійкість до радіаційних доз в межах 12-15 Мрад та ін.);
- усунення технологічних та експлуатаційних недоліків ПСЦ шляхом удосконалення технологічних процесів їх отримання та визначення оптимальних технологічних параметрів, які б забезпечили покращення характеристик детекторів.

**Список літератури:** 1. *Гриньов Б.В.* Оптично прозорі та флуоресціюючі полімери / *Б.В. Гриньов, Т.В. Сахно, В.Г. Сенчишин.* – Х.: Інститут Монокристалів, 2003. – 576 с. 2. *Грин'єв Б.В.* Пластмассовые сцинтилляторы / *Б.В. Грин'єв, В.Г. Сенчишин.* – Х.: Акта, 2003. – 324 с. 3. *Барашков Н.Н.* Оптически прозрачные полимеры и материалы на их основе / *Н.Н. Барашков, Т.В. Сахно.* – М.: Химия, 1992. – 77 с. 4. *Гундер О.А.* Полимерные системы и их сцинтилляционные свойства / *О.А. Гундер.* – М.: НИИТЭХИМ, 1975. – 60 с. 5. *Грачев Н.М.* Пластмассовые сцинтилляторы на

основе поливинилтетрагидронафталина с максимумом свечения 500 мкм / *Н.М. Грачев, В.Д. Безуглый, А. С. Дыханова* // Приборы и техника эксперимента. – 1964. – № 6. – С. 61 – 62. **6.** *Downs J.W.* Organic-glass scintillators / *J.W. Downs, F.L. Smith* // *Nucleonics*. – 1958. – Vol. 16, № 3. – P. 94 – 96. **7.** *Kumasaki I.* Rubber scintillators using industrial solvents / *I. Kumasaki* // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1974. – Vol. 13, № 1. – P. 195 – 196. **8.** *Auronett C.* New low cost acrylic scintillators / [*C. Auronett, H. Blumenfeld, G. Bosc and ath.*] // *Nucl. Instrum. and Meth.* – 1980. – Vol. 169, № 1. – P. 57 – 64. **9.** *Markley F.W.* Plastic scintillators from cross-linked epoxy resins / *F.W. Markley* // *Mol. Cryst.* – 1968. – Vol. 4, № 1 – 4. – P. 303 – 317. **10.** Пат. 4495084 США, МПК G01T1/202. Plastic scintillator / *Shimizu Tohru, Nakagawa Junji*; заявник Kyowa Gas Chem IND CO LTD. – № 19820408452; заявл. 16.08.82; опубл. 22.01.85. **11.** *Гундер О.А.* Дейтеросодержащие пластмассовые сцинтилляторы / *О.А. Гундер, С.А. Малиновская, Л.Е. Тесля* // Приборы и техника эксперимента. – 1971. – № 5. – С. 78 – 79. **12.** *Гейдур С.А.* Эпоксидные полимеры - новый класс материалов для интегральной оптики / *С.А. Гейдур, А.Г. Морозов, В.П. Сидякова* // *Оптика и электроскопия*. – 1988. – Т. 64, № 5. – С. 1148 – 1151. **13.** *Борткевич А.В.* Твердотельные активные среды на основе эпоксиполимерных матриц, активированных красителями / [*А.В. Борткевич, С.А. Гейдур, О.О. Каранетян и др.*] // *Журн. прикл. спектр.* – 1989. – Т. 50, № 2. – С. 210 – 216. **14.** Пат. 5110500 США, МПК G 01 T 1/203. Polysiloxane scintillator composition / *Walker James*; заявник Univ Florida. – № 19900492452; заявл. 13.03.90; опубл. 05.05.92. **15.** Пат. 2225588 Япония, МПК G 01 T1/203. Polysiloxane scintillator composition / *Lieimuzu Kei Uookaa*; заявник Univ Florida. – № 19890227306; заявл. 01.09.89; опубл. 07.09.90. **16.** Пат. 2059265 Российська Федерація, МПК G 01 T1/203. Сцинтиллятор на основе полиорганосилоксанового каучука / *Андрущенко Л.А., Гершун А.С., Власов В.Г., Лисовая И.В., Семиноженко В.П., Шериуков В.И.*; заявник Инст. монокристаллов АН Украины. – № 19925062123; заявл. 28.09.92; опубл. 27.04.96. **17.** Пат. 9109326 Войс, МПК G 01 T1/203. Elastic scintillator material / *Oikari Timo*; заявник Suontaustai Wallac Oy. – № 1989FI00230; заявл. 11.12.89; опубл. 27.06.91. **18.** *Безуглый В.Д.* Пластмассовые сцинтилляторы на смешанных основах / *В.Д. Безуглый, С.А. Мухина* // Приборы и техника эксперимента. – 1967. – № 2. – С. 82 – 84.

*Поступила в редколлегию 28.03.10*

## Содержание

1.	<b>В.В. РОМАНЮК</b> ПОБУДОВА ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ В'ЯЗКОСТІ ПОЛІМЕРІВ З ВИКОРИСТАННЯМ МАТРИЧНОЇ ГРИ	3
2.	<b>А.Н. ДУБОВЕЦ, Б.Г. ЛЯХ, В.И. ТОШИНСКИЙ, М.А. ПОДУСТОВ, И.И. ЛИТВИНЕНКО, И.Г. ЛЫСАЧЕНКО, А.М. ДЗЕВОЧКО</b> РОТАЦИОННЫЙ ВИСКОЗИМЕТР	14
3.	<b>П.О. НЕКРАСОВ</b> ТЕРМОДИНАМІЧНІ АСПЕКТИ ПРОЦЕСУ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГЛІЦЕРОЛІЗУ ЖИРІВ	19
4.	<b>М.О. ПОДУСТОВ, І.І. ЛИТВИНЕНКО, О.М. ДЗЕВОЧКО, Р.С. ЧОРНОНОГ</b> СИСТЕМА АВТОМАТИЗОВАНОГО УПРАВЛІННЯ КОНТАКТНИМ ВУЗЛОМ У ВИРОБНИЦТВІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН	26
5.	<b>Н.В. ЧЕПЕЛЬ, Н.Е. ФРОЛОВА, В.Д. ІВАНОВА, В.О. УСЕНКО</b> ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФІРНОЇ ОЛІЇ ПОЛИНУ ЛИМОННОГО ЯК ПЕРСПЕКТИВНОЇ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА НАТУРАЛЬНИХ АРОМАТИЗАТОРІВ	30
6.	<b>А.С. РЫЩЕНКО, Я.Н. ПИТАК, И.А. ОСТАПЕНКО</b> ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ МАСС МУЛЛИТОКОРУНДОВЫХ СТОПОРНЫХ ТРУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИМПЛЕКС-РЕШЕТЧАТОГО МЕТОДА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА	38
7.	<b>В.И. ТОШИНСКИЙ, О.В. ПУГАНОВСЬКИЙ, Ю.А. БАБІЧЕНКО, І.Л. КРАСНІКОВ</b> КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНА СИСТЕМА КЕРУВАННЯ ЯКІСТЮ СПАЛЮВАННЯ ПРИРОДНОГО ГАЗУ	43
8.	<b>В.В. МАРУЩЕНКО, О.В. САКУН, С.Р. АРТЕМ'ЄВ</b> СУЧАСНІ АСПЕКТИ ПІДГОТОВКИ ВІЙСЬКОВИХ ФАХІВЦІВ З ПИТАНЬ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ВІЙСЬК	49
9.	<b>Ф.І. ГОНЧАРОВ, В.М. ШТЕПА</b> ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ЗАСОБИ ЗАХИСТУ ВОДНИХ ДЖЕРЕЛ ВІД НЕБЕЗПЕЧНИХ РЕЧОВИН В УМОВАХ ДІЇ НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ	55
10.	<b>А.А. НЕГАДАЙЛОВ, В.П. ШАПОРЄВ</b> АНАЛІЗ ВПЛИВУ ДІАМЕТРА КУСКОВОГО МАТЕРІАЛУ НА ОТРИМАННЯ ВАПНА ВИСОКОЇ ЯКОСТІ В ШАХТНІЙ ПЕЧІ	60
11.	<b>В.И. ВИННИЧЕНКО, Н.Ю. ЖУКОВА</b> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ CaO И Ca(OH) <sub>2</sub> В ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМИСТОЙ СМЕСИ	65
12.	<b>Л.М. ЧЕРНЯК, С.О. ФАЛЬКО</b> СПОСІБ ДОСЛІДЖЕННЯ ДИСПЕРСНОГО СКЛАДУ КРАПЕЛЬ У ФАКЕЛІ, УТВОРЕНОГО ВІД РОЗПИЛЮВАННЯ РІДИН ВІДЦЕНТРОВИМ ПЛІВКОВИМ РОЗПИЛЮВАЧЕМ У ВИХРОВОМУ АПАРАТІ	69
13.	<b>В.И. ТОШИНСКИЙ, И.И. ЛИТВИНЕНКО, И.Г. ЛЫСАЧЕНКО, А.Г. ШУТИНСКИЙ, В.А. ШУТИНСКИЙ</b> УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ХАРАКТЕРИСТИК НАДЕЖНОСТИ КОМПЬЮТЕРНО-ИНТЕГРИРОВАННЫХ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ	75
14.	<b>О.Б. ЦЕЛИЩЕВ</b> РОЗРОБКА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ГЕНЕРАТОРА ГІДРОКСИЛЬНИХ РАДИКАЛІВ	80

15.	<b>В.Г. САЛЬНИК</b> ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОДНИХ СИСТЕМ ГЛИНИ SANTON-L	89
16.	<b>Е.В. СЕМКИНА, Б.И. БАЙРАЧНЫЙ</b> МЕХАНИЗМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ ИЗ ГИДРОКСО-ТАРТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	95
17.	<b>О.А. ЖУГАН, О.І. ЛЬЇНСЬКА, А.П. МЕЛЬНИК</b> ПРО СПРЯМУВАННЯ РЕАКЦІЇ АМІДУВАННЯ ТРИАЦИЛГЛЦЕРИНІВ В БІК ОТРИМАННЯ МОНОАЦИЛГЛЦЕРИНІВ	100
18.	<b>І.М. ПОЛЕВИК, Л.В. ТРУБНІКОВА, В.М. АРТЕМЕНКО, А.О. МАЙЗЕЛІС</b> ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТЬ СПЛАВОМ ОЛОВО-СУРМА З КОМПЛЕКСНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	104
19.	<b>В.В. ДАЦЕНКО</b> ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИОНИЗАЦИИ МЕДИ В КИСЛЫХ МЕДНОХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ	108
20.	<b>Я.Б. ЯКИМЕЧКО, Л.Я. ПАРАЩУК, Н.І. ПЕТРОВСЬКА</b> ПРО МЕХАНИЗМ РОЗШИРЕННЯ НЕГАШЕНОГО ВАПНА	114
21.	<b>А.И. ПИЛИПЕНКО, А.П. ПОСПЕЛОВ, Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, Г.В. КАМАРЧУК</b> ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	120
22.	<b>М.В. БЛІБКО, І.В. ДОБОНІЙ, В.А. ДОМАРЕЦЬКИЙ</b> ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАГУВАННЯ ПРЯНО-АРОМАТИЧНИХ РОСЛИН ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ВЕРМУТІВ	126
23.	<b>А.Г. ТРОШИН, В.Ф. МОИСЕЕВ, Н.Г. ПОНОМАРЕВА, А.Ф. МАЦАК</b> МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДВИЖЕНИЯ ОСАДКА В ЗОНЕ УПЛОТНЕНИЯ ОСАДИТЕЛЬНОЙ ШНЕКОВОЙ ЦЕНТРИФУГИ	131
24.	<b>Д.Т. ОМАРОВА, В.О. САВЧЕНКО, Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ</b> ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА	143
25.	<b>С.Г. ПОЛОЖАЙ, Т.Ю. ШМАТЬКО, В.В. КОЛЕДА</b> РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ И КАЧЕСТВЕННОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КАРБИДКРЕМНИЕВОЙ СТЕКЛОКЕРАМИК	147
26.	<b>В.И. УБЕРМАН, А.Е. ВАСЮКОВ, Л.А. ПОЛОСУХИНА, В.В. КАРТАШЕВ, А.М. КАСИМОВ, А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, Л.А. ВАСЬКОВЕЦ</b> ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА	154
27.	<b>В.І. БОРОДІН, І.В. ХИТРОВА, О.В. ЛУК'ЯНОВ</b> ПІДВИЩЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ СОРБЕНТУ ШЛЯХОМ МОДИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЕВОГО ВОЛОКНА	168
28.	<b>О.П. МІРОШНІЧЕНКО, І.В. ХИТРОВА</b> ДОСЛІДЖЕННЯ ОЧИЩЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО СТОКУ НАФТОПЕРЕРОБНОГО ЗАВОДУ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОКОАГУЛЯЦІЇ	172
30.	<b>Д.О. БЛИЗНЮК, В.В. ЛЕБЕДЄВ, В.Л. АВРАМЕНКО</b> ПЛАСТМАСОВІ СЦИНТИЛЯТОРИ – ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ, ТИПИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ	176

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

# ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск  
“Хімія, хімічна технологія та екологія”

**Збірник наукових праць**

Випуск № 22

Науковий редактор д.т.н., проф. М.І. Рищенко

Технічний редактор С.З. Зеленцов

Відповідальний за випуск к.т.н. І.Б. Обухова

Обл.-вид. № 92-10

Підп. до друку 04.04.2010 р. Формат 60x84 1/16. Папір офісний.  
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 10. Обл.-вид. арк. 10,5  
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 831. 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