

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

Сборник научных трудов

Тематический выпуск

«Химия, химическая технология и экология»

31'2011

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. Лупикив, 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

Харьков 2011

УДК 621.833

Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2011. – № 31. – 149 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 № 5 від 27.05.2011 р.**

ISSN 2079-0821

© Національний технічний університет «ХПІ», 2011

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

Ю.М. ПЛАХОТНА, аспірант, НТУ «ХПІ»,

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

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФЕРМЕНТІВ ЩОДО ГІДРОЛІТИЧНОГО РОЗЩЕПЛЕННЯ ЖИРІВ

В роботі проведено вибір ліпаз для глибокого гідролізу жиру з метою отримання жирних кислот. В результаті серед низки ферментів найбільш ефективними виявилися зарубіжний фермент Lipozyme TL 100L («Novozymes», Данія) та ензим вітчизняного виробництва Солізім (БПО «Ензим», Україна). Показано, що обрані ліпази однаково ефективні в процесі гідролізу жирів, встановлено діапазони раціональних рН та температури для кожного з вказаних біокаталізаторів.

В работе проведен выбор липаз для глубокого гидролиза жира с целью получения жирных кислот. В результате среди ряда ферментов наиболее эффективными оказались зарубежный фермент Lipozyme TL 100L ("Novozymes", Дания) и энзим отечественного производства Солизим (БПО "Энзим", Украина). Показано, что избранные липазы одинаково эффективны в процессе гидролиза жиров, установлены диапазоны рациональных рН и температуры для каждого из указанных биокатализаторов.

In this paper screening of lipases for deep hydrolysis of fats in order to get free fatty acids was performed. Foreign enzyme Lipozyme TL 100L («Novozymes», Denmark) and domestic catalytic agent Solizimum («Enzyme», Ukraine) were chosen as the most effective among series of lipases. It was shown, that enzymes are equally active for fat hydrolysis, rational pH and temperature ranges for each lipase mentioned were determined.

Сучасний стан українських підприємств характеризується використанням традиційних технологій, які не завжди дозволяють отримувати продукцію, що є конкурентоспроможною на європейському ринку. Одним з таких виробництв в олійно-жировій галузі є одержання жирних кислот (ЖК) методом гідролізу.

Дистильовані ЖК є сировиною для виготовлення туалетного мила, резинотехнічних виробів, бавовняних тканин, емульгаторів, косметичних препаратів та ін. Рідка фракція жирних кислот з вмістом олеїнової кислоти не менше 75 % (олеїн) використовується у виробництві хімічних волокон. Технічна стеаринова кислота (стеарин) знаходить своє застосування при виготовленні автопокривок, фотоплівки, ударостійкого полістиролу, стабілізаторів для полімерів, коротколанцюгові ЖК є ароматизаторами [1, 2].

Поліненасичені жирні кислоти використовуються у медицині та фармацевтиці [3], для виготовлення лікувально-профілактичних препаратів, у дієтичних продуктах [4, 5] та для синтезу олії, збагаченої діацилгліцеридами, та структурованих ліпідів.

Існує декілька способів проведення повного гідролізу жиру: розщеплення під дією кислотних, гетерогенних (оксиди металів) каталізаторів, лужний та безреактивний гідроліз.

Раніше у промисловості широко використовували гідроліз жирів у присутності суміші сірчаної та деяких сульфокислот, які мають поверхнево-активні властивості (реактив Твитчела або контакт Петрова). Застосування цих сумішей кислот дозволяє здійснити процес з великою швидкістю при температурі 100 °C.

На сьогоднішній день в Україні більш популярними є лужний та безреактивний гідроліз. У випадку омилення жиру лугом є необхідність використання кислоти для розкладання мила та нейтралізації надлишку лугу.

Безреактивний процес відбувається при температурі 200 – 225 °C та тиску 2,0 – 2,5 МПа без додавання каталізаторів, при такій температурі джерелом іонів водню і гідроксид-іонів є вода внаслідок підвищеного ступеню дисоціації. Безреактивний гідроліз забезпечує у порівнянні з каталітичним більш високу якість гліцерину і жирних кислот, а також покращує вихід продуктів, але висока температура та тиск не дозволяють отримувати у такий спосіб ненасичені ЖК.

Подолати всі недоліки вищезгаданих технологій можуть процеси з використанням у якості каталізаторів ферментних препаратів. Ферменти, або ензими, являють собою високоспеціалізований клас речовин білкової природи, який використовується живими організмами для здійснення багатьох тисяч взаємопов'язаних хімічних реакцій, включаючи розпад, синтез та взаємоперетворення великої кількості різноманітних хімічних сполук [6]. Не входячи у склад кінцевих продуктів, вони дозволяють значно прискорити перетворення речовин, збільшити вихід готової продукції, підвищити її якість, зекономити енергоресурси та інше [7].

Сьогодні для отримання ферментних препаратів харчового призначення використовують органи та тканини сільськогосподарських тварин, культурні рослини (ананас, соя, папайя, інжир) та спеціальні штами мікроорганізмів.

Ферменти тваринного походження – це в основному побічні продукти м'ясної промисловості, найчастіше з панкреатичної залози [8, 9] або з иб [10],

тобто їх джерело та асортимент обмежені, а технологія трудомістка.

Більш поширеними є ензими рослинного походження, наприклад, з насіння рицини [5, 11] та насіння чорного тмину *Nigella sativa* L. [5]. При використанні останнього для гідролізу олії з бурачника при 40 °C з водою і гексаном збільшували вміст вільної γ -лінолевої кислоти в системі [12]. Однак, порівняно з витратами рослинних матеріалів, кількість вилучених рослинних ферментів дуже мала. До того ж, як і з тваринними ензимами, виникають проблеми рентабельності виробництва.

Найбільше розповсюдження здобули ферменти мікробного походження [7]. Сучасні технології дозволяють вилучити з мікроорганізмів ферменти любого типу з бажаними властивостями, тому більшість досліджень присвячено саме їх використанню.

Ферменти мікроорганізмів мають помірну термостабільність. Ліпаза *Rhizopus niveus* втрачає 40 % активності за півгодини при 50 °C. *Pseudomonas fluorescens* – 40 % за той самий час при 60 °C, *Rhizopus japonicus* – 50 % – при 55 °C. Термостабільність зменшується в міководних системах. Для проведення тривалих процесів в таких середовищах ензими іммобілізують на твердих та гелеподібних носіях. Ліпаза *Pseudomonas fluorescens*, яка була іммобілізована на смолі Дауекс MWA-1, зберегла 73 % активності після 160 годин роботи при 60 °C в концентрованому субстраті [13].

Ензими виявляють специфічність до оптичних ізомерів ефірів (стереоспецифічність) позиційну, гліцеридну та жирнокислотну.

За позиційною специфічністю ліпази поділяють на дві групи: позиційно неспецифічні, які вивільняють при гідролізі триацилгліцеринів (ТАГ) жирні кислоти (ЖК) зі всіх трьох позицій та 1,3-специфічні. Прикладами неспецифічних є ліпази *Candida cylindracea*, *Geotrichum Candidum*, *Pseudomonas* sp.; 1,3-специфічні ліпази грибів роду *Rhizopus*, *Aspergillus niger*, *Candida lipolytica*, а також ліпаза підшлункової залози. У більшості відомих біокатализаторів гідролізу не відзначено стереоспецифічності, яка відрізняє положення 1 та 3 в ацилгліцеридах. Лише у відношенні ліпази золотистого стафілокока відомо, що вона гідролізує ефірні зв'язки з 3 положення в 10 разів повільніше, ніж з 1 [14].

Жирнокислотна специфічність ферментів виявляється у перевазі до ЖК певної довжини ланцюга. В цілому ліпази легко вивільняють ЖК середньої довжини. Це характерно для ензимів мікроскопічних грибів за винятком пеніцилів. Ліпаза *Penicillium roqueforti* віддає перевагу кислотам з коротким ла-

нцюгом та практично не каталізує відщеплення довголанцюгових ЖК. Ліпази *Preudomonas* і *Candida* не обмежені в специфічності по відношенню до довголанцюгових ЖК, а *Geotrichum candidum* специфічна до довголанцюгових ЖК, в яких є цис-подвійні зв'язки в омега-9 позиції, як олеїнова, лінолева, ліноленова та ін. [15].

Ацилгліцерінова специфічність виявлена не у всіх ліпаз. Фермент із *Penicillium cyclosporum* I гідролізує МАГ і ДАГ та практично не діє на триацилгліцерини, в той час як *Penicillium cyclosporum* II атакує всі зв'язки у триацилгліцерині [16].

Світовими лідерами у виробництві ферментів є Данія, Нідерланди та Фінляндія. В Україні існує порівняно небагато підприємств з випуску ензимів. Один з них знаходиться у м. Ладижині, де випускаються ліпази Ліполактин (продуцент – грибна культура *Oospora lactis*) та Солізім (продуцентом є *Penicillium solitum*).

На сьогоднішній день недостатньо комплексних даних щодо ефективності використання ензимів вітчизняного виробництва у порівнянні з відомими закордонними аналогами.

Метою роботи був вибір найбільш ефективної ліпази для проведення гідролізу жиру, який спрямовано на отримання максимального виходу жирних кислот.

Для дослідження було обрано доступні на українському ринку промислові біокаталізатори: 4 ліполітичних фермента датської фірми Novozymes: Lipozyme TL 100L (продуцентом є мікроорганізм *Thermomyces lanuginosus*), Lipozyme RM IM (*Rhizomucor miehei*), Lecitase Ultra (*Thermomyces lanuginosus* та *Fusarium oxysporum*), Lipozyme CALB L (*Aspergillus niger*) та вітчизняний ферментний препарат Солізім (*Penicillium solitum*).

На швидкість біокаталітичного гідролізу жирів суттєво впливає активність ферменту. Вона може змінюватися залежно від умов середовища. Зокрема, для ферментних процесів характерні зони температурного та рН оптимумів, тобто при значеннях вказаних параметрів більше або менше оптимальних активність ензимів знижується.

Експерименти було проведено при варіюванні значень рН в інтервалі 5 – 9 та температури у межах 20 – 80 °С. Мольне співвідношення води до жиру (використовувалась соняшникова олія) було однаковим в усіх дослідженнях 25 : 1, тривалість процесу 1 година, вміст ферментного препарату 10 % від маси жиру. Зупиняли реакцію термічною інактивацією ферменту.

Кількісно ефективність ензиму характеризували за ступенем гідролізу, тобто вмістом вільних жирних кислот у розщепленому жирі, що виражається у відсотках та розраховується за формулою [17]:

$$CG = \frac{KЧ}{ЧО} \cdot 100,$$

де $KЧ$ – кислотне число зразка, мг КОН/г, $ЧО$ – число омилення вихідного жиру, мг КОН/г.

За результат приймали середнє арифметичне значення трьох паралельних вимірювань. Отримані дані представлено на рисунках 1 – 5.

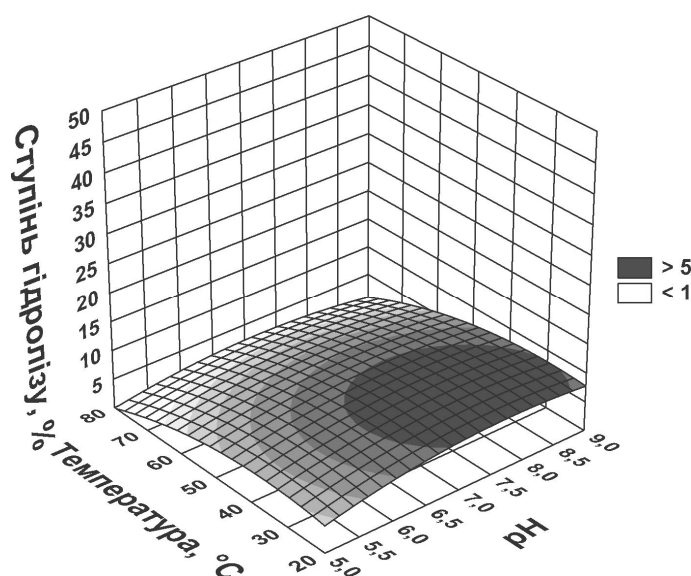


Рис. 1. Гідроліз жиру під дією ферменту Lipozyme CALB L

Результати, представлені на рис. 1, свідчать про те, що ліпаза Lipozyme CALB L не є ефективним каталізатором процесу гідролізу жирів і дозволяє отримати лише невисокий ступінь розщеплення жиру (не більш 9 %).

Як видно з графіку, представленому на рис. 2, ефективність ліпази Lipozyme RM IM незначно перевищує рівень попереднього ферменту Lipozyme CALB L (ступінь гідролізу жиру знаходиться в межах 17 – 18 %).

В той же час застосування ферментного препарату Lecitase Ultra дозволяє поглибити ступінь розщеплення жиру майже вдвічі: в умовах експерименту вказаний показник становить більше 30 % (рис. 3).

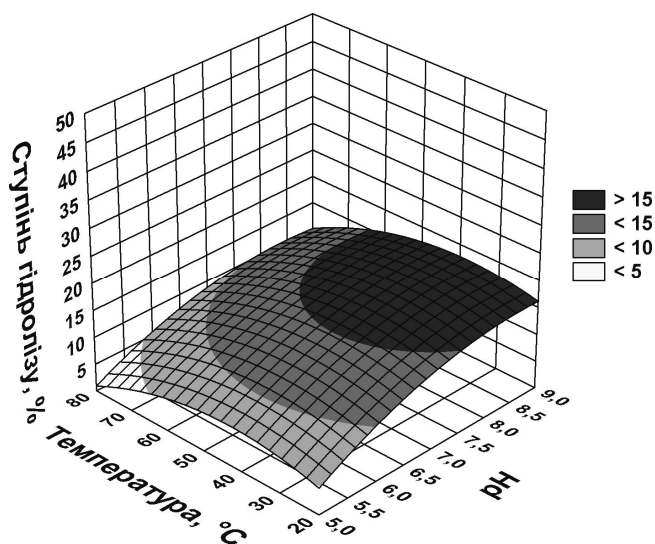


Рис. 2. Гідроліз жиру під дією ферменту Lipozyme RM IM

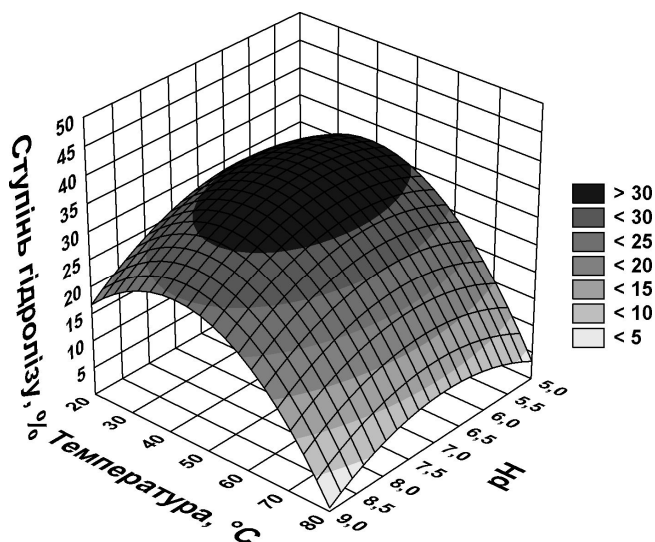


Рис. 3. Гідроліз жиру під дією ферменту Lecitase Ultra

Аналіз результатів дослідження, наведених на рис. 4, вказує на те, що у випадку застосування фермента Lipozyme TL 100L ступінь гідролізу складає більш 40 %. Вказаний фермент проявляє найбільшу активність в таких умовах: температура 40 – 60 °C, pH 7 – 8,5.

Результати досліджень, представлені на рис. 5, свідчать про те, що ліпаза Солізім (*Penicillium solitum*) дозволяє в умовах експерименту досягти ступеня гідролізу також більше 40 %.

Проте раціональні межі температури та pH при застосуванні вказаної ліпази відрізняються від Lipozyme TL 100L та становлять відповідно 20 – 35 °C та 6,5 – 7,5.

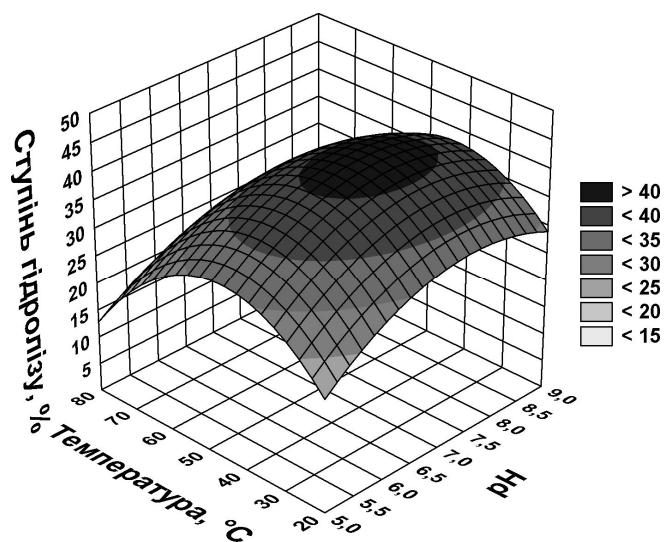


Рис. 4. Гідроліз жиру під дією ферменту Lipozyme TL 100L

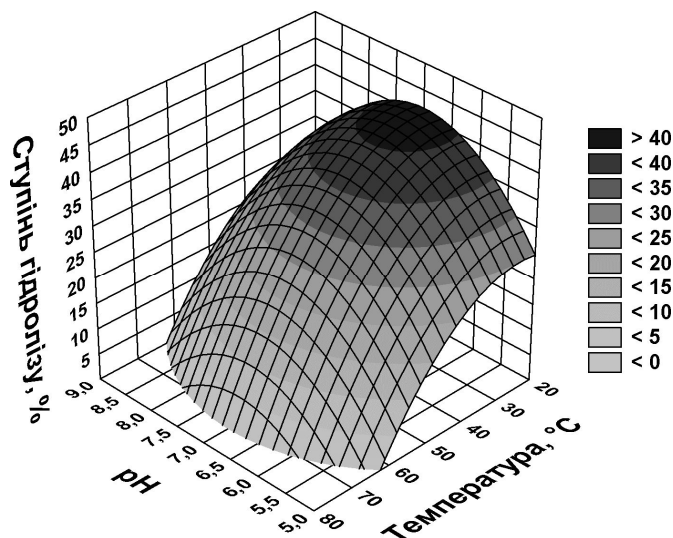


Рис. 5. Гідроліз жиру під дією ферменту Солізім

Таким чином, аналіз отриманих даних свідчить про те, що серед усіх досліджуваних ферментів найбільш ефективними виявились ліпази Lipozyme TL 100L (*Thermomyces lanuginosus*) та Солізім (*Penicillium solitum*). Перевагою препарату вітчизняного виробництва є помірна ціна та висока каталітична активність. В той же час вказаний препарат є досить термолабільним, інактивація відбувається вже при 45 – 50 °C, що унеможливорює його використання для гідролізу високоплавких жирів. У таких випадках ефективною альтернативою є ліпаза з *Thermomyces lanuginosus*, температура денатурації білкової структури якої відбувається при 70 – 75 °C.

Список літератури: 1. Сарафанова Л.А. Пищевые добавки: энциклопедия / Л.А. Сафарова. – [2-е изд.]. – С-Пб: ГИОРД, 2004. – 809 с. 2. Кудрина Г.В. Применение в резинах солей жирных кислот на основе отхода производства растительных масел / Г.В. Кудрина // Фундаментальные исследования. – 2009. – № 7. – С. 20 – 21. 3. Гаврисюк В.К. Применение Омега-3 полиненасыщенных жирных кислот в медицине / В.К. Гаврисюк // Укр. пульмон. журн. – 2001. – № 3. – С. 5 – 10. 4. Шеламанова С.А. Использование липолитически расщепленных масел при выработке диетического хлеба / С.А. Шеламанова, Н.М. Дерканосова, Н.В. Янышева // Кондитерское и хлебопекарное производство. – 2003. – № 6. – С. 5 – 12. 5. Melek T. Partial purification of *Nigella sativa* L. seed lipase and its application in hydrolytic reactions. Enrichment of γ -linolenic acid from borage oil / [T. Melek, A.H. Auge, U. Guldem et all.] // JAOCS. – 2003. – Vol. 80, № 3. – P. 237 – 241. 6. Синеокий С. Разработка эффективных продуцентов липаз и новых технологий их использования / С. Синеокий // В мире науки. – 2006. – № 7. – С. 47 – 51. 7. Докучаева Г. Рынок ферментов: в ожидании перемен / Г. Докучаева // Формула Бизнес пищевых ингредиентов. – 2009. – № 2. – С. 15 – 17. 8. Зиновьева М.Е. Гидролиз оливкового масла панкреатической липазой в неводных средах / М.Е. Зиновьева, Н.В. Калачева, В.С. Гамаюрова // Биотехнология. – 1998. – №2. – С. 64 – 67. 9. Barton R. H. ¹³C Nuclear magnetic resonance characterisation of the reaction products of lamb pregastric lipase catalysed hydrolysis of tributylglycerol / R.H. Barton, C.J. O'Connor // JAOCS. – 1998. – Vol. 75, № 8. – P. 967 – 976. 10. Хасанов Х.Т. Исследование различных липаз для получения продуктов, обогащенных полиеновыми кислотами при гидролизе рыбьего жира / Х.Т. Хасанов, И.Т. Якубов, Л.М. Зпштейн // Прикл. биохимия и микробиология. – 1991. – 27, № 4. – С. 554 – 557. 11. Тютюнников Б.Н. Технология переработки жиров / Б.Н. Тютюнников, Г.Л. Юхновский, А.Л. Маркман. – М.: Пищепромиздат, 1950. – 782 с. 12. Dandik L. The kinetics of hydrolisis of *Nigella sativa* (black cumin) seed oil catalyzed by native lipase in ground seed / L. Dandik, H. A. Aksoy // JAOCS. – 1992. – Vol. 69, № 12. – P. 1239 – 1241. 13. Aehle W. Enzymes in industry: production and applications / Wolfgang Aehle. – Wiley: VCH, 2007. – 489 p. 14. Rastall R.A. Novel Enzyme Technology for Food Applications / R.A. Rastall. – UK: CRC Press, 2007. – 320 p. 15. Дженсон Р. Липолитические ферменты / Р. Дженсон, Х. Брокерхоф. – М.: Мир, 1978. – 396 с. 16. Chahinian H. Kinetic properties of *Penicillium cyclopium* lipases studied with vinyl esters / [H. Chahinian, L. Nini, E. Boitard et all.] // Lipids. – 2000. – Vol. 35, № 8. – P. 919 – 925. 17. Virto M.D. Enzymatic hydrolysis of animal fats in organic solvents at temperatures below their melting points / [M.D. Virto, J.M. Lascaray, R. Solozabal, M. de Renobales] // JAOCS. – 1991. – Vol. 68, № 5. – P. 324 – 327.

Надійшла до редколегії 20.05.11

Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, канд. техн. наук,

старш. научн. сотр., НТУ «ХПИ»,

Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

А.С. ШЕПЕЛЕНКО, мл. научн. сотр., НТУ «ХПИ»,

Л.П. ФОМИНА, канд. физ.-мат. наук, старш. научн. сотр., НТУ «ХПИ»

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ЖЕЛЕЗО-ВОЛЬФРАМ НЕСТАЦИОНАРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Наведено результати досліджень електрохімічного одержання сплаву залізо-вольфрам з кислого хлоридного розчину. Визначено вплив режиму імпульсного електролізу на фізико-хімічні властивості та склад покриттів.

Представлены результаты исследований электрохимического получения сплава железо-вольфрам из кислого хлоридного раствора. Определено влияние режима импульсного электролиза на физико-химические свойства и состав покрытий.

Results of obtaining alloys electrochemical studies from acidic chloride solution are given. The influence of pulsed electrolysis modes on physical and chemical properties and composition of coatings is identified.

Актуальной проблемой является создание функциональных покрытий с прогнозируемыми свойствами. Среди таких материалов значимое место занимают электролитические сплавы железа вследствие его доступности и дешевизны. Наиболее важным направлением исследований является замена такими сплавами дефицитных материалов, в первую очередь на основе никеля и кобальта. Перспективными для этих целей могут оказаться сплавы железа с вольфрамом, однако их электросинтез и свойства изучены не достаточно.

Структура, свойства и состав электрохимически осажденных сплавов, а также выход по току существенным образом зависят от условий их осаждения. Сплавы вольфрама с металлами группы железа получают из электролитов, в которых вольфрам присутствует в виде иона вольфрамата [1]. Осадки обычно обладают высокой твердостью, имеют высокие внутренние напряжения, хрупки, но износостойки. Покрытия сплавом железо-вольфрам отличаются высокой коррозионной стойкостью в различных средах. Содержание вольфрама в сплаве повышается с увеличением отношения концентраций металлов W : Fe в электролите, ростом температуры и плотности тока [2].

Методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа исследованы взаимосвязь состава, морфологии и свойств покрытий сплавов Fe-W, осажденных на постоянном токе из цитратно-аммиачного электролита. Показано, что структура получаемых покрытий сплавов Fe-W является нанокристаллической, аморфной (размеры блоков 3 – 4 нм).

Однако актуальной остается задача снижения рабочих температур электросинтеза, а также интенсификация осаждения сплавов Fe-W с прогнозируемым соотношением компонентов за счет использования нестационарных режимов электролиза, что и составило предмет исследования. Поляризационные зависимости получали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1, скорость сканирования потенциала – 10 мВ/с. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлоридсеребряный полуэлемент. Сплав Fe-W наносили из электролита, г/дм³: FeCl₂·4H₂O – 200, Na₂WO₄ ·2H₂O – 100, кислота лимонная – 20, кислота аскорбиновая – 2.

В процессе электролиза pH поддерживали в диапазоне 1,5 ÷ 2,0. Материалом подложки была сталь 08 кп. Образцы – прямоугольные пластинки, которые предварительно шлифовали и обезжиривали. Анодное травление проводили в вышеуказанном электролите при 5 А/дм² [3]. Состав сплавов Fe-W определяли рентгеновским универсальным техническим спектрометре “СПРУТ”.

Осаждение сплава Fe-W вели переменным асимметричным током частотой 50 Гц при температуре электролита 25 ± 1 °С. Катодная плотность тока составляла 10 А/дм², в то время как амплитуду анодной составляющей в течение первых 5 минут уменьшали с 15 до 2,5 А/дм². Для предотвращения роста дендритов на заключительной стадии формирования покрытия соотношение катодной составляющей тока к анодной (К) уменьшали до пяти [4].

Для оценки возможности использования вольфрама в качестве растворимого анода проводили поляризационные испытания.

На циклической поляризационной зависимости в электролите, используемом для осаждения сплава железо-вольфрам (рисунок (а)) при катодной поляризации наблюдали участок с предельной плотностью тока 35 А/дм² при потенциалах 1,05 – 1,15 В. При изменении направления сканирования потенциала в анодную область на вольтамперограмме наблюдали экспоненциальный рост при изменении потенциала, а при достижении значения потенциала -0,6 В отмечено растворение сплава. Максимум плотности тока растворения сплава, осажденного при катодной поляризации, достигается при потенциале

-0,026 В и составляет 60,0 А/дм². Изменение направления сканирования потенциала в катодную область приводит к растворению вольфрамового электрода. При этом наблюдается линейная зависимость, которая при низких плотностях тока переходит в экспоненциальную. Следовательно вольфрам можно использовать в качестве растворимого анода в исследованном электролите.

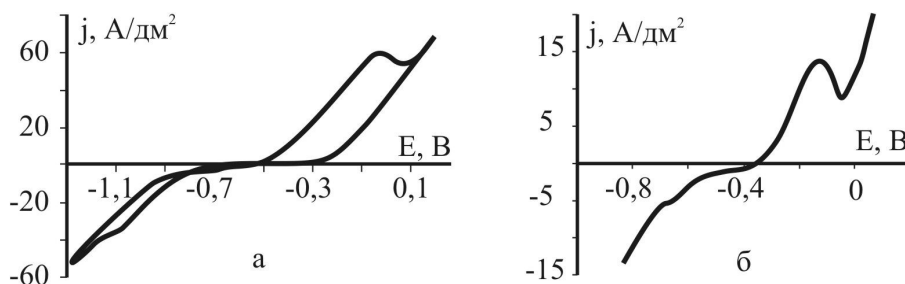


Рисунок – Потенциодинамические зависимости вольфрамового (а) и стального (б) электрода в электролите осаждения сплава железо-вольфрам

Поляризационная зависимость для стального электрода в электролите осаждения сплава железо-вольфрам (рисунок (б)), при катодной поляризации характеризуется наличием участка с предельной плотностью тока 5 А/дм² при потенциале -0,65 В. При достижении значения потенциала -0,32 В наблюдалось растворение сплава, для которого максимум плотности тока 14,0 А/дм² достигался при потенциале -0,15 В. Затем происходило снижение тока и при потенциале -0,05 В наблюдали растворение стального электрода.

Для интенсификации процесса осаждения сплавов Fe-W использовали нестационарные режимы электролиза, плотность тока для которых выбирали из анализа вышеописанных вольтамперограмм. Осаждение сплава Fe-W вели переменным асимметричным током частотой 50 Гц при температуре электролита 25 ± 1 °С. Катодная плотность тока была постоянна, и составляла 10 А/дм², в то время как амплитуду анодной составляющей течение первых 5 минут уменьшали с 15 до 2,5 А/дм². Для предотвращения роста дендритов на заключительной стадии формирования покрытия соотношение катодной составляющей тока к анодной уменьшали до пяти [4]. Осаждение проводили в течение 30 – 60 мин. Ранее нами было установлено, что варьированием величины соотношения катодной плотности тока к анодной можно получить покрытия различной структуры с прогнозируемыми свойствами [3, 4].

Выход по току при осаждении сплава железо-вольфрам в исследованном диапазоне плотностей тока изменялся от 76 до 98 % и монотонно возрастал при повышении средней плотности тока, при этом микротвердость получен-

ных осадков симбатно изменялась от 550 до 630 единиц по Виккерсу. С увеличением частоты импульсов от 10 до 50 Гц выход по току сплава повышался на 15%. Концентрация железа в сплаве уменьшается от 90,1 до 86,3 % с ростом средней плотности тока.

Рентгеновским спектральным анализом установлен состав сплава железа-вольфрам (таблица) в зависимости от параметров электролиза. Содержание железа в сплаве уменьшается от 90,1 до 86,3 % при росте средней плотности тока, содержание вольфрама при этом возрастает с 9,9 до 13,7 % . При электролизе с частотой импульсов 10 Гц содержание железа в сплаве несколько ниже, чем при частоте 50 Гц.

Таблица

Режим электролиза и состав сплава Fe-W

Режим электролиза					Склад сплаву, %	
$J_k, \text{А/дм}^2$	$J_a, \text{А/дм}^2$	$J_{\text{сер}}, \text{А/дм}^2$	К	$\tau_{\text{пер.}}, \text{с}$	Fe	W
5,5	0,5	2,5	10	0,02	90,1±0,7	9,9±0,4
11,1	1,1	5,0	10	0,02	89,0±0,7	11,0±0,4
16,5	1,5	7,5	10	0,02	87,2±0,7	12,8±0,4
22,2	2,2	10,0	10	0,02	86,4±0,4	13,6±0,5
5,5	0,5	2,5	10	0,1	87,9±0,7	12,1±0,4
11,1	1,1	5,0	10	0,1	88,3±0,8	11,8±0,5
16,5	1,5	7,5	10	0,1	86,9±0,7	13,1±0,4
22,2	2,2	10,0	10	0,1	86,3±0,7	13,7±0,5

Таким образом, использование нестационарных режимов электролиза при осаждении сплавов Fe-W позволяет направленно регулировать состав и физико-механические свойства полученных осадков при одновременном повышении производительности процесса и снижении удельных энергозатрат за счет повышения выхода по току и оптимизации температурного режима.

Список литературы: 1. Гамбург Ю.Д. Электрохимическое осаждение, структура и свойства сплава железо-вольфрам / Ю.Д. Гамбург, Е.Н. Захаров, Г.Е. Горюнов // Электрохимия. – 2001. – № 7. – С. 789 – 793. 2. Бобанова Ж.И. Микромеханические и трибологические свойства нанокристаллических покрытий на основе сплавов железа с вольфрамом, полученных из цитратно-аммиачных растворов / Ж.И. Бобанова, А.И. Дикусар, Г. Цесиулс // Электрохимия. – 2009. – № 8. – С. 960 – 966. 3. Александров Ю. Л. Осаждение сплава железо-никель импульсным электролизом / [Ю.Л. Александров, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Л.П. Фомина] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2005. – № 15. – С. 23 – 26. 4. Пат. 45350 Україна, МПК⁸ C25D 3/02, C25D 3/56. Спосіб електролітичного осадження сплаву залізо-вольфрам / Александров Ю.Л., Сахненко М.Д., Ведь М.В.; заявник та власник патенту НТУ «ХПИ». – № u 200904599; заявл. 08.05.09; опубл. 10.11.09, Бюл. № 21.

М.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ “ХП”,
М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ “ХП”,
О.В. БОГОЯВЛЕНСЬКА, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ “ХП”,
Т.П. ЯРОШОК, канд. техн. наук, проф., НТУ “ХП”,
С.І. ЗЮБАНОВА, провідний інженер, НТУ “ХП”,
М.В. БАНИНА, аспірант, НТУ “ХП”,
М.М. ПРОСКУРИН, аспірант, НТУ “ХП”

ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ АКТИВНИМИ ДІЕЛЕКТРИКАМИ НА ВЕНТИЛЬНИХ МЕТАЛАХ МІКРОДУГОВИМ ОКСИДУВАННЯМ

В статті розглянуто можливість одержання покриттів активними діелектриками на вентильних металах методом мікродугового оксидування. Досліджено хронограми напруги при формуванні покриттів в електролітах різного складу. Визначено вплив складу електроліту та матеріалу підкладки на морфологію покриттів.

В статье рассмотрена возможность получения покрытий активными диэлектриками на вентильных металлах методом микродугового оксидирования. Исследованы хронограммы напряжения при формировании покрытий в электролитах разного состава. Определено влияние состава электролита и материала подложки на морфологию покрытий.

The possibility of oxide coatings deposition on ventil metals by the microarc oxidizing method is observed in this paper. The time dependences of coatings formation voltage in different composition electrolytes are investigated. The electrolyte composition and substrate material are defined to be influenced on coatings morphology.

Актуальність. Впродовж багатьох років найважливішими властивостями діелектриків вважалися електроізоляційні: мінімальні значення електропровідності та діелектричних втрат, а також якомога вища електрична міцність – спроможність до збереження ізоляційних властивостей в умовах високих електричних напруг. В поточний час спектр вимог до діелектричних матеріалів значно ширший: збереження електроізоляційних властивостей в широкому температурному інтервалі, в умовах підвищеної вологості, при дії змінних механічних навантажень, а в деяких випадках – при дії радіаційного випромінювання. Діелектричні матеріали з нецентросиметричною структурою – кристали, поляризована кераміка або ситали, електрети, рідкі кристали – це так звані активні діелектрики, що становлять інтерес для сучасної фізики та

техніки у зв'язку з виявленими в них різноманітними поляризаційними ефектами. Завдяки своїм властивостям та структурі такі матеріали можуть використовуватись у багатьох технічних пристроях для модуляції, детектування, посилення, запису і зберігання, візуалізації та інших видів перетворення енергії та інформації [1]. Такі покриття одержують, головним чином, спіканням, електронно-плазмовим напиленням або заповненням пор основи-підкладки дисперсним діелектричним матеріалом [2]. Наведені методи є складними в реалізації та багатостадійними, не забезпечують необхідної рівномірності покриттів та адгезії до підкладки, тому дослідження можливості створення покриттів активними діелектриками шляхом формування основи-підкладки з одночасним заповненням її пор дисперсним діелектричним матеріалом становить інтерес. Перспективним вбачається метод мікродугового оксидування (МДО), який дозволяє формувати в одному процесі матеріал, що містить компоненти металу підкладки та складові мінеральної фази електроліту. Метою проведення досліджень було встановлення можливості одержання покриттів активними діелектриками на вентильних металах методом МДО та визначення їх властивостей.

Методика експеримента. Покриття активними діелектриками формували на сплавах алюмінію, титану та цирконію методом МДО в гальваностатичному режимі при густині струму $10 \div 12 \text{ А/дм}^2$ з електролітів, склад яких наведено в таблиці.

Таблиця

Склад електролітів для одержання покриттів

№ п/п	Базовий компонент електроліта	Концентрація, моль/л	Вміст дисперсної речовини, г/л
1	калію дифосфат	1	10
2			20
3	калію гідроксид	0,1	10
4			20
5			40
6		0,35	10
7			20
8			40

Оксидування проводили протягом $10 \div 30$ хвилин при перемішуванні та охолодженні електроліту до $20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Як допант використовували дисперговану речовину $\text{Ba}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ti}_y\text{Zr}_{(1-y)}\text{O}_3$ з розміром частинок $20 \div 50 \text{ нм}$. Елементний склад одержаних покриттів визначали методом скануючої електронної

мікроскопії та мікрорентгеноспектрального аналізу. Випробовування електричної міцності проводили під дією постійної напруги негативної полярності в середовищі атмосферного повітря. Як катод використовували сталеву кульку діаметром 3 мм.

Результати та їх обговорення. Хронограми напруги при МДО у всіх досліджених електролітах носять класичний характер, а їх варіативність залежить від матеріалу підкладки та складу електроліту, що цілком узгоджується з літературними даними.

Встановлено, що при формуванні покриттів на різних підкладках в одному електроліті напруга процесу зростає в ряду $Al < Ti < Zr$ (рис. 1), що можна пояснити насамперед фізичними властивостями оксидів даних металів.

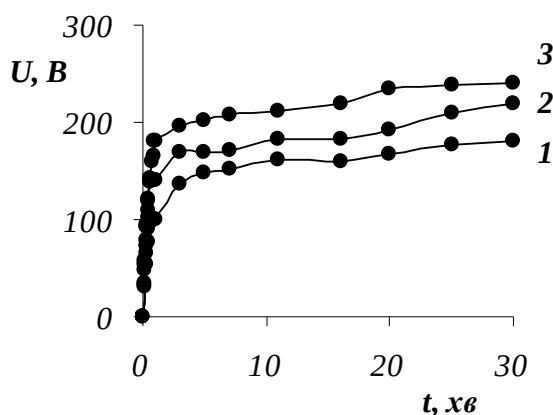


Рис. 1. Хронограми напруги формування покриттів в розчині 1 М $K_4P_2O_7$ із вмістом 10 г/л дисперсної речовини на різних підкладках:
1 – алюміній, 2 – титан, 3 – цирконій.

Так, вказані метали утворюють таку ж ранжовану послідовність і за зростанням температури плавлення та теплоти утворення відповідних оксидів.

При порівнянні залежностей напруги оксидування від концентрації диспергованої в електроліті речовини при однаковому вмісті базового компонента встановлено (рис. 2), що з підвищенням концентрації допанта напруга процесу зростає.

Зменшення вмісту базового компонента електроліту також призводить до зростання напруги (рис. 3). Така поведінка обумовлена наявністю концентраційної залежності електричної провідності для провідників другого роду і може бути надана рівнянням:

$$U = U^0 - k \lg c,$$

де U^0 – напруга пробою за стандартних умов, k – константа, c – концентрація.

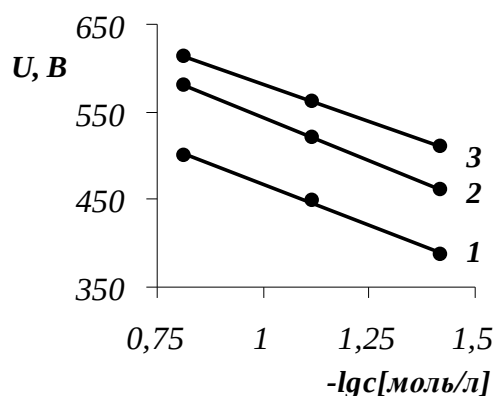


Рис. 2. Залежність напруги формування покриттів від концентрації дисперсної речовини в електролітах на основі 0,1 М КОН для різних матеріалів підкладки:
1 – Al, 2 – Ti, 3 – Zr.

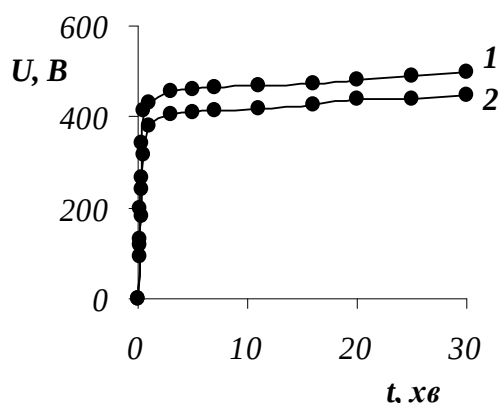


Рис. 3. Хронограми напруги формування покриттів на алюмінії в електролітах із вмістом 10 г/л дисперсної речовини при різних концентраціях КОН, моль/л:
1 – 0,1, 2 – 0,35.

В той же час цілком імовірно, що додавання дисперсної речовини змінює провідність і технічні характеристики отриманого покриття внаслідок її включення до оксидного шару, про що свідчить зміна забарвлення покриття на колір допанта та значна товщина покриття (до 100 мкм).

Отримані результати дозволяють припустити, що формування покриттів відбувається за електрохімічно-електрофоретичним механізмом, основними стадіями якого є: зростання оксидної плівки в доіскровій зоні, зарядження колоїдних частинок та рух в напрямку електрода, який супроводжується їх агрегуванням в об'ємі, коагуляція в приелектродному шарі та інкорпорація до поруватої оксидної матриці одночасно з її пробоем, що забезпечує рівномірність включення керамічної речовини по всій поверхні покриття та високу адгезію.

Зменшення концентрації базового компонента електроліту з одночасним збільшенням вмісту допанта значно підвищує напругу процесу та веде до формування покриття із значним вмістом допанта товщиною 100 мкм і більше, які відрізняються меншою шорсткістю, дрібнокристалічністю та високою стійкістю до механічного руйнування.

Природа матеріалу підкладки також впливає на структуру та морфологію покриттів.

При формуванні покриттів в 0,1 М КОН з 40 г/л дисперсної речовини на

алюмінії формуються покриття із розвиненою поверхнею, на титані – плівки поруватої губчастої структури, а на цирконії – дрібнокристалічні суцільні осади (рис. 4).

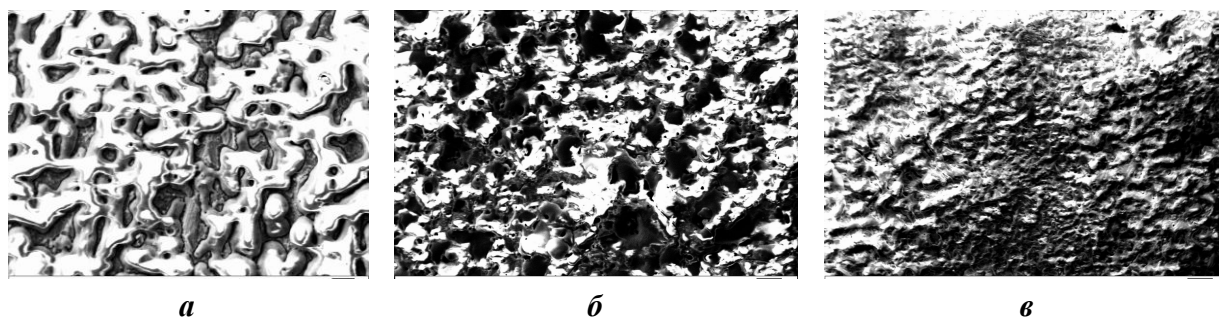


Рис. 4. Морфологія покриттів, одержаних в 0,1 М КОН з додаванням 40 г/л дисперсної речовини на підкладках:
a – Al, *б* – Ti, *в* – Zr.

За результатами аналізу елементного складу визначено, що до складу покриттів включаються Ba, Sr, Ti та Zr, що свідчить про наявність керамічної діелектричної сполуки у складі оксидних покриттів. Випробування їх електричної міцності шляхом прикладення лінійно зростаючої постійної напруги негативної полярності до електричного пробую виявили, що діелектрична міцність покриттів активними діелектриками складає $3,5 \cdot 10^7 - 5,5 \cdot 10^7$ В/м.

Висновки

Встановлено можливість одержання покриттів активними діелектриками на вентильних металах методом МДО.

Виявлено, що природа матеріалу підкладки та склад електроліту суттєво впливають на морфологію поверхні покриттів.

Проведений аналіз елементного складу підтвердив наявність керамічної речовини у сформованих МДО покриттях.

Результати випробувань електричної міцності свідчать, що за електроізоляційними властивостями покриття можуть бути рекомендовані як активні діелектричні середовища високовольтних приладів.

Список літератури: 1. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков / Ю.М. Поплавко. – К.: Вища школа, 1980. – 400 с. 2. Wood G.C. Dielectric breakdown of anodic oxide films on valve metals / G.C. Wood, C. Pearson // Corros. Sci. – 1967. – № 2. – P. 119 – 125.

Надійшла до редколегії 07.05.11

А.Б. ШЕСТОЗУБ, канд. техн. наук, доц., ДДТУ, Дніпродзержинськ,
Р.В. БЕРДО, аспірант, ДДТУ, Дніпродзержинськ,
М.А. ОЛІЙНИК, аспірант, ДДТУ, Дніпродзержинськ,
Л.А. ФРОЛОВА, канд. техн. наук, доц.,
ДВНЗ «УДХТУ», Дніпропетровськ,
М.Д. ВОЛОШИН, докт. техн. наук, проф., ДДТУ, Дніпродзержинськ

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ АЗОТНОЇ КИСЛОТИ ЗА ДОПОМОГОЮ КАЛЬЦІЄВОЇ СЕЛІТРИ

Наведені результати експериментальних визначень температур кипіння та значень парціальних тисків компонентів систем $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в областях високих концентрацій $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і температур. Досліджено технологічні умови концентрування азотної кислоти концентрованими розчинами технічної кальцієвої селітри. Отримані результати досліджень апроксимовані у вигляді математичних залежностей вмісту азотної кислоти в паровій фазі, надлишкового тиску, маси та концентрації азотної кислоти в конденсаті.

Приведенные результаты экспериментальных определений температур кипения и значений парциальных давлений компонентов систем $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в областях высоких концентраций $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и температур. Исследованы технологические условия концентрирования азотной кислоты концентрированными растворами технической кальциевой селитры. Полученные результаты исследований аппроксимированы в виде математических зависимостей содержимого азотной кислоты в паровой фазе, избыточного давления массы и концентрации азотной кислоты в конденсате.

The above results of experimental determinations of boiling point and the values of the partial pressures of the systems' components $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ at high concentrations of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and temperature have been presented. The technological conditions of the concentration of nitric acid, concentrated solutions of technical calcium nitrate was studied. The results obtained approximated in the form of mathematical relationships nitric acid in vapor phase, pressure, mass and concentration of nitric acid in the condensate.

Азотна кислота та кальцієва селітра (КС) є поширеними продуктами азотної промисловості. Створення нових виробництва та вдосконалення існуючих на сучасному етапі потребує прогнозування та оцінки багатьох варіантів технологій. У 80-ті роки минулого століття перспективними установками виробництва концентрованої азотної кислоти вважалися установки концентрування за допомогою сольових водовіднімальних систем [1]. Так концентрування азотної кислоти за допомогою плаву нітрату магнію з метою виробництва КАК має цілий ряд переваг, але має й недоліки, до яких відносять-

ся високі температури кипіння сумішей, що містять HNO_3 , наявність закислених відходів, підвищені енерговитрати.

Для підприємств, які виробляють кальцієву селітру та азотну кислоту, доцільним є використання для концентрування азотної кислоти кальцій нітрату. З цією метою виконуються розробки зі створення технології одночасного виробництва концентрованої азотної кислоти та кальцієвої селітри.

Зокрема проводять дослідження фізико-хімічних властивостей системи $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в областях високих концентрацій $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ і температур, для яких відсутні опубліковані дані, та процесу концентрування азотної кислоти кальцій нітратом.

Для дослідження парціальних тисків пари над водними розчинами кальцій нітрату при високих температурах і концентраціях в лабораторних умовах застосовували прилад для визначення рівноважних концентрацій в системі пара – рідина. Принципова схема зображена на рисунку 1 [2]. Прилад додатково обладнали вентилем (нижнім), за допомогою якого відбирали проби конденсату.

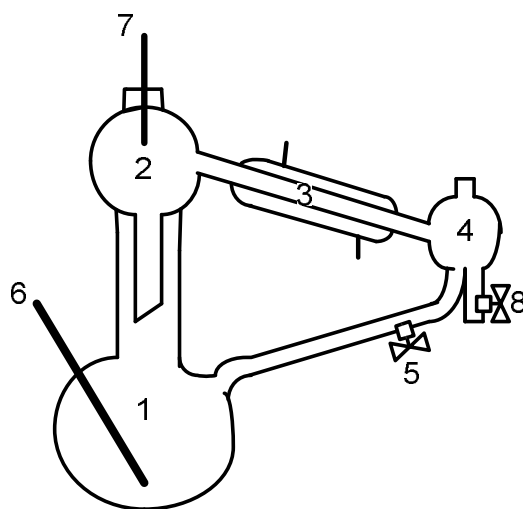


Рис. 1. Схема приладу для визначення рівноважних концентрацій пара – рідина:
1 – колба (резервуар), 2 – дефлегматор; 3 – водяний холодильник, 4 – збірник конденсату,
5, 8 – вентиль, 6, 7 – термометри для рідини та пари.

Для дослідження систем при тисках не вище атмосферного використовували прилад, виготовлений із термостійкого скла. Він складається з колби 1 об'ємом 1000 см^3 , в яку вмонтовано дефлегматор 2, холодильник 3, який охолоджується водопровідною водою, збірника конденсату 4, термометрів ртутних скляних 6,7, колбонагрівача та ЛАТРа (на схемі не показані).

Для вимірювання тиску застосовували U-подібний ртутний манометр.

Для проведення фізико-хімічних досліджень використовували попередньо очищені [3] речовини – дистильовану воду, перекристалізований кальцій нітрат та перегнану концентровану азотну кислоту.

Задану кількість досліджуваної суміші вміщали в колбу 1 та нагрівали до температури кипіння. Пара з колби, проходячи водяний холодильник 3, конденсувалися, і конденсат потрапляв в збірник конденсату 4. Верхній вентиль 5 перекритий, нижній вентиль 8 відкривали і конденсат зі збірника конденсату 4 по трубному простору і через нижній відкритий вентиль 8 потрапляв в приймач конденсату (стакан). Після того, як падала перша крапля, закривали нижній вентиль 8, відкривали верхній 5 та спрямовували конденсат в колбу 1. Одночасно, коли перекривали нижній вентиль і відкривали верхній, починали фіксувати показники температури парової і рідинної фази та тиску. За стан рівноваги вважали термін коли протягом 15 хв температура парової та рідинної фази не змінювалася.

В конденсаті визначали вміст компонентів. Масову частку азотно-кислого кальцію встановлювали комплексометричним методом по ТУ У6-13441912.004-99 [4]. Також визначали масову частку азотної кислоти за методикою [4].

За вмістом $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ та HNO_3 в конденсаті знаходили відповідний парціальний тиск над розчином при температурі кипіння.

Для проведення досліджень рівноважного стану із тиском вище атмосферного використовували прилад зі сталі 12Х18Н10Т. При цьому надлишковий тиск вимірювали зразковим пружинним манометром (ГОСТ 6512 (1,6 кгс/см²)) з ціною поділки 4,864 мм рт. ст. Об'єм резервуара 1000 см³, діаметр трубок 8 × 1 мм. Об'єм рідини до нижнього штуцера 675 см³. Діаметр зовнішній резервуара – 103 мм. Висота до нижнього штуцера – 72 мм. Висота циліндричної частини – 150 мм, висота до верхнього штуцера – 130 мм.

Отримані дані з температур кипіння та рівноважних парціальних тисків логічно доповнюють та розширюють вже опубліковані дані з властивостей системи $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ [5] (рис. 2.).

Дослідження процесу екстрактивної дистиляції азотної кислоти з суміші неконцентрованої азотної кислоти і кальцієвої селітри здійснювали на класичній перегінній скляній установці з колбою об'ємом 1000 см³, яка імітувала промисловий спосіб виробництва. Застосування даної установки дозволює досліджувати процеси дистиляції азотної кислоти та її суміші з кальцієвою селітрою в широкому діапазоні температур та концентрацій.

Використовувалися аналітичні методи контролю з доступними реактивами та технічні речовини виробництва ДП «Екоантилід».

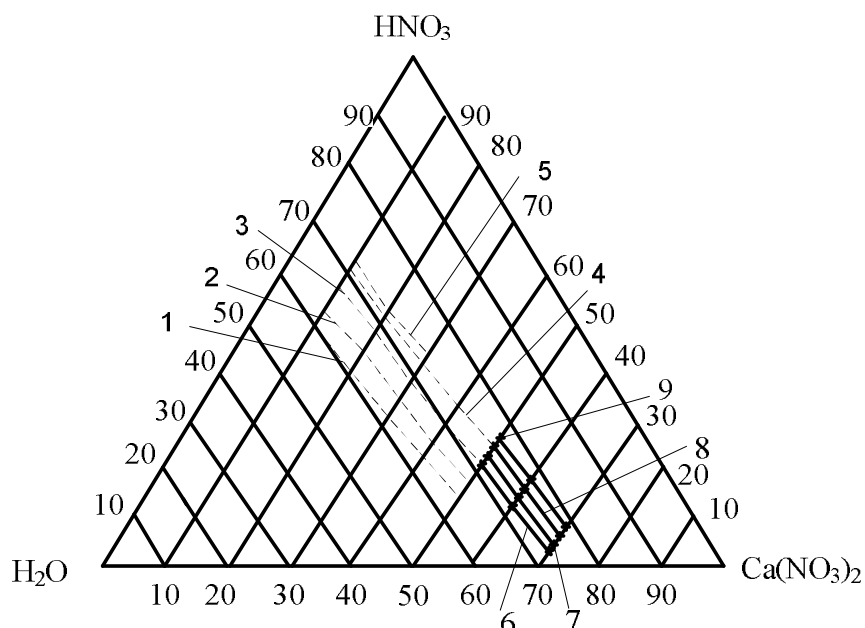


Рис. 2. Вміст HNO_3 в паровій фазі при температурі 122°C та 760 мм рт. ст. для концентрації системи $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$: відомий – 1, 2, 3, 4, 5; досліджений – 6, 7, 8, 9

Початкові розчини технічної КС, які містили 60 – 65 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ шляхом упарювання при атмосферному тиску доводили до потрібної ($> 80\%$) концентрації. Вміст $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ у водних розчинах визначали шляхом вимірювання густини при стабільній температурі.

Наважки заданого співвідношення неконцентрованої азотної кислоти (54,6 % HNO_3) та упареної КС поміщали в колбу перегінної лабораторної установки та доводили до кипіння. Конденсат збирали в колби з притертими шліфами місткістю 250 см^3 . При цьому для дослідження динаміки випаровування колби періодично замінювали при накопиченні 1 – 2 г конденсату. Визначення маси конденсату здійснювали послідовним зважуванням порожніх колб та колб із конденсатом з точністю до третього знаку після коми на електронних вагах серій AD и AD.R виробництва фірми «AXIS» (Польща). У конденсаті та кубовому залишку визначали концентрацію HNO_3 по методиці ГОСТ 701 – 89 [6]. Також за методикою [6] аналізували конденсат на прожарений залишок.

Зміна концентрації HNO_3 в конденсаті з часом перегонки графічно показана на рис. 3.

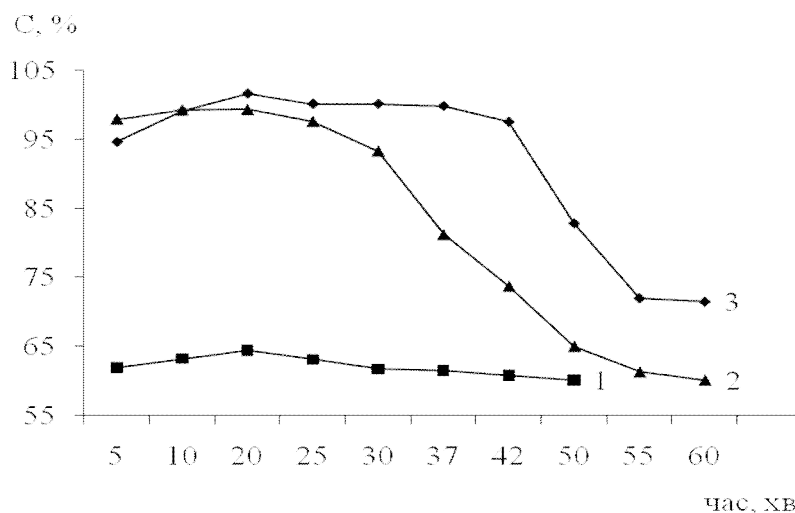


Рис. 3. Зміна залежності концентрації азотної кислоти в конденсаті від часу, концентрації КС та відношення маси КС до маси НАК:

1 – 78 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{HNO}_3$ (4 : 1); 2 – 83 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{HNO}_3$ (4 : 1);
3 – 83 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{HNO}_3$ (5 : 1).

Встановлено, що при екстрактивній дистиляції сумішей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ отримання в парах (конденсаті) азотної кислоти надazeотропної концентрації можливе при використанні вихідної КС 83 % концентрації та відношенні маси КС до маси НАК не менше 4 : 1.

Визначення вмісту прожареного залишку в конденсаті не дало значень, що перевищують показники передбачені ГОСТ 701-89.

Слід відмітити, що потрійна суміш вивчених складів при атмосферному тиску з інтенсивним виділенням пари надazeотропної кислоти кипить при температурі 120 °С (перші 10 – 15 хв.). Зі зниженням концентрації азотної кислоти в кубовій суміші знижується і її вміст у парі, а також інтенсивність виведення пари (2 – 4 год.). Найменша концентрація HNO_3 в кубі становить 1,1 %, при цьому в конденсаті, який відбирали після зниження концентрації кислоти в кубі до 70,2 %, міститься 37,4 % HNO_3 . Розчин у цьому випадку кипів у кінці перегонки за температури 125 °С.

Математичною обробкою [7] експериментальних даних отримані рівняння для визначення залежностей: вмісту азотної кислоти в паровій фазі, надлишкового тиску, маси та концентрації азотної кислоти в конденсаті.

Отримані дані апроксимовані у вигляді наступних рівнянь (1) – (4):

$$Y_1 = -111,9262 - 0,0784 \cdot t + 2,5624 \cdot C_1 + 2,8905 \cdot C_2, \quad (1)$$

$$Y_2 = 66,1792 - 2,4007 \cdot C_1 + 1,2835 \cdot t, \quad (2)$$

$$Y_3 = 0,9373 - 0,00005 \cdot \tau + 0,021 \cdot Y_4, \quad (3)$$

$$Y_4 = -47,16212 - 0,000213 \cdot \tau + 62,0126 \cdot C_2, \quad (4)$$

де Y_1 – вміст в паровій фазі азотної кислоти, %; Y_2 – надлишковий тиск, кПа; Y_3 – концентрація HNO_3 в конденсаті, %; Y_4 – маса надazeотропної HNO_3 в конденсаті, г; C_1 – концентрація кальцій нітрату, в межах 50 – 91 %; C_2 – концентрація азотної кислоти, вище 70 %; t – температура в межах 50 – 153 °С; τ – тривалість дослідів, сек.

Як видно з отриманих моделей вміст в паровій фазі азотної кислоти залежить від температури концентрації кальцій нітрату та концентрації HNO_3 .

Негативний вплив температури на вміст азотної кислоти в паровій фазі пояснюється впливом концентрацій кальцій нітрату та HNO_3 на температуру кипіння.

Концентрації HNO_3 в конденсаті залежить від тривалості дослідів та маси надazeотропної HNO_3 , причому вони діють протилежно.

Встановлена можливість отримання концентрованої азотної кислоти за допомогою кальцієвої селітри. Підібрано математичний опис, який адекватно характеризує дані процеси.

Отримані дані використовуються для розробки промислових установок концентрування азотної кислоти з одночасним одержанням кальцієвої селітри.

Список літератури: 1. Справочник азотчика: в 2-х т. / под общ. ред. *Е.Я. Мельникова*. – [2-е изд., перераб.]. – М.: Химия, 1987. – Т. 2: Производство разбавленной и концентрированной азотной кислоты. Производство азотных удобрений. Материалы, компрессоры и газгольдеры производств азотной кислоты и удобрений. Энергоснабжение производств связанного азота и органических продуктов. Техника безопасности производств связанного азота и органических продуктов. – 464 с. 2. *Шишкин К.Н.* Равновесие пар – жидкость в четырехкомпонентных смесях / *К.Н. Шишкин, А.А. Коцюба, Т.П. Ельцова* // Химическая технология. – 1965. – № 2. – С. 53 – 56. 3. *Девярых Г.Г.* Методы получения веществ особой чистоты / *Г.Г. Девярых, М.Ф. Чурбанов*. – М.: Знания. – 1976. – 64 с. 4. Селітра кальцієва розчин: ТУ У 6-1344191.003-99. – Дніпродзержинськ: ДП "Екоантилід". – 32 с. 5. *Чернышев А.К.* Концентрирование азотной кислоты с помощью водоотнимающих добавок / *А.К. Чернышев, Н.Д. Заичко, И.Н. Ципарис*. – М.: НИИТЭХИМ, 1974. – 54 с. 6. Кислота азотная концентрированная. Технические условия: ГОСТ 701-89. – [действует от 1991-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 18 с. 7. *Фролова Л.А.* Математичне моделювання та оптимізація об'єктів технології неорганічних речовин: навчальний посібник для студентів хіміко-технологічних ВУЗів / [*Л.А. Фролова, Б.І. Мельников, Ю.Д. Галівець, Н.Б. Міміна*]. – Дніпропетровськ: Журфонд, 2010. – 208 с.

Н.Ю. ВИЦЕНКО, аспирант Харьковского государственного технического университета строительства и архитектуры

ИССЛЕДОВАНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЁМИСТОЙ СМЕСИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА

У статті наведено результати дослідження щодо впливу питомої поверхні суміші на міцність на стиск зразків, виготовлених з вапна, піску і добавки шляхом механічної активації з різною тривалістю і без неї з подальшим твердінням при нормальних умовах протягом трьох діб.

В статье приведены результаты исследования по влиянию удельной поверхности смеси на прочность при сжатии образцов, изготовленных из извести, песка и добавки путем механической активации с различной продолжительностью и без нее с последующим твердением при нормальных условиях в течение трех суток.

The results of studies on the effect of specific surface of the mixture to compressive strength specimens made from lime, sand and additives by mechanical activation with different duration and without it, followed by hardening under normal conditions for three days.

Современная строительная отрасль нуждается в широкой номенклатуре высококачественных материалов и изделий, изготовленных по конкурентоспособным ресурсосберегающим и энергосберегающим технологиям. Силикатный кирпич остается одним из самых востребованных изделий и в наши дни. Высокая стоимость энергетических ресурсов настойчиво требует мало энергоемких и экологически чистых технологий. Однако теоретические и практические вопросы образования гидросиликатов кальция в известково-кремнеземистой смеси при нормальных условиях остаются открытыми. Одним из перспективных направлений решения этой задачи является возможность получения силикатного кирпича со снижением затрат на энергоносители, связанные с тепловой обработкой. При производстве силикатного кирпича в настоящее время недостаточно уделяется удельной поверхности смеси.

Удельная поверхность – усреднённая характеристика размеров внутренних полостей (каналов, пор) пористого тела или частиц раздробленной фазы дисперсной системы. Удельную поверхность выражают отношением общей

поверхности пористого или диспергированного в данной среде тела к его объёму или массе. Поверхность удельная пропорциональна дисперсности или же, обратно пропорциональна размеру частиц дисперсной фазы [1].

Проведенные исследования и промышленная практика показали, что физико-химические и технологические процессы, происходящие с твёрдыми веществами или с участием последних, в большинстве случаев протекают тем быстрее и полнее, чем больше поверхность участвующего в процессе вещества [2].

Чем ближе друг к другу расположены частицы, чем прочнее между ними контакт и чем больше в единице объема таких прочных контактов, тем выше прочность структуры монолита. Хавкин и Левин считают, что известково-песчаные образцы, отформованные до одного и того же объемного веса, при большей удельной поверхности песка обладают большей прочностью [3].

Большинство проводимых исследований посвящены повышению удельной поверхности песка [4, 5].

Механическая активация ведёт к увеличению удельной поверхности вяжущих, изменению поверхностной структуры частиц, возникновению физических дефектов в подрешетках и решетках минералов, ускоряющих элементарные взаимодействия поверхностного слоя с водой [6]. Поэтому реакции образования гидросиликатов кальция протекают легче и быстрее [7]. При обычном же смешении известь не покрывает равномерным слоем поверхность зерен мелкозернистого песка. Поэтому, в изделиях часть извести остается не связанной с общей структурой монолита [4].

В представленных исследованиях проводилось определение удельной поверхности четырех известково-песчаных смесей одинакового состава, три из них подвергались механической обработке с продолжительностью активации в три, семь и двадцать минут. При этом определялась их истинная плотность и прочность образцов на сжатие, изготовленных из исследуемой известково-кремнеземистой смеси после трех суток твердения при нормальных условиях.

Полученные результаты, представленные на рисунках 1 – 3 показывают незначительное влияние продолжительности активации на изменение истинной плотности смеси: удельная поверхность силикатной смеси без активации составляет $320 \text{ см}^2/\text{г}$, а плотность $2,25 \text{ г/см}^3$, воздействие активацией продолжительностью в три минуты увеличивает значение до $413,38 \text{ см}^2/\text{г}$, плотность при этом составляет $2,47 \text{ г/см}^3$, активация продолжительностью в семь минут

незначительно увеличивает удельную поверхность до 416,72 $\text{см}^2/\text{г}$, значение плотности: 2,28 $\text{г}/\text{см}^3$, увеличение удельной поверхности до 737,34 $\text{см}^2/\text{г}$ наблюдалось при активации в двадцать минут, плотность составила 2,34 $\text{г}/\text{см}^3$.

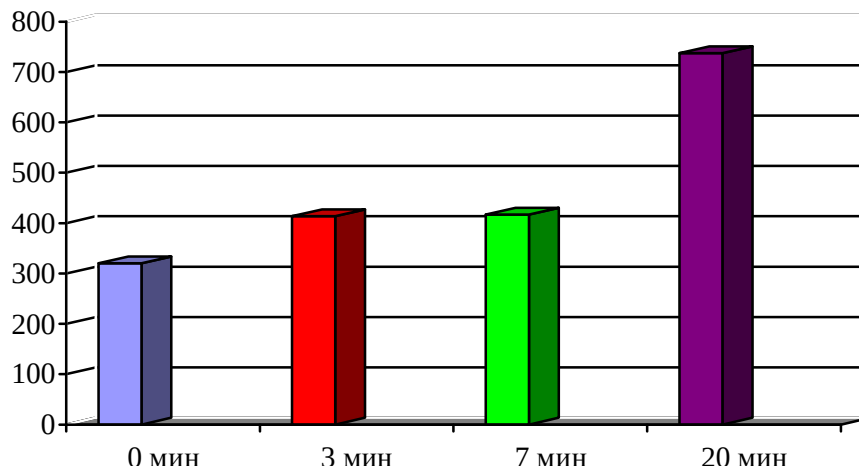


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности, $\text{см}^2/\text{г}$ от продолжительности активации, мин

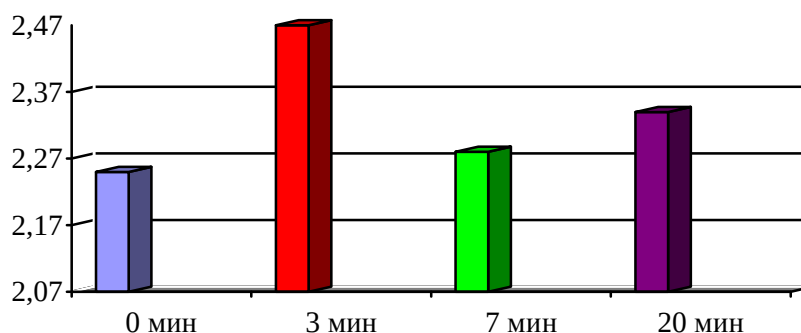


Рис. 2. Зависимость истинной плотности, $\text{г}/\text{см}^3$ от продолжительности активации, мин

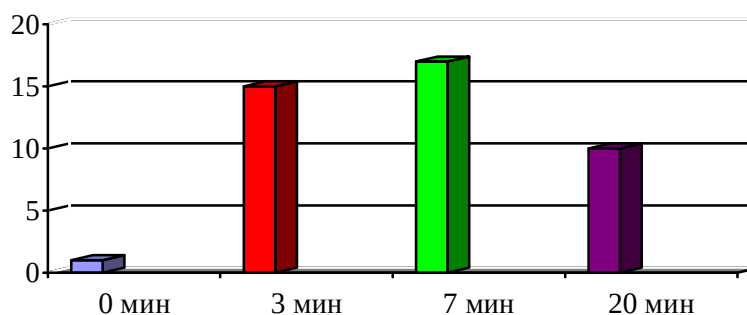


Рис. 3. Зависимость прочности на сжатие, $\text{кг}/\text{см}^2$ в трое суток от продолжительности активации, мин

Значения, полученные по прочности на сжатие, кг/см^2 позволяют определить оптимальное значение активации в семь минут, при которых прочность составляет 17 МПа, а удельная поверхность – $416,72 \text{ см}^2/\text{г}$.

Таким образом, проведенные исследования показали, что увеличение удельной поверхности не ведет к нарастанию прочности при сжатии, а снижает ее.

Список литературы: 1. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг; [пер. с англ.]. – [2-е изд.]. – М.: Мир, 1984. – 306 с. 2. Хинт И.А. Об основных проблемах механической активации / И.А. Хинт // Механоэмиссия и механохимия твёрдых тел: 5-й симпозиум, Таллин, окт. 1975 г.: доклады. – Таллин: Валгус, 1975. – С. 12 – 23. 3. Абакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Абакумов. – Новосибирск: Наука. – 1986. – 305 с. 4. Хинт Й.А. Дезинтеграторный способ изготовления силикатных и силикальцитных изделий / Й.А. Хинт. – Таллин: Эстонское государственное издательство, 1953. – 155 с. 5. Хинт Й.А. Основы производства силикальцитных изделий / Й.А. Хинт. – Л.: Стройиздат, 1962. – 599 с. 6. Мурог В.Ю. Диссипация энергии в механически активированном цементе: [электронный ресурс] / В.Ю. Мурог, В.С. Францкевич // Труды БГТУ. – Режим доступа к стат.: <http://www.rucem.ru/statyi/bgtu16.html>. 7. Хинт Й.А. Опыт завода «Кварц» по дезинтеграторному способу подготовки сырья для производства силикатных изделий / Хинт Й.А. – М.: Промстройиздат, 1952. – 12 с.

Поступила в редколлегию 29.04.11

А.А. ВНУКОВ, научный сотрудник, НМетАУ, Днепропетровск,
Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, докт. техн. наук, проф., НТУУ «КПИ», Киев,
И.Г. РОСЛИК, канд. техн. наук, проф. НМетАУ, Днепропетровск,
В.В. КАБАЦКАЯ, аспирант, НМетАУ, Днепропетровск

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНЫХ ПОРОШКОВ

У роботі розглянута можливість одержання мідного електролітичного порошку з розміром частинок менш 20 мкм, що мають корозійну стабільність і плинність. З цією метою був досліджений вплив концентрації основних компонентів сірчанокислового електроліту і функціональних добавок на розмір і морфологію частинок мідного електролітичного порошку. У якості функціональних добавок, що забезпечують високу корозійну стабільність порошку, в електроліт вводили бензотріазол і бензойну кислоту.

В работе рассмотрена возможность получения медного электролитического порошка с размером частиц менее 20 мкм, обладающего коррозионной стабильностью и текучестью. С этой целью исследовано влияние концентрации основных компонентов сернокислого электролита и функциональных добавок на размер и морфологию частиц медного электролитического порошка. В качестве функциональных добавок, обеспечивающих высокую коррозионную стабильность порошка, в электролит вводили бензотриазол и бензойную кислоту.

The paper considers the possibility of electrolytic copper powder obtaining, with a particle size less than 20 microns, having corrosion stability and fluidity. To this end, investigated the influence of the main components of sulfate electrolyte and additives concentrations on the size and morphology of electrolytic copper powder. As functional additives to ensure high corrosion stability of the powder in the electrolyte was injected benzotriazole and benzoic acid.

Постановка проблемы. Электролитический метод позволяет получать химически чистые порошки металлов, которые имеют уникальные, стабильные свойства (дендритная форма, плотная текстура частиц). Свойства таких порошков регулируют не только в процессе переработки (сушки, размол, рассева, шихтовки), но и варьированием параметров электролитического осаждения [1].

Сравнительный анализ различных методов получения медного порошка с электролитическим методом позволяет сделать вывод, что они значительно менее рентабельны, и качество получаемого продукта в отношении формы и размера частиц мало удовлетворяет потребителя.

Это делает электролиз наиболее целесообразным методом получения порошкообразной меди, тем более, что положение меди в ряду электронапряжений металлов позволяет даже при применении не вполне чистых исходных материалов получать однородную стандартную продукцию высокой степени чистоты.

Основной областью применения медного порошка является порошковая металлургия, где он используется для создания различных видов изделий конструкционного, антифрикционного и электротехнического назначения, а также композиционных материалов. Но при этом сам порошок является полупродуктом из меди, к которому предъявляются определенные требования.

Как материал порошок должен отвечать заданному химическому составу, иметь соответствующую насыпную плотность.

Как изделие он должен иметь зерно определенной формы, необходимое электрическое сопротивление и удельную поверхность [2].

В то же время медные порошки, полученные методом электролиза, имеют ряд недостатков.

В первую очередь – это низкая насыпная плотность и практически нулевая текучесть, что значительно затрудняет процесс формования заготовок в промышленных условиях.

Кроме того, производимые в настоящее время методом электролиза медные порошки имеют достаточно большой размер частиц (50 – 200 мкм), тогда как современные технологии требуют получения микропорошков (размером до 20 мкм) и нанопорошков.

Это, в свою очередь, позволит получать спеченные порошковые изделия с использованием высокоэнергетических методов формования, таких как горячее прессование, инжекционное и мундштучное формование, позволяющих значительно повысить их уровень механических свойств [3].

К недостаткам медных электролитических микропорошков можно отнести и высокую степень окисленности поверхности частиц из-за малых размеров и сильно развитой поверхности.

Варьирование химического состава электролита позволяет влиять на структуру, размер, форму и химический состав порошков.

В частности, введение в состав электролита химически-активных соединений (комплексообразователей и поверхностно-активных веществ) позволяет получать более стабильные порошки с повышенными технологическими свойствами и требуемым размером частиц [4].

Цели и задачи исследований. Целью настоящей работы явилась оптимизация состава электролита для получения ультратонких медных электролитических порошков с размером частиц до 20 мкм с повышенными технологическими свойствами и высокой антикоррозионной стабильностью.

Для достижения поставленной цели в работе авторами предложен оптимизированный режим проведения процесса электролиза, с учетом значительного влияния на размер частиц медного осадка скорости циркуляции электролита и плотности тока.

Кроме того, для получения порошков с размером частиц менее 10 мкм, устойчивых к окислению, в электролит вводили функциональные добавки.

Методика исследований. Технологический процесс получения медного порошка при проведении исследований состоял в следующем.

Термостатированный электролизер наполняли электролитом и вели электролиз при температуре электролита 45 – 50 °С, катодной плотности тока 1500 А/м² и напряжении на электродах 12 В.

При этом использовали растворимые медные аноды и медный катод в форме пластины.

Электролит для получения медного порошка содержал: медный купорос пятиводный, серную кислоту и ингибирующие добавки (бензотриазол (БТА) и бензойную кислоту (БК)).

Соотношение ингредиентов, г/л: медный купорос (пятиводный) 10 – 60, серная кислота 40 – 140, БТА 0 – 0.05, бензойная кислота 0 – 0.1.

Выбор БТА и БК в качестве добавки в электролит обусловлен их ингибирующим действием на медь вообще и на медный порошок в частности.

По истечении 1 часа электролиза, полученный медный порошок выгружали из ванны, промывали его технической водой при температуре 20 – 25 °С и стабилизировали в растворе, содержащем 1.5 г/л мылонафта.

После этого порошок снова промывали водой и сушили на воздухе при температуре 80 – 85 °С.

Полученный электролитический медный порошок оценивали по следующим показателям: средний размер частиц; форма частиц (оценивали по фактору неравноосности); окисленность поверхности.

Кроме того, после каждого опыта определяли текучесть порошка и выход по току.

Размер и фактор неравноосности (отношение максимального размера

частицы к минимальному) частиц полученных медных порошков оценивали методом оптической микроскопии, текучесть – согласно ИСО 4490, окисленность – по цвету осадка.

Обработку данных по среднему размеру частиц, морфологии и выходу по току вели с применением метода симплекс-решетчатого планирования. Исследовали совместное влияние на указанные функции отклика концентраций основных компонентов сернокислого электролита: серной кислоты (**B**), медного купороса (**C**), а также концентраций функциональных добавок БТА и БК (**D**). Обработка экспериментальных данных, расчет коэффициентов модели полинома и проверка ее адекватности произведены при помощи программы «Симплекс».

Результаты и их обсуждение. Получены адекватные модели функций отклика, уравнения которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Уравнения математических моделей

Функция отклика	Функциональная добавка	Уравнение модели
Средний размер частиц, мкм	БТА	$y = 3.42 \cdot B + 57.67 \cdot C + 6.5 \cdot D + 37.02 \cdot B \cdot C + 47.76 \cdot B \cdot D + 162.3 \cdot C \cdot D$
	БК	$y = 3.14 \cdot B + 57.67 \cdot C + 5.85 \cdot D + 37.58 \cdot B \cdot C + 27.62 \cdot B \cdot D - 23.92 \cdot C \cdot D$
Фактор неравноосности	БТА	$y = 2.37 \cdot B + 1.64 \cdot C + 1.277 \cdot D - 1.02 \cdot B \cdot C + 6.653 \cdot B \cdot D + 0.367 \cdot C \cdot D$
	БК	$y = 2.56 \cdot B + 1.317 \cdot C + 1.693 \cdot D - 0.82 \cdot B \cdot C + 3.573 \cdot B \cdot D + 0.353 \cdot C \cdot D$
Выход по току, %	БТА	$y = 76.867 \cdot B + 83.043 \cdot C + 94.73 \cdot D + 64.047 \cdot B \cdot C + 25.2 \cdot B \cdot D - 24.75 \cdot C \cdot D$
	БК	$y = 76.867 \cdot B + 83.043 \cdot C + 94.733 \cdot D + 20.45 \cdot B \cdot C + 25.47 \cdot B \cdot D - 5.02 \cdot C \cdot D$

Из полученных уравнений были найдены изолинии равного выхода и определены оптимальные области, соответствующие требуемым значениям функций отклика, а именно:

- среднему размеру частиц – менее 20 мкм;
- фактору неравноосности – 1 – 1.5;
- выходу по току – 90 – 95 %.

Изолинии приведены на рис. 1 – 3.

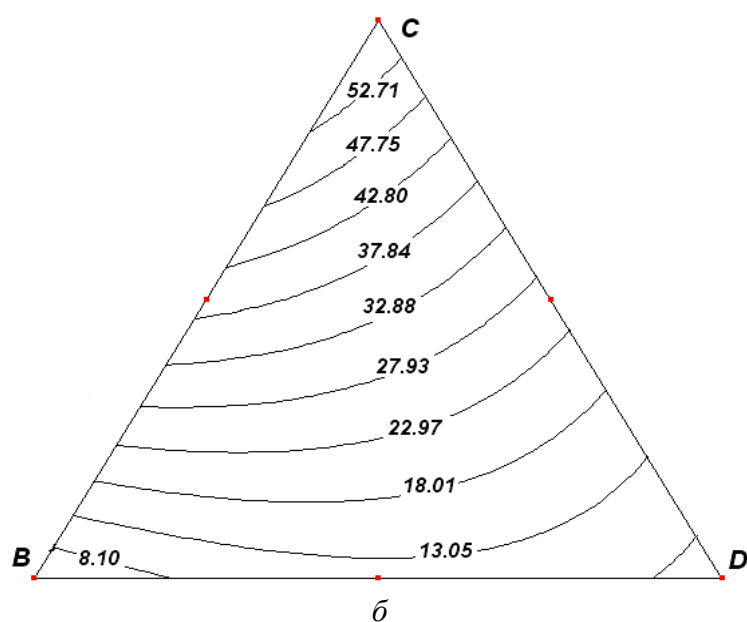
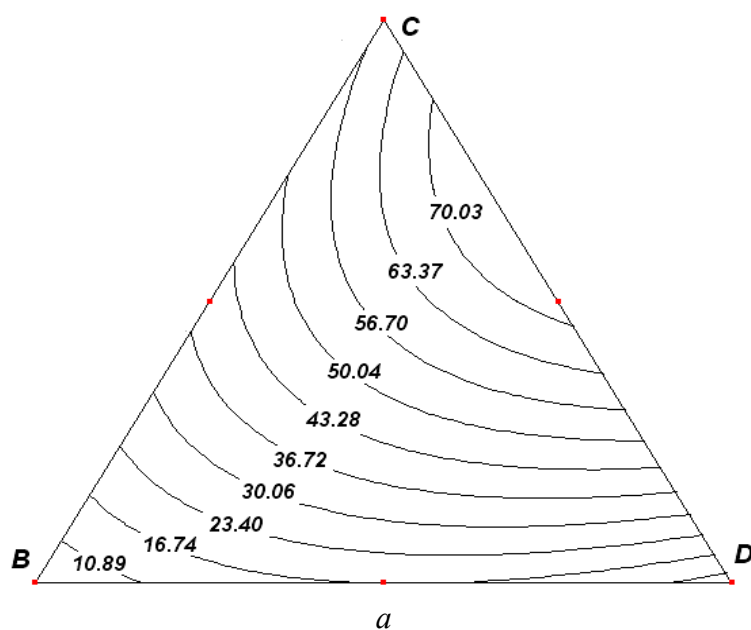


Рис. 1. Зависимость среднего размера частиц медного порошка от состава электролита:
a – добавка БТА, *б* – добавка БК.

Свойства полученных медных порошков и составы электролитов представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, оптимальное содержание БТА – 0.05 г/л.

При этом обеспечивается не только получение стойкого к окислению осадка, но и осаждение порошка, обладающего текучестью.

При оптимальной концентрации бензотриазол тормозит разряд ионов меди, что способствует получению менее дендритных частиц порошка с повышенной насыпной плотностью и текучестью.

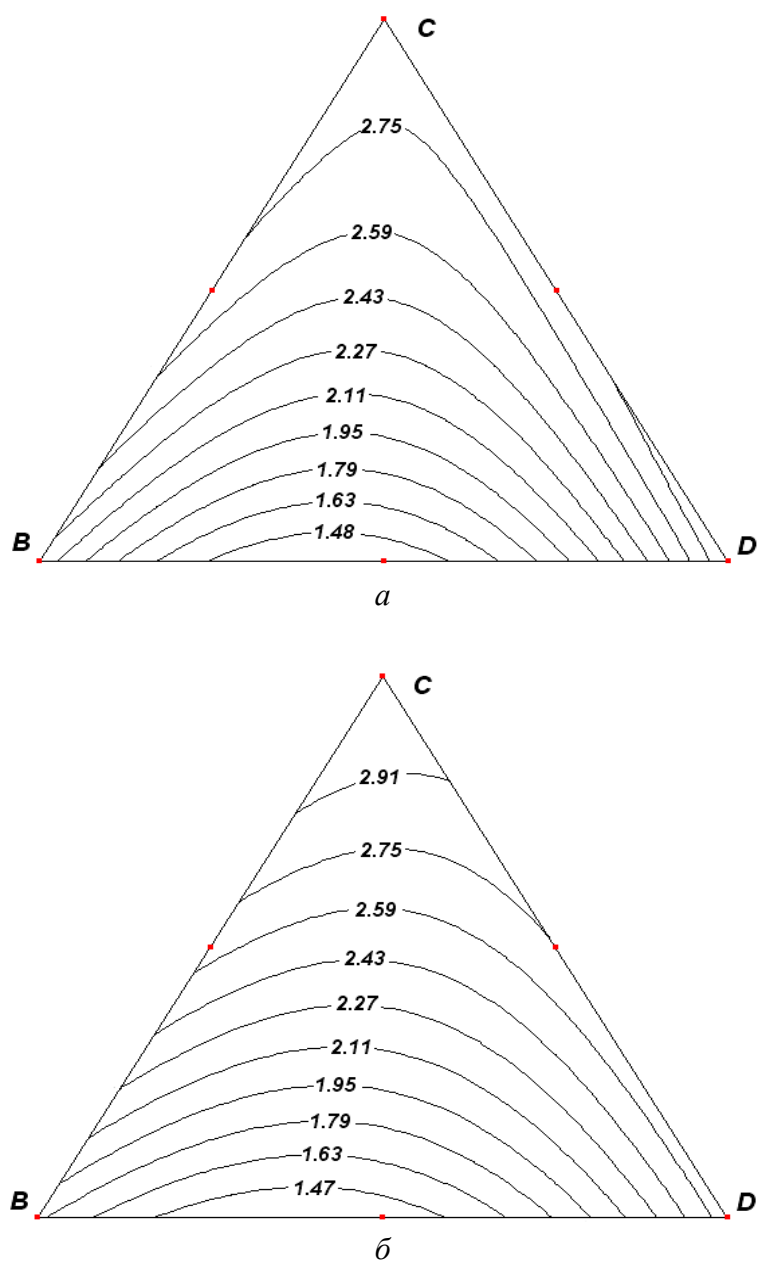


Рис. 2. Зависимость фактора неравноосности частиц медного порошка от состава электролита:
a – добавка БТА, *б* – добавка БК.

При меньших концентрациях БТА неполная блокировка молекулами добавки роста мелких боковых ответвлений кустов дендритов является причиной отсутствия у полученного порошка текучести.

Кроме того, полученные данные свидетельствуют о том, что добавка БТА в некоторой степени позволяет уравнивать максимальный и минимальный размеры частиц порошка за счет сглаживания ветвей дендритов.

Это представляется важным с точки зрения увеличения насыпного веса медного порошка.

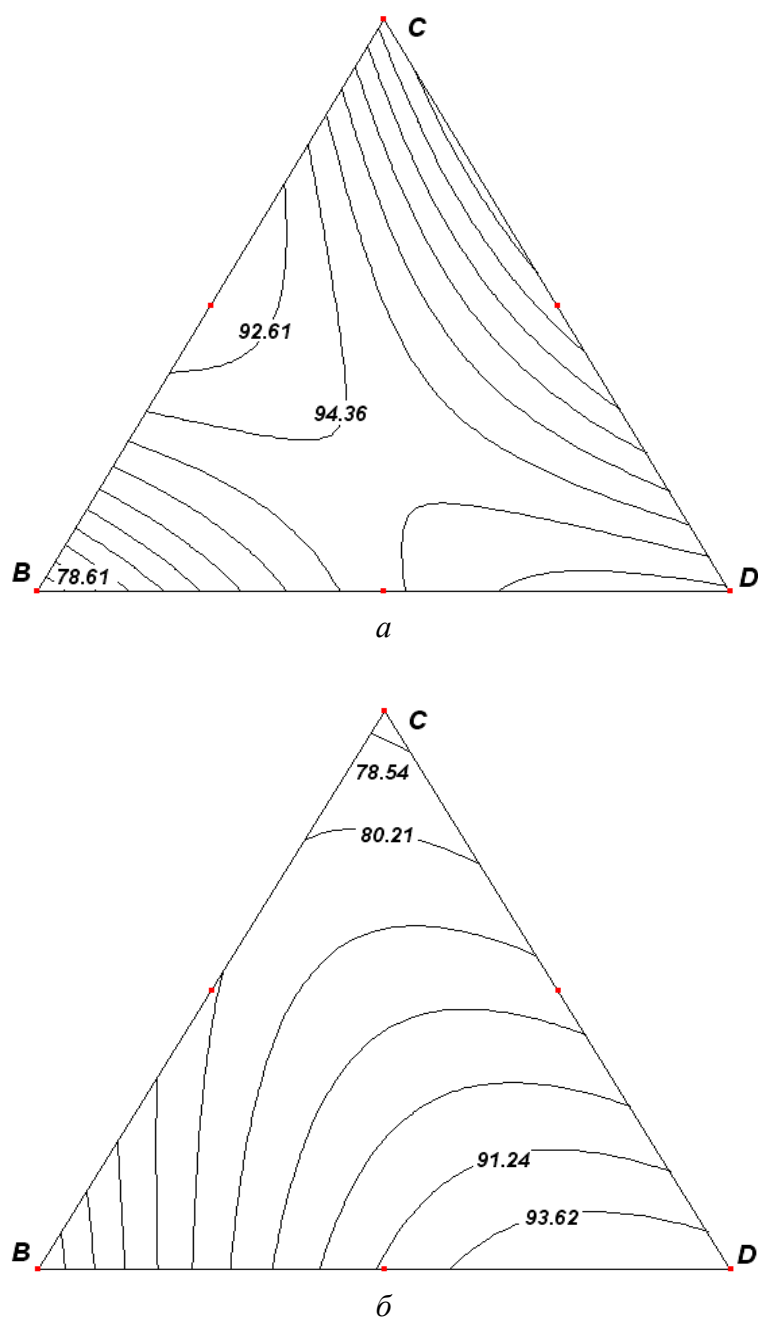


Рис. 3. Зависимость выхода по току от состава электролита:
a – добавка БТА, *б* – добавка БК.

Добавка БК, кроме обеспечения коррозионной стабильности частиц медного порошка, существенного влияния на исследуемые параметры не оказывает.

Установлено, что основным фактором, оказывающим значительное влияние на размер частиц, является концентрация CuSO_4 (рис. 4).

Исследованиями показано, что с уменьшением концентрации купороса в рассмотренном интервале значений размер частиц медного порошка значительно снижается вплоть до значений 8 – 10 мкм.

Таблица 2

Состав электролита и свойства полученных медных порошков

Опыт	Концентрация, г/л			Средний размер частиц, мкм	Текучесть	Цвет
	Медный купорос пятиводный	Серная кислота	БТА			
1	10	40	0	8-10	не течет	темно-коричневый
2	10	140	0	8-10	не течет	темно-коричневый
3	10	40	0.025	8-10	не течет	темно-красный
4	10	140	0.025	8-10	не течет	темно-красный
5	10	40	0.05	8-10	течет	розовый
6	10	140	0.05	8-10	течет	розовый
7	60	40	0.05	100-120	течет	светло-розовый
8	60	140	0.05	100-120	течет	светло-розовый

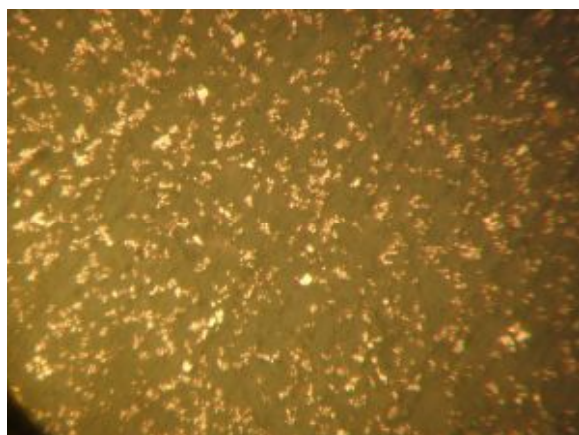
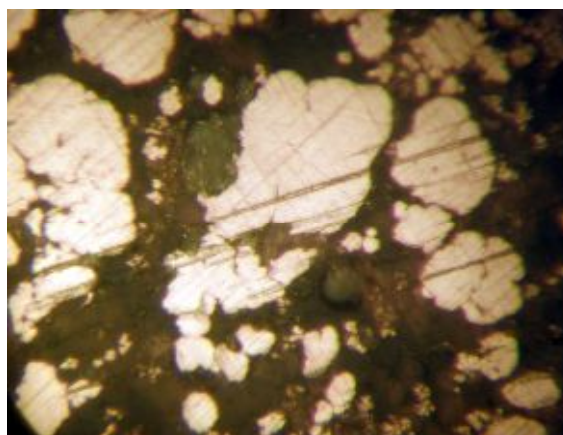
*а**б*

Рис. 4. Общий вид частиц медного порошка:

а – режим по опыту 5 (табл. 1), *б* – режим по опыту 7, $\times 800$

Это согласуется с известными данными по исследованию влияния состава электролита на размер и морфологию частиц [2]. Снижение концентрации сернокислой меди и, как следствие, ионов меди в электролите до 6 – 8 г/л приводит к образованию очень тонких и легких порошков с насыпным весом менее 1.0 г/см^3 , поскольку с уменьшением концентрации ионов меди в рас-

творе затрудняються условия их разряда на катоде. При этом неравномерность роста осадка на катоде увеличивает его дендритность.

Таким образом, исследованиями показано, что с целью обеспечения получения частиц порошка размером менее 20 мкм, процесс рекомендуется вести при концентрациях медного купороса ~ 10 г/л. В то же время изменение концентрации серной кислоты от 40 до 140 г/л на дисперсность осадка не влияет.

Выход по току практически во всех проведенных экспериментах был на уровне промышленных стандартов и составил 90 – 95 %.

Выводы. По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. С применением метода математического планирования путем варьирования состава электролита предложена схема получения медных порошков со средним размером частиц менее 20 мкм. Установлено, что основным фактором, влияющим на размер частиц, является концентрация в электролите медного купороса. Используемые ингибирующие добавки в электролит на размер частиц значительного влияния не оказывают.

2. Добавка в электролит БТА, с одной стороны обеспечивает защиту порошка меди от окисления, с другой – способствует уменьшению фактора неравноосности частиц, позволяя тем самым обеспечить его текучесть и, соответственно, повысить насыпную плотность.

3. При соблюдении всех технологических режимов процесса электролиза рассмотренные факторы в заданном интервале варьирования на выход по току практически не влияют.

Список литературы: 1. Ничипоренко О.С. Порошки меди и ее сплавов / О.С. Ничипоренко, А.В. Помосов, С.С. Набойченко. – М.: Металлургия, 1988. – 204 с. 2. Номберг М.И. Производство медного порошка электролитическим способом / М.И. Номберг. – М.: Металлургия, 1971. – 134 с. 3. Внуков А.А. Влияние режима электролиза и функциональных добавок в электролит на свойства и морфологию поверхности частиц медных электролитических порошков / А.А. Внуков, Е.Э. Чигиринец, И.Г. Рослик // МЭФ-2009: науч.-техн. конф., 22-25 вересня 2009 г.: сборник трудов. – Х., 2009. – с. 15 – 20. 4. Кунтій О.І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів / О.І. Кунтій. – Львів: Видавництво національного університету «Львівська політехніка», 2008. – 208 с.

Поступила в редколлегию 14.04.11

В.В. ПІСЧАНСЬКА, канд. техн. наук,
зав. кафедрою, НМетАУ, Дніпропетровськ,
О.С. НАУМОВ, канд. техн. наук, доц., НМетАУ, Дніпропетровськ,
І.В. ГОЛУБ, канд. техн. наук, доц., НМетАУ, Дніпропетровськ,
Г.С. МАКАРОВА, студентка, НМетАУ, Дніпропетровськ,
Я.М. ПІТАК, докт. техн. наук, проф, НТУ “ХПІ”

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ПЛАСТИФІКАЦІЮ АЛЮМІНАТКАЛЬЦІЄВОГО ЦЕМЕНТУ

Досліджено вплив індивідуальних і комплексних добавок поверхнево-активних речовин, що мають значну різницю в будові молекул, на змінення властивостей їх водних розчинів і показник розтікання цементного тіста. Встановлено ефекти синергізму і антагонізму дії комплексних добавок на пластифікацію алюмінаткальцієвого цементу.

Исследовано влияние индивидуальных и комплексных добавок поверхностно-активных веществ, которые имеют значительную разницу в строении молекул, на изменение свойств их водных растворов и показатель растекания цементного теста. Установлены эффекты синергизма и антагонизма действия комплексных добавок на пластификацию алюминаткальцевого цемента.

Influence of the individual and complex admixtures of surfactants which have the greatest distinction in a structure of molecules on the change properties their aqueous solutions was investigated. Effects synergetic and antagonism of the action of complex admixtures on the plasticization of the calcium-alumina cement was established.

Постановка проблеми. Суттєві переваги виробництва і застосування бетонів на гідравлічному в'язучому для футеровок теплових агрегатів різного призначення обумовили подальший розвиток технології створення нових композиційних матеріалів з унікальними властивостями [1 – 3].

Регулятором технологічних властивостей бетонних мас є добавки поверхнево-активних речовин (ПАР), які за рахунок дефлокуляції й пластифікації цементної складової, дозволяють спрямовано впливати на реологічні властивості мас та процеси формування міцного кристалічного зростку новоутворень в процесі гідратації мінералогічних фаз цементу. Хімічний склад добавок, особливості будови їх молекул і кількість ПАР визначають покращення умов змочування цементних частинок і розвитку адсорбційних процесів, що сприяє зниженню в'язкості цементного тіста і забезпечує ефективну розріджуючу дію ПАР [1, 4].

З точки зору досягнення максимального пластифікуючого ефекту цементного тіста представляє інтерес використання в якості хімічних добавок сумішей ПАР. При цьому головним завданням є встановлення взаємозв'язку між концентрацією ПАР у водному розчині і величиною адсорбції, що дозволяє прогнозувати синергетичний ефект дії добавок на реологічні властивості системи „цемент – водний розчин ПАР”.

Аналіз останніх досліджень. Значний досвід у використанні комплексних добавок накопичено в технології будівельних бетонів [5 – 8]. Для виготовлення вогнетривких бетонів на алюмінаткальцієвих цementsах відомо використання добавок, які вміщують гексаметафосфат натру та полікарбоксилатний ефір, суперпластифікатор марки СБ та триполіфосфат натру, сульфітно-спиртової барди і органо-неорганічної добавки ADW 1 та карбонової кислоти [9 – 12]. Слід зазначити, що в літературі відомості щодо впливу сумішей добавок ПАР на пластифікацію алюмінаткальцієвих цементів обмежені, і проведення досліджень в цьому напрямку є актуальним.

Постановка задачі. Метою проведеної роботи є визначення ефекту взаємодії складових комплексних добавок на характеристики водних розчинів ПАР та їх впливу на пластифікацію алюмінаткальцієвого цементу.

Виклад основного матеріалу. При проведенні досліджень добавки ПАР – триполіфосфат натрію (ТПФН) і суперпластифікатор С-3 вводили у алюмінаткальцієвий цемент "Gorkal-70" водним розчином в кількості 0,05 – 0,20 % від маси цементу. Визначення характеристик водних розчинів: pH , поверхневого натягу в системі "рідина – повітря" здійснювали відповідно на іонометрі марки „И-130” і на приладі Ребіндера. Показник змінення поверхневого натягу ПАР $\Delta\sigma$ розраховували за формулою $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$, Дж/м², де σ_0 , σ – поверхневий натяг розчину з ПАР і без ПАР відповідно [5]. Оцінку впливу добавок ПАР на пластифікацію цементного тіста проводили за показником розтікання тіста нормальної густоти P , який визначали методом конусу (нижній діаметр 70 мм, верхній – 60 мм) на струшуючому столику і розраховували за формулою наведеною в роботі [13].

Для характеристики ефекту впливу комплексних добавок ПАР на пластифікацію і дефлокуляцію цементу використовували параметр Ω – „ступінь неадитивності”, який розраховували за формулою: $\Omega = \frac{P_{екс.}}{P_{ад.}} - 1$, де $P_{екс.}$, $P_{ад.}$ –

величина показника розтікання цементного тіста, яку визначено експериментально, і яку розраховано у припущенні адитивної залежності її від масової

частки ПАР у складі комплексної добавки, %:

Виявлення синергетичного ефекту відповідає $\Omega > 0$, і аналогічно, при $\Omega < 0$ – має місце ефект антагонізму [14]. Порівняльний аналіз характеристик водних розчинів ПАР (таблиця) вказує на неоднозначність тенденцій змінення поверхневого натягу і основності розчинів ПАР при збільшенні їх концентрації.

Таблиця

Вплив ПАР на характеристики водного розчину та розтікання цементного тіста

Номер складу	Кількість ПАР в цементному тісті, %	Склад і концентрація ПАР у водному розчині, %		Характеристики водного розчину			$D_{адн.}, \%$	Ω
		ТПФН	С-3	δf	$\sigma_x \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$	$\Delta\sigma_x \cdot 10^3, \text{Дж/м}^2$		
1	0	–	–	8,52	73,00	–	139	–
2	0,05	$\frac{100}{0,161}$	$\frac{0}{0}$	9,97	74,18	–1,18	136	–
3	0,05	$\frac{0}{0}$	$\frac{100}{0,161}$	7,98	72,29	+0,71	124	–
4	0,10	$\frac{100}{0,323}$	$\frac{0}{0}$	10,05	75,14	–2,14	143	–
5	0,10	$\frac{0}{0}$	$\frac{100}{0,323}$	7,85	71,81	+1,19	129	–
6	0,15	$\frac{100}{0,476}$	$\frac{0}{0}$	10,10	75,84	–2,84	196	–
7	0,15	$\frac{0}{0}$	$\frac{100}{0,476}$	7,81	71,10	+1,9	150	–
8	0,20	$\frac{100}{0,645}$	$\frac{0}{0}$	10,12	76,79	–3,79	250	–
9	0,20	$\frac{0}{0}$	$\frac{100}{0,645}$	7,29	70,16	+2,84	180	–
10	0,10	$\frac{50}{0,161}$	$\frac{50}{0,161}$	9,67	76,32	–3,32	164	+0,262
11	0,20	$\frac{25}{0,161}$	$\frac{75}{0,484}$	9,72	74,18	–1,18	117	–0,201
12	0,20	$\frac{50}{0,323}$	$\frac{50}{0,323}$	10,78	75,14	–2,14	143	+0,052
13	0,20	$\frac{75}{0,484}$	$\frac{25}{0,161}$	11,08	76,08	–3,08	200	+0,124

Чисельник – склад ПАР; знаменник – концентрація ПАР.

Молекули ТПФН, як поверхнево-інактивної речовини, виділяються з поверхневого шару, що зменшує їх концентрацію на границі розділу фаз і супроводжується зростанням поверхневого натягу розчинів в інтервалі $74,18 \cdot 10^3 - 76,79 \cdot 10^3 \text{ Дж/м}^2$. У цьому випадку згідно до рівняння Гіббса [15] адсорбція менша за нуль ($\Gamma < 0$) і показник $\Delta\sigma$ має від'ємні значення.

Збільшення концентрації С-3 у водному розчині знижує величину поверхневого натягу з $72,29 \cdot 10^3$ Дж/м² до $70,16 \cdot 10^3$ Дж/м² за рахунок більш високої концентрації молекул С-3 в поверхневому шарі, ніж в об'ємній фазі розчину, що змінює знак адсорбції ($\Gamma > 0$) і показник $\Delta\sigma$ приймає додатні значення. Збільшення концентрації індивідуальних добавок ПАР у водному розчині характеризується зростанням величини $\Delta\sigma$ за абсолютним значенням, і обумовлює підвищення пластифікуючого ефекту та пропорційне зростання показника розтікання тіста, що містить ТПФН і С-3, в межах 136 – 250 % і 124 – 180 % відповідно. При цьому, при однаковій кількості добавок у цементному тісті, поверхнево-інактивний ТПФН виявляє більш ефективну пластифікуючу і дефлокуючу дію.

Змінення основності дисперсійного середовища безпосередньо не впливає на величину розтікання тіста, але створює умови для підвищення ξ - потенціалу, який має від'ємні значення, і ефекту електростатичного відштовхування, що посилює дефлокуючу дію цементних частинок і пластифікацію тіста. Цим пояснюється більш висока дефлокуюча дія ТПФН, водні розчини якого характеризуються більш високими значеннями pH , ніж розчини С-3. Результати визначення ефекту впливу комплексних добавок ПАР на розтікання цементного тіста за параметром Ω свідчать про наявність ефекту синергізму і антагонізму сумісної дії добавок, який залежить від загального вмісту ПАР в цементному тісті та співвідношення ТПФН і С-3 в комплексних добавках. Так, при вмісті в цементному тісті комплексної добавки 0,10 % і 0,20 % і співвідношенні ТПФН і С-3 у складі добавок 1 : 1 (склад № 10 і 12) показник $\Omega > 0$, що свідчить про виявлення синергетичного ефекту. Причому збільшення кількості комплексної добавки знижує $\Delta\sigma$ водного розчину на $1,18 \cdot 10^3$ Дж/м² за абсолютним значенням, зменшує силу синергетичного ефекту, і як наслідок, погіршує пластифікуючу дію добавки, і зменшує розтікання тіста з 164 % до 143 %.

Різне співвідношення ТПФН і С-3 у складі комплексної добавки при її вмісті в цементному тісті 0,20 % (склад № 11 – 13) виявляє синергізм і антагонізм їх сумісної дії. Збільшення кількості ТПФН у складі добавки з 25 % до 75 % підвищує основність водного розчину (pH) з 9,71 до 11,08, збільшує абсолютне значення величини $\Delta\sigma$ в межах $(1,18 - 3,08) \cdot 10^3$ Дж/м², що супроводжується зростанням розтікання тіста з 117 % до 200 %.

Ефект антагонізму дії складових комплексної добавки при співвідношенні ТПФН і С-3 1 : 3 ($\Omega = -0,201$) змінюється на синергетичний ефект

($\Omega = +0,124$), сила якого підвищується при збільшенні кількості поверхнево-інертивного ТПФН. Ймовірно, змінення характеру сумісної дії комплексних добавок обумовлюється складним механізмом переугруповування гідрофільних і гідрофобних груп молекул ТПФН і С-З, які відрізняються різною будовою, що впливає на щільність упаковки молекул в адсорбційному шару і визначає силу сумарного електростатичного й стеричного ефектів дії ПАР.

Висновки. Досліджено властивості водних розчинів добавок ПАР різної природи у взаємозв'язку з ефективністю їх пластифікуючої і дефлокулюючої дії на алюмінаткальцієвий цемент. Встановлено наявність синергетичного і антагоністичного ефекту дії сумішей добавок ПАР, які суттєво відрізняються будовою молекул, на розтікання цементного тіста, характер і сила яких залежить від співвідношення добавок, їх загального вмісту в цементному тісті.

Проведеними дослідженнями показано можливість прогнозування дії комплексних добавок на пластифікацію алюмінаткальцієвих цементів і реологічні властивості вогнетривких бетонів на гідравлічних в'язучих.

Список літератури: 1. Пивинский Ю.Е. Неформованные огнеупоры: справочник в 2 т. / Ю.Е. Пивинский. – М.: Теплоэнергетик, 2005. – Т. 1: Книга 1. Общие вопросы технологи. – 448 с. 2. Мигаль В.П. Неформованные огнеупорные материалы для металлургической промышленности / [В.П. Мигаль, А.П. Маргашвили, В.В. Скурихин и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 4 – 5. – С. 27 – 33. 3. Семченко Г.Д. Неформованные огнеупоры: учеб. пособие / Г.Д. Семченко. – Х.: НТУ «ХПИ», 2007. – 304 с. 4. Кащеев И.Д. Регуляторы реологических свойств неформованных огнеупоров / И.Д. Кащеев, К.Г. Земляной // Новые огнеупоры – 2005. – № 9. – С. 44 – 48. 5. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны / В.Г. Батраков. – М.: Стройиздат, 1990. – 400 с. 6. Изотов В.С. Химические добавки для модификации бетона / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. – М.: "Палеотип", 2006. – 244 с. 7. Ушеров-Маршак А.В. Совместимость цементов с химическими и минеральными добавками. Часть 1. / А.В. Ушеров-Маршак, М. Циак, Л.А. Перишина // Цемент. – 2002. – № 6. – С. 6 – 8. 8. Батраков В.Г. Теория и перспективные направления развития работ в области модифицирования цементных систем / В.Г. Батраков // Цемент. – 1999. – № 6. – С. 14 – 19. 9. Отрой С. Факторы, влияющие на свойства алюмошпинельных саморастекающихся бетонов / [С. Отрой, Р. Мазбан, М.Б. Адиби и др.] // Новые огнеупоры. – 2006. – № 6. – С. 54 – 58. 10. Пісчанська В.В. Проблеми ущільнення вогнетривких бетонів / В.В. Пісчанська, І.О. Соловійова, Ю.А. Онасенко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2009. – № 25. – С. 88 – 92. 11. Бражник Д.А. Исследование зависимости саморастекаемости низкоцементного огнеупорного бетонного раствора от типа дефлокулянта / [Д.А. Бражник, Г.Д. Семченко, А.А. Бондаренко и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2008. – № 38. – С. 131 – 137. 12. Пивинский Ю.Е. О влиянии разжижающих добавок на реотехнологические свойства ВКВС боксита / [Ю.Е. Пивинский, Ю.Н. Ермак, А.В. Череватова и др.] // Новые огнеупоры. – 2003. – № 5. – С. 91 – 97. 13. Пивинский Ю.Е. Диспергирующие (дефлокулирующие) глиноземы / Ю.Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. – 2004. – № 3. – С. 29 – 38. 14. Пен Р.З. Реологические свойства меловальных суспензий / Р.З. Пен, Л.В. Чендылова, И.Л. Шатино // Химия растительного сырья. – 2005. – № 2. – С. 11 – 14. 15. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учеб. для вузов / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.

С.О. ПЕТРОВ, аспірант, НТУ «ХПИ»,
В.Б. ДІСТАНОВ, канд. хім. наук, доцент, НТУ «ХПИ»,
А.Г. БЄЛОБРОВ, канд. техн. наук, професор, НТУ «ХПИ»

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЮМІНОФОРІВ, ПОХІДНИХ 2-ФЕНІЛ-4-ЦИННАМОЇЛІДЕНОКСАЗОЛ-5-ОНУ

В статті наведені дані про синтез ряду похідних оксазол-5-ону. Приведені результати елементного аналізу на азот, ПМР- і УФ-спектроскопії. Проаналізована залежність між структурою та спектрально-люмінесцентними властивостями. Проведений розрахунок геометричної будови отриманих сполук. Наведені методики синтезу кінцевих і проміжних продуктів.

В статье предоставлены данные о синтезе ряда производных оксазол-5-она. Приведены результаты элементарного анализа на азот, ПМР- и УФ-спектроскопии. Проанализирована зависимость между структурой и спектрально-люминесцентными свойствами. Проведен расчет геометрического строения молекул полученных соединений. Приведены методики синтеза конечных и промежуточных соединений.

In the article given the data concerning the synthesis of oxazol-5-one derivative range has been represented. The results of elementary analysis for nitrogen content, PMR -, UV – spectroscopy have been reported. The dependence between the structure and spectra – luminescence properties has been analyzed. The calculation of geometrical structure for the molecules of the compounds obtained has been done. The techniques to synthesize the finish and intermediate products have been reported.

Органічні люмінофори вже тривалий час широко використовуються в різних галузях науки і техніки.

Слід звернути увагу на те, що саме люмінофори в умовах швидкого розвитку науки і техніки стали більш ефективно застосовуватися в ядерній фізиці, в розробці сучасних електронних систем і контролюючих приладів, нелінійній оптиці, у виробництві пластмас, в аналітичній хімії, як флуоресцентні зонди при діагностиці різних захворювань тощо [1].

Одним з класів органічних люмінофорів, які знайшли застосування у ряді областей науки і техніки, є похідні оксазол-5-ону.

Спектральні характеристики даного класу речовин ще порівняно мало досліджені і, тому, синтез і вивчення спектрально-люмінесцентних властивостей сполук в цьому ряді представляє істотний інтерес. Крім того, відмінність хромофорної системи молекули, будь-якого класу органічних люмінофорів,

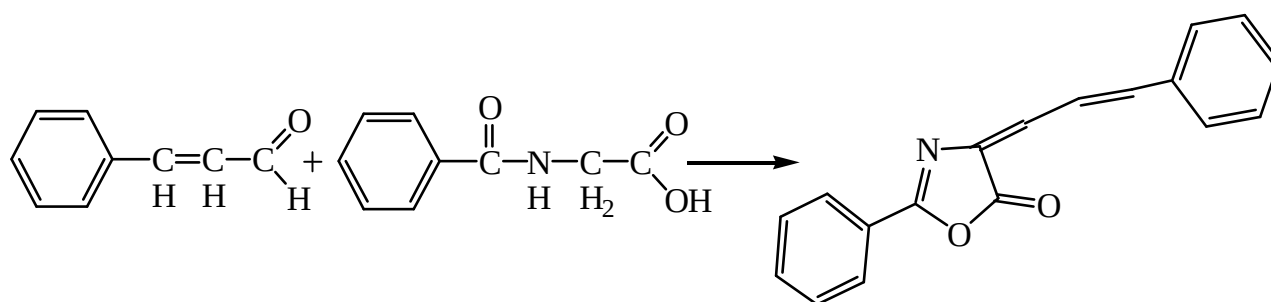
приводить до зміни як спектрально-люмінесцентних характеристик сполук, так і фізико-хімічних властивостей [2].

В роботах Десенко С. М., Орлова В.Д. із співробітниками було показано, що взаємодія α , β -ненасичених кетонів з ароматичними о-діамінами приводить до утворення бензодіазепінового циклу [3].

В той же час з літературних джерел відомо, що оксазолони використовуються в якості вихідних і проміжних продуктів у синтезі амінокислот і пептидів. Вони часто служать вихідними речовинами для одержання арилоцтових кислот, які у свою чергу, застосовуються у синтезі різних анальгетиків та інших лікарських речовин. У свою чергу нами були виконані попередні дослідження та отримані результати комп'ютерного прогнозу біологічної активності похідних оксазол-5-ону. Було визначено, що деякі синтезовані сполуки можуть проявляти протипухлинні, антиастматичні і антиалергенні властивості.

У зв'язку з вище висловленим, метою даної роботи було отримання нових похідних оксазолону, за рахунок утворення нових циклічних структур з використанням похідних оксазол-5-ону, що містять в своїй структурі фрагмент α,β -ненасиченого кетону, а саме 2-феніл-4-цинна-моїліденоксазол-5-ону, який може вступати у взаємодію з о-діамінами.

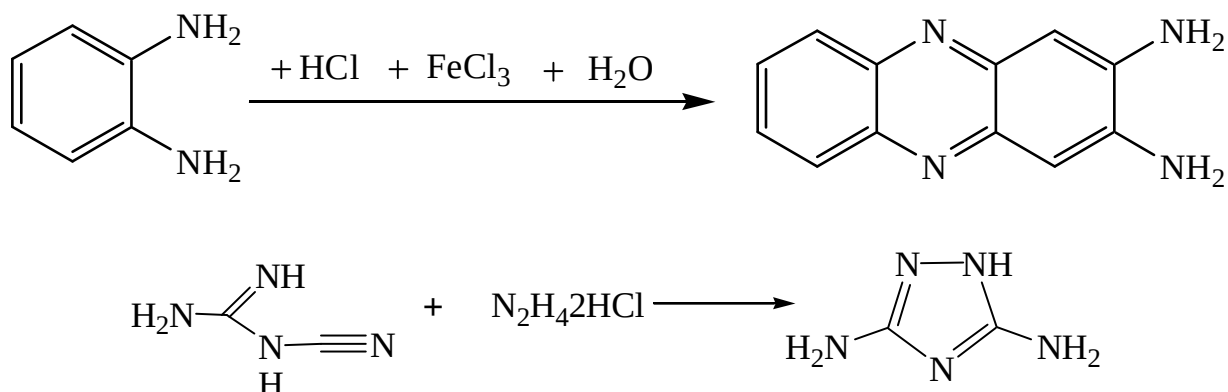
Для вирішення поставленої задачі нами спочатку був отриманий 2-феніл-4-циннамоїліденоксазол-5-он за реакцією Плехля-Ерленмейра:



В якості діамінів нами були використані о-фенілендіамін, 2,3- і 3,4-діамінопіридин. З метою вивчення впливу будови ароматичного або гетероциклічного ядра на зміну спектрально-люмінесцентних властивостей отриманих сполук додатково отримані два продукти: 2,3-діамінофеназин і 3,5-діаміно-1,2,4-тріазол, схеми одержання яких наведені нижче.

Синтез похідних оксазолону здійснювався за реакцією ароматичних ненасичених кетонів з о-діамінами, що характеризується різноманіттям напρια-

мків формування нового гетероциклу, що призводить до різних, часом несподіваних, структур.



Це пов'язано з тим, що, по-перше, дегідровані діазепінові системи досить хімічно лабільні і здатні до подальших перетворень. По-друге, при наявності альтернативи, процес утворення семичленних гетероциклів помітно менше термодинамічно вигідний, ніж шести- і п'ятичленних структур (особливо гетероароматичних).

Крім того на механізм реакції значний вплив чинить температурний режим і рН середовища. Як наслідок – накладення на процес конденсації вторинних хімічних перетворень або протікання реакції по альтернативних напрямках.

Проте, наявні в літературі достовірні дані про синтез похідних діазепінів, анельованих різними гетероциклами, дозволяють зробити висновок про механізм реакції. У реакціях гетероциклічних діамінів першою стадією не обов'язково є бетаамінування, процес може протікати і через конденсацію кето-та аміногруп [3, 4].

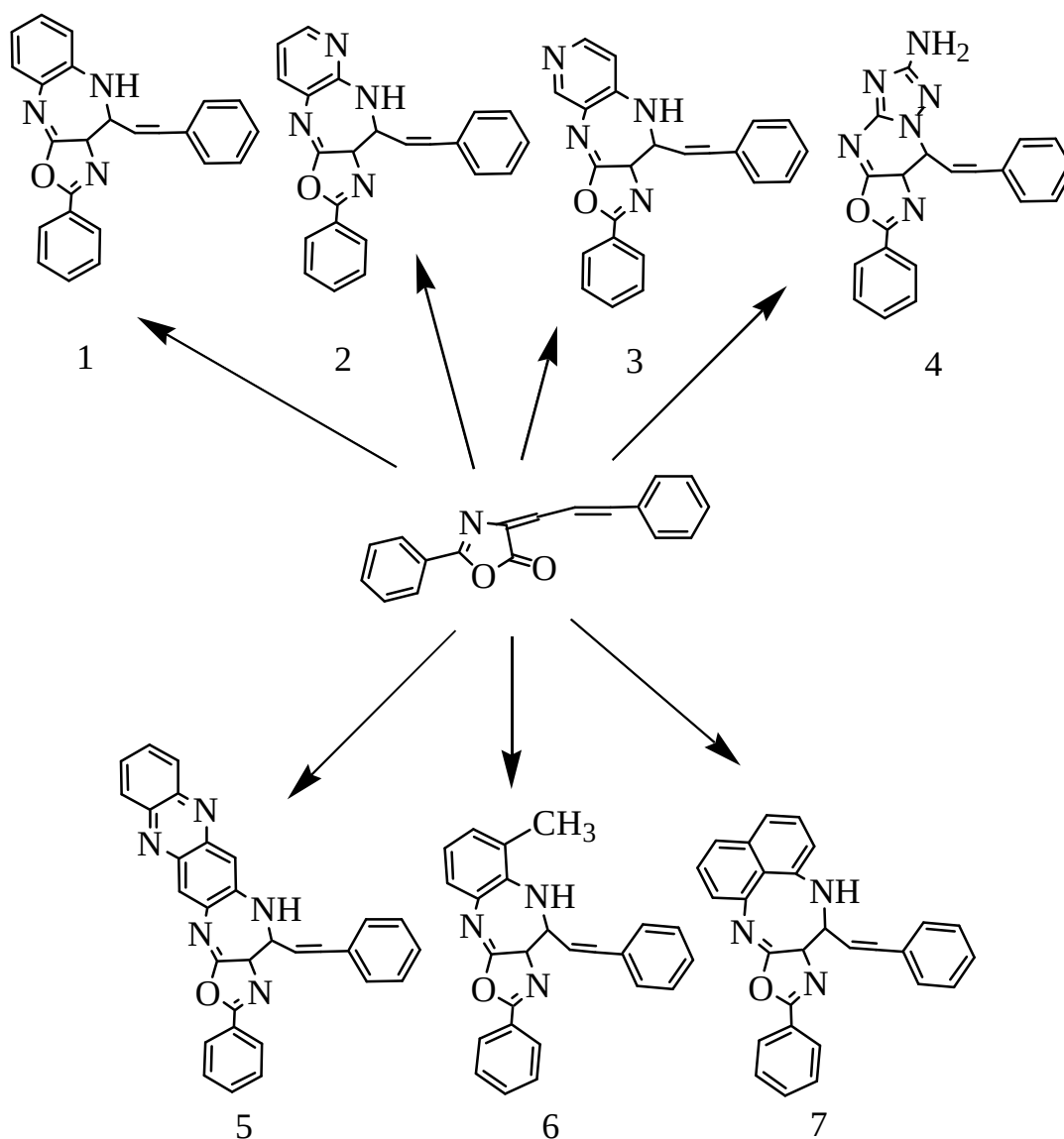
Синтез кінцевих продуктів проводився за нижче наведеною схемою.

Структура отриманих сполук підтверджена даними елементного аналізу (табл. 1), результатами ПМР- і УФ-спектроскопії (табл. 3).

За рахунок спряжених акцепторних зв'язків σ -зв'язок азот-водень стає слабшим, що полегшує відщеплювання водню і його заміщення в реакціях алкілювання та ацилювання.

В цьому ряді слід звернути увагу на аномально високий зсув протону в сполуці № 4, що містить азолопіримідиновий фрагмент.

В цьому випадку присутній ланцюг, що містить азометиновий фрагмент, володіє більш високими акцепторними властивостями. Також і сполука № 5, що містить феназиновий фрагмент, має високі кислотні властивості.



Таблиця 1

Вихід, температури плавлення і дані елементного аналізу

Сполука	Вихід, %	Т _{пл} , °C	Елементний аналіз		
			Знайдено, N %	Брутто-формула	Розраховано, N %
1	75	270-272	11.55, 11.45	C ₂₄ H ₂₀ N ₃ O	11.48
2	70	281-283	15.17, 15.30	C ₂₃ H ₁₉ N ₄ O	15.26
3	71	284-286	15.30, 15.37	C ₂₃ H ₁₉ N ₄ O	15.26
4	67	293-295	23.41, 23.57	C ₂₀ H ₁₇ N ₆ O	23.53
5	61	315-317	14.92, 15.01	C ₃₀ H ₂₂ N ₅ O	14.96

В таблиці 2 приведені результати ПМР-спектроскопії для ряду похідних 2-феніл-4-циннамоїліденоксазол-5-ону.

Слід звернути увагу на сполуки № 2 і № 3, які містять піридинові фрагменти. Кислотні властивості цих сполук відрізняються, що говорить про різ-

ний характер π -спряження.

Таблиця 2

Хімічні зсуви протонів синтезованих сполук

№ п/п	Ароматичні протони анельованого циклу δ (м. д.)	Ароматичні про- тони замісників δ (м. д.)	Вінільні протони δ (м. д.)	Протони діазепінового та азолопіримідинового циклів δ (м. д.)
1	7,00; 7,03; 7, 27; 7,77	7,47; 7,31; 7,75; 8,42; 7,60; 7,63	6,86; 6,81	9,21 (NH)
2	7,26; 7,06; 7,05	7,31; 7,75; 8,42; 7,63; 7,60	6,86; 6,81	10,42 (NH)
3	8,01; 7,10; 8,93	7,47; 7,31; 7,75; 8,42; 7,60; 7,63	6,86; 6,81	10,00 (NH)
4	-	7,45; 7,46; 7,34; 7,74; 7,26; 7,34	6,66; 6,45	4,28(NH ₂)
5	8,05; 7,80; 8,22; 7,45; 7,58	7,47; 7,31; 7,75; 8,42; 7,60; 7,63	6,86; 6,81	10,39 (NH)

Вінільні протони в сполуках № 1, 2, 3, 5 мають однакові хімічні зсуви протонів. Проте в сполуці № 4 протони трохи зміщено в область слабких полів, що говорить про менш сильний характер π -спряження. Також характер сигналів говорить про те, що вінільний фрагмент знаходиться в стані транс ізомеру.

Ароматичні протони замісників мають приблизно однаковий хімічний зсув, оскільки π -супряження родоначальної структури не впливає на них. За-мінники, також, не впливають на хімічні зсуви протонів анельованого циклу, що виходить з сигналів ароматичних протонів феназинового, піридинового і арильного циклів.

Були вивчені спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих сполук в толуолі. Результати вимірювань приведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Спектральні характеристики синтезованих сполук у толуолі

Сполука	Поглинання		Люмінесценція	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	η
1	400	3.40	480	0.1
2	385	3.75	455	0.2
3	400	3.68	450	0.3
4	495	3.80	480	0.2
5	495	4.20	565	0.3

Як видно з таблиці, отримані сполуки володіють люмінесцентними властивостями в толуолі. В той же час початковий продукт люмінесцює тільки в кристалах або заморожених розчинах при 77 К.

Продукти конденсації з о-фенілендіаміном і о-діамінопіридинами люмінесцюють з невеликим квантовим виходом (близько 0.1) в області 470 – 480 нм. При цьому слід зазначити, що продукт конденсації з 3,4-діамінопіридином люмінесцює дещо в більш короткій області спектру ніж аналогічні сполуки і при цьому його квантовий вихід підвищується до 0.3. Спостерігається істотний батохромний і батофлорний ефекти при використуванні в цій реакції 2,3-діамінофеназину. Це пов'язано із значним збільшенням хромофорної системи молекули. При цьому істотно збільшується і інтенсивність світіння. Цей люмінофор люмінесцює в оранжево-червоній області спектру з абсолютним квантовим виходом близько 0,3

Геометрична і просторова будова досліджуваних сполук моделювалася всевалентним напівемпіричним методом AM1, а також методом молекулярної механіки з поправкою на ефекти спряження в рамках π -електронного наближення VESCF (силове поле MMX-M, реалізоване в пакеті PCModel).

Електронні спектри розраховувалися методом INDO/S в параметризації Ridley-Zerner (ZINDO/S) обліком однократного КВ 12x12; для константи $K_{\pi-\pi}$ було прийнято раніше знайдене значення 0.615, яке дозволяє правильно відтворити послідовність синглетних електронних термів різної орбітальної природи.

Як показують результати мінімізації повної енергії, конформаційна будова молекул різна, залежно від природи фрагментів, що вводяться.

На рисунках 1 – 3 приведено геометричну будову деяких отриманих похідних 2-феніл-4-цинамоїліденоксазол-5-ону.

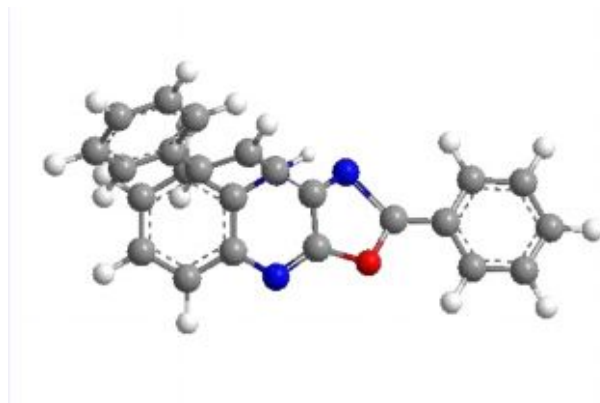


Рис. 1. Геометрична будова 2-феніл-10-[(Е)-2-фенілетенил]-9Н-оксазоло[5,4-в][1,5]-бензодіазепіну

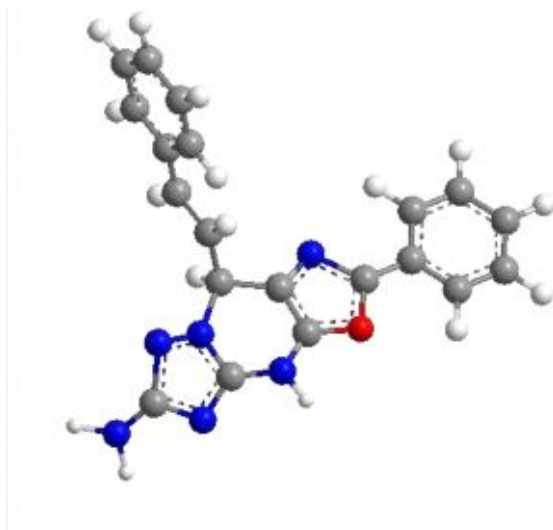


Рис. 2. Геометрична будова 6-аміно-4,9-дигідро-2-феніл-9-[(Е)-2-фенілетенил]-оксазоло[5,4-d] [1,2,4]тріазоло[1,5-a]піримідину

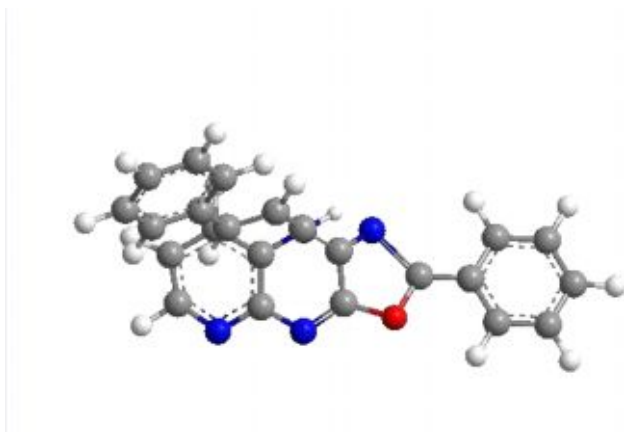


Рис. 3. Геометрична будова 2-феніл-10-[(Е)-2-фенілетенил]-9Н-оксазоло-[5,4-е]піридо[3,2-b][1,4]діазепіну

З наведених рисунків можна побачити, що фенільне кільце оксазольного циклу практично під кутом в 90° розгорнене по відношенню до оксазольного циклу. Також істотно виведена з площини фенілетенильна група. Ймовірно, що збільшення планарності молекули, крім подовження ланцюга сполучення, служить додатковим поясненням батофлорного зсуву максимуму люмінесценції і збільшення квантового виходу фотоліумінесценції. Як видно з вищесказаного, у результаті проведення даної науково-дослідної роботи синтезовані нові органічні люмінофори похідні оксазол-5-ону, що люмінесцюють в області 450 – 565 нм, а також не проявляють канцерогенних та токсичних властивостей. Проте слід зазначити, що для більш детального вивчення залежності спектрально-люмінесцентних властивостей сполук такого типу, необхідні додаткові дослідження по підтвердженню як їх структури, так і більш ретельний розгляд впливу природи розчинника на люмінесценцію.

Експериментальна частина:

Синтез 2-феніл-4-циннамоїліденоксазол-5-он. В круглодонній тригорлій колбі місткістю 500 см³, що устаткована перемішувачем, термометром і зворотним холодильником, змішували оцтовий ангідрид об'ємом 0.25 дм³ та натрій оцтовокислий масою 13 г (0.16 моль). Включали мішалку і до суміші, що перемішується, додавали гіппурову кислоту масою 66 г (0.37 моль) і коричневий альдегід масою 44 г (0.33 моль). Отриману суміш нагрівали на киплячій водяній бані при температурі 95 °С 15 – 20 хвилин. Після цього реакційну масу залишили охолоджуватись до кімнатної температури. Осад, що випав, відфільтровували на воронці Бюхнера, промивали водою (0.5 дм³), сушили в сушильній шафі при температурі 90 – 100 °С. Вихід неочищеного продукту 94 г. Далі в тригорлу круглодонну колбу забезпечену зворотним холодильником місткістю 0.5 дм³ завантажували технічний продукт масою 94 г і 0.4 дм³ оцтової кислоти. Суміш нагрівали до повного розчинення осаду, фільтрували на воронці Бюхнера для вилучення будь яких домішок, охолоджували на повітрі до кімнатної температури. Осад що випав фільтрували на воронці Бюхнера і сушили в сушильній шафі при температурі 90 – 100 °С.

Вихід 87 г (81 %).

Синтез 2,3-діамінофеназину [5]. В круглодонній тригорлій колбі місткістю 500 см³, що устаткована перемішувачем, ділільною воронкою при кімнатній температурі загрузали 2.2 г (0.02 моль) о-фенілендіаміну, 3.58 см³ 36 %-ої соляної кислоти (0.04 моль), 3.6 г (0.02 моль) солянокислого о-фенілендіаміну, 100 см³ води і невеликими порціями поступово при інтенсивному перемішуванні і охолодженні водою додавали в реакційну масу 40 см³ 40 %-го розчину трихлористого заліза. Розчин забарвлювався в бурочервоний колір, злегка нагрівався, і виділялися темно-коричневі кристали, причому сама рідина стала майже безбарвною. Аналогічно додавався залишок розчину трихлористого заліза. Після 3 – 4 годин відстоювання відфільтровували темно-коричневі кристали, промивали соляною кислотою (10 %) і сушили на водяній бані. Вихід сирого неочищеного продукту 2.5 г. Кристали розчиняли в 150 см³ води і розбавляли охолодженим розчином їдкового натру до сильно лужної реакції (рН = 11), при цьому бурочервоний колір розчину переходив в жовто-гарячий колір і виділявся жовтий кристалічний осад. Кристали діамінофеназину відфільтровували, промивали водою і червоно-жовтий лужний розчин при нагріванні нейтралізували крижаною оцтовою кисло-

тою, при цьому амінооксифеназин виділявся у вигляді невеликих жовтогврячих кристалів, а розчин повністю знебарвлювався.

Вихід 1,2-ді-амінофеназину – 1.37 г (65.2 %), $T_{пл} = 264\text{ }^{\circ}\text{C}$ (розчинник – етанол).

Синтез 3,5діаміно-1,2,4-тріазолу (гуанозолу) [6]. В круглодонній тригорлій колбі місткістю 500 см³, що устаткована перемішувачем, термометром і зворотним холодильником, змішували один моль нітриліміномочевини та один моль солянокислого гідразину в 250 см³ води нагрівали до 30 °C на водяній бані, повільно підіймаючи температуру до 45 °C, після чого на протязі 2-х годин реакційну суміш витримували при цій температурі. Охолодивши суміш на бані з льодом, сіллю і водою до (-5 – 0 °C) при перемішуванні додавали порціями 2 моль NaOH (твердого). Випавший в осад продукт (суміш гуанозолу і NaCl) просушили і кип'ятили в ДМФА. Гуанозол розчиняється, а NaCl залишається. Розчин відфільтрували на складчатому фільтрі і висаджували продукт бензолом. Вихід продукту (білі кристали з $T_{пл} = 195 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) складає (97 %).

Синтез кінцевих продуктів. В круглодонній тригорлій колбі місткістю 100 см³, що устаткована перемішувачем, термометром і зворотним холодильником, змішували 2-феніл-4-циннамоїліденоксазол-5-он 0.005 моль і відповідний о-діамін 0.0055 моль додавали ДМФА (30 см³) і кип'ятили 17 годин. Суміш охолоджували та виливали в 200 см³ води, залишали на одну годину і фільтрували осад що випав на воронці Бюхнера, промивали осад водою. Речовину сушили добу на повітрі. Отриманий продукт піддавався очищенню на хроматографічній колонці безперервної дії (адсорбент – Al₂O₃, елюент – діоксан). Від очищеної таким чином речовини відганяли діоксан прямою перегонкою і висушували отриманий продукт.

Висновки.

Структура синтезованих сполук підтверджена даними елементного аналізу на азот, ПМР- та УФ-спектроскопії; вивчені їх люмінесцентні властивості.

Було проведено розрахунок геометричної будови молекул синтезованих сполук.

Розрахована біологічна активність молекул синтезованих сполук.

Було визначено, що деякі синтезовані сполуки можуть проявляти протипухлинні, антиастматичні і антиалергенні властивості.

Завдяки цим даним відкривається перспектива подальшого дослідження отриманих речовин.

Список літератури: 1. Красовицкий Б.М. Органические люминофоры / Б.М. Красовицкий, Б.М. Болотин. – М.: Химия, 1984. – 336 с. 2. Сухоруков А.А. К вопросу о природе полос электронного спектра поглощения транс-халкона / А.А. Сухоруков, Б.А. Задорожный, В.Ф. Лаврушин // Теор. и эксп. химия. – 1970. – Т. 6, Вып. 5. – С. 602 – 607. 3. Десенко С.М. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов / С.М. Десенко, В.Д. Орлов. – Х.: Фолио. – 148 с. 4. Зубенко В.Г. Про новий метод одержання ненасичених аз лактонів / В.Г. Зубенко // Доповіді АН УССР. – 1968. – Сер. Б, № 6. – С. 547 – 549. 5. Гитис С.С. Практикум по органической химии / С.С. Гитис, А.И. Глаз, А.В. Иванов. – М.: Высшая школа, 1991. – 398 с. 6. Голодников Г.В. Практикум по органическому синтезу / Г.В. Голодников, Т.В. Мандельштам. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1976. – 239 с.

Надійшла до редколегії 20.05.11

УДК: 535.372:657.547

В.Б. ДІСТАНОВ, канд. хім. наук, доц., НТУ «ХПІ»,
Т.В. ФАЛАЛЄЄВА, ст. викладач, НТУ «ХПІ»,
В.В. ДІСТАНОВ, магістрант, НТУ «ХПІ»,
С.В. КАСАТІКОВА, аспірант, НТУ «ХПІ»

ВИКОРИСТАННЯ РЕАКЦІЇ УЛЬМАНА В СИНТЕЗІ ФОРМАЗАНІВ

Дана робота присвячена синтезу формаганів, які знайшли застосування в якості термо- та фотохромних матеріалів. Окрім того, якщо в структуру формагану ввести деякі фрагменти, то вони будуть володіти люмінесцентними властивостями. Враховуючи, що створена хромофорна система дозволяє зсунути максимум люмінесценції в довгохвильову область спектру, за реакцією Ульмана були отримані нові похідні формаганонафталевого ангідриду. Досліджені спектрально-люмінесцентні характеристики синтезованих сполук.

Данная работа посвящена синтезу формаганов, которые нашли применение в качестве термо- и фотохромных материалов. Кроме того, если в структуру формагана ввести некоторые фрагменты, то они будут обладать люминесцентными свойствами. Учитывая, что созданная хромофорная система позволяет сдвинуть максимум люминесценции в длинноволновую область спектра, по реакции Ульмана были получены новые производные формаганонафталевого ангидрида. Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных соединений.

This work is dedicated to the synthesis of formazans have found their usage as thermo – and photo-chrome materials. Besides the fact that if in the formazan structure some fragments has been inserted, they will obtain the luminescence features. Bearing in mind that the chromophore system created let move the maximum of the luminescence into the long – wave part of spectra, using the Ullman reaction the new derivatives of formazanonaphtalic anhydride have been obtained. The spectral – luminescent characteristics of new produced compounds have been investigated.

В даний час особлива увага обернена до вільних радикалів. Одним з класів таких радикалів є вердазили [1]. Вони відносяться до групи найбільш стабільних вільних радикалів. Вердазили набули широкого поширення в хімічній технології, фізиці, гетерогенному каталізі, фармакології, біології. За участю вільних радикалів відбуваються такі важливі процеси, як крекінг нафти, ланцюгові реакції вибуху, горіння і повільного окислення, фотохімічні і радіаційнохімічні реакції, полімеризація і стабілізація полімерів. За допомогою радикальних реакцій отримують зверху третини світової продукції хімічної промисловості. Все це в значній мірі стимулює дослідження в області хімії вільних радикалів. Стабільні радикали широко використовуються при рішенні таких практичних задач, як стабілізація бензинів, змащувальних масел, полімерів і гум, запобігання псуванню харчових продуктів і ліків. У біофізиці і молекулярній біології стабільні радикали застосовуються як парамагнітні зонди і мітки спинів. Перспективне їх використання в квантових генераторах, магнітометрах і дозиметрах. На основі стабільних радикалів створені лікарські препарати і світлозахисні добавки, що оберігають полімери від руйнування.

Одним з шляхів отримання вердазилів, найбільш стабільних вільних радикалів, є циклізація формазанів [2] під впливом формальдегіду або галоїдалклів. Формазани, у свою чергу, можна отримати взаємодією гідразонів з діазонієвими солями арильних або гетерильних похідних.

Природа арильних або гетерильних заступників істотно позначається як на спектральних характеристиках відповідних вердазилів, так і на їх стабільності.

Синтез формазанів, які випромінюють світло, по-перше, дозволить розширити їх області використання, наприклад, як фотохромних і термохромних матеріалів, а також може привести до отримання люмінесцюючих стабільних вільних радикалів з новими можливостями [1, 3].

Нами був синтезований 1-[п-(4-фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазан за схемою (рис. 1) [5, 6].

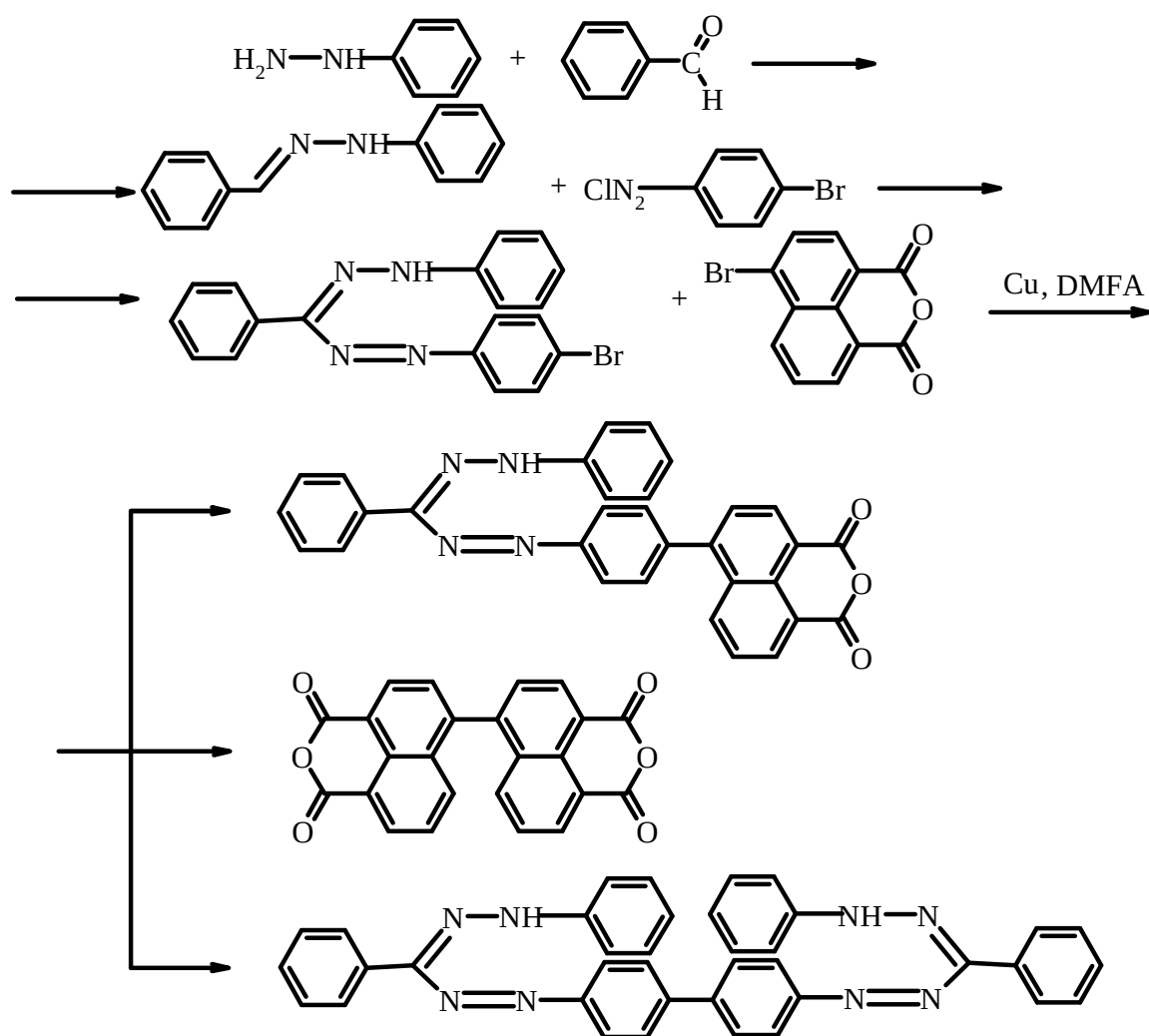


Рис. 1. Схема отримання 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформазану

З цією метою, взаємодією бензальдегіду з фенілгідразіном в толуолі був отриманий фенілгідразон бензальдегіду [4], який наступною конденсацією з п-бромфенілдіазонійхлоридом перетворений в відповідний формазан.

Після цього за реакцією Ульмана, отриманий 1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформазан вводився в реакцію з 4-бромнафталевим ангідридом кип'ятінням в диметилформаміді в присутності однохлористої міді.

Як видно з наведеної схеми, в результаті проведення реакції Ульмана можливо утворення трьох продуктів:

- біс-нафталевого ангідриду
- біс-трифенілформазану
- 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформазану.

За результатами попередніх досліджень, тільки одна з синтезованих сполук має інтенсивну люмінесценцію. Це 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформазан. Його квантовий вихід дорівнює 84 % при $\lambda_{\text{макс. люм.}} = 510 \text{ нм}$.

В той же час спроба перевести цю сполуку в вердазіл на той час виявилась марною.

В зв'язку з цим виникла низка питань про причини такої поведінки даного продукту:

- чи отримали ми саме 1-[п-(4-фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформаза
- що сталось з азометиною та азогрупами після проведення реакції Ульмана

- який із стереоізомерів 1-[п-(4-фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазану одержаний (тому що відомо, що при отриманні формазанів можливо утворення восьми конформерів, при чому не всі з них можуть приводити до утворення циклічних сполук, в тому числі до вердазилів).

Метою даної роботи є синтез інших похідних формазанонафталевих ангідридів, які, по-перше, мають люмінесцентні властивості, а, по-друге, можуть привести до отримання вердазильних радикалів. На нашу думку, проведення реакції Ульмана з вже отриманим формазаном, приводить до отримання конформеру, який не може привести до створення циклічної системи.

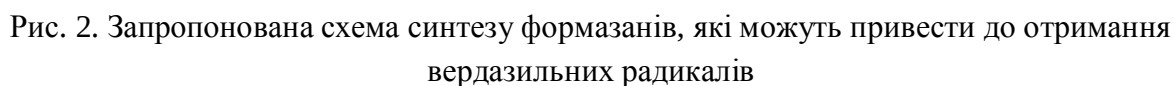
В наслідок цього, ми розробили іншу схему отримання формазанів, яка представлена на рисунку 2.

Враховуючи те, що ангідридне угруповання є активним до взаємодії з первинними амінами, на наступному етапі ми отримали γ -оксіпропілімід 4-бромнафталевої кислоти взаємодією 4-бромнафталевого ангідриду з γ -амінопропіловим спиртом.

Далі, за нашою думкою, щоб не оказувати впливу на конфігурацію конформерів при отриманні формазанів, ми провели реакцію Ульмана взаємодією γ -оксіпропіліміду 4-бромнафталевої кислоти з п-бром-нітробенzenом в диметилформаміді в присутності каталізатору реакції – однохлористої міді.

Отриманий γ -оксіпропілімід 4-(п-нітро)фенілнафталевої кислоти був відновлений залізними ошурками в соляній кислоті. При цьому спостерігалась зміна кольору. Далі отриманий γ -оксіпропілімід 4-(п-аміно)-фенілнафталевої кислоти був перетворений у відповідний гідразин.

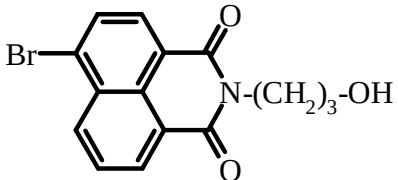
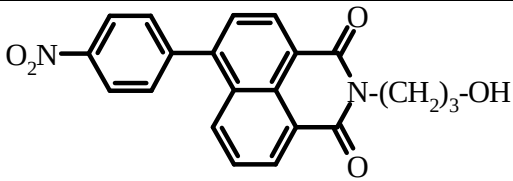
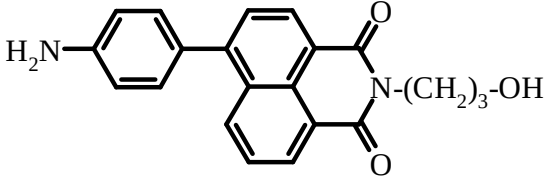
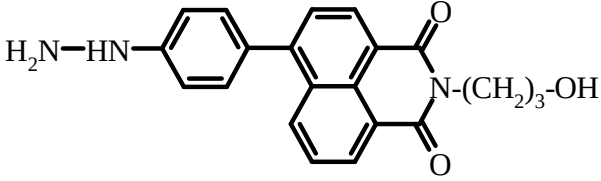
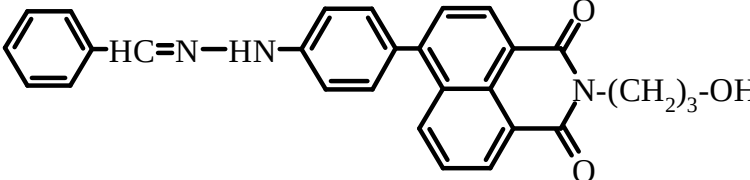
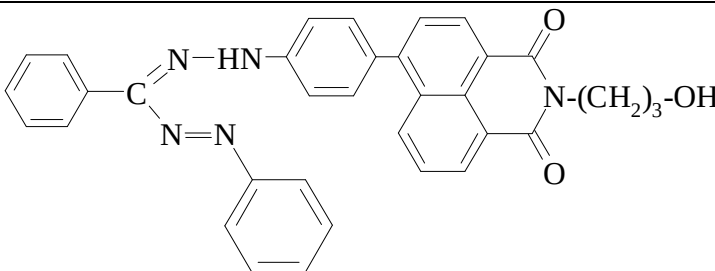
Спочатку γ -оксіпропілімід 4-(п-аміно)-фенілнафталевої кислоти був продіазотований нітритом натрію в розчині сірчаної кислоти, а потім в присутності кристалічного сульфату натрію ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в концентрованій соляній кислоті ми отримали γ -оксіпропілімід 4-(п-гідразинофеніл)нафталевої кислоти, який взаємодією з бензальдегідом привів до отримання відповідного гідразону.



Для дослідження властивостей отриманих люмінофорів – похідних формазонафталевого ангідриду та вихідних продуктів при синтезі цього син-
тону, були вивчені їх спектрально-люмінесцентні характеристики, які наве-
дені в таблиці 2.

Таблиця 1

Вихід, температури плавлення та дані елементного аналізу

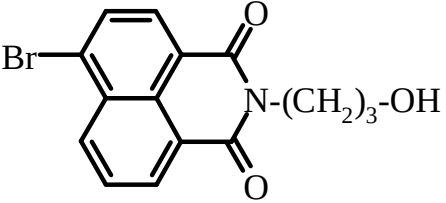
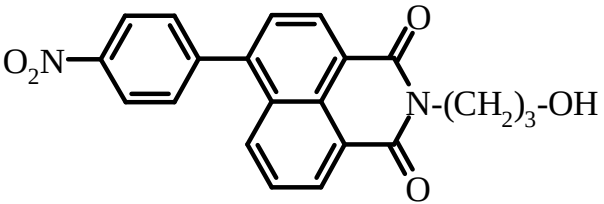
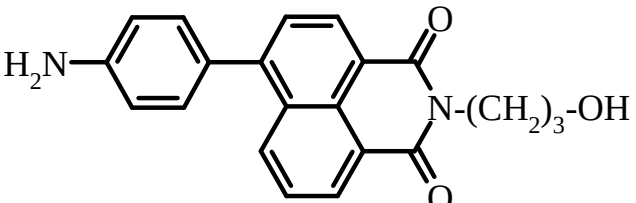
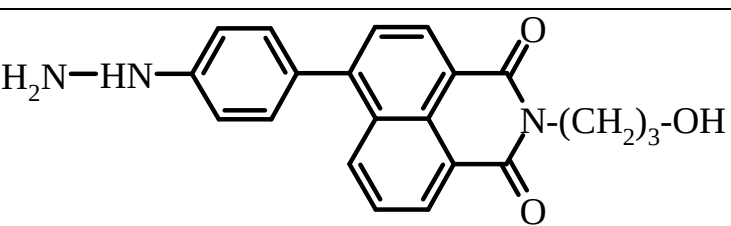
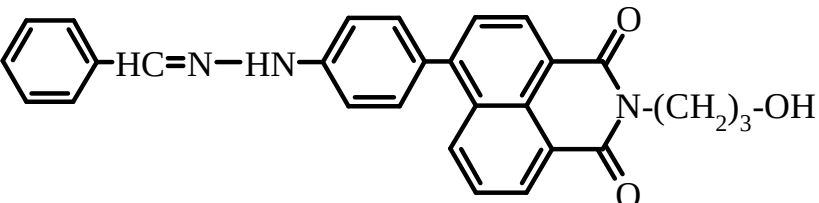
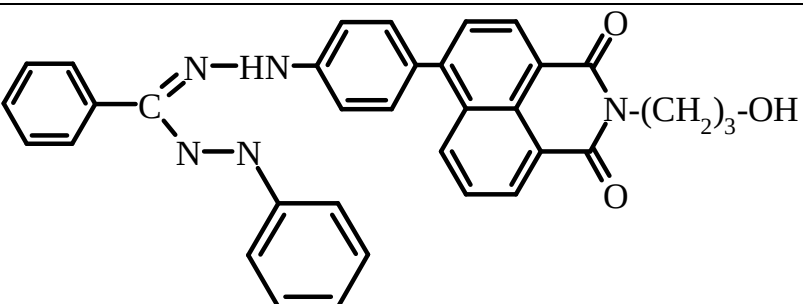
Сполука	Ви- хід, %	Т _{пл} , °C	Елементний аналіз		
			Знай- дено N, %	Брутто- формула	Вира- ху- вано N, %
	76	199- 200	4.16 4.14	C ₁₅ H ₁₂ O ₃ NBr	4.19
	79	268- 270	7.38 7.42	C ₂₁ H ₁₆ O ₅ N ₂	7.45
	72	259- 260	8.02 8.04	C ₂₁ H ₁₈ O ₃ N ₂	8.09
	89	241- 242	11.58 11.60	C ₂₁ H ₁₉ O ₃ N ₃	11.63
	59.7	171- 173	8.80 8.82	C ₃₀ H ₂₃ O ₃ N ₃	8.88
	83.7	155- 156	11.40 11.37	C ₃₆ H ₂₇ O ₃ N ₅ Cl	11.43

Як видно з таблиці 2, максимуми люмінесценції синтезованих сполук, випромінюють світло в області 500 – 510 нм.

В той же час абсолютний кван-товий вихід формазаонафталевого ангідриду значно вище і складає 79 %.

Таблиця 2

Спектральні характеристики синтезованих сполук в толуолі

Сполука	Поглинання		Люмінесценція	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	η
 <chem>O=C1C(=O)c2cc(Br)ccc2c3ccccc13NCCCO</chem>	400	1.12	-	-
 <chem>O=C1C(=O)c2cc(ccc2c3ccccc13NCCCO)-c4ccc([N+](=O)[O-])cc4</chem>	403	1.01	500	0.33
 <chem>O=C1C(=O)c2cc(ccc2c3ccccc13NCCCO)-c4ccc(N)cc4</chem>	405	1.16	505	0.43
 <chem>O=C1C(=O)c2cc(ccc2c3ccccc13NCCCO)-c4ccc(N)cc4</chem>	405	1.27	505	0.41
 <chem>O=C1C(=O)c2cc(ccc2c3ccccc13NCCCO)-c4ccc(NC(=O)c5ccccc5)cc4</chem>	407	1.18	505	0.37
 <chem>O=C1C(=O)c2cc(ccc2c3ccccc13NCCCO)-c4ccc(NC(=O)c5ccccc5)cc4</chem>	410	1.73	510	0.79

Для більш гарантованого висновку який з конформерів ми отримали, або

є якась заборона для перетворення цього продукту в вердазильний радикал була розрахована геометрична будова синтезованих сполук, яка наведена на рис. 3 – 5

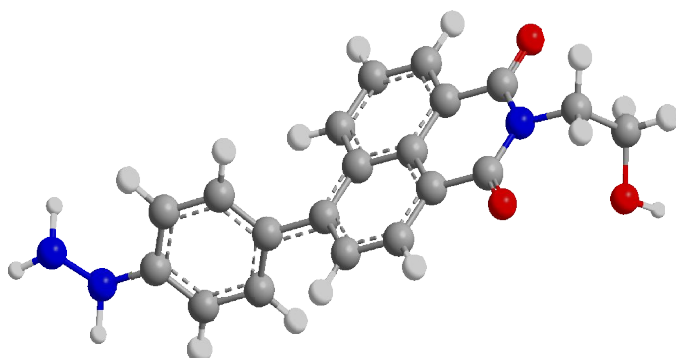


Рис. 3. Геометрична будова γ -оксіпропіліміду 4-(п-гідразінофеніл)-нафталевої кислоти

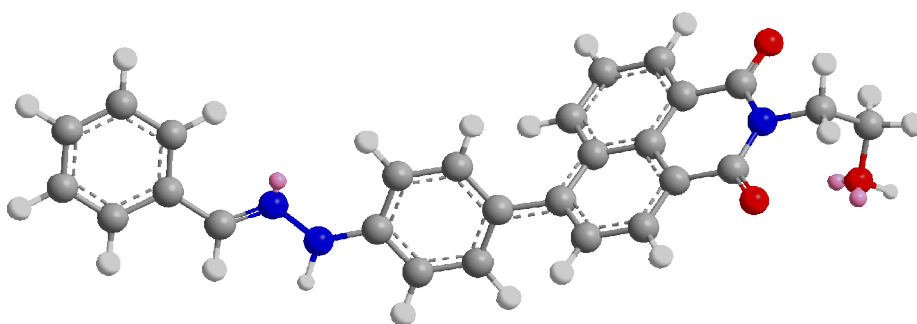


Рис. 4. Геометрична будова отриманного фенілгідразону γ -оксіпропіліміду 4-п-фенілнафталевої кислоти

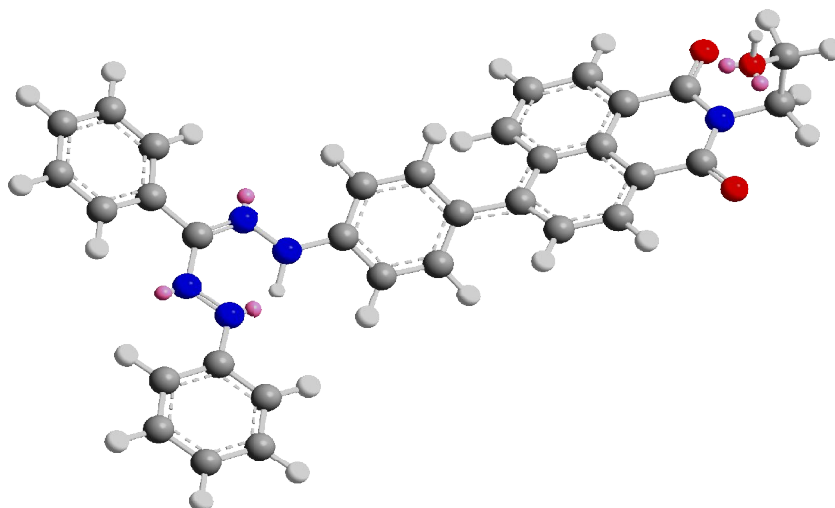


Рис. 5. Геометрична будова отриманого 1-(γ -оксіпропілімід 4-п-фенілнафталевої кислоти)-3,5-дифенілформазану

Геометрична та просторова будова сполук моделювалась всевалентним полуімперичним методом AM1, а також методом молекулярної механіки

з поправкою на ефекти спряження в рамках π -електронного приближення VESCF в силовому полі MMX-M, реалізоване в пакеті PCModel та показана на рис. 3 – 5.

Аналіз квантово-хімічних розрахунків показав, що незважаючи на те, що молекули похідних формаза-нонафталевої кислоти не мають планарної структури, не мають заборони на отримання циклічної структури, в нашому випадку – вердазильного радикалу.

Експериментальна частина.

Отримання γ -оксіпропіліміду 4-(п-нітрофеніл)-нафталевої кислоти:

В тригорлу круглодонну колбу з мішалкою та термометром загрузаємо 18 г ариліміду, 11 г п-бромнітробензену, 0.5 г Cu_2Cl_2 , 0.5 г мідного порошку, 70 мл диметилформаміду. Доводимо суміш до кипіння і кип'ятимо на протязі 5 годин. Після цього розчин охолоджують. Добавляємо 250 мл води. Відфільтровуємо отриманий осад та сушимо його. Проводимо содову розварку осаду на протязі 20 хвилин, охолоджуємо, фільтруємо, промиваємо водою та сушимо в сушильній шафі при температурі 100 °C.

Вихід: 16 г (79.2 %).

Отримання γ -оксіпропіліміду 4-(п-амінофеніл)-нафталевої кислоти.

У чавунну посудину з зворотнім холодильником та краплинною лійкою загрузаємо 30 г мілких чавунних стружок, 50 мл води та 30 мл концентрованої соляної кислоти. Для протрави заліза суміш кип'ятимо 5 хв. Добре перемішуючи, в масу, яка кипить 40 – 45 хв прибавляють 16 г γ -окси-пропіліміду 4-(п-нітрофеніл)-нафталевої кислоти та продовжуємо кип'ятити до повного відновлення нітропохідного. Відновлення вважають закінченим, коли з холодильника стікає безбарвний дистилят.

Після закінчення процесу відновлення реакційну масу обробляємо 5 г соди, після чого проводимо фільтрацію, промивку водою та сушать в сушильній шафі при температурі 100 °C.

Вихід: 11 г (74.8 %).

Отримання γ -оксіпропіліміду 4-(п-гідразінофеніл)-нафталевої кислоти.

У фарфоровий стакан з мішалкою та термометром загрузають 11 г γ -оксіпропіліміду 4-(п-амінофеніл)-нафталевої кислоти. При нагріванні готуємо суспензію додаючи 50 мл гарячої води і 3 г кальцинованої соди. Суспензію фільтруємо, фільтрат, перемішуючи, охолоджуємо до 0 °C. До охолоджен-

ного розчину приливаємо 5 мл концентрованої сірчаної кислоти, знову охолоджуємо його до 0 – 5 °С та діазотуємо 30 – 40 відсотковим розчином нітриту натрію. Температура не повинна підніматися вище 10 °С. Реакція середі повинна залишатися кислою.

Отриману діазосполуку відфільтровуємо і промиваємо водою, охолодженою льодом, після чого її, добре перемішуючи, переносимо в охолоджену льодом до 0 °С у розчин: 35 г кристалічного сульфату натрію ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в 50 мл води. Температура не повинна підійматися вище 5 °С. Після години перемішування із льодом розчин доводимо до кипіння та приливаємо до нього по краплям 40 мл концентрованої соляної кислоти. Після закінчення реакції осад γ -оксипропіліміду 4-(п-гідразінофеніл)нафталевої кислоти відфільтровуємо, промиваємо холодною водою та сушимо при 70 – 90 °С.

Вихід: 10.2 г (88.7 %).

Отримання гідразону.

В трьохгорлу круглодонну колбу з мішалкою та термометром загрузаємо 6 мл бензальдегіду, 25 мл толуолу, 10.2 г γ -оксипропіліміду 4-(п-гідразінофеніл)нафталевої кислоти.

Прогріваємо при перемішуванні всю масу, в результаті чого випадає осад, який фільтруємо, промиваємо гарячою водою та слабим розчином соляної кислоти і сушимо в сушильній шафі при температурі 100 °С.

Вихід: 8 г (59.7 %).

Отримання формазану.

1) Приготування фенілдіазонійхлориду.

В колбу загрузаємо 7 мл аніліну, 15 мл води, 8 мл 27.5 % HCl і розмішуємо. В баню загрузаємо лід з повареною сіллю. Реакційну масу при перемішуванні охолоджуємо до 2 °С. Витримуємо 10 хв. При цьому реакційна маса повинна бути кислою. Розчин фенілдіазонійхлориду одразу після отримання використовуємо.

2) Отримання формазану

Теплий розчин 8 г гідразону в 40 мл метилового спирту змішуємо з теплим розчином 12 г кристалічного оцтовокислого натрію (CH_3COONa) в 60 мл метилового спирту. Суміш охолоджуємо до 5 °С при інтенсивному перемішуванні, після чого по краплям додаємо розчин солі діазонію. Суміш витримують на протязі 40 хвилин. Отриманий 1-(γ -оксипропілімід-4-п-феніл-нафталевої кислоти)-3,5-дифенілформазан відфільтровуємо, промиваємо водою та сушимо в сушильній шафі при температурі 70 – 80 °С. Після чого

проводимо очистку спочатку перекристалізацією в діоксані з активованим вугіллям, а потім хроматогуванням на колонці неперервної дії на оксиді алюмінію (елюент – толуол).

Вихід практичний: 8.7 г (83.6 %).

Висновки.

За результатами проведеної роботи розроблений новий підхід до отримання імідів формаза-нонафталевої кислоти, які можуть служити вихідними продуктами для отримання вільних стабільних радикалів, які знайшли багато застосувань в різних галузях науки і техніки.

Проведені розрахунки дають можливість сподіватись, що ми отримали той формазан, який приведе до створення циклічної структури.

Список літератури: 1. Полумбрік О.М. Химия вердазильных радикалов // О.М. Полумбрік. – К.: Наукова думка, 1984. – 226 с. 2. Химия гидразонов / Под ред. Ю.П. Китаева. – М.: Наука, 1977. – С. 189 – 204. 3. Китаев Ю.П. Гидразоны / Ю.П. Китаев, Б.И. Бузыкин. – М.: Наука, 1974. – 415 с. 4. Красовицкий Б.М. Органические люминофоры / Б.М. Красовицкий, Б.М. Болотин. – М.: Химия, 1984. – 334 с. 5. Дістанов В.Б. Синтез і дослідження синтонів для отримання вільних стабільних радикалів / В.Б. Дістанов, І.В. Лисова, В.В. Дістанов // Вісник НТУ «ХПІ». – 2008. – № 41. – С. 145 – 155. 6. Дістанов В.Б. Синтез та дослідження формазанів з люмінесцентними властивостями / [Дістанов В.Б., Фалалєєва Т.В., Аніщенко А.О. та інші] // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XVIII міжнар. наук.-практ. конф., 12-14 трав. 2010 р.: тези доп. – Х., 2010. – Ч. 2. – С. 290.

Надійшла до редколегії 20.05.11

А.С. ШЕПЕЛЕНКО, мл. науч. сотр., НТУ«ХПИ»,
Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ«ХПИ»,
В.Г. ШТАМБУРГ, докт. хим. наук, проф.,
ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
В.Б. ДИСТАНОВ, канд. хим. наук, доц., НТУ«ХПИ»,
Б.В. УСПЕНСКИЙ, ст. препод., НТУ«ХПИ»,
В.В. ШТАМБУРГ, канд. хим. наук, ст. препод., НТУ«ХПИ»,
К.А. БУДЁННАЯ, студент, НТУ«ХПИ»,
С.А. ЛЕЩЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ«ХПИ»

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОДАНДОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Запропоновано використання подандів як інгібіторів корозії комплексоутворюючого типу. Квантово-хімічними розрахунками показано вплив довжини поліефірного ланцюга та природи бічних замісників на донорні властивості дентатних центрів.

Предложено использование подандов в качестве ингибиторов коррозии комплексообразующего типа. Квантово-химическими расчетами показано влияние длинны полиэфирной цепи и природы боковых заместителей на донорные свойства дентатных центров.

Podands as corrosion inhibitors of the complexing type are proposed. Quantum-chemical calculations show the influence of the long polyester chains and the lateral substituents nature on the dentaty centers donor properties.

Проблема защиты конструкционных металлов от коррозионного разрушения особенно остро стоит в современных экономических условиях. Ее решение позволит продлить ресурс оборудования, что является залогом сбережения средств предприятий.

Для противокоррозионной защиты металлических поверхностей, контактирующих с жидкостями, основным методом, как правило, является ингибирование рабочей среды. Однако, используемые ингибиторные композиции, либо не решают одновременно проблемы защиты теплообменной аппаратуры от разрушения (в том числе и кавитационного) и предупреждения солеотложения на омываемых поверхностях, либо же не отвечают требованиям экологической безопасности и имеют ряд других недостатков.

Большое разнообразие классов соединений, проявляющих защитные

свойства по отношению к конструкционным металлам и сплавам, а так же связанное с этим появление в литературных источниках широкого спектра предлагаемых механизмов [1], поясняющих возникновение у веществ защитных свойств, являются причиной сложности подбора реагентов, способных замедлять коррозионные процессы. В настоящее время с использованием современных физико-химических подходов практически не представляется возможным прогнозировать противокоррозионные свойства соединения, зная его структуру [2]. В описании взаимосвязи строения молекулы с ее защитной способностью определенные успехи достигнуты при использовании квантово-химического подхода [1], и данный путь представляется нам наиболее перспективным для решения задач поиска новых высокоэффективных, и вместе с тем экологичных ингибиторов коррозии.

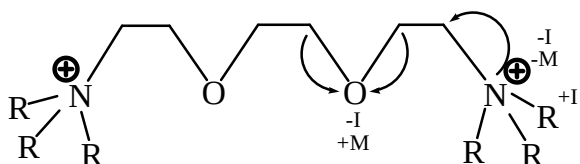
Широкое применение в качестве ингибиторов коррозии находят комплексоны и комплексонаты металлов. Их популярность объясняется еще и тем, что они способны удерживать соли жесткости, предупреждая их выпадение на стенки оборудования, улучшая таким образом теплообмен и предотвращая закупоривание узких мест систем, в которых они используются.

Привлекательным видится использование в качестве ингибиторов комплексообразующего типа краун-эфиров, поскольку широко известна их способность прочно связывать ионы металлов. При этом устойчивость образующегося комплекса зависит от соотношения диаметра полости краун-соединения и размера катиона. На комплексообразующую способность также влияют величина заряда и жесткость катиона, как и природа донорных гетероатомов, присутствующих в краун-эфирах, что в свою очередь определяется их жесткостью и основностью [3]. Влияние указанных факторов является причиной высокой селективности краун-соединений при образовании связей с металлами. Поскольку металлическая поверхность является энергетически неоднородной, а активные участки разнятся размерами, способность краун-эфиров образовывать устойчивые связи лишь с определенными участками поверхности является препятствием к использованию данного класса соединений в качестве ингибиторов. Поэтому весьма перспективной представляется сформулированная нами гипотеза о том, что стерические препятствия при комплексообразовании удастся избежать при использовании в качестве лиганда поддандов – открытоцепочных аналогов краун-эфиров. Их молекулы, обладая гибким скелетом, под влиянием образуемых с металлом связей как бы «накручиваются» на активный участок поверхности, образуя поверхностный комплекс и

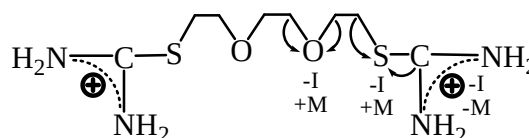
защищая, таким образом, поверхность от воздействия агрессивной среды.

Для группы однотипных реакций восприимчивость реакционного центра к действию реагентов (в данном случае - ионов металлов) обусловлена в значительной степени устойчивостью образованного субстратом и реагентом переходного состояния, то есть энергии активации реакции. Квантово-химическая теория реакционной способности органических веществ предусматривает подход к корреляции энергий активации - так называемое приближение изолированной молекулы, в основе которого лежит постулат о том, что энергия активации тесно связана с величиной электронной плотности на реакционном центре [4]. То есть, заряд дентатных центров подандов должен коррелировать с их донорными свойствами и его варьированием можно добиться высоких результатов в ингибировании такими соединениями коррозии различных по природе металлов.

Усиления донорных свойств гетероатомов подандов можно добиться увеличением отрицательного заряда дентатных центров, одним из путей достижения этой цели может быть направленное введение в молекулу высокополяризованных боковых радикалов, таких как, например, триалкиламмоний либо тиуроний (рисунок):



1,8-ди(триалкиламмоний)-3,6-диоксаоктан



1,8-ди-S-тиуроний-3,6-диоксаоктан

R – алкил; $\pm I$, M – положительный либо отрицательный индуктивный и мезомерный эффекты соответственно

Рисунок – Полярные эффекты заместителей в молекулах подандов

Под влиянием индуктивного и мезомерного эффектов, создаваемыми атомами азота с высоким положительным зарядом, отрицательный заряд перераспределяется на атомы кислорода, усиливая их основные свойства. Это дает возможность предположить образование такими подандами прочных комплексов с металлами, что, в итоге, и будет определять их высокие ингибирующие свойства.

Кроме того, введение в молекулу полиэфира заряженных радикалов повышает вероятность образования адсорбционных связей с отрицательно заряженными участками корродирующей поверхности, увеличивая степень ее заполнения подандами или их металлическими комплексами.

Для оценки влияния природы бокового заместителя и длины полиэфирной цепи подандов на заряд их дентатных центров с помощью программы «HyperChem» (версия 8.07, метод PM3) были проведены квантово-химические расчеты электронной структуры молекул подандов с незаряженными метильными заместителями и положительно заряженными триалкиламмониевыми радикалами на концах цепи, из которых определяли заряды на гетероатомах указанных соединений (таблица).

Таблица

Значения зарядов на дентатных центрах подандов

Гетероатом	с триалкиламмониевыми боковыми заместителями				с триметильными боковыми заместителями			
	Длинна полиэфирной цепи (количество атомов кислорода)							
	1	2	3	4	1	2	3	4
O1	-0,276	-	-	-	-0,262	-	-	-
O2	-0,257	-0,257	-	-	-0,260	-0,260	-	-
O3	-0,263	-0,256	-0,263	-	-0,252	-0,249	-0,252	-
O4	-0,260	-0,242	-0,242	-0,260	-0,249	-0,242	-0,242	-0,249

Анализ результатов квантово-химических исследований показывает, что замещение незаряженных боковых радикалов подандов высокополяризованными фрагментами приводит к значительному увеличению отрицательного заряда дентатных центров, а, следовательно, к усилению их реакционной способности при образовании комплексов с металлами. При этом величина отрицательного заряда гетероатомов уменьшается от атомов азота к центру молекулы, что связано с плохой проводимостью электронов этиленовыми мостиками. Таким образом, донорные свойства «коротких» подандов выявлены ярче, чем у соединений с более длинной полиэфирной цепочкой.

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности проведения практических исследований подандов как ингибиторов коррозии конструкционных металлов.

Список литературы: 1. Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования металлов в водных растворах / Ю.И. Кузнецов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 1. – С. 79 – 93. 2. Ткаленко Д.А. Комплексоутворюючі реагенти аналітичної хімії як інгібітори корозії / [Д.А. Ткаленко, А.О. Омельчук, Ю.П. Вишневська та ін.] // Укр. хім. журн. – 2009. – Т. 75, № 7. – С. 52 – 56. 3. Хираока М. Краун-соединения / М. Хираока. – М.: Мир, 1986. – 363 с. 4. Жданов Ю.А. Корреляционный анализ в органической химии / Ю.А. Жданов, В.И. Минкин. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1966. – 470 с.

Л.М. ЧЕРНЯК, докт. техн. наук, проф., СумГУ, Суммы,
С.А. ФАЛЬКО, инженер Шосткинский институт, СумГУ, Шостка

РАСЧЕТ НАЧАЛЬНОЙ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ ИДЕАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ ПРИ ПАДЕНИИ ОДИНОЧНОЙ СТРУИ НА ПЛОСКОСТЬ

Отримані в узагальненому вигляді залежності вираження початкової товщини плівки від витрати рідини.

Полученные в обобщенном виде зависимости выражения начальной толщины пленки от затраты жидкости.

Got in the generalized type of expression dependence of initial thickness of tape from the expense of liquid.

Для определения параметров движения потоков жидкости на вращающихся лопастях необходимо знать начальные условия движения жидкости в момент соприкосновения струи с плоской лопастью [1 – 3]. Ниже приводятся результаты таких расчетов.

Рассмотрим процесс растекания одиночной струи на плоском пленкообразователе.

Примем, что параметры струи до момента встречи ее с плоскостью изотропны, в частности, скорости через нормальное сечение струи вплоть до ее соприкосновения с пластинкой распределены по нормальному сечению равномерно. Простейший вариант растекания жидкости: одиночная струя падает на неподвижную пластинку (пленкообразователь) нормально ($\alpha = 0$).

Модель такого движения представлена на рис. 1.

Пусть элементы жидкости вдоль оси струи и в отверстии истечения перемещаются со средней скоростью v_s . Если струя падает на неподвижную пластинку, как на рис. 1 то она, как показывает опыт, растекается по ней симметрично. Примем, что жидкость по свойствам близка к свойствам воды.

В этом случае ее в некотором приближении можно считать идеальной. Поэтому должен соблюдаться закон сохранения кинетической энергии, то есть скорости элементов жидкости внутри струи в непосредственной близости от места соприкосновения с пластиной по модулю должны быть посто-

яны по любому направлению i , и равны скорости в момент соударения струи с твердой поверхностью: $|v_s| = |v_i|$.

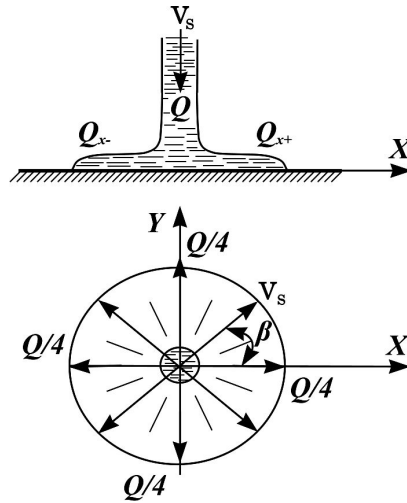


Рис. 1. Схема распределения потоков жидкости на статическом пленкообразователе, если струя падает на поверхность по нормали

Запишем выражение для среднего начального значения скорости u_0 движения элементов жидкости в положительном направлении оси OX в момент соприкосновения струи с пластинкой. Она определяется по правилам нахождения среднего значения любой величины и согласно рис. 1 среднее значение начальной скорости в определенном направлении равно:

$$u_0 = \frac{1}{R_s} \int_0^{R_s} v_s(x) dx = \frac{1}{R_s} \int_0^{R_s} v_s \cos \beta dx.$$

Так как $\cos \beta = x/R_s$, то вдоль оси OX начальная средняя скорость в момент соприкосновения струи с пластинкой имеет величину:

$$u_{0x} = \frac{1}{R_s} \int_0^{R_s} v_s \frac{x}{R_s} dx = \frac{v_s}{2} \quad (1)$$

Аналогично средняя начальная скорость по оси OY равна $v_{0s} = v_s/2$.

Такое распределение начальных скоростей относится и к случаю, когда сравнительно тонкая струя жидкости падает под произвольным углом α к плоскости пластинки 2 (рис. 2).

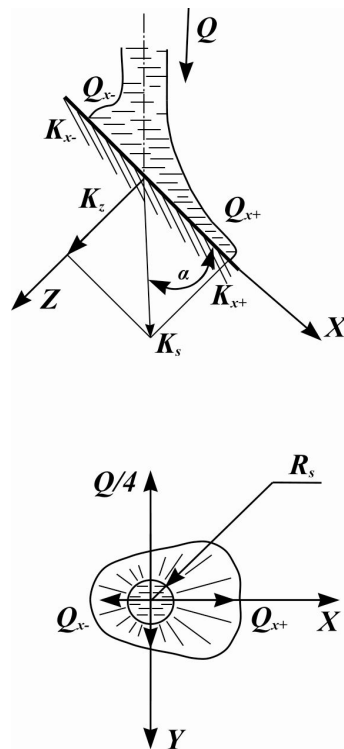


Рис. 2. Схема распределения потоков жидкости на статическом пленкообразователе, если струя падает на поверхность пластинки под произвольным углом α

Объемный расход Q жидкости через любое нормальное сечение струи равен: $Q = vS$ ($\text{м}^3/\text{с}$). При движении струи перпендикулярно к пластинке (рис. 1) объемный расход жидкости после соударения будет одинаковым по любому направлению. Общий расход жидкости в положительном и отрицательном направлениях осей OX и OY , равен Q . Поэтому расход жидкости по каждому из 4-х направлений имеет величину:

$$Q_{x+} = Q_{x-} = Q_{y+} = Q_{y-} = Q/4.$$

Иная картина наблюдается при наклоне струи к пластинке в плоскости XOZ на угол α . Так как движение элементов идеальной несжимаемой жидкости в струе изотропно и стационарно, то объемные суммарные расходы в момент соприкосновения струи и пластинки сохраняются, т.е. постоянны по любым выбранным направлениям, хотя частные расходы в положительном и отрицательном направлениях осей координат – неодинаковы. В направлении, параллельном оси OX это можно записать как:

$$Q/2 = Q_{x+} + Q_{x-} \quad (2),$$

где Q_{x+} и Q_{x-} – частные расходы жидкости вдоль положительного и отрицательного направлений оси OX .

Аналогичное выражение можно записать и по оси OY .

Для нахождения частных расходов на пластине по направлениям, параллельным осям OX и OY (то есть расходов только в положительном или в отрицательном направлениях), решим плоскую задачу.

Применим уравнение динамики Ньютона для плоской струи для точки соударения струи и пластинки (рис. 2) при соблюдении закона сохранения энергии и условий стационарного движения, т.е. когда можно пренебречь силой вязкого трения, а равнодействующая всех сил равна нулю:

$$\vec{F} = \frac{\Delta \vec{K}}{\Delta t} = (\rho Q_{x+} \vec{v}_1 + \rho Q_{x-} \vec{v}_2) - \rho Q \vec{v}_s \quad (3),$$

где F – равнодействующая сил, которые действуют на жидкость (в случае идеальной жидкости она направлена по нормали к пластине); ΔK – изменение импульса струи; Q, Q_{x+}, Q_{x-} – объемные расходы жидкости: полный, в положительном и отрицательном направлениях выбранной оси (в рассматриваемом случае по OX); ρ – плотность жидкости; v_s – первоначальная скорость струи; v_1 и v_2 – скорости элементов струи жидкости в двух взаимно противоположных направлениях.

Проектируем векторное уравнение (3) в точках соприкосновения струи с пластиной на направление скорости u в положительном направлении оси OX .

$$0 = (\rho Q_{x+} u_1 - \rho Q_{x-} u_2) - \rho (Q/2) u_s \cos \alpha.$$

Используем (3): $Q/2 = Q_{x+} + Q_{x-}$.

Решая эту систему, находим зависимость расходов жидкости Q_{x+} и Q_{x-} от угла α :

$$\begin{aligned} Q_{x+} &= Q(1 + \cos \alpha) / 4, \\ Q_{x-} &= Q(1 - \cos \alpha) / 4 \end{aligned} \quad (4).$$

Используем эту общую формулу для расходов по OY . В этом случае $\alpha = \pi/2$. Отсюда:

$$Q_{y+} = Q_{y-} = Q/4,$$

$$Q_y = Q_{y+} + Q_{y-} = Q/2 \quad (5).$$

Начальные толщины пленки по i – му направлению определяются, как $h_i = Q_i / (v_i b_i)$, где b_i – величина проекции ширины струи на ось OX, OY или иное направление. В рассматриваемом случае b_i – это диаметр струи D_s (в случае квадратной струи – сторона квадрата). С учетом зависимости $\langle u_0 \rangle$ и $\langle v_0 \rangle$ от средней скорости v_s струи по (1) находим средние толщины пленок жидкости:

$$h_{x+} = \frac{2Q}{4v_s D_s} (1 + \cos \alpha) = \frac{Q}{2v_s D_s} (1 + \cos \alpha),$$

$$h_{x-} = \frac{2Q}{4v_s D_s} (1 - \cos \alpha) = \frac{Q}{2v_s D_s} (1 - \cos \alpha),$$

$$h_{y+} = h_{y-} = \frac{2Q}{4v_s D_s} \left(1 + \cos \frac{\pi}{2} \right) = \frac{Q}{2v_s D_s} \quad (6).$$

Поток жидкости сразу после столкновения струи с пластинкой распространяется во все стороны, в том числе и в сторону отрицательных направлений оси OX . Начальная скорость отрицательной составляющей потока, по модулю, согласно (4) меньше положительной.

Для определения влияния этого процесса на общую картину движения пленки, возникающей из струи жидкости типа воды, найдем отношение:

$$\frac{Q_{x-}}{Q_{x+}} = \frac{1 - \cos \alpha}{1 + \cos \alpha}.$$

При $\alpha = 30^\circ$ это отношение равно 0.071, а при часто используемом на практике угле установки пластины 45° это отношение не превышает – 0.17.

Это говорит о том, что в рассматриваемом случае обратный по оси OX поток жидкости незначительно влияет на общий характер движения пленки. Поэтому за средние начальные компоненты скоростей по OX и OY можно было бы принимать величину v_s , а за средний расход по осям OX и OY – $Q/2$. Однако, для более адекватных расчетов лучше ввести коэффициент смешивания:

$$u = \frac{v_s}{K_s} \quad (7).$$

K_s – можно определить экспериментально по коэффициенту расхода и в уравнениях вместо v подставлять величину u согласно (7).

Сравнивая результаты по теоретически полученным формулам толщины пленок с полученными практическими измерениями, можно убедиться, что они в пределах ошибок измерений совпадают с точностью до 10 %.

Вывод.

Получены выражения для нахождения зависимости начальной толщины жидкой пленки от объемного расхода жидкости, при произвольном угле падения струи на плоскость пластины, используются для решения дифференциальных уравнений растекания жидкости на плоскости

Список литературы: 1. *Фриш С.Э.* Курс общей физики: учебник в 3 т. / *С.Э. Фриш, А.В. Тиморева.* – [13-е изд.]. – С.-Пб.: Лань, 2009. – Т. 1: Физические основы механики. Молекулярная физика. Колебания и волны. – 2009. – 480 с. 2. *Емцев Б.Т.* Техническая гидромеханика / *Б.Т. Емцев.* – М.: Машиностроение, 1978. – 464 с. 3. *Кудинов А.* Техническая гидромеханика: учебное пособие для вузов / *А. Кудинов.* – М.: Машиностроение, 2008. – 368 с.

Поступила в редколлегию 05.05.11

А.Т. ЛЕБЕДЕВ, канд. техн. наук, доц., УИПА, Славянск

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНАТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ОДНОВРЕМЕННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ И АММОНИЗАЦИИ ДИСТИЛЛЕРНОЙ ЖИДКОСТИ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

У статі пропонується методика дослідження впливу процесу одночасної карбонізації і амонізації дистилюваної рідини виробництва кальцинованої соди на модифікацію та насипну щільність хімічно осадженого карбоната кальцію в умовах близьких до виробничих.

В статье предлагается методика исследования влияния процесса одновременной карбонизации и аммонизации дистиллерной жидкости производства кальцинированной соды на модификацию и насыпную плотность химически осажденного карбоната кальция в условиях близких к производственным.

The research methodics of influence of process of the simultaneous carbonating and ammoniating of the production of distilled liquid of the calcinated soda is offered on modification and bulk closeness of the chemically besieged calcspar in the conditions near to productive in this article.

Одновременная аммонизация и карбонизация водного раствора CaCl_2 , содержащего NaCl .

Настоящие исследования преследуют цель – организовать, производство CaCO_3 с использованием газовых потоков производства кальцинированной соды. В этих газах, например, в газах дистилляции присутствуют и аммиак, и диоксид углерода одновременно. Иметь чистый аммиак в заводских условиях практически невозможно. Поэтому необходимо было выяснить влияние одновременной подачи NH_3 и CO_2 на качество образующихся кристаллов CaCO_3 .

В содовом производстве имеется также отдельный поток диоксида углерода, что дает возможность изменить объемное соотношение между NH_3 и CO_2 при их одновременной подаче в дистиллерной жидкостью. В связи с этим были проведены опыты с различным соотношением NH_3 и CO_2 , а также с различными скоростями их подачи, что может влиять на величину пересыщения системы по CaCO_3 .

Из опытных данных, следует, что изменение скорости подачи аммиака в пределах от 2,4 л/мин до 10 л/мин и диоксида углерода от 0,22 л/мин до 0,9 л/мин при постоянных: объемном соотношении NH_3/CO_2 равном 11/1

(примерно соответствует составу газа дистилляции) и прочих равных условиях, не изменяет насыпную плотность осаждаемого CaCO_3 .

Статистическая обработка полученных результатов по методу наименьших квадратов [1] показала, что зависимость насыпной плотности CaCO_3 от изменения скорости подачи NH_3 и CO_2 в указанных пределах имеет вид прямой, параллельной оси абсцисс. Среднее значение насыпной плотности CaCO_3 , полученного в этих условиях, равно $0,342 \text{ г/см}^3$. Следует отметить, что CaCO_3 , полученный в этих условиях, отличается от продукта, порученного карбонизацией предварительно аммонизированной дистиллерной жидкости.

Как показал рентгенофазовый анализ и микроскопические исследования образцов CaCO_3 во всех этих опытах осаждался ватерит в виде тонких гексагональных одинаково ориентированных пластинок длиной $0,1 \text{ мкм}$ и $0,05 \text{ мкм}$ в поперечнике, которые образуют очень плотные агрегаты в виде оолитов размерами $2 - 3 \text{ мкм}$ (рис. 1). Оолиты, в свою очередь, образуют рыхлые неправильной формы агрегаты, со средним размером $8 - 15 \text{ мкм}$.

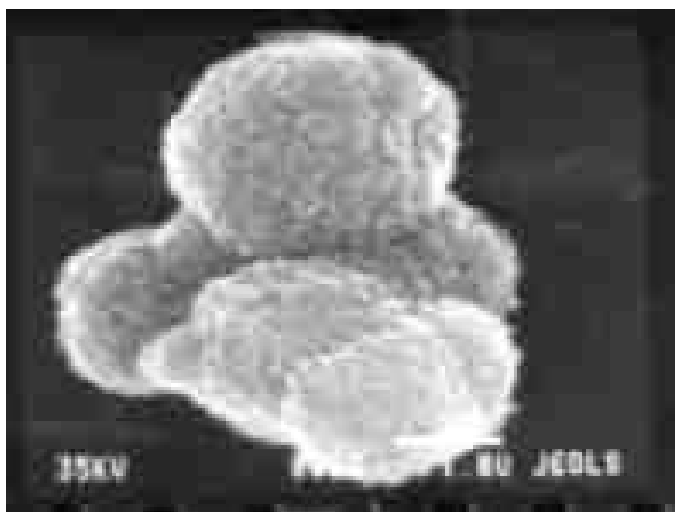


Рис. 1. Агрегат из оолитов ватерита, полученный при $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $n = 1200 \text{ об/мин}$; $R_c = 110 \text{ } \%$; $R_A = 1,1$;

$$v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 8/0,72 \text{ л/мин}; v_{\text{CO}_2} = 1,6 \text{ л/мин}; \rho = 0,33 \text{ г/см}^3;$$

(опыт 4, табл. 1)

В оолитовых агрегатах наблюдаются очень редкие включения кальцита. Доля кальцита (по данным рентгенофазового анализа) составляет не более $3 - 5 \text{ } \%$ от общей массы образца.

Таким образом, гранулометрический состав осадка CaCO_3 , полученного в данной серии опытов, более однороден.

Таблица 1

Составы неравновесных и равновесных растворов в процессе совместной аммонизации и карбонизации дистиллерной жидкости и насыпная плотность CaCO_3 $t = 25^\circ\text{C}$; $n = 1200$ об/мин; $R_A = 1,1$

№ опыта	Расход газов NH ₃ /CO ₂ , л/мин	Раствор после совместной подачи NH ₃ и CO ₂						Раствор после докарбонизации и снятия пересыщения							Насыпная плотность, г/см ³
		ПТ	NH ₃ , общ.	Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻ р-р	Cl ⁻	ПТ	NH ₃ , общ.	Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻ р-р	Cl ⁻	α ₁	R _c (Ca ²⁺), %	R _c (NH ₃), %	
Г-экв/л						Г-экв/л									
1	2,4/0,22	3,90	3,96	3,54	0,26	5,19	0,16	4,02	0	0,17	5,43	0,949	104,5	100,2	0,33
1*		3,85	3,91	3,56	0,30	5,20	0,21	4,04	0	0,23	5,41	0,946	106,2	100,5	0,34
2	4,0/0,36	3,96	4,01	3,57	0,33	5,20	0,21	4,06	0	0,24	5,39	0,942	106,5	100,8	0,34
2*		3,91	3,96	3,55	0,28	5,20	0,21	4,04	0	0,24	5,41	0,946	106,4	100,7	0,35
3	6,0/0,54	3,85	3,91	3,54	0,34	5,20	0,16	4,02	0	0,23	5,43	0,949	106,1	101,7	0,34
3*		3,96	4,01	3,56	0,33	5,19	0,26	4,06	0	0,28	5,39	0,942	107,5	100,5	0,35
4	8,0/0,72	3,90	3,96	3,55	0,30	5,20	0,26	4,04	0	0,29	5,41	0,946	107,8	100,7	0,33
4*		3,90	3,96	3,54	0,28	5,20	0,21	4,04	0	0,25	5,41	0,946	106,7	101,0	0,35
5	10,0/0,90	4,01	4,06	3,53	0,28	5,19	0,26	4,06	0	0,27	5,39	0,942	107,3	100,2	0,33
5*		3,85	3,91	3,55	0,34	5,20	0,21	4,04	0	0,25	5,42	0,947	106,7	101,0	0,34

* – параллельный опыт

В табл. 2 приведены результаты опытов, которые были получены при изменении скорости подачи диоксида углерода в процессе докарбонизации системы. Скорость подачи CO_2 изменялась в пределах от 0,72 до 8 л/мин при постоянных $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $n = 1200$ об/мин; $R_A = 1,1$. Скорости подачи аммиака и диоксида углерода на первой стадии процесса были постоянными и составляли $v_{\text{NH}_3} = 8$ л/мин; $v_{\text{CO}_2} = 0,72$ л/мин; сохранялось соотношение $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2}$ равным 11/1. Докарбонизация системы осуществлялась до полного осаждения ионов Ca^{2+} в твердую фазу, в отличие от предыдущей серии опытов. Рассматривая опыт 4 (табл. 1) и опыт 2 (табл. 2), можно заметить, что условия их проведения идентичны за исключением степени карбонизации, системы (R_c).

В опыте 4 (табл. 1) при степени карбонизации системы $R_c = 107,8\%$, получен CaCO_3 с насыпным весом $\rho = 0,33$ г/см³, а в опыте 2 (табл. 2) – при $R_c = 163\%$, получен CaCO_3 с $\rho = 0,40$ г/см³.

Исходя из этого, можно сделать вывод, что увеличение степени карбонизации системы оказывает отрицательное влияние на насыпную плотность CaCO_3 .

Из опытных данных также следует, что изменение скорости подачи диоксида углерода в указанных пределах не влияет на насыпную плотность осаждаемого мела. Среднее значение насыпной плотности CaCO_3 , полученного в этих условиях, равно 0,394 г/см³. Рентгенофазовый анализ и микроскопические исследования образцов CaCO_3 показали, что карбонат кальция осаждался в виде тонких гексагональных пластинок ватерита длиной 0,1 мкм; шириной 0,05 мкм, которые образуют очень плотные агрегаты в виде оолитов размерами 1 – 4 мкм. Оолиты в свою очередь образуют соединения неправильной формы со средним размером 10 – 18 мкм. В этих соединениях наблюдаются как бы вплавленные кристаллы кальцита неправильной формы, близкой к призматической, что хорошо видно из рис. 2. Доля кальцита составляет порядка 10 % к общей массе образца, что подтверждается рентгенофазовым анализом. Сравнивая эти образцы CaCO_3 с полученными в предыдущих опытах, можно отметить, что помимо увеличения насыпной плотности увеличился средний размер оолитовых агрегатов, а также доля кальцита в общей массе образцов от 3 % до 10 %. Агрегаты из оолитов несколько плотнее чем в предыдущих опытах из-за неоднородности размеров самих оолитов. Это и повлияло на увеличение насыпной плотности CaCO_3 .

В следующей серии опытов мы изменяли объемное соотношение NH_3/CO_2 в процессе их совместной подачи за счет увеличения скорости

Таблица 2

Состав неравновесных и равновесных растворов, насыпная плотность CaCO_3 в процессе совместной аммонизации и карбонизации дистиллерной жидкости. $t = 25^\circ\text{C}$; $n = 1200$ об/мин; $R_A = 1,1$

№ опыта	Расход газов NH ₃ /CO ₂ , л/мин	Раствор после совместной подачи NH ₃ и CO ₂					Расход CO ₂ , л/мин	Раствор после докарбонизации							Насыпная плотность, г/см ³		
		ПТ	NH ₃ , общ.	Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻ р-р	Cl ⁻		α ₁	R _A	R _C (Ca ²⁺), %	R _C (NH ₃), %						
г-экв/л							г-экв/л										
1	8/0,72	3,80	3,86	3,56	0,30	5,20	0,72	0,16	4,04	0	2,36	5,44	0,951	1,08	163,0	154,4	0,41
1*		3,85	3,91	3,55	0,33	5,19		0,21	4,06	0	2,32	5,43	0,949	1,09	162,0	152,0	0,38
2	8/0,72	3,90	3,96	3,57	0,28	5,20	1,60	0,26	4,08	0	2,30	5,40	0,944	1,10	161,8	150,0	0,39
2*		3,85	3,91	3,55	0,28	5,20		0,21	4,06	0	2,31	5,41	0,946	1,09	161,9	151,7	0,40
3	8/0,72	3,85	3,91	3,55	0,34	5,20	2,40	0,21	4,06	0	2,33	5,41	0,946	1,09	162,5	152,2	0,38
3*		3,90	3,96	3,54	0,30	5,20		0,26	4,12	0	2,32	5,40	0,944	1,10	162,4	150,0	0,40
4	8/0,72	3,96	4,01	3,53	0,33	5,19	4,00	0,28	4,16	0	2,30	5,40	0,944	1,11	161,8	148,5	0,39
4*		3,90	3,96	3,54	0,28	5,20		0,26	4,08	0	2,28	5,41	0,946	1,09	161,1	149,5	0,41
5	8/0,72	3,90	3,96	3,53	0,33	5,20	6,00	0,26	4,08	0	2,31	5,40	0,944	1,10	162,0	150,2	0,38
5*		3,85	3,91	3,55	0,28	5,20		0,21	4,06	0	2,32	5,41	0,946	1,09	162,2	152,0	0,40
6	8/0,72	3,85	3,91	3,57	0,34	5,20	8,00	0,21	4,06	0	2,33	5,43	0,949	1,09	162,1	152,2	0,41
6*		3,85	3,96	3,55	0,34	5,19		0,21	4,06	0	2,28	5,43	0,949	1,09	160,8	150,9	0,38

* – параллельный опыт

подачи диоксида углерода от 1,6 л/мин до 6 л/мин при постоянных $v_{\text{NH}_3} = 8$ л/мин; $t = 25$ °C; $n = 1200$ об/мин; $R_A = 1,1$.

Скорость подачи CO_2 в процессе докарбонизации соответствовала его скорости при совместной подаче NH_3 и CO_2 .

Дополнительную карбонизацию, как и в предыдущих опытах проводили до полного осаждения иона Ca^{2+} в твердую фазу. Результаты исследований приведены в табл. 3.

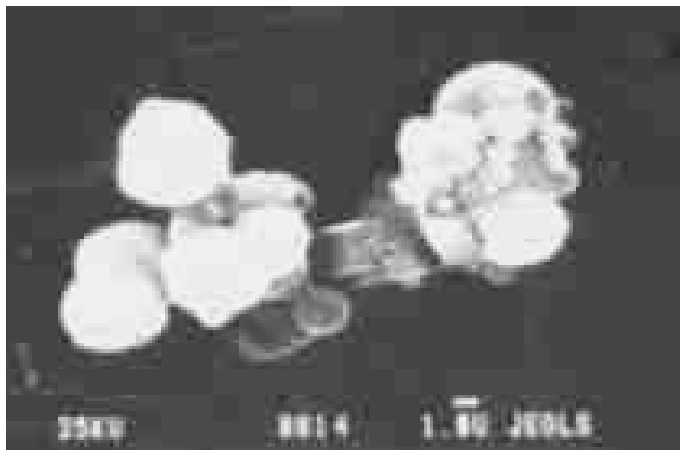


Рис. 2. Агрегат из оолитов ватерита и кристалла кальцита, получен при $t = 25$ °C; $n = 1200$ об/мин; $R_A = 1,1$;

$$v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 8/0,72 \text{ л/мин}; v_{\text{CO}_2} = 1,6 \text{ л/мин}; \rho = 0,40 \text{ г/см}^3;$$

(опыт 2, табл. 2)

Из экспериментальных данных следует, что вышеперечисленные условия проведения опытов не влияют на насыпную плотность осажденного CaCO_3 . Среднее значение насыпной плотности CaCO_3 равно $0,392 \text{ г/см}^3$.

По результатам рентгенофазового анализа и микроскопических исследований образцов CaCO_3 в этих условиях осаждался ватерит с формой и размером кристаллов аналогичной с полученными в предыдущей серии.

В оолитовых агрегатах также наблюдается как бы вплавленные кристаллы кальцита неправильной формы, близкой к призматической со средним размером 3 – 5 мкм. Доля кальцита составляет около 10 % к общей массе образца.

Несмотря на то, что обстоятельные кинетические исследования будут обсуждаться ниже, необходимо учесть при выборе условий проведения изучаемого процесса, что чем выше скорость подачи CO_2 в раствор, тем быстрее при прочих равных условиях завершается осаждение CaCO_3 .

Таблица 3

Состав неравновесных и равновесных растворов, насыпная плотность CaCO_3 в процессе совместной аммонизации и карбонизации дитиллерной жидкости. CO_2 подавался до полного осаждения иона Ca^{2+} $t = 25^\circ\text{C}$; $n = 1200$ об/мин; $R_A = 1,1$

№ опыта	Расход газов NH ₃ /CO ₂ , л/мин	Раствор после совместной подачи NH ₃ и CO ₂					Расход CO ₂ , л/мин	Раствор после докарбонизации						Насыпная Плотность, г/см ³		
		ПТ	NH ₃ , общ.	Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻ р-р	Cl ⁻		R _c (Ca ²⁺), %	R _c (NH ₃), %	α ₁	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻ р-р	Ca ²⁺		NH ₃ , общ.	ПТ
г-экв/л																
1	8/1,6	3,79	4,04	3,48	0,27	5,20	1,6	1,21	4,88	0	2,14	5,44	0,951	157,1	119,1	0,40
1*		3,76	4,02	3,52	0,30	5,19		1,34	4,85	0	2,17	5,43	0,949	158,0	117,1	0,39
2	8/2,7	3,32	4,02	2,88	0,46	5,20	2,7	1,11	4,82	0	2,19	5,42	0,945	158,6	122,2	0,38
2*		3,28	4,00	2,94	0,50	5,21		1,21	4,63	0	2,30	5,42	0,947	161,6	123,5	0,40
3	8/4,0	2,94	3,99	2,16	0,53	5,52	4,0	1,50	5,18	0	2,35	5,41	0,946	163,0	116,4	0,41
3*		2,87	3,93	2,14	0,62	5,25		1,44	4,97	0	2,19	5,41	0,946	158,7	115,1	0,38
4	8/6,0	1,95	3,24	1,93	0,82	5,26	6,0	1,42	4,96	0	2,10	5,49	0,959	155,5	113,7	0,40
4*		2,04	3,26	1,88	0,76	5,26		1,21	4,91	0	2,14	5,49	0,959	156,6	118,9	0,39

* – параллельный опыт

Однако, было замечено, что при соотношении расходов $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 8 : 5$ и выше значителен унос аммиака с отходящим газом.

Поэтому для дальнейших экспериментов сочли целесообразным поддерживать соотношение между расходами $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 8 : 4 = 2 : 1$. Кроме того, сравнение данных таблиц 1, 2 и 3 указывает на необходимость прекращения подачи CO_2 до окончания осаждения карбоната кальция, т.е. чтобы степень карбонизации системы не превышала $R_c = 110 \%$.

В опытах, результаты которых приведены в табл. 4 увеличивали скорости, подачи аммиака и диоксида углерода на первой стадии процесса в пределах от $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 2,4/1,2$ л/мин до $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 12/6$ л/мин. Скорость подачи диоксида углерода в процессе докарбонизации оставалась такой же как и при одновременной подаче газов. После достижения $R_c = 110 \%$ снимали пере-сыщение до полного осаждения ионов Ca^{2+} в твердую фазу. Из эксперимен-тальных данных следует, что увеличение скорости подачи аммиака и диок-сида углерода приводило к снижению насыпной плотности CaCO_3 . Так, при подаче газов $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 2,4/1,2$ л/мин насыпная плотность CaCO_3 в среднем составляла $\rho = 0,45 \text{ г/см}^3$, а при $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 8/4$ она сни-зилась до $\rho = 0,31 \text{ г/см}^3$.

Дальнейшее увеличение расходов газов до $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 12/6$ л/мин не по-влияло на насыпную плотность CaCO_3 .

Результаты рентгенофазового анализа и микроскопических исследо-ваний полученных образцов CaCO_3 показали, что при $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 12/6$ л/мин кристаллизовались гексагональные пластинки ватерита длиной 0,1 мкм и шириной 0,05 мкм, которые образовывали плотные оолитовые агрегаты раз-мером 1 – 4 мкм. Оолита образовали сростки неправильной формы размером 9 – 20 мкм, среди которых имеются как бы вплавленные кристаллы кальцита неправильной формы (средний размер 3 – 5 мкм). Доля кальцита – 15 – 20 % к общей массе образца. Внешний вид кристаллов аналогичный представлен-ным на рис. 2. С увеличением скорости подачи газов до $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 8/4$ л/мин стабилизируется средний размер оолитов (2 – 3 мкм), что видно из рис. 3 и снижается количество кальцита в оолитовых агрегатах до 3–5 % к общей массе образца. Это и привело к снижению насыпной плотности CaCO_3 от $\rho = 0,44 \text{ г/см}^3$ (опыт 1, табл. 4) до $\rho = 0,31 \text{ г/см}^3$ (опыт 4, табл. 4).

Дальнейшее увеличение скорости подачи (NH_3 и CO_2) не изменило на-сыпную плотность и форму кристаллов осаждаемого мела.

Таблица 4

Состав неравновесных и равновесных растворов, насыпная плотность CaCO_3 в процессе совместной аммонизации и карбонизации дистиллерной жидкости, $x_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 2/1$; $R_c = 110\%$; $R_A = 1,1$; $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $n = 1200\text{ об/мин}$;

№ опыта	Расход газов NH ₃ /CO ₂ , л/мин	Раствор после совместной подачи NH ₃ и CO ₂					Расход CO ₂ , л/мин	Раствор после докарбонизации							Насыпная Плотность, г/см ³	
		ПТ	NH ₃ , общ.	Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻ р-р	Cl ⁻		α ¹ (Ca ²⁺), %	Rc (NH ₃), %							
г-экв/л							г-экв/л									
1	2,4/1,2	2,01	3,84	1,96	0,66	5,26	1,2	1,8	5,08	0	1,26	5,35	0,935	134,1	103,5	0,44
1*		1,82	3,82	1,78	0,64	5,26		1,15	5,03	0	1,24	5,41	0,946	133,2	101,8	0,46
2	3,2/1,6	1,94	3,82	1,95	0,52	5,23	1,6	0,98	4,95	0	1,22	5,41	0,946	132,7	104,8	0,41
2*		1,82	3,93	2,08	0,63	5,23		1,12	5,03	0	1,31	5,41	0,946	135,1	103,8	0,42
3	4,0/2,0	1,78	3,99	1,99	0,52	5,26	2,0	0,92	4,85	0	1,22	5,41	0,946	132,7	106,2	0,37
3*		2,06	3,93	1,94	0,49	5,26		1,08	5,03	0	1,28	5,41	0,946	134,3	104,0	0,39
4	8,0/4,0	2,94	3,99	2,16	0,51	5,25	4,0	1,24	5,08	0	1,34	5,35	0,935	136,3	102,0	0,31
4*		2,86	3,91	2,23	0,54	5,25		1,18	5,08	0	1,28	5,35	0,935	134,8	102,0	0,30
5	12,0/6,0	2,82	3,84	2,12	0,60	5,25	6,0	1,26	5,12	0	1,37	5,35	0,935	137,1	102,2	0,31
5*		2,90	3,89	1,94	0,56	5,26		1,24	5,08	0	1,33	5,35	0,935	136,0	101,8	0,30

* – параллельный опыт

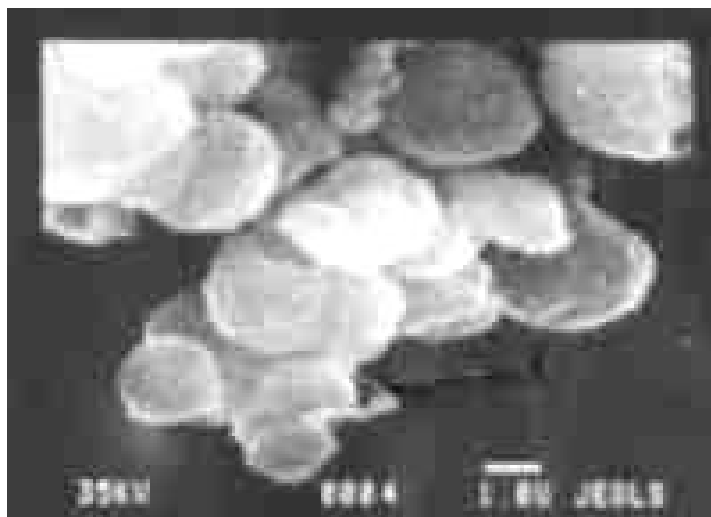


Рис. 3. Агрегат, состоящий из оолитов ватерита, полученный при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $n = 1200\text{ об/мин}$; $R_c = 110\text{ \%}$; $\rho = 0,30\text{ г/см}^3$; (опыт 4, табл. 4)

Для найденного режима подачи реагентов (NH_3 и CO_2), перемешивания и температурных условий представляло интерес изучить зависимость физико-химических свойств CaCO_3 от степени аммонизации дистиллерной жидкости. Последняя изменялась в пределах от $R_A = 0,8$ до $R_A = 1,7$ при постоянных: $v_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 8/4\text{ л/мин}$; $n = 1200\text{ об/мин}$; $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Результаты опытов приведены в табл. 5. Из полученных данных следует, что с увеличением R_A в пределах от 0,8 до 1,7 насыпная плотность CaCO_3 резко снижается от $0,41\text{ г/см}^3$ до $0,21\text{ г/см}^3$. Помимо насыпной плотности осажденный CaCO_3 при различной степени аммонизации отличается формой и размерами кристаллов и их агрегатов. Рентгенофазовый анализ и микроскопические исследования образцов CaCO_3 показали что при $R_A = 0,8$ (опыт 1, табл. 5) осаждался ватерит в виде агрегатов размером 8 – 15 мкм, сформированных из частичек различных по форме и размерам.

Одни имеют форму икринок (до 0,1 мкм в диаметре), другие – форму вытянутых овалов длиной до 1 мкм и диаметром до 0,4 мкм. Агрегаты плотные, неправильной формы, что и дает насыпной вес $0,41\text{ г/см}^3$.

Это хорошо видно из рис. 4. Доля кальцита – 3 % в общей массе образца.

При $R_A = 1,1$ (опыт 2, табл. 5) осаждались оолиты ватерита размерами 2 – 3 мкм, состоящие из плотно сросшихся, одинаково ориентированных пластинок (длина 0,1 мкм в поперечнике – 0,05 мкм). Из оолитов образовались рыхлые агрегаты неправильной формы. Доля кальцита 3 % в общей массе образца.

Таблица 5

Состав неравновесных и равновесных растворов, насыпная плотность CaCO_3 при различной степени аммонизации системы.

$t = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $n = 1200\text{ об/мин}$; $x_{\text{NH}_3/\text{CO}_2} = 2/1$

№ опыта	Расход газов NH ₃ /CO ₂ , л/мин	Раствор после совместной подачи NH ₃ и CO ₂						Раствор после докарбонизации							Насыпная плотность, г/см ³		
		ПТ	NH ₃ , общ.	Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻ р-р	Cl ⁻	R _A	ПТ	NH ₃ , общ.	Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻ р-р	Cl ⁻	R _A	α ¹ (Ca ²⁺), %		R _C (NH ₃), %	
г-экв/л						г-экв/л											
1	8/4	2,03	2,95	2,71	0,40	5,35	0,8	0,06	3,17	0,73	1,17	5,44	0,84	0,951	131,2	135,0	0,41
1*		1,98	2,87	2,92	0,45	5,35	0,8	0,06	3,12	0,82	1,21	5,44	0,83	0,951	132,3	136,8	0,38
2	8/4	2,94	3,99	2,16	0,51	5,25	1,1	1,24	5,08	0	1,34	5,41	1,36	0,946	135,9	101,9	0,31
2*		2,90	4,02	2,23	0,56	5,25	1,1	1,18	5,08	0	1,37	5,41	1,36	0,946	136,7	103,7	0,30
3	8/4	3,48	5,08	1,35	0,70	5,05	1,4	3,10	6,63	0	2,33	5,34	1,77	0,933	163,3	88,2	0,21
3*		3,64	5,08	1,54	0,68	5,05	1,4	3,00	6,53	0	2,11	5,34	1,77	0,933	157,3	86,4	0,23
4	8/4	4,11	5,80	0,72	0,91	4,95	1,7	3,85	7,45	0	2,56	5,20	2,08	0,909	171,5	82,7	0,21
4*		4,08	5,82	0,64	0,86	4,95	1,7	3,76	7,39	0	2,42	5,20	2,06	0,909	167,6	81,9	0,23

* – параллельный опыт

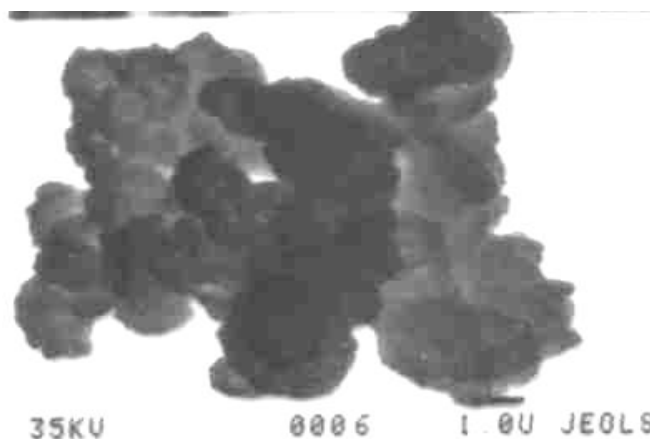


Рис. 4. Плотный агрегат ватерита, полученный при $R_A = 0,8$; $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $n = 1200\text{ об/мин}$; $\rho = 0,41\text{ г/см}^3$ (опыт 1, табл. 5)

Насыпной вес $\text{CaCO}_3 = 0,3\text{ г/см}^3$, т.е. полученный образец CaCO_3 полностью соответствует образцу, полученному в условиях опыта 4 табл. 4 и представленному на рис. 3.

При $R_A = 1,4$ и $R_A = 1,7$ получены кристаллы CaCO_3 , значительно отличающиеся от всех предыдущих образцов. Очень тонкие кристаллы ватерата, в виде лепестков длиной до $0,1\text{ мкм}$, образуют очень рыхлые агрегаты за счет своего хаотичного расположения, размером от 6 до 15 мкм .

Редкие кристаллы кальцита представлены в виде копьевидных призм и скаллоноэдров (длина $6 - 12\text{ мкм}$), что хорошо видно из рис. 5.

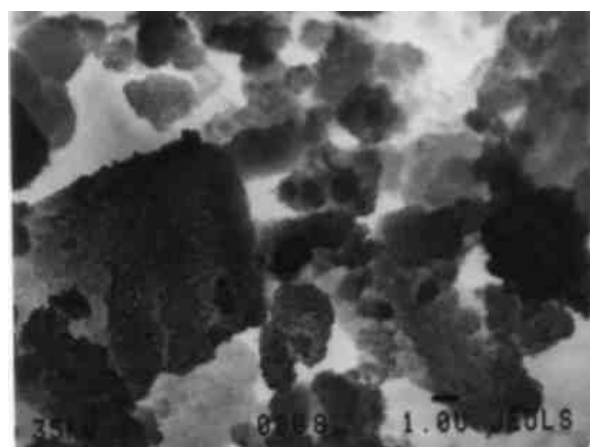


Рис. 5. Рыхлый агрегат ватерита и кристаллы кальцита, полученный при $R_A = 1,4$; $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $n = 1200\text{ об/мин}$; $\rho = 0,21\text{ г/см}^3$ (опыт 3, табл. 5)

Доля кальцита – 10% к общей масса образца. Это и объясняет столь низкий насыпной вес $\text{CaCO}_3 = 0,21\text{ г/см}^3$.

Выводы.

Очевидно, что насыпная плотность продукта не является абсолютной характеристикой.

Ее значение определяется гранулометрическим составом и формой частиц, сростков кристаллов.

Мелкодисперсные, достаточно однородные осадки получаются при очень больших пресыщениях за очень короткое время [2].

В последнем варианте условий осаждения CaCO_3 как раз и достигается высокая степень пересыщения раствора как по иону Ca^{2+} , так и по иону CO_3^{2-} , который накапливается за счет присутствия в растворе аммиака в избыточном количества.

За счет высокой скорости подачи реагентов осаждение протекает за очень короткое время.

Анализируя результаты, полученные в этих сериях опытов, можно сделать вывод, что наиболее благоприятными условиями для осаждения CaCO_3 с насыпной плотностью, соответствующей первому сорту по ГОСТ 8253-79 на «Мел химически осажденный» являются:

- одновременная подача аммиака и диоксида углерода до степени аммонизации $R_A \geq 1,4$ при расходе $v_{\text{NH}_3} = 8$ л/мин и $v_{\text{CO}_2} = 4$ л/мин 1 л раствора;
- карбонизация системы до степени карбонизации $R_c = 110$ % при расходе $v_{\text{CO}_2} = 4$ л/мин;
- температура осаждения $\approx 25 - 27$ °С;
- интенсивность перемешивания системы в процессах аммонизации и карбонизации – 1200 об/мин.

Список литературы: 1. Ахназарова С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с. 2. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности / Е.В. Хамский. – М.: Химия, 1979. – 341 с.

Поступила в редколлегию 13.05.11

В.И. СТРЕЛЬНИКОВ, канд. техн. наук, доц., УИПА, Славянск

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПАНЕЛИ ДЛЯ ИК-ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ

У статті представлені результати розробки складу маси і технології виготовлення керамічних панелей для газових пальників інфрачервоного випромінювання. Газовий пальник типу ППВ-2,9, тепловипромінююча поверхня якої була зібрана з досвідних керамічних панелей, випробування на відповідність вимогам ГОСТ 2200-93 витримала. Розроблена кераміка може бути використана замість зарубіжних аналогів, що дозволить в цілому понизити собівартість виробництва пальників ІЧ-випромінювання.

В статье представлены результаты разработки состава массы и технологии изготовления керамических панелей для газовых горелок инфракрасного излучения. Газовая горелка типа ГИИ-2,9, теплоизлучающая поверхность которой была собрана из опытных керамических панелей, испытания на соответствие требованиям ГОСТ 2200-93 выдержала. Разработанная керамика может быть использована взамен зарубежных аналогов, что позволит в целом снизить себестоимость производства горелок ИК-излучения.

In the article the results of development of composition of mass and technology of making of ceramic panels are presented for the gas burners of infrared. Gas burner of type of GBI-2,9, the heat-radiating surface of which was collected from the experienced ceramic panels, tests on accordance to the requirements SS 2200-93 was survived. The worked out ceramics can be used instead of foreign analogues, that will allow to cut prime cost production of gas burners of infrared Emission.

Существует много способов нагрева материалов и изделий. Однако наиболее эффективным и экономически выгодным из них является лучистый способ, т. е. передача тепловой энергии от ее источника (генератора) к объекту путем излучения. Большой интерес с этой точки зрения представляет инфракрасное излучение [1].

Инфракрасные лучи мало подвержены поглощению и рассеянию атмосферой, обладают большой проникаемостью. Эта особенность позволяет применять их в различных областях промышленности и коммунального хозяйства. Инфракрасное излучение широко используется для термической обработки различных материалов (плавка,ковка,штамповка,закалка и отпуск,сушка,полимеризация,стимулирование химических и биологических процессов и т. д.), а также инфракрасный нагрев является одним из прогрессивных способов отопления (обогрева) помещений. Он дает большую производительность обработки материалов и высокую эффективность обогрева.

Особенно широко техника инфракрасного нагрева и отопления стала применяться с созданием газовых горелок инфракрасного излучения (ГИИ).

По сравнению с находящимися в эксплуатации электрическими (ламповыми, спиральными или трубчатыми) излучателями ГИИ имеют ряд преимуществ.

1. Интенсивность (плотность) излучения с единицы поверхности ГИИ значительно выше, чем у электрических излучателей, что позволяет сократить размеры теплоизлучающих установок.

2. Применение газогорелочных устройств инфракрасного излучения позволяет получить значительную экономию энергии.

3. При использовании ГИИ достигается более равномерное облучение поверхности объекта.

Несмотря на явные выгоды применения газовых горелок инфракрасного излучения, следует отметить, что внедрение их в народное хозяйство страны все еще отстает от темпов развития газовой промышленности.

Проблема экономичного обогрева производственных помещений в холодное время года была и остается весьма актуальной из-за постоянного роста цен на энергоносители.

В последние годы рынок энергосберегающих отопительных установок уверенно осваивают горелки инфракрасного излучения зарубежных производителей, в частности фирм «Raushert», «Шванк» (Германия), а также отечественных, например «Энерготехнологии» (г. Краматорск).

Украинские производители используют при изготовлении горелок комплектующие зарубежных поставщиков, в том числе и керамические панели – основной тепловыделяющий элемент таких установок.

Как известно, инфракрасные лучи, невидимые для глаза, занимают область спектра примерно от 0,77 до 420 мк, лежащую между красными лучами видимой части спектра и ультракороткими радиоволнами.

Инфракрасные лучи называют иногда тепловыми, так как их интенсивность определяется температурой излучающего тела.

Область инфракрасных лучей можно условно разделить на три участка спектра: коротковолновый (0,77 – 15 мк), средневолновый (15 – 100 мк) и длинноволновый (100 – 420 мк). В технике инфракрасного нагрева практическое применение имеют коротковолновые инфракрасные лучи.

Источниками инфракрасных лучей с длиной волны от 1,3 до 7 мк могут быть электрические лампы накаливания, ртутные лампы высокого и сверх-

высокого давления, специальные штифтовые и колпачковые излучатели, а также газовые горелки инфракрасного излучения и металлические или керамические излучатели.

Источниками инфракрасных лучей с длиной волны от 7 до 15 мк являются все нагретые тела с температурой от 190 до 410 К. Граничная длина волны этого диапазона излучений (15 мк) определяется водяными парами, имеющимися в атмосфере, поскольку водяные пары почти полностью поглощают инфракрасное излучение с длиной волны более 14 – 15 мк.

В рассматриваемых горелках разогрев керамической панели (излучателя) происходит за счет тепла, выделяющегося при сгорании газовой смеси, при этом может использоваться как природный, так и сжиженный газ.

Независимо от габаритных размеров керамических панелей, из которых собрана вся теплоизлучающая поверхность, каждая из них конструктивно состоит из большого количества сквозных отверстий диаметром от 0,8 до 1,6 мм, т.е. проходное сечение которых меньше критического по проскоку пламени. Суммарная площадь проходного сечения отверстий составляет от 35 до 75 % всей площади панели. Процесс горения газовой смеси происходит непосредственно в каждом из сквозных отверстий, на глубине 1 – 2 мм от наружной поверхности. Таким образом, при правильно подобранном режиме работы горелки, на лицевой поверхности керамических панелей не допускается видимых языков пламени, кроме как при ее розжиге.

Горение приводит к разогреву теплоизлучающей поверхности керамики до температур от 800 до 1000 °С. Наиболее оптимальной является температура – 900 – 950 °С.

Нами были проведены исследования керамического материала, из которого изготовлены теплоэлементы ИК-горелок фирмы «Шванк».

Данные химического и рентгенофазного анализа, кажущаяся плотность и водопоглощение такой керамики стали базовыми для дальнейших экспериментов и получения отечественного аналога.

Анализируемая керамика относится к алюмосиликатному типу, содержит в своем составе две основные кристаллические фазы кордиерит и муллит.

Для эксперимента нами был выбран состав массы и технология ее приготовления с использованием относительно недорогих основных сырьевых материалов: огнеупорной глины, каолина и талька, а также выгорающих и активных добавок.

Исходную глину Веселовского месторождения и просяновский каолин для снижения усадочных явлений подвергли термообработке в печах по специальному режиму с выдержкой при конечной температуре в течение 1 – 3 часов.

Сырой тальк марки ТМК-27 (ТМК-28) подвергали предварительному обжигу, осуществляя плавный подъем температуры до 1150 °С. Обжиг проводили в электропечи объемом 0,5 м³ с засыпкой в шамотные капсулы, общее время обжига и охлаждения до 850 °С составляло 15 часов.

Далее обработку компонентов массы производили в шаровой мельнице путем мокрого помола в 3 завески, через определенное время контролируя дисперсность по остатку на сите с сеткой № 02.

Соотношение М : Ш : В составляло 1 : 1,4 : 1,25.

После окончания помола основных компонентов шликер сливали в пропеллерную мешалку и туда же засыпали выгорающие добавки и тщательно перемешивали.

В качестве разжижающих электролитов использовали соду и жидкое стекло.

Обезвоживание вели отливкой в гипсовых формах.

Полученную массу подвяливали на воздухе до влажности 16 – 18,5 %

Для прессования керамических панелей из пластичной массы были разработаны чертежи и по ним изготовлен опытный вариант пресс-оснастки.

Нижняя часть пресс-формы представляла собой матрицу из 2-х оснований, между которыми были жестко зафиксированы специальной формы иголки (прокалыватели) диаметром 1,4 мм. Количество иголок соответствовало требуемому числу каналов в панели – 3515 шт.

Размер формуемой панели был выбран аналогично керамической детали фирмы «Шванк» – 131,5 × 92 × 12 мм.

Сквозные каналы, располагаясь по углам шестиугольника, создавая сотовую структуру.

Кроме того, каждая такая сота имела сферообразное углубление (лунку) размером 1,5 мм с вершиной по центру соты.

Пресс-форма для получения керамических панелей сложна по конструкции, требует очень точного изготовления всех сопрягаемых деталей матрицы и пуансона, особенно точное, без поволок, сверление отверстий, соблюдение их шага и перпендикулярности по отношению к основанию матрицы, высокой точности по соосности отверстий в верхней и нижней плите.

Для качественного формования, обеспечения хорошего скольжения в керамической массе большого числа иголок, не допущения деформации отформованного изделия при обратном ходе пуансона нами были опробованы добавки, снижающие адгезию массы к металлической поверхности.

В качестве таких добавок испытана смесь керосина и олеиновой кислоты, мазут, индустриальное масло, парафин.

После формования заготовки подвяливали на специальных сетчатых полках, сушили по заданному режиму и обжигали в муфельной электрической печи при температуре 1050 – 1100 °С.

Полученный керамический материал по данным анализа имеет ТКЛР $3,0 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ в интервале 20 – 800 °С, обеспечивает достаточную термостойкость.

По данным рентгенофазного исследования в составе керамики фирмы «Шванк» содержится около 60 % кварца, 25 % муллита, 13 % кордиерита.

Материал полученный нами имеет незначительное отличие по содержанию кордиерита (10 %), обладает большей плотностью и соответственно меньшим водопоглощением (41 % вместо 60 % у импортного образца).

Опытной партией керамических панелей была укомплектована горелка ГИИ-2,9 конструкции фирмы «Термо» (г. Луганск).

Типовые испытания в ПКТИ «Газоаппарат» г. Донецк на соответствие требованиям ДСТУ 2200-93 «Горелки газовые инфракрасного излучения. Общие требования» горелка с опытной керамикой выдержала.

Таким образом, получена керамика и технология ее изготовления обеспечивающая возможность производства теплоизлучающих панелей для газовых ГИИ.

Список литературы: 1. Брамсон М.А. Инфракрасное излучение нагретых тел / М.А. Брамсон. – М.: Наука, 1964. – 227 с.

Поступила в редколлегию 14.04.11

М.О. ПОДУСТОВ, докт. техн. наук, проф., НТУ “ХП”,
О.М. ДЗЕВОЧКО, канд. техн. наук, доц., НТУ “ХП”,
Є.І. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ “ХП”

СИСТЕМА АВТОМАТИЗОВАННОГО УПРАВЛІННЯ ПРОЦЕСОМ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ АКРИЛОКСИДУ З АНТИБАКТЕРІАЛЬНОЮ АКТИВНІСТЮ

Показані сучасні тенденції в створенні полімерних композиційних матеріалів на основі Акрилоксиду для застосування в медицині, переважно стоматологічного призначення із заданим поєднанням властивостей, в першу чергу антибактеріальній активності. Представлений перелік основних контурів контролю і регулювання технологічного процесу отримання полімерних композиційних матеріалів. Приведена функціональна схема автоматизації.

Показаны современные тенденции в создании полимерных композиционных материалов на основе Акрилоксиды для применения в медицине, преимущественно стоматологического назначения с заданным сочетанием свойств, в первую очередь антибактериальной активности. Представлен перечень основных контуров контроля и регулирования технологического процесса получения полимерных композиционных материалов. Приведена функциональная схема автоматизации.

Modern tendencies are rotined in creation of polymeric composition materials on the basis of Akryloksyd for application in medicine, mainly stomatological setting with the set combination of properties, above all things antybakteryal activity. The list of basic contours of control and adjusting of technological process of receipt of polymeric composition materials is represented. The functional diagram of automation is resulted.

Постановка проблеми. Основна причина такого бурхливого розвитку полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) – це те, що традиційні “чисті” полімери в значній мірі вичерпали свої можливості, а науково-технічний прогрес вимагає матеріали з новими властивостями.

Існує ряд переваг ПКМ над традиційними видами матеріалів (металів, кераміки і т.п.):

1) унікальне поєднання властивостей, нехарактерне для інших матеріалів (міцнісних, деформаційних, ударних, упругостних, температурних, реологій, адгезійних, електричних, фрикційних, теплопровідних і інших);

2) можливість управління властивостями ПКМ шляхом простої зміни складу і умов отримання;

3) збереження основних переваг полімерів:

- порівняльна легкість переробки;
- низька щільність.

Головне з переваг ПКМ в порівнянні з традиційними матеріалами – це унікальне поєднання властивостей. Як правило, композиційні матеріали не є “чемпіонами” по окремо взятій властивості. Але по поєднанню певних властивостей їм немає рівних.

Одним із пріоритетних напрямків створення ПКМ для застосування в медицині є розроблення нових ПКМ стоматологічного призначення із заданим поєднанням властивостей, в першу чергу антибактеріальної активності, зменшеної усадки, високих міцнісних і адгезійних властивостей при використанні біологічно-індиферентних вихідних матеріалів.

До таких ПКМ належать матеріали на основі акрилових полімерів. Біосумісність, низька токсичність, високі адгезійні властивості і можливість варіювання міцнісних характеристик обумовлює їх широке застосування для виготовлення пломбувальних матеріалів, штучних зубів, ортопедичних і ортодонтичних апаратів.

Основний матеріал. Удосконаленням ПКМ стоматологічного призначення в напрямку надання їм антимікробних властивостей, зніження усадки, підвищення міцнісних характеристик інтенсивно займаються наукові центри США, Японії, Німеччини та інших країн, що обумовлено створенням нових поколінь ПКМ для стоматології, а також розширенням сфер застосування таких ПКМ у вигляді клеїв, компонентів для зовнішнього протезування, мазей, кісткових цементів. Слід підкреслити що всі ці вироби з ПКМ експлуатуються в несприятливих умовах агресивного біологічного середовища, обумовленого дією різних мікроорганізмів.

При розробці таких ПКМ значний інтерес становить їх поєднання з наповнювачами, особливо з такими, на поверхню яких іммобілізовані різні модифікуючі компоненти – антимікробні, протизапальні та інші біологічно активні речовини [1].

Перспективними в цьому плані є синтетичні цеоліти, які є дисперсними алюмосилікати каркасної структури з високорозвинутою поверхнею. Високпориста структура синтетичних цеолітів, їх висока адсорбційна здатність, низька токсичність дозволяють використовувати їх як наповнювачів полімерних матеріалів і проводити їх направлену модифікацію.

Проблема розробки полімерних композиційних матеріалів, лікарських препаратів, що є носіями, є важливою і актуальною з наукової і практичної точок зору [2].

Полімерні композити, що містять лікарські речовини, знаходять застосування, перш за все як функціональні, такі, що володіють, наприклад, проти-мікробним і протизапальним ефектом пролонгованої дії [2].

В даний час в медицині використовують форми біологічно-активні речовини (БАР), що містять полімерний компонент.

Контрольоване виділення БАВ з полімерних систем, найчастіше реалізується через полімерну мембрану або масу полімеру, через деградацію (ерозію) монолітної полімерної системи, що містить включене БАР.

Одним з шляхів підвищення терапевтичної ефективності препаратів є застосування їх в лікарських формах (ЛФ) тривалої дії: у пігулках і капсулах з продовженим і повторним вивільненням, очних лікарських плівках, матрицях, імплантацій, трансдермальних терапевтичних системах. Вони повільніше, ніж звичайні ЛФ, вивільняють лікарську речовину і цим забезпечують тривалішу фармакологічну дію еквівалентної дози препарату.

Вивчення взаємозв'язку між ЛФ і антибактеріальною дією ряду препаратів привело до думки про застосування їх в лікарській формі пролонгованої дії, здатній за рахунок безперервного вивільнення тривало компенсувати елімінуєму кількість препарату і виключити при цьому значні коливання концентрацій, що є джерелом токсичних реакцій. Традиційно існує два основні способи отримання ЛФ тривалої дії: покриття оболонкою і інкорпорація.

Виходячи з аналізу літературних даних [2], можна зробити висновок про те, що лікарські форми пролонгованої дії в даний час широко використовуються в медицині. Перспективним і маловивченим напрямом в цій області є створення інертних матричних форм у вигляді ПКМ з контрольованим вивільненням лікарських речовин.

Вирішення проблеми швидкості вивільнення можна вирішити шляхом створення матричних систем на основі помірно гідрофобних матеріалів, що дозволяють регулювати як механізм, так і швидкість вивільнення ЛВ. При це доцільно отримання ПКМ, що містять функціонально модифікованих наповнювачів.

Створення полімерних композиційних матеріалів медичного призначення, що містять дисперсні наповнювачі органічного і неорганічного походження – важлива і актуальна проблема з наукової і практичної точок зору.

Введення в полімерні матеріали наповнювачів дозволяє одержувати ПКМ з покращеними фізико-механічними властивостями, знижує вартість композицій за рахунок економії того, що полімерного пов'язує. Модифікація поверхні наповнювачів займає особливе місце в технології отримання ПКМ, хоч і пов'язана з додатковими витратами, проте вони виправдовуються значними поліпшеннями основних експлуатаційних властивостей, розширенням областей їх застосування, підвищенням довговічності.

Реалізація технологічного процесу отримання ПКМ на основі Акрілоксида з антибактеріальною активністю здійснюється таким чином (рисунок): у змішувач 8, який обладнаний підігрівом, дозують необхідну кількість води з місткості 1 і полівінілового спирту з місткості 2.

Включають підігрів і при перемішуванні готують розчин полівінілового спирту.

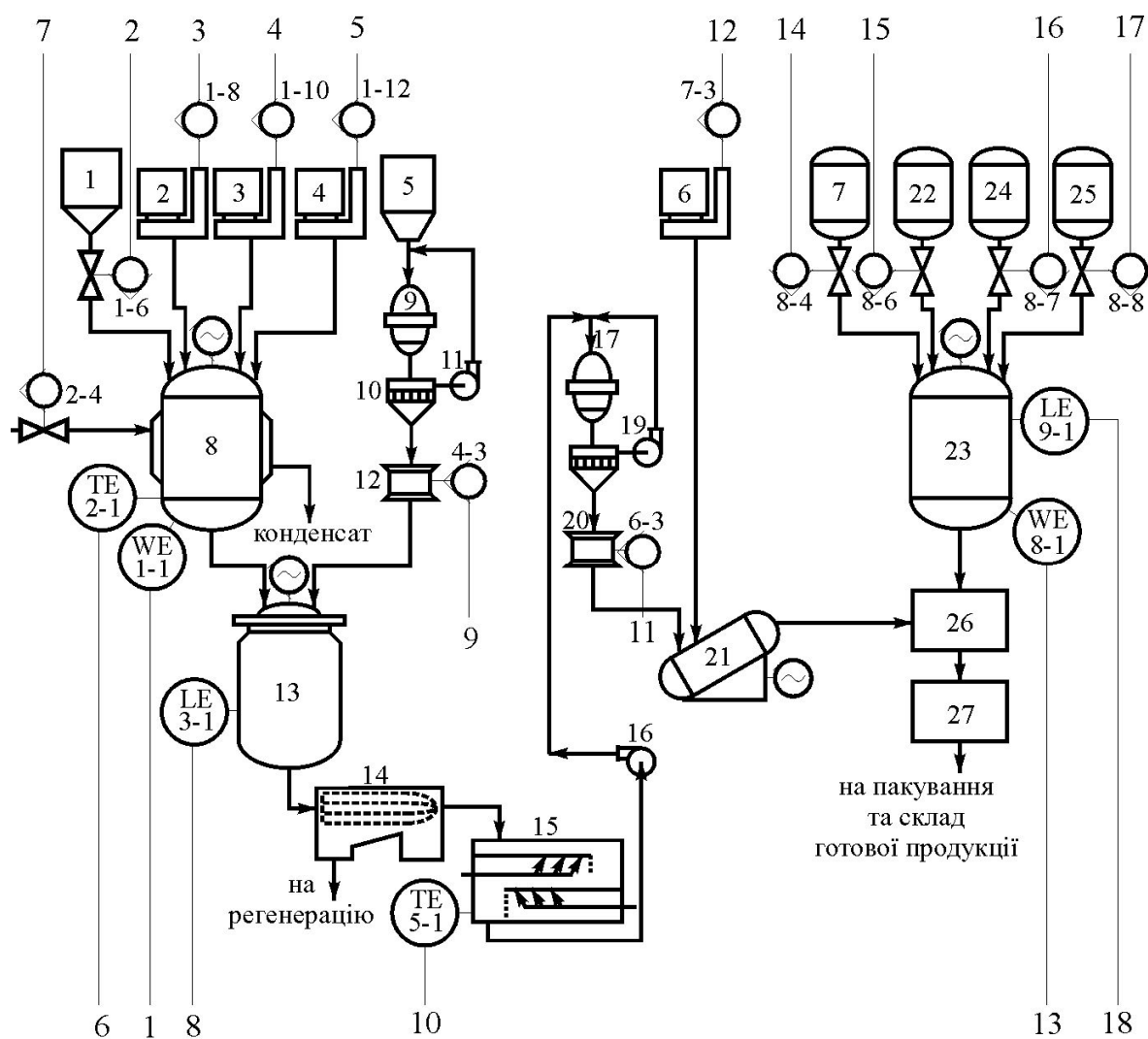
У приготований розчин полімерного модифікатора з місткостей 3 або 4 вводять необхідну кількість лікарського препарату. Потім з бункера 5 синтетичний цеоліт подають в подрібнювач 9, після чого за допомогою сепаратора 10 відокремлюють необхідну фракцію. Вентилятором високого тиску 11 крупну фракцію подають назад на подрібнювач 9, а необхідна кількість подрібненого цеоліту дозатором 12 подають в адсорбер 13, де його обробляють при перемішуванні приготованим модифікуючим розчином, проводячи процес адсорбційної модифікації.

Модифікований синтетичний цеоліт відправляють в центрифугу 14 і відокремлюють від фільтрату. Рідка частина йде на регенерацію, а модифікований цеоліт подається в сушарку 15, після чого за допомогою вентилятора 16 подається в подрібнювач 17.

Після подрібнення і просіювання в сепараторі 18 відбирають необхідну кількість подрібненого модифікованого синтетичного цеоліту дозатором 20 і подають в барабанний змішувач 21.

Порошкоподібна частина Акрілоксида подається з вагового мірника-дозатора 6 так само в барабанний змішувач 21, де відбувається змішення з модифікованим цеолітом. Після чого полімерна (порошкова) частина пластмаси Акрілоксид надходить у відділення фасовки 26 і комплектації 27.

Одночасно в змішувачі 23 готується рідка частина пластмаси Акрілоксид, куди з об'ємних мірників 7 і 22 дозуються ММА і етиловий спирт, а з об'ємних мірників 24 і 25 діметілпаратолуїдін і епоксिमетакрілірований аддукт.



		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Прилади за місцем		WT 1-2	NS 1-7	NS 1-11	NS 2-2	NS 4-2	NS 6-2	WT 8-2	NS 8-5	NS 8-9									
Пульт керування	Прилади на щиті		NS 1-5	NS 1-9	TT 2-1	LTA 3-2	TT 5-1	NS 7-2	NS 8-3	NS 8-7	LTA 9-2								
	Мікроконтр.		UIR 1-3				HS 4-1	HS 6-1	HS 7-1										
		К	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
		Р	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
		С					•	•	•	•									•

Рисунок – Функціональна схема автоматизації

Після змішення рідка частина пластмаси Акрілоксид так само подається у відділення фасовки 26 і комплектації 27. Укомплектована продукція упаковується і прямує на склад готової продукції.

Високу якість кінцевого продукту можна досягти тільки при точній підтримці оптимальних умов протікання процесу, з цією метою запропонована система автоматичного управління таким процесом.

Основними контурами контролю та регулювання в якій є:

дозування компонентів до змішувачів; регулювання температури в змішувачі 8;

контроль рівнів з сигналізацією межових значень;

контроль температури в сушарці; дистанційне керування електроприводами повітрядувок, мішалок та центрифуги (на функціональній схемі (рисунк) не показано).

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 одержання полімерних композиційних матеріалів на основі Акрилоксиду з антибактеріальною активністю.

Приведений перелік параметрів контролю та регулювання. Розроблена функціональна схема автоматизації процесу. Для розрахунку окремих контурів автоматичного регулювання необхідне вивчення даного процесу як об'єкту автоматизованого управління, що планується виконати в подальших дослідженнях.

Список літератури: 1. *Литвиненко Є.І.* Технологія одержання наповненого акрилоксиду з покращеними експлуатаційними властивостями / *Є.І. Литвиненко, Ю.Я. Мельник, В.М. Земке* // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2008. – № 4. – С. 63 – 68. 2. *Литвиненко Є.І.* Одержання полімерних композиційних матеріалів на основі акрилоксиду з антибактеріальною активністю: дис. ... кандидата техн. наук: 05.17.06 / *Литвиненко Євгенія Ігорівна.* – Львів, 2010. – 175 с.

Надійшла до редколегії 14.04.11

И.О. ХМЕЛЕВСКАЯ, канд. техн. наук,
ст. наук. співроб., УкрНИИпротезирования, Харків,
Л.О. БЕЛЕВЦОВА, молодш. наук. співроб.,
УкрНИИпротезирования, Харків,
А.А. ЛУКОВЕНКО, канд. техн. наук,
наук. співроб., УкрНИИпротезирования,
А.В. БЛИЗНЮК, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВАКУУМФОРМОВАНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

В статті пропонуються різні способи вулканізації силіконових гумових сумішей. Подані порівняльні характеристики фізико-механічних властивостей силіконових гумових сумішей, отриманих різними способами. Зроблені висновки щодо можливості використання силіконових гумових сумішей у галузі протезування.

В статье предлагаются разные способы вулканизации силиконовых резиновых смесей. Поданные сравнительные характеристики физико-механических свойств силиконовых резиновых смесей, полученных разными способами. Сделанные выводы относительно возможности использования силиконовых резиновых смесей в отрасли протезирования.

The different methods of vulcanization of silicon rubber mixtures are offered in the article. Given comparative descriptions of physical and mechanical properties of the silicon rubber mixtures got in number of different ways. Drawn conclusion in relation to possibility of the use of silicon rubber mixtures in industry of протезирования.

Начиная с конца прошлого столетия силиконовые материалы все более широко внедряются в отрасль протезостроения, что обусловлено свойствами, удовлетворяющим требованиям к протезно-ортопедическим изделиям. Как правило, при изготовлении смягчающих и разгружающих элементов, в ортопедической технике использовались низкотемпературные силиконы [1], положительными характеристиками которых является хорошая разгружающая способность, гигиеничность, нетоксичность, хорошее сцепление с кожей человека, возможность переработки при комнатной температуре. Однако их невысокие физико-механические характеристики, а также жидкая консистенция эластомера, не позволяют их использование для изготовления целого ряда протезно-ортопедических изделий.

Решение этой проблемы возможно при использовании силиконовых резиновых материалов [2], которые обладают уникальным комплексом свойств: широкий диапазон показателя твердости по Шору при достаточно высоких значениях физико-механических характеристик, высокая эластичность и деформативность при отсутствии остаточной деформации как при растяжении, так и при сжатии, сопротивление раздиру, что обеспечивает устойчивость к разрушению при механических повреждениях и, кроме того, прекрасные медико-технические и санитарно-гигиенические характеристики.

В таблице 1 приведены сравнительные характеристики низкотемпературных и высокотемпературных силиконовых эластомеров.

Таблица 1

Сравнительные характеристики низко- и высокотемпературных силиконов

Название материала	Твердость по Шору А, усл. ед.	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Раздир, Н/мм
Низкотемпературные силиконы				
Elastosil P7684/10 (Otto Bock, Германия)	12	1,42	450	3,3
Силорт-1 (Украина)	15 – 18	–	80	–
Высокотемпературные силиконы				
Chlorosil 85P21 (Otto Bock, Германия)	35	9,0	1300	35
Термосил 52-1196 (Украина)	35	5,0	700	21

Однако, использование их в протезостроении было до недавнего времени ограничено спецификой технологии изготовления протезно-ортопедических изделий.

Каждое изделие является индивидуальным и изготавливается по гипсовым позитивам каждого конкретного пациента, что не позволяет применять традиционные технологии переработки резиновых смесей (вулканизация заготовок в пресс-формах при высоком давлении).

В результате развития химии силоксановых резин в Украине разработаны резиновые смеси перекисной вулканизации, которая может осуществляться при атмосферном давлении [3].

В данной работе была исследована возможность применения традиционной в протезостроении технологии изготовления изделий (вакуумформование по гипсовому позитиву) для переработки силиконовых резиновых сме-

сей перекисной вулканизации.

В исследовании использовалась резиновая смесь на основе высокомолекулярного диметилвинилсилоксанового каучука, вулканизуемая перекисью 2,4-дихлорбензоила [4], в виде пластины, полученной вальцеванием.

Для испытаний пластина развальцовывалась до толщины 2 мм и из нее вырезались образцы прямоугольной формы (10 × 15) см.

Вулканизация образцов проводилась тремя способами:

- вулканизация между двумя металлическими пластинами под давлением 10 МПа в течение 10 мин при 100 °С с дальнейшим термостатированием при атмосферном давлении в течение 2 – 6 часов при температуре 145 – 160 °С;

- вулканизация на гипсовом параллелепипеде при атмосферном давлении в течение 10 мин при температуре 100 °С и термостатирование в течение 2 часов при температуре 145 °С;

- вулканизация на гипсовом параллелепипеде под действием вакуума 0,95 в течение 10 мин при температуре 100 °С и термостатирование при атмосферном давлении в течение 2 часов при температуре 145 °С.

На рисунке приведено приспособление для моделирования процесса вакуумформования изделия на гипсовом позитиве.

В таблице 2 приведены свойства вулканизатов, полученных разными способами при одинаковых температурно-временных режимах (вулканизация 10 мин при 100 °С, термостатирование 2 часа при 145 °С).

Как видно из таблицы, вулканизаты, полученные при атмосферном давлении и под действием вакуума, имеют близкие по значениям физико-механические показатели, которые несколько ниже, чем у вулканизатов, полученных под давлением в прессформе, но в то же время они вполне удовлетворяют требованиям протезостроения. Однако необходимо отметить, что образцы вулканизатов, полученных при атмосферном давлении, имели значительное количество пузырей, поверхность образцов была неровной, бугристой. Следовательно, для изготовления протезно-ортопедических изделий, одним из основных требований которых является полное повторение рельефа культи инвалида, данный способ не может быть применен.

Проведенные исследования позволяют утверждать, что силиконовые резиновые смеси могут перерабатываться традиционным для протезно-ортопедической техники способом изготовления изделий методом вакуумформования по позитиву.

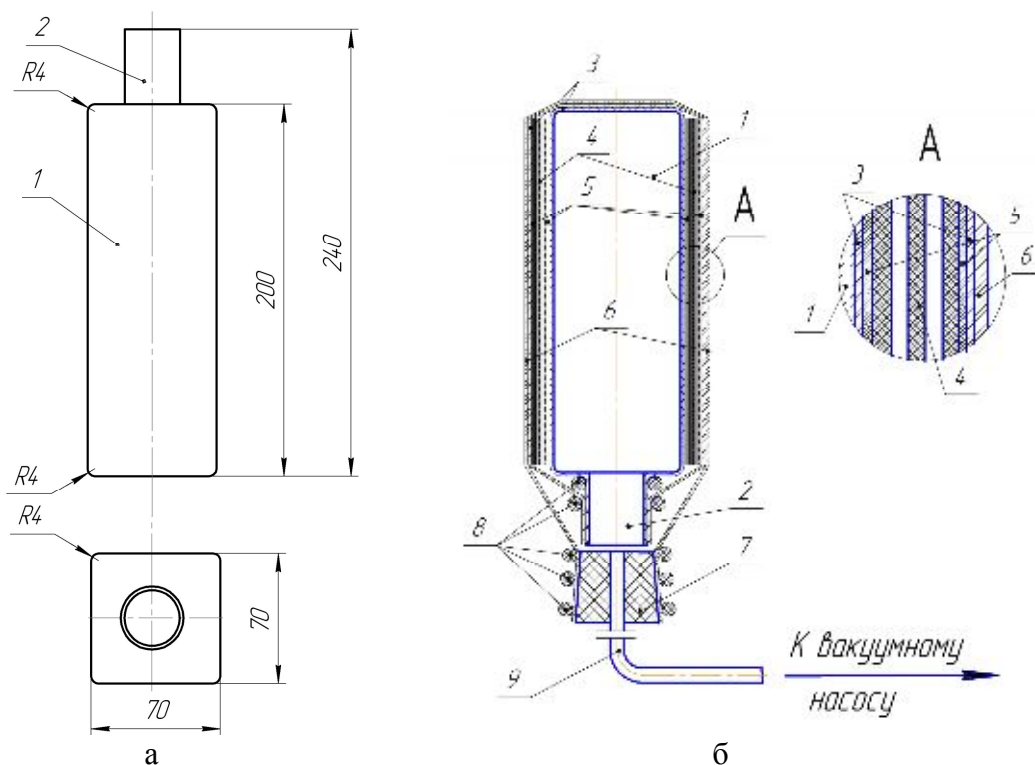


Рисунок – Приспособление для моделирования процесса вакуумформования по гипсовому позитиву:

а – внешний вид гипсового параллелепипеда,

б – схема сборки приспособления для вулканизации под вакуумом.

1 – гипсовый позитив;

2 – трубка позитива для закрепления хлопчатобумажного вакуумпровода;

3 – хлопчатобумажный вакуумпровод; 4 – образцы силиконовой резиновой смеси;

5 – ПВХ-пленка; 6 – чехол из ПВХ-пленки;

7 – резиновая пробка для соединения приспособления с вакуумным насосом;

8 – эластичные шнуры для закрепления вакуумпровода и чехла из ПВХ-пленки;

9 – трубка для соединения с вакуумным насосом.

Таблица 2

Свойства вулканизатов, полученных разными способами

Показатель	Способ вулканизации		
	при атмосферном давлении	под действием вакуума	под давлением в прессформе
Твердость по Шору А у.е.	40	48	49
Условная прочность при растяжении, МПа	5,4	6,7	8,6
Относительное удлинение при разрыве, %	540	510	750
Сопротивление раздиру, Н/мм	12,8	16,1	30
Модуль упругости, МПа	0,70	0,93	1,45

Проведенные исследования позволяют утверждать, что силиконовые резиновые смеси могут перерабатываться традиционным для протезно-ортопедической техники способом изготовления изделий методом вакуумформования по позитиву.

Поскольку вулканизация под воздействием вакуума затруднена технологически, так как требует подведения вакуума в термошкаф была изучена также возможность вулканизации резиновой смеси при атмосферном давлении с предварительным вакуумированием при комнатной температуре.

Образцы силиконовой резиновой смеси, расположенные на гипсовом параллелепипеде (рисунок), вакуумировались в течение 1 часа. Затем, после снятия герметизирующего чехла из ПВХ-пленки, параллелепипед с образцами помещался в термошкаф и вулканизовались при атмосферном давлении при температуре 100 °С в течение 30 мин с последующим термостатированием при 145 °С в течение 2 часов.

В таблице 3 приведены сравнительные характеристики вулканизатов, полученных при вакуумировании на стадии вулканизации, и при предварительном вакуумировании.

Таблица 3

Сравнительные характеристики вулканизатов,
полученных при разных способах вакуумирования

Показатель	Способ вакуумирования	
	на стадии вулканизации	предварительное вакуумирование
Твердость по Шору А у.е.	19	17
Условная прочность при растяжении, МПа	2,73	2,3
Относительное удлинение при разрыве, %	830	800
Сопротивление раздиру, Н/мм	8,6	7,0

Образцы, полученные обоими способами вакуумирования, имели плотную структуру, ровную, гладкую поверхность без пузырей.

Из таблицы 3 видно, что свойства образцов имеют практически одинаковые значения.

Следовательно, при невозможности подведения вакуума в термошкаф вулканизацию силиконовых резиновых смесей можно проводить при атмосферном давлении с предварительным вакуумированием при комнатной температуре на формообразующей поверхности.

Для целей протезостроения ГНИИ «Эластик», совместно с УкрНИИпротезирования разработаны силиконовые резиновые смеси «Термосил» с разными показателями твердости (ТУ У 25.1-00151644-181:2010 «Силіконові гумові суміші «Термосил»), свойства которых приведены в таблице 4.

Таблица 4

Свойства вулканизатов Термосила разных марок

Показатель	Марка			
	52-1194	52-1195	52-1196	52-1241
Твердость по Шору А у.е.	15	20	35	50
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	1,17	2,5	4,9	5
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	650	600	717	500
Соппротивление раздиру, Н/мм, не менее	6,4	8,2	21	18

В УкрНИИ протезирования на основании проведенных исследований разработаны технологические процессы изготовления различных протезно-ортопедических изделий из Термосила, которые успешно внедрены на предприятиях отрасли [5].

Список литературы: 1. Schäfer M. Silikone in der technischen Orthopädie / M. Schäfer // Medizinisch Orthopädische Technik. – 2008. – № 2. – P. 7 – 16. 2. De Cubber J. Beschreibung eines Verfahrens für die Verarbeitung von Silicon-Elastomeren zur Herstellung von Medizinprodukten / J. De Cubber // Orthopädie Technik. – 1998. – № 4. – P. 257 – 263. 3. Піднебесний А.П. Силоксанові гуми та їх властивості / А.П. Піднебесний, Л.О. Мельник, Н.В. Савельєва. – К.: Фітосоціоцентр, 2006. – 320 с. 4. Пат. UA 53026 Україна, МПК C08L 83/04 (2006.01), C08K 3/36 (2006.01), C08K 5/05 (2006.01), C08K 5/14 (2006.01). Полімерна композиція / Мельник Л.О., Пупкова Н.Г., Савельєва Н.В., Хмелевская І.О., Ватолинский Л.Г., Чернов Є.І.; заявник та патентовласник Державний науково-дослідний інститут «Еластик». – № 2002020962; заявл. 06.02.02; опубл. 15.01.03, Бюл. № 1. 5. Ватолинский Л.Е. Использование силиконовых резиновых смесей при изготовлении протезно-ортопедических изделий / [Л.Е. Ватолинский, Л.Г. Щетинина, И.О. Хмелевская и др.] // Вестник Всероссийской гильдии протезистов-ортопедов. – 2010. – № 1. – С. 13 – 17.

Поступила в редколлегию 10.05.11

О.Р. ОЧЕРЕТНЮК, аспірант, ДДТУ, Дніпродзержинськ,
М.Д. ВОЛОШИН, докт. техн. наук, проф., ДДТУ, Дніпродзержинськ,
А.В. ІВАНЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., ДДТУ, Дніпродзержинськ,
Н.П. МАКАРЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., УДХТУ, Дніпропетровськ

ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ ІЗ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД, КУРЯЧОГО ПОСЛІДУ ТА ШЛАМУ ХІМВОДОПІДГОТОВКИ

Показана можливість одержання органо-мінерального добрива шляхом анаеробного зброджування при температурному режимі 33 °С з осадів стічних вод, курячого посліду та шламів хімводопідготовки. Виявлено можливість ущільнення надлишкового активного мулу шламом хімводопідготовки дозою 100 мг/дм³ та зниження вологості осаду з 97,85 до 90,48 %. Встановлено, що технологія анаеробного зброджування надлишкового активного мулу ущільненого шламом хімводопідготовки та курячого посліду призводить до одержання органо-мінерального добрива із підвищеними показниками живильних макроелементів, %: N_{заг} – 2,5; N_{ам} – 2,4; P₂O₅ – 3,9; K₂O – 3,0 та вмістом важких металів, що не перевищує граничнодопустимих концентрацій в ґрунті.

Показанная возможность получения органо-минерального удобрения путем анаэробного сбраживания при температурном режиме 33 °С из осадков сточных вод, куриного помета и шламов хімводопідготовки. Выведена возможность уплотнения избыточного активного ила шламом хімводопідготовки дозой 100 мг/дм³ и снижение влажности осадка с 97,85 до 90,48 %. Установлено что технология анаэробного сбраживания избыточного активного ила уплотняющего шламом хімводопідготовки и куриного помета приводит к получению органо-мінерального удобрения с повышенными показателями питательных макроэлементов, %: N_{общ} – 2,5; N_{ам} – 2,4; P₂O₅ – 3,9; K₂O – 3,0 и содержанием тяжелых металлов, которое не превышает граничнодопустимых концентраций в почве.

Represented the possibility of organ mineral fertilizers by anaerobic fermentation under temperature mode 33 °C of sewage sludge, chicken manure, chemical water treatment sludge. Is an opportunity to seal excess activated sludge slime chemical water treatment dose of 100 mg/dm³ and humidity reduction upset with the 97,85 to 90,48 %. Determined that the technology of anaerobic digestion excess activated sludge sealing slurry chemical water treatment and chicken manure leads to obtaining organ mineral fertilizers with elevated rates of nutrient elements, %: N_{tot} – 2,5; N_{am} – 2,4; P₂O₅ – 3,9; K₂O – 3,0 and composition of heavy metals do not exceed the maximum allowable concentrations in the soil.

Вступ. В останні роки в деяких районах України спостерігається зниження вмісту гумусу й живильних елементів, особливо на малородючих ґрунтах. Підвищення врожайності сільськогосподарських культур можливо досягти за рахунок внесення органо-мінеральних добрив [1]. Одним з напрямків

вирішення цього питання є перероблення промислових органічних відходів і застосування їх в якості вторинної сировини для виробництва добрив [2].

Внаслідок очищення стічних вод, зокрема в м. Дніпродзержинську, утворюється значна кількість осадів (мулу) [3]. Надлишковий активний мул переповнює мулові майданчики та перешкоджає їх подальшому функціонуванню [4].

Відомо, що тільки на птахофабриках Дніпропетровської області накопчується тисячі тон пташиного посліду, який з-за невирішеності питання утилізації, звальюють в балки та ін. Так, в декількох кілометрах від лівобережних очисних споруд м. Дніпродзержинська розташована птахофабрика ЗАТ з П «Оріль-Лідер» на якій також не вирішено питання утилізації пташиного посліду.

Осад з мулових майданчиків та курячий послід з відстійників можливо раціонально використовувати в якості вторинної сировини [5]. Тому, пропонується ці осади використовувати у виробництві органо-мінерального добрива.

Також на станціях хімводопідготовки ТЕЦ, зокрема на підприємстві ВАТ «ДніпроАЗОТ» утворюється шлам, який можливо використовувати в якості коагулянту замість традиційного, але коштовного вапна для ущільнення надлишкового активного мулу.

З огляду на те, що відходи виробництв можуть бути використані в народному господарстві, це питання є дуже актуальним. За рахунок використання вторинних матеріальних ресурсів можливо вирішити ряд таких важливих задач як економія сировини та збільшення обсягів виробництва органо-мінеральних добрив [1, 2, 6].

Постановка проблеми. Одним з напрямків одержання органо-мінеральних добрив є метанове зброджування в біореакторі – переробка в анаеробних (без доступу кисню) умовах в результаті життєдіяльності складного комплексу мікроорганізмів осадів стічних вод та інших відходів рослинного і тваринного походження (біомаси).

Перевагою анаеробного зброджування можливо вважати підвищений вміст азоту в кінцевому субстраті, що важливо для рослин (при аеробному зброджуванні втрати азоту досягають 40 %).

Головним аргументом використання біореакторів – одержання знезаражених високоефективних добрив.

Добрива, що утворюються в біореакторах мають гарну удобрювальну дію, фосфор та калій знаходяться в формі, краще засвоюваною рослинами [5].

Отже метою даної роботи обрано дослідження процесу одержання органо-мінерального добрива із осадів стічної води та курячого посліду шляхом інтенсифікації анаеробного зброджування з отриманням біогазу. Крім визначення раціональних умов проведення процесу анаеробного зброджування цих осадів, дослідження були спрямовані на вивчення складу одержаного добрива, виявлення факторів, що дозволяють підвищити якість органо-мінерального добрива.

Методика дослідження. Поставлена мета інтенсифікації процесу одержання органо-мінерального добрива шляхом метанового зброджування досягається при зменшенні об'ємів осадів активного мулу, заданому ступеню розпаду органічної речовини з отриманням підвищеної кількості біогазу, що виділяється для його використання на обігрів самого біореактору та додаткового отримання інших видів енергії.

Відомо, що бактерії метанового зброджування відрізняються від аеробів тим, що при компостування вони тепла не виділяють, а працюють тільки в теплі. Для одних, термофільних, потрібно підтримувати температуру біля 55 °С, для інших, мезофільних – біля 33 °С.

В досліді виконувався мезофільний (33 °С) режим зброджування, який є технологічно спрощеним та менш коштовним.

Для утворення органо-мінерального субстрату використовували ущільнений надлишковий активний мул та курячий послід.

Враховуючи добові норми утворення цих осадів на підприємствах використовували 818 г активного мулу та 200 г курячого посліду.

Якість та походження вихідних продуктів представлені в таблиці 1.

Досліджували відстоювання та ущільнення надлишкового активного мулу з мулоущільнювача коагулянтном – шламом хімводопідготовки ТЕЦ.

Згідно рекомендацій СНіП дози коагулянту для відстоювання та ущільнення активного мулу, беручи до уваги, що в досліджуваних шламах міститься в п'ять разів менше вапна, доза шламів становила 25, 50, 75 та 100 мг/дм³.

В п'ять мірних циліндрів об'ємом 250 мл дозували надлишковий активний мул з мулоущільнювача та додавали шлам по 25, 50, 75 та 100 мг/дм³ в

кожний циліндр. Для порівняння з природнім осадженням мулу в п'ятий циліндр коагулянт не додавали.

Експеримент тривав на протязі 160 хв, з яких кожні 10 хв вимірювали товщину ущільненого осаду, що утворився на дніщі мірного циліндру.

Температура розчину становила 10 °С.

По закінченні експерименту визначали вологість утвореного осаду за втратою ваги після висушування при температурі 105 °С у сушильній шафі до постійної ваги.

Таблиця 1

Якість вихідних продуктів, що використовували для одержання
органо-мінерального добрива

Найменування	Походження	Воло- гість, %	Золь- ність, %	Показ- ник pH	N _{заг}	P ₂ O _{5заг}	K ₂ O
Активний мул з мулоущільнювача	м. Дніпродзержинськ КВП ДМР «Міськ-водоканал»	97,85	32,14	6,3	1,8	0,96	0,38
Курячий послід	Птахофабрика ЗАТ з П «Оріль-Лідер»	55,17	21,03	6,5	1,5	1,8	1,9
Шлам хімводопідготовки	ВАТ «ДніпроА-ЗОТ»	58,43	56,19	9,1	1,2	0,64	0,12

Процес анаеробного зброджування проводили в скляному циліндрі ємністю 1 дм³, щільно зачиненого резиною пробкою до якої приєднували герметично закриті скляні ємності для збору біогазу та мірну ємність для вимірювання об'ємів витісненої біогазом води.

Задля забезпечення ефективного використання всього об'єму біореактора, зменшення неоднорідності температурного поля використовували перемішування зброджуваної маси шляхом встановлення циліндру на електромагнітну мішалку (140 об/хв.).

Підтримування постійної температури (33 °С) мезофільного режиму зброджування виконували завдяки нагрівачу з терморегулятором зануреного в циліндр (біореактор).

Для мінімізації теплових втрат біореактору використовували пінопластовий ковпак, який ставили на лабораторний біореактор. Товщина стінки пінопласту – 20 мм.

На рис. 1 зображена схема лабораторної установки отримання органо-мінерального добрива анаеробним зброджуванням.

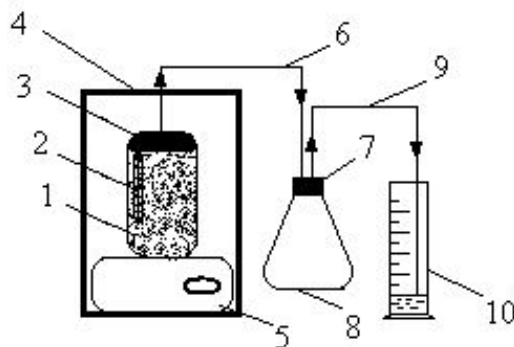


Рис. 1. Схема лабораторної установки одержання органо-мінерального добрива анаеробним зброджуванням:

- 1 – біореактор; 2 – нагрівач з терморегулятором; 3, 7 – кришка герметична;
4 – герметичний тепло ізолюючий ковпак; 5 – електромагнітна мішалка;
6, 9 – трубка ПВХ; 8 – склянка для збору біогазу;
10 – склянка для води з шкалою для вимірювання об'єму води.

В циліндричну ємність (1) об'ємом 1 дм^3 завантажували досліджувану суміш, герметично зачиняли пробкою (3) з трубкою, що з'єднувала циліндр (1) та приймачі газу (8).

Приймачі газу (8) заповнювали водою.

В циліндр (1) встановлювали нагрівач з терморегулятором (2), ставили на електромагнітну мішалку (5) та накривали пінопластовим ковпаком (4). Після цього циліндр та всі з'єднання, канали перевіряли на герметичність.

При досягненні заданої температури в біореакторі (1) виконували заміри об'єму виділеного газу у циліндрі (10).

Об'єм газу заміряли по об'єму витісненої рідини (води) з приймача газу (8) в приймач (10).

Кожну добу в мірному циліндрі з водою контролювали добовий об'єм утвореного біогазу. По закінченні експерименту визначали якість та склад отриманого органо-мінерального добрива та атомно-абсорбційним методом [7] на спектрометрі С 115-М 1 визначали концентрацію мікроелементів.

Результати досліджень. Відомо, що при внесенні вапна в розчин активного мулу спостерігається підвищення значення рН. Метаноутворюючі бактерії краще всього прилаштовані до існування в нейтральних або злегка лужних умовах. Для підтримування метаболічної активності метанових бактерій на постійному рівні необхідно підтримувати показник рН не нижче 6,5.

З таблиці 1 видно, що рівень рН у вихідному субстраті нижче мінімального можливого, тому є доцільним підлучування біомаси. Використання шламів хімводопідготовки ТЕЦ одночасно призводить до вирівнювання необхідного показника рН = 8,5 та зменшення об'ємів надлишкового активного мулу.

Вплив шламів хімводопідготовки ТЕЦ на відстоювання та відстоювання надлишкового активного мулу відібраного з мулоущільнювача та зміну рН представлено в таблиці 2.

Таблиця 2

Вплив шламів хімводопідготовки на відстоювання, ущільнення надлишкового активного мулу відібраного з мулоущільнювача та зміну показника рН

Час, хв	Доза шламу хімводопідготовки, мг/дм ³				
	Без коагулянту	25	50	75	100
0	250	250	250	250	250
10	240	238	235	225	221
30	210	208	206	200	193
50	194	190	188	182	168
70	168	164	160	155	152
90	146	144	136	133	128
110	128	125	120	117	115
130	всплиття та розділення суміші	100	98	96	93
150		98	96	95	90
160		98	96	95	90
Показник рН	6,3	8,4	8,4	8,5	8,5
Вологість, %	96,53	92,24	91,73	91,31	90,48

Для того, щоб можливо було порівняти товщину відстояного шару активного мулу із шламом хімводопідготовки при різних дозах шламу об'єм у кожному циліндрі звели до 100 % та перерахували на 250 мл.

Видно, що використання шламів хімводопідготовки дозою 100 мг/дм³ для ущільнення активного мулу із 250 до 90 мл сприяє зменшенні вологості осаду. З початкової вологості активного мулу 97,85 % можливо отримати осад вологістю 90,48 %.

Розраховано тепловий баланс одержання органо-мінерального добрива з додатково ущільненого шламом хімводопідготовки активного мулу та курячого посліду.

За формулою (1) визначено прихід тепла, що надходить з активним му-

лом, курячим послідом та витрачається з утворенням органо-мінеральним добривом та біогазом:

$$Q_1 = \sum G_{ip} \cdot C_p \cdot T_p \quad (1)$$

де, Q_1 – тепло, що потрапляє (виходить) в біореактор з активним мулом та курячим послідом (органомінеральним добривом та біогазом), кДж; G_{ip} – маса речовини, кг; C_p – питома теплоємність речовини, кДж/(кг·К); T_p – початкова температура речовини, К.

Кількість тепла, яке необхідне для нагріву біореактора та пінопластового ковпака розраховано за формулою:

$$Q_2 = G_6 \cdot K_6 \cdot \Delta T_6 \quad (2)$$

де, Q_2 – кількість тепла, необхідне для нагріву біореактора (пінопластового ковпака), кДж; G_6 – маса біореактора (пінопластового ковпака), кг; K – коефіцієнт теплоємності стінки біореактора, (пінопластового ковпака), кДж/кг·К; ΔT – різниця між кінцевою та початковою температурою біореактора (пінопластового ковпака), К.

Результати розрахунків представлено на рис. 2.

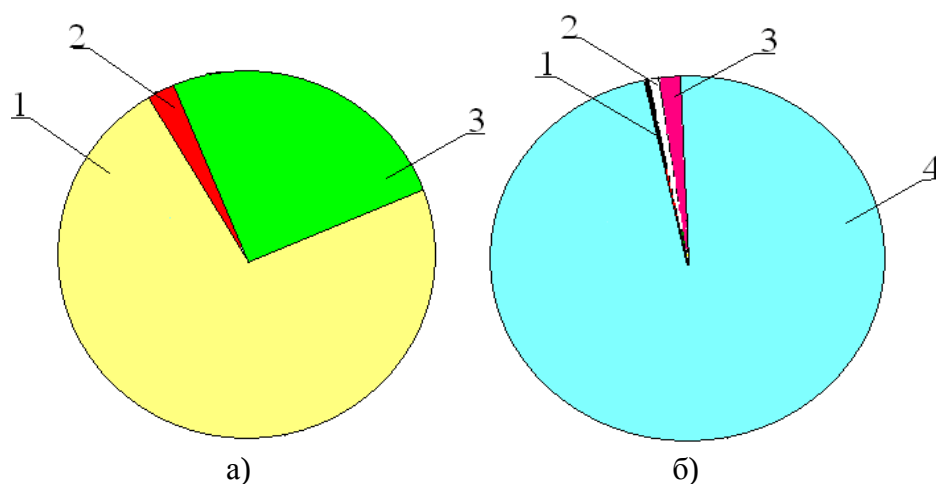


Рис. 2. Тепловий баланс одержання органо-мінерального добрива:

- а) прихід тепла (1 – з активним мулом та курячим послідом; 2 – від нагрівача; 3 – від електромагнітної мішалки);
б) витрата тепла (1 – з утворенням органо-мінеральним добривом та біогазом; 2 – нагрів пінопластового ковпака; 3 – нагрів скляного біореактора; 4 – втрати в навколишнє середовище).

В циліндричну ємність (1) об'ємом 1 дм^3 завантажували досліджувану суміш, герметично зачиняли пробкою (3) з трубкою, що з'єднувала циліндр (1) та приймачі газу (8).

Приймачі газу (8) заповнювали водою.

В циліндр (1) встановлювали нагрівач з терморегулятором (2), ставили на електромагнітну мішалку (5) та накривали пінопластовим ковпаком (4). Після цього циліндр та всі з'єднання, канали перевіряли на герметичність.

При досягненні заданої температури в біореакторі (1) виконували заміри об'єму виділеного газу у циліндрі (10).

Об'єм газу заміряли по об'єму витісненої рідини (води) з приймача газу (8) в приймач (10).

Результати розрахунків вказують на те, що утворення органо-мінеральних добрив в заданих умовах можливо.

З теплового балансу видно, що головна кількість тепла потрапляє за рахунок електромагнітної мішалки $Q_m = 7\,776 \text{ МДж}$, а втрачається – в навколишнє середовище $Q_{nc} = 10\,886,461 \text{ МДж}$.

Зрозуміло, чим краще теплоізолюваний біореактор, тим менші теплові втрати в навколишнє середовище та меншу кількість тепла можливо витратити для підігріву зброджуваної суміші.

Динаміка газовиділення з біореактора показана на рис. 3, де представлено вплив додаткового ущільнення активного мулу на вихід біогазу.

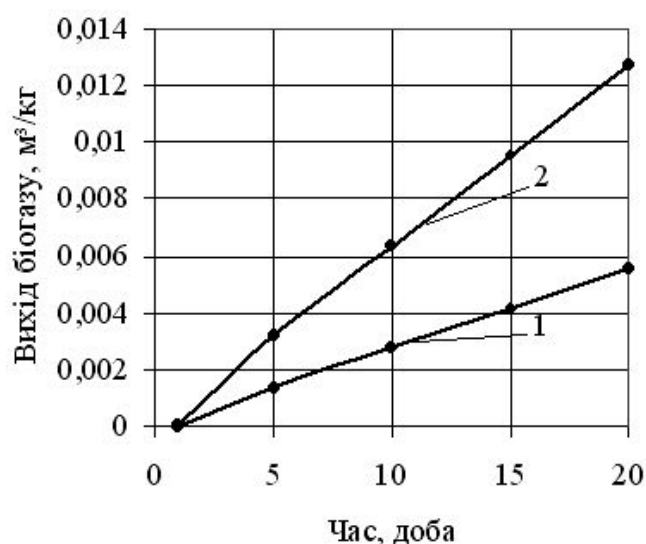


Рис. 3. Динаміка газовиділення з біореактора та вплив додаткового ущільнення активного мулу на вихід біогазу:

1 – суміш активного мулу з мулоущільнювача; 2 – суміш додатково ущільненого мулу.

Видно, що додаткове ущільнення активного мулу шламом хімводопідготовки ТЕЦ призводить до збільшення об'ємів газовиділення на 130 % та становить 0,0127 м³/кг.

Показники якості одержаного органо-мінерального добрива із вихідних компонентів ущільненого активного мулу, курячого посліду та шламу хімводопідготовки ТЕЦ представлено в таблиці 3.

Таблиця 3

Показники якості одержаного органо-мінерального добрива

Найменування показників	НД на методи досліджень	Норми по ТУ	Встановлено перевіркою	
			Без додаткового ущільнення	З ущільненим активним мулом
1. Масова частка води, % не більше	ГОСТ 26713-85	70	55,2	39,7
2. Зольність, % не більше	ГОСТ 26713-85	57,5	29,7	32,5
3. Кислотність (рН сольової витяжки)	ГОСТ 27979-85	6,0 – 8,5	6,7	8,5
4. Масова частка макроелементів на суху речовину, % не менше:				
Nзаг	ГОСТ 26715-85	0,6	2,0	2,5
Nам	ГОСТ 26716-85	0,6	1,9	2,4
P ₂ O ₅	ГОСТ 26717-85	0,5	2,9	3,9
K ₂ O	ГОСТ 26718-85	0,1	2,3	3,0
5. Масова концентрація мікроелементів, мг/кг на суху речовину:				
Mn	Атомно-абсорбційним методом	600	55,78	70,69
Cu		50	20,19	20,97
Zn		450	224,40	410,79
Fe		3700	1719,0	2547,5
Ni		36	22,43	12,47
Co		12	2,29	1,93
Pb		32	7,55	15,34
Cd		3	0,25	0,34

Наведені результати по вмісту важких металів в органо-мінеральних добривах на основі осадів стічних вод узгоджуються з опублікованими результатами досліджень [4].

Згідно з вимогами інституту гігієни ім. Ф.Ф. Ерисмана до складу типових осадів міських стічних вод, що застосовуються в якості добрива [7], вміст важких металів, мг/кг, не повинен перевищувати: Cu – 500; Mn – 500; Zn – 2000; Ni – 50; Co – 16; Pb – 500; Cr – 200.

Дані з таблиці 3 свідчать, що вміст важких металів в досліджених пробах одержаних органо-мінеральних добрив відповідає санітарно-гігієнічним нормативам та не перевищує граничнодопустимих концентрацій в ґрунті.

Висновки

1. Завдяки шламам хімводопідготовки ТЕЦ можливо підтримувати метаболічну активність метанових бактерій на постійному рівні та показник рН не нижче 6,5. Використання цих шламів в якості коагулянту одночасно призводить до вирівнювання необхідного показника рН = 8,5, зменшення об'ємів надлишкового активного мулу із 250 до 90 мл, зниженні вологості осаду з 97,85 до 90,48 %.

2. При дослідженні процесу газовиділення з сумішами ущільненого та додатково ущільненого мулу з курячим послідом встановлено, що загальна кількість виділеного газу з 1 кг суміші додатково ущільненого мулу на 130 % більше ніж при використанні суміші активного мулу з мулоущільнювача та становить 0,0127 м³/кг.

3. Розраховано тепловий баланс одержання органо-мінерального добрива з додатково ущільненого шламом хімводопідготовки активного мулу та курячого посліду. Видно, що головна кількість тепла потрапляє за рахунок електромагнітної мішалки $Q_m = 7\,776$ МДж, а втрачається в навколишнє середовище $Q_{nc} = 10\,886,461$ МДж. З розрахунків зрозуміло, чим краще теплоізований біореактор, тим менші теплові втрати в навколишнє середовище та меншу кількість тепла можливо витратити для підігріву зброджуваної суміші.

4. Одержані органо-мінеральні добрива з підвищеними показниками живильних макроелементів, %: $N_{заг} - 2,5$; $N_{ам} - 2,4$; $P_2O_5 - 3,9$; $K_2O - 3,0$. Вміст важких металів в досліджених добривах відповідає санітарно-гігієнічним нормативам та не перевищує граничнодопустимих концентрацій металів в ґрунті.

Список літератури: 1. Скляр О. Г. Основи біогазових технологій та параметри оптимізації процесу зброджування / О. Г. Скляр, Р. В. Скляр // Праці ТДАТУ. – 2009. – Т. 1, № 9. – С. 20 – 30. 2. Муравин Э.А. Агрохимия / Э. А. Муравьин. – М.: КолосС, 2003. – 384 с. 3. Волошин М.Д. Обстеження

очисних споруд з рекомендаціями по удосконаленню їх роботи / *М.Д. Волошин, А.В. Іванченко, І.М. Корнієнко* // Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: IV Міжнародної наук.-практ. Конф.: зб. статей. – Х.: УкрНДІЕП Райдер, 2008. – С. 309 – 314. **4.** *Делалио А.* Утилизация осадков городских сточных вод / [*А. Делалио, В.В. Гончарук, Б.Ю. Корнилович та ін.*] // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25, № 5. – С. 458 – 464. **5.** *Гюнтер Л.И.* Метантенки / *Л.И. Гюнтер, Л.Л. Гольдфарб.* – М.: Стройиздат, 1991. – 128 с. **6.** *Шевчук В.Я.* Біотехнологія одержання органо-мінеральних добрив із вторинної сировини / *В.Я. Шевчук, К.О. Чеботько, В.М. Разгуляев.* – К.: Вища школа, 2001. – 203 с. **7.** *Воробьева Л. А.* Теория и практика химического анализа почв / *Л.А. Воробьева.* – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.

Надійшла до редколегії 13.05.11

УДК 666.293.5

О.В. ШАЛЫГИНА, канд. техн. наук, научн. сотродн., НТУ «ХПИ»,
Л.Л. БРАГИНА, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
Г.И. МИРОНОВА, аспирант, НТУ «ХПИ»,
Г.К. ВОРОНОВ, канд. техн. наук, научн. сотродн., НТУ «ХПИ».

РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТОЙКИХ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ВОДОНАГРЕВАТЕЛЬНОЙ АППАРАТУРЫ

В статті розглянуто проблеми одержання захисних склоемалевих покриттів на внутрішніх сталевих баках водонагрівачів із підвищеними показниками термічної та хімічної стійкості. В результаті проведених досліджень розроблено емалеве покриття, яке характеризується високою термостійкістю. Встановлена конкурентоздатність та перспективність промислового використання синтезованих складів хімічно та термічно стійких склоемалей в порівнянні з імпортними аналогами.

В статье рассмотрены проблемы получения защитных покрытий на внутренних стальных баках водонагревателей с повышенными показателями термической и химической стойкости. В результате проведенных исследований разработано эмалевое покрытие, которое характеризуется высокой термостойкостью. Установлена конкурентоспособность и перспективность промышленного использования синтезированных составов химически и термически стойких стеклоэмалей по сравнению с импортными аналогами.

In the article the problems of receipt of sheeting are considered on the internal steel tanks of waterheaters with the enhanceable indexes of thermal and chemical firmness. As a result of the conducted researches enamel coverage which is characterized a high heat-resistance is developed. A competitiveness and perspective of the industrial use of the synthesized compositions is set chemically and thermally proof enamel as compared to the imported analogues.

Использование защитных стеклоэмалевых покрытий при производстве нагревательной аппаратуры, в частности стальных баков электроводонагревателей, обусловлено целым комплексом их преимуществ по сравнению с другими покрытиями. Это, прежде всего, высокая коррозионная, термо- и водостойкость при различных режимах эксплуатации оборудования в сочетании с экологичностью и безвредностью для организма человека.

Покрытия стальных внутренних баков водонагревателей должны выполнять свои защитные функции в агрессивной водно-паровой среде при постоянной смене температур от ~ 10 до $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ и повышенном давлении внутри бака до 6 атмосфер. Поэтому для обеспечения долговечной и надежной работы оборудования к защитным стеклоэмалевым покрытиям для внутренних баков водонагревателей предъявляются требования, отвечающие европейским стандартам (табл. 1) [1].

Таблица 1

Требования к свойствам защитных стеклоэмалевых покрытий для водонагревательной аппаратуры

№	Свойство покрытия	Показатели свойств
1	Прочность на удар	(10 Н) – ISO 2723
2	Толщина покрытия	0,15 – 0,5 мм
3	Химическая стойкость: - кислотостойкость - водостойкость	Выдержка в 10-% лимонной кислоте – 1 час (класс АА) Кипячение 504 часа – потери массы $\max 3,5\text{ г/м}^2$ (DIN 4753/3)
4	Термостойкость	5 циклов нагрев до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ с охлаждением в холодной воде (DIN 4753/3, ISO 2747, 2723)
5	Физиологический контроль	водная вытяжка из эмали не должна содержать свинца и кадмия

Цель данной работы заключалась в разработке составов термически стойких стеклоэмалевых покрытий для защиты внутренней поверхности стальных баков электроводонагревателей (ЭВН). Учитывая условия службы и требования к защитным покрытиям внутренних баков ЭВН определяющей характеристикой разрабатываемых покрытий является термическая и химическая стойкость

Термическая стойкость стеклоэмалевых покрытий на стальной основе характеризуется способностью данной композиции выдерживать одно- или многократные перепады температур без разрушения. Возникающие в процессе охлаждения растягивающие напряжения, действующие на поверхность

ный слой, могут превышать реальный предел прочности покрытия, что вызовет его разрушение. Термостойкость тем выше, чем выше предел прочности и коэффициент температуропроводности и чем ниже модуль упругости и коэффициент термического расширения (ТКЛР) α .

Термостойкость эмалевого покрытия зависит не только от вышеуказанных свойств эмали, но и от ряда других факторов, а в первую очередь от сочетания показателей ТКЛР стеклоэмали и стали – разность значений коэффициентов термического расширения эмали и металла должна быть минимальной.

При больших различиях ТКЛР стеклоэмали и металла в эмальевом покрытии всегда возникают дефекты.

Если $\alpha_s > \alpha_m$, то при охлаждении эмаль сокращается быстрее, чем металл. Так как стеклоэмалевый слой и металл представляют собой прочно соединенную систему, то металл будет противодействовать сокращению эмали. При этом в слое эмали возникают растягивающие напряжения, которые при превышении предела прочности эмалевого покрытия на растяжение будут вызывать появление в нем трещин. Если коэффициент расширения металлической основы намного ниже, чем стеклоэмали, то покрытие будет сжиматься медленнее, чем металл, что приведет к появлению сколов в результате напряжений сжатия.

Прочность стеклоэмали как и стекла на сжатие почти в 15 – 20 раз больше, чем на растяжение, поэтому при разработке составов стеклоэмалевых покрытий нужно стремиться, чтобы коэффициент расширения эмали был немного меньше, чем у металла.

Как известно, ТКЛР малоуглеродистой эмалировочной стали находится в пределах $110 - 140 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹. Грунтовые стеклоэмали для стали типичных составов характеризуются значениями α_s ($80 - 103 \cdot 10^{-7}$) град⁻¹ [2, 3].

В связи с поставленной целью работы необходимо синтезировать стеклоэмалевое покрытие, имеющее значения α_s в пределах $100 - 120 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹.

Величина коэффициента расширения определяется химическим составом. Наибольшее влияние на величину α_s имеют щелочные оксиды: чем больше их содержание в эмали, тем выше значение α_s .

Выполнение поставленной задачи усложнялось тем, что при введении щелочных оксидов повышается значение ТКЛР, но резко снижается химическая стойкость стеклоэмалевого покрытия, что является недопустимым для данного типа изделий.

Учитывая вышеизложенное, для синтеза эмалей была выбрана система $\text{Me}_2\text{O} - \text{MeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ – основа химически и термически стойких стеклоэмалевых покрытий, где Me_2O – суммарное содержание щелочных оксидов $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$; MeO – суммарное содержание щелочноземельных оксидов $\text{CaO} + \text{BaO}$. Стеклообразователями в экспериментальных составах стеклоэмалевых покрытий являются SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 . В качестве модификаторов вводили оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, фторсодержащие компоненты, комплексный активатор сцепления, содержащий CoO , CuO , MnO_2 , Fe_2O_3 . Модификаторы в составе стеклоэмалевого покрытия регулируют плавкостные характеристики и реакционную способность расплава, а также отвечают за сцепление защитного покрытия со стальной основой.

На основе выбранной системы были синтезированы 6 экспериментальных составов химически и термически стойких безгрунтовых стеклоэмалей серии Б_n , где n – порядковый номер состава. С применением аддитивной методики расчета и аддитивных факторов Аппена [4] были установлены значения ТКЛР экспериментальных составов стеклоэмалей (табл. 2).

Таблица 2

Значения ТКЛР экспериментальных стеклоэмалей

Значения ТКЛР	Марка стеклоэмали			
	Б-3	Б-4	Б-5	Б-6
Расчетные, α , град ⁻¹	101,11	103,39	101,34	104,95
Экспериментальные, α , град ⁻¹	$105,56 \cdot 10^{-7}$	$105 \cdot 10^{-7}$	$103,2 \cdot 10^{-7}$	$112 \cdot 10^{-7}$

Варку экспериментальных фритт серии Б_n производили в корундовых тиглях в электрической лабораторной печи с карбид-кремниевыми нагревателями. Температурный интервал варки составил от 1280 °С до 1350 °С с изотермической выдержкой 15 мин. при максимальной температуре.

Готовность расплава определяли пробой на нить. Вытянутая из расплава нить должна быть гладкой и не содержать пузырьков и посторонних включений. Готовый расплав гранулировали в воду. Полученные стеклофритты высушивали, после чего приготавливали порошок с размерами частиц от 10 до 100 мкм. Экспериментальное определение ТКЛР разработанных стеклоэмалей проводили по стандартной методике [5]: определяли относительное удлинение экспериментального образца при повышении температуры от 20 °С до момента начала размягчения. По установленным значениям относительного удлинения рассчитывали α экспериментальных составов – табл. 2.

Графическая зависимость относительного удлинения образцов экспериментальных стекломалей от температуры характеризует плавное изменение объемов эмали при нагреве (рисунок). Полученные значения α_z (табл. 2) находятся в заданном интервале ТКЛР $100 - 120 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$, что является необходимым условием высокой термостойкости покрытий. Термостойкость разработанных защитных стекломалевых покрытий и для сравнения импортных аналогов определяли методом теплосмен в режиме 20 – 200 – 20 °С (нагрев – резкое охлаждение).

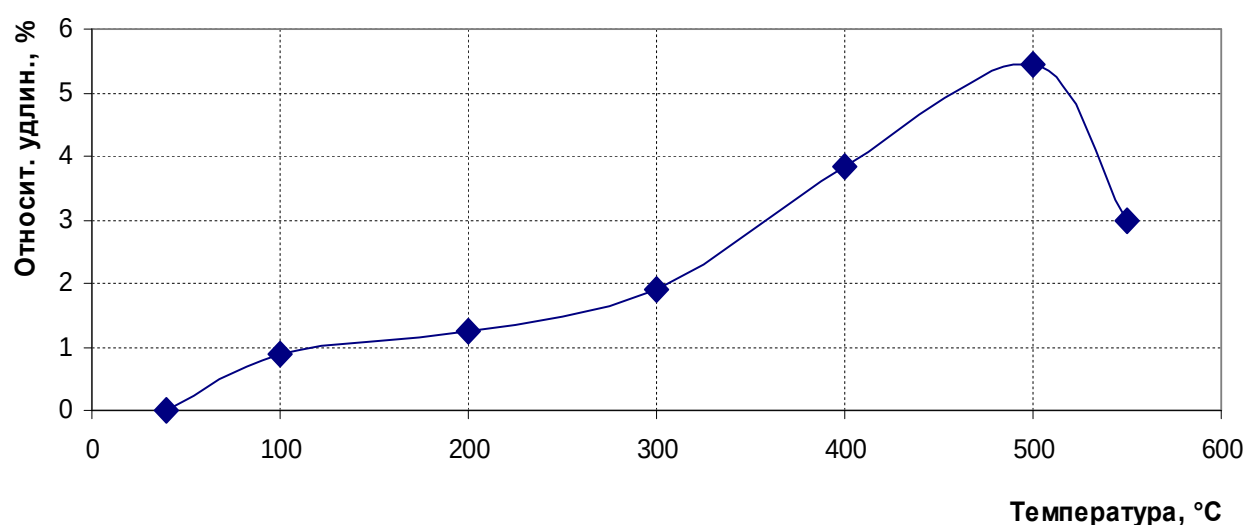


Рисунок – Кривая термического расширения образца экспериментальной стекломали Б-6

Экспериментальные образцы покрытий получали по порошковой электростатической технологии POESTA. Порошок наносили на образцы размером 100 × 100 мм из малоуглеродистой стали марки 08кп толщиной 1,5 мм.

Покрытия обжигали при температуре 840 – 860 °С в течение 6 мин. Толщина готового покрытия составляет 180 – 250 мкм. Разработанные покрытия выдерживали более 5 термоциклов, что соответствует требованиям европейских стандартов DIN 4753/3 (табл. 3).

Таблица 3

Термостойкость разработанных эмалевых покрытий серии Б_н и импортных аналогов

Марка эмали	Термоциклы 20 – 200 – 15 °С				
	1	2	3	4	5
«Colorobbia»	+	+	+	откол	-
«Ferro»	+	+	+	+	+
«Mefrit»	+	+	откол	-	-
Б _н	+	+	+	+	+

Выводы

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о конкурентоспособности и перспективности применения синтезированных нами составов стеклоэмалевых покрытий серии Б_п по сравнению с импортными аналогами. Разработанные покрытия, получаемые по энергоресурсосберегающей технологии POESTA, являются однофриттными и отличаются отсутствием дорогостоящих компонентов, в отличие от импортных аналогов.

Список литературы: 1. Quality requirements of European enamel authority. – [2-th edition]. – Hagen: DEV, 2004. – 138 p. 2. Брагина Л.Л. Технология эмали и защитных покрытий / [Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый и др.]; под ред. Л.Л. Брагиной. – Х.: НТУ «ХПИ», 2003. – 484 с. 3. Петцольд А. Эмаль и эмалирование / А. Петцольд, Г. Пешман. – М.: Металлургия, 1990. – 516 с. 4. Анпен А.А. Химия стекла / А.А. Анпен. – Л.: Химия, 1970. – 352 с. 5. Горбатенко В.Е. Методы и средства исследований и контроля в стеклоэмалировании / В.Е. Горбатенко, В.А. Гузий, А.П. Зубехин. – Новочеркасск: НГТУ, 1995. – 170 с.

УДК 544.344.4

В.В. ДЕЙНЕКА, канд. техн. наук, ассистент, НТУ «ХПИ»,
А.М. КОРОГОДСЬКА, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ «ХПИ»,
Г.М. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
С.М. ЛОГВИНКОВ, докт. техн. наук., ст. наук. співроб., НТУ «ХПИ»,
О.В. ПИЛИПЧАТИН, магістр, НТУ «ХПИ»

ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ СПЕЦІАЛЬНИХ ЦЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК СИСТЕМИ

CaO – BaO – Fe₂O₃ – SiO₂

Термодинамічно доведено імовірність утворення основних клінкерних фаз цементів, які отримуються на основі силікатів та феритів кальцію і барію. На основі розрахунків вивчено процес спряження основних реакцій та доведено утворення фаз клінкера, визначених за рентгенофазовим методом аналізу. Обґрунтовано застосування методу кристалізації з розплаву для отримання кальційбарієвих феросилікатних цементів.

Термодинамічески доказана вероятность образования основных клинкерных фаз цементов, получаемых на основе силикатов и ферритов кальция и бария. На основе расчетов изучен процесс сопряжения основных реакций и доказано образование фаз клинкера, определенных рентгенографическим методом анализа. Обосновано использование метода кристаллизации из расплава для получения кальцийбариевых ферросиликатных цементов.

Thermodynamically proved the likelihood of major cement clinker phases obtained on the basis of silicates and ferrites of calcium and barium. Based on calculations of the pairing process was studied and the main reactions proved the formation of clinker phases, certain X-ray analysis method. Justified the use of the crystallization from the melt to the radiation of the calcium-barium ferro-silicate cements.

Вивчення будови багатокомпонентних систем, на основі яких можна отримувати тугоплавкі неметалеві матеріали з комплексом спеціальних властивостей, є актуальною проблемою.

Так, для синтезу високоміцних корозійностійких в'язучих матеріалів, здатних витримувати одночасний вплив підвищених температур та тиску, придатними є композиції, до складу яких входять силікати та ферити кальцію і барію. Вміст цих сполук надає клінкеру високої міцності, жаростійкості, стійкості до дії сульфатних розчинів та тиску.

Базою для отримання таких матеріалів можуть бути подвійні, потрійні та четверні перетини чотирикомпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Результати вивчення субсолідусної будови цієї системи методом тетраедрації наведені у роботі [1], встановлено комбінації фаз, що співіснують у твердому стані у просторі концентраційного тетраедру.

При однозначному замиканні граней з інцидентними ребрами через загальну вершину у концентраційному тетраедрі було встановлено існування 38 елементарних тетраедрів, обумовлених наявністю 15 «внутрішніх» конод, що проходять у тривимірному просторі.

На основі проведених теоретичних досліджень для отримання спеціальних цементів поліфункціонального призначення було обрано потрійний переріз $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$, який входить до складу тетраедрів, що мають значну площу існування та незначний ступінь асиметрії, що свідчить про технологічність обраного перерізу.

Однак, фази, які входять до складу обраного перетину, мають незначну імовірність існування у розглянутій чотирикомпонентній системі, що обумовлює підвищення вимог до оптимізації складів та параметрів синтезу в'язучих матеріалів на основі його композицій. Для перевірки отриманих теоретичних результатів було синтезовано ряд складів на основі композицій даного перетину. Як вихідні сировинні матеріали було використано вуглекислі кальцій та барій технічні, оксид заліза (III) марки ЧДА та пиловидний кварц Нововодолазьського родовища. Мінералогічний склад вихідних сировинних сумішей розраховувався, виходячи з необхідності отримання певного відсоткового співвідношення фаз в отриманому клінкері.

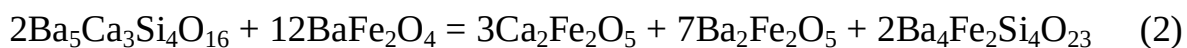
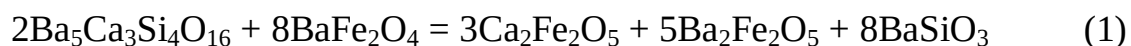
Приготування вихідних сировинних сумішей здійснювалось «мокрим» способом (вологість шламу складала 50 мас. %) до повного проходження крізь сито № 006.

Сировинні суміші висушувались, брикетувались та випалювались у криптоловій печі при температурах 1180 – 1200 °С з ізотермічної витримкою при максимальній температурі 2 години для повного протікання твердофазних реакцій синтезу, що контролювалось рентгенофазовим методом аналізу. Охолодження зразків відбувалось разом з піччю.

Ідентифікація отриманих рентгенограм дозволила встановити, що кінцевими продуктами синтезу для всіх отриманих зразків є сполуки $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, BaFe_2O_4 та $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$.

Однак, при попередній тетраедрації системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ такої комбінації фаз виявлено не було, що суперечить отриманим теоретичним результатам. Пояснити отримані дані можна спираючись на висновки, викладені у роботі [2]. Вказується, що притаманні багатоконпонентним системам реакції диспропорціювання реалізуються при спряженні різноманітних типів твердофазних обмінних реакцій, в яких приймають участь не тільки бінарні та потрійні сполуки, а також їх тверді розчини. При цьому імовірність спряження твердофазних обмінних реакцій збільшується за рахунок можливості одночасного протікання процесів за участі сполук і твердих розчинів різних підсистем багатоконпонентної системи. Сумарний процес буде відображати зміну термодинамічної стабільності комбінацій фаз у різних температурних інтервалах, яким на графіку залежності $\Delta G = f(T)$ буде відповідати найбільш низько розташовані ділянки ламаної кривої для твердофазних обмінних реакцій, що спрягаються.

Для опису процесу спряження в визначеній області чотириконпонентної системи $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ обрано твердофазні обмінні реакції:



Обрані твердофазні обмінні реакції містять фази, що входять до розрахованого елементарного перерізу, а також фази, ідентифіковані за даним рентгенографічного аналізу. Розрахунок величини вільної енергії Гіббса від температури здійснювався за методикою, викладеною в роботі [3] та за даними, наведеними у табл. 1 [3, 4].

Таблиця 1

Термодинамічні дані для силікатів та феритів кальцію та барію

Сполука	$-\Delta H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$		
			a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$
$Ba_5Ca_3Si_4O_{16}$	9122,63	614,04	610,15	96,19	86,37
$BaFe_2O_4$	1282,81	158,99	172,38	20,88	15,94
$Ca_2Fe_2O_5$	2124,22	188,7	247,76	48,87	-
$Ba_2Fe_2O_5$	1763,97	229,07	295,03	-	51,09
$BaSiO_3$	1628,33	112,13	109,87	18,20	18,79
$Ba_4Fe_2Si_4O_{23}$	7033,14	525,55	131,57	28,01	25,33

За результатами розрахунку зміни вільної енергії Гіббса від температури отримано наступні дані (табл. 2).

Таблиця 2

Результати розрахунку зміни вільної енергії Гіббса від температури

№ реакції	Величина вільної енергії Гіббса, кДж/моль, при температурі, К					
	800	1000	1200	1400	1600	1800
1	-179,3	-210,0	-453,9	-683,5	-954,8	-1244,7
2	730,3	675,7	617,9	558,9	500,5	443,6

Отримані дані наведені у вигляді графіку (рис. 1), причому частина залежностей $\Delta G = f(T)$, що лежить в області позитивних значень ΔG дзеркально відображена по відношенню до вісі температур в область від'ємних значень ΔG для зручності аналізу.

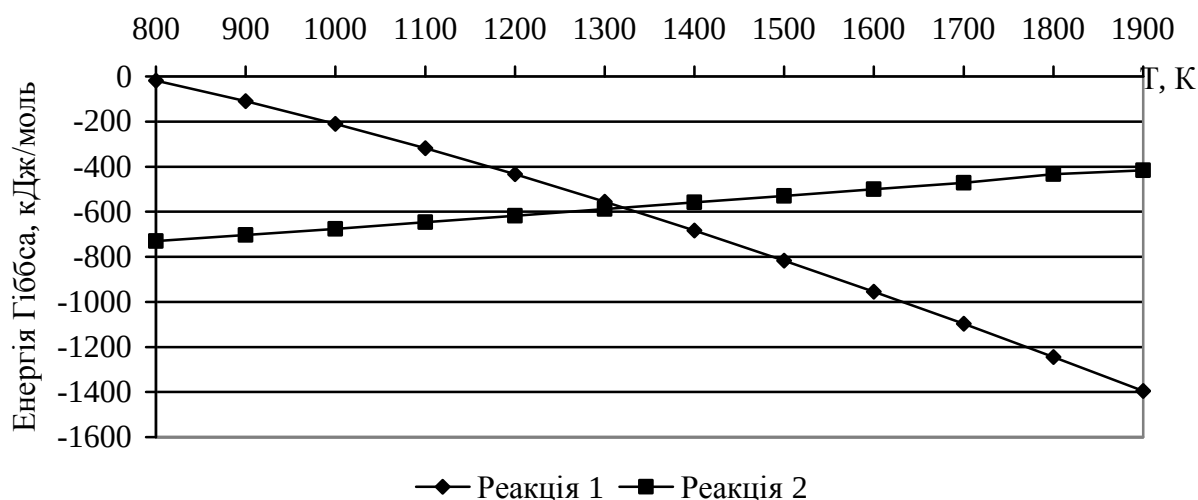


Рис. 1. Залежність зміни вільної енергії Гіббса від температури для реакцій (1) та (2)

Аналіз отриманих даних вказує на те, що для наведених твердофазних обмінних реакцій до температури зворотності – 1322 К, якій відповідає значення величини вільної енергії Гіббса -582,5 кДж/моль імовірним є співіснування фаз $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$ та BaFe_2O_4 , понад цієї температури стабільною залишається комбінація фаз $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ та BaSiO_3 .

При поступовому зниженні температури протікає зворотній процес і у продуктах реакції основними фазами є $\text{Ba}_5\text{Ca}_3\text{Si}_4\text{O}_{16}$, BaFe_2O_4 та залишкова кількість $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ як найбільш термодинамічно стабільної сполуки і ставлення даних, отриманих для зворотної сумарної реакції наведених на рис. 2, показують, що при розрахованій температурі напрямок реакції також змінюється.

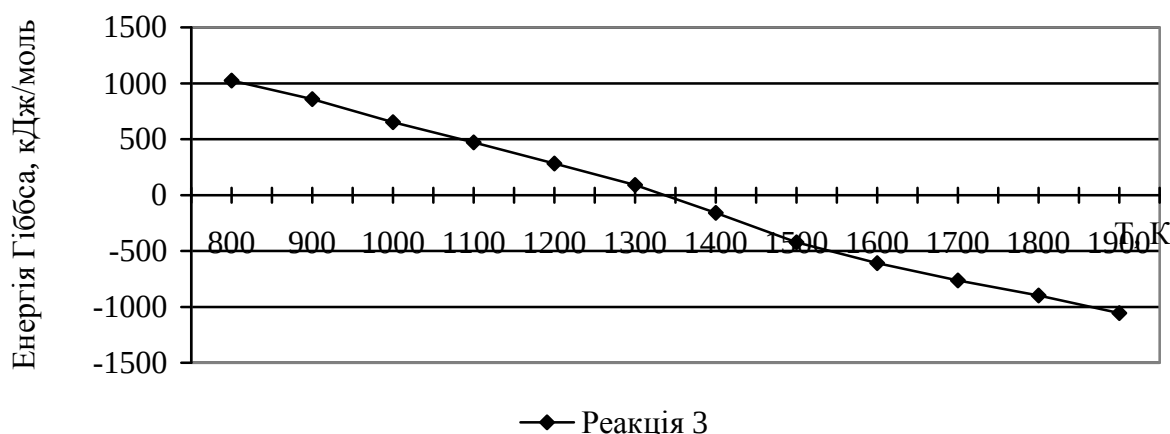
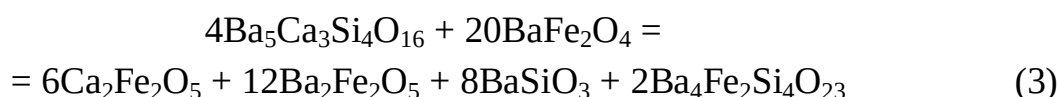


Рис. 2. Залежність зміни вільної енергії Гіббса від температури для сумарної реакції (3)



Запобігти утворенню у кінцевих продуктах взаємодії небажаних сполук можна за допомогою методу кристалізації з розплаву.

При такому способі отримання цементу фази утворюються під впливом хемосорбції реакції у розплаві.

При цьому спочатку утворюються так звані мікрозародки, у подальший період протікає кінетичний розвиток центрів реакції.

Продукти хімічних взаємодій виділяються у самостійні фази, концентрація яких з часом збільшується з утворенням мікроконгломерату.

Із розплаву у першу чергу виділяється надлишковий компонент, який самовільно скидає цей надлишок у вигляді нової кристалічної фази, набли-

жаючи його залишок у розплаві при подальшому поступовому зниженні температури до складу евтектики.

У евтектиці спочатку кристалізуються речовини, що містять іони високої валентності з малими радіусами (у нашому випадку $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), що забезпечує найбільш щільну упаковку в кристалічній ґратці.

При подальшому зниженні температури в розплаві виникають більш стійкі сполуки, що формують кристалічний конгломерат ($\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, а потім Ba_2SiO_4 як найбільш тугоплавка сполука).

Наявність розплаву різко прискорює процеси хімічної взаємодії оксидів.

Синтез мінералів у даному випадку протікає за лічені хвилини, при чому досягається значний ступінь завершеності реакцій утворення мінералів.

При цьому кристалізація високотемпературної фази (у нашому випадку Ba_2SiO_4) завершується повністю.

Це пояснюється тим, що при високому градієнті температури кристалізації розплаву мінерали утворюються одночасно без взаємної кристалізації.

Прискорене формування мінералів обумовлює також істотну завершеність будови крупних кристалів, що обумовлює їх більшу дефектність і тим самим високу гідравлічну активність і кращу можливість розмелювання.

Розплавлення вихідних сировинних сумішей виконувалось у корундових тиглях в криптоловій печі при температурі 1200 – 1250 °С.

Процес розплавлення відбувався впродовж 20 хвилин.

Різде охолодження розплаву відбувалось на повітрі.

Рентгенофазовий аналіз клінкеру, отриманого методом плавлення, показав наявність у його складі сполук $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, Ba_2SiO_4 , що є доказом проведених термодинамічних розрахунків.

Мікроскопічні дослідження отриманого плавленого клінкеру проводились у шліфах у світлі, що проходить за допомогою оптичного мікроскопу фірми «CARL ZEISS JENA» (Чехія) марки NU-2 (рис. 3).

Установлено, що отриманий клінкер має поліфазний склад.

Зразковий мінералогічний склад цементу по фазах:

- анізотропна маса ясно-зеленого кольору зі світлозаломленням близьким до 1,8, відповідає двобарієвому силікату у кількості ≈ 20 мас. %;

- ізотропне червоно-буре новоутворення зі світлозаломленням менше 2, відповідає, на наш погляд, суміші двобарієвого та двокальцієвого феритів, загальна кількість яких складає приблизно 80 %.

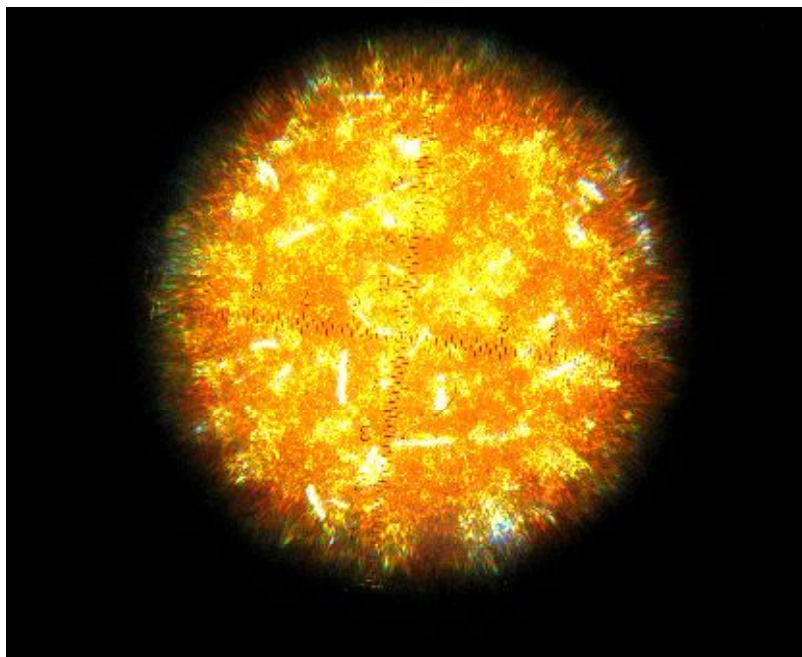


Рис. 3. Мікрофотографія клінкеру, отриманого методом плавлення (збільшення $\times 25$)

Таким чином, наведені результати свідчать про те, що у випадку отримання клінкерів на основі силікатів та феритів кальцію і барію для утворення термодинамічно стабільних сполук, а саме $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ та Ba_2SiO_4 необхідно використовувати метод кристалізації клінкеру з розплаву, що дозволяє досягати повного синтезу кристалічних новоутворень за менший проміжок часу.

Список літератури: 1. Шабанова Г.Н. Термодинамика фазовых равновесий в субсолидусе системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / [Г.Н. Шабанова, В.В. Дейнека, С.М. Логвинков, А.Н. Корогодская] // Огнеупоры и техническая керамика. – № 2. – 2007. – С. 15 – 18. 2. Логвинков С.М. Методы наноструктурирования при синтезе гетерофазных оксидных материалов / С.М. Логвинков // Вісник НТУ «ХП», 2009. – С. 13 – 21. 3. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. 4. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе / Г.Н. Шабанова. – Х.: НТУ «ХПИ», 2006. – 280 с.

Надійшла до редколегії 10.05.11

О.Г. ЛЕВИЦЬКА, аспірантка,

Дніпродзержинський Державний технічний університет,

М.Д. ВОЛОШИН, докт. техн. наук, проф.,

Дніпродзержинський Державний технічний університет,

С.В. ВЛАСЯН, здобувач,

Дніпродзержинський Державний технічний університет,

В.С. СОЛОДОВНИК, інженер,

ЦЛ КП «ЮЖУКРГЕОЛОГІЯ», Днепропетровск,

Л.П. ДЕЙНЕГА, хімік-методист,

ЦЛ КП «ЮЖУКРГЕОЛОГІЯ», Днепропетровск

ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ҐРУНТІВ В РАЙОНІ МУЛОВИХ КАРТ ПРАВОБЕРЕЖНИХ ОЧИСНИХ СПОРУД м. ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬКА

В роботі була поставлена проблема забруднення ґрунтів мулових карт Правобережних очисних споруд м. Дніпродзержинська, проведений повний хімічний аналіз ґрунтів біля розташування джерела забруднення; концентрації, встановлені в ході досліджень, були порівняні з діючими нормативами.

В работе была поставленная проблема загрязнения почв иловых карт Правобережных очистных сооружений г. Днепродзержинска, проведен полный химический анализ почв около расположения источника загрязнения; концентрации, установленные в ходе исследований были сравнены с действующими нормативами.

Soil's pollution near sludge lagoons on the treatment facilities situated on the right bank of Dniprodzerzhinsk problem was stated, full chemical analysis of soil's near location of pollution sources was made; concentrations which were ascertained in the course of research were compared with function guidelines.

Вступ.

При сучасних темпах розвитку промисловості і суспільства неминучими стають проблеми забруднення навколишнього середовища органічними і неорганічними речовинами, велика кількість яких є токсинами або канцерогенами.

Сполуки металів, що потрапляють в атмосферне повітря, водні об'єкти та ґрунти внаслідок діяльності металургійних, машинобудівних, хімічних підприємств, процесів спалювання палива, сміття, хімізації сільського госпо-

дарства, викидів автотранспорту, при перевищенні нормативних величин стають небезпечними для здоров'я людей та чинять негативний вплив на довкілля.

Осади, що утворюються після очистки стічних вод промислових підприємств та побутових стічних вод, також забруднені. Високі концентрації важких металів у них не дозволяють їх використовувати як добриво.

Осади стічних вод вивантажуються на мулові карти, однак вагомій кількості важких металів, сполук калію, магнію, фосфатів, нітратів та інших речовин можуть потрапляти у ґрунти, що знаходяться в районі мулових карт.

Постановка задачі.

Задачею роботи стало визначення вмісту металів, сполук фосфору, кальцію, магнію, калію, натрію у ґрунтах над муловими картами та на відстані 10 м від них.

При цьому необхідно проаналізувати ґрунти біля карт, що заповнюються сьогодні та біля карт, що заповнювались 5 – 10 років тому, а також порівняти отримані значення з нормативно допустимими концентраціями та сформулювати висновки щодо стану забрудненості ґрунтів в районі мулових карт правобережних очисних споруд м. Дніпродзержинська.

Результати роботи.

Відбір проб ґрунту на мулових майданчиках здійснювали згідно з вимогами ГОСТ 17.4.4.02-84.

Маса відібраних проб становила 2 – 4 кг. Перед аналізом проби ретельно перемішували, квартували. Аналітичні роботи виконували після підсушування проби при температурі 105 °С до постійної ваги у сушильній шафі.

В ході роботи були визначені рН, вологість, вміст органічних речовин, вміст оксидів фосфору, калію, магнію, кальцію, металів у ґрунтах в районі мулових карт.

Рівень рН у досліджуваних пробах визначали за ГОСТом 26483-85.

Результати визначення рівня рН наведені у таблиці 1.

З таблиці 1 видно, що рН досліджуваних проб близьке до нормального. У всіх пробах середовище трохи підлучене.

Вміст органічних речовин визначали за ГОСТ 26213-91. Результати аналізу наведені у таблиці 2. Для аналізу проб ґрунтів на *вміст важких металів*

був вибраний спектральний аналіз як метод, що визначає наявність і кількість усіх без винятку металів.

Таблиця 1

рН об'єднаних проб ґрунтів в районі мулових карт

рН об'єднаних проб ґрунтів біля карт, до яких зливають осад сьогодні		рН об'єднаних проб ґрунтів біля карт, до яких зливали осад 5 – 10 років тому	
Над картами	На відстані 10 м від карт	Над картами	На відстані 10 м від карт
7,66	8,37	7,79	7,35

Таблиця 2

Вміст органічних речовин у об'єднаних пробах ґрунтів навколо мулових карт

Вміст органічних речовин у ґрунтах біля карт, до яких зливають осад сьогодні		Вміст органічних речовин у ґрунтах біля карт, до яких зливали осад 5 – 10 років тому	
Над картами	На відстані 10 м від карт	Над картами	На відстані 10 м від карт
6,17	5,42	7,81	5,94

Метод дослідження заснований на фотографуванні спектрів проб, що досліджуються, та спектрів стандартів за допомогою приладу СТЕ-1 та наступному визначенні різниці концентрацій досліджуваних проб та стандартів по інтенсивності забарвлення спектрів на знімку.

Основним прийомом введення речовини у полум'я дугового розряду служить метод «просипки-вдування», що був запропонований А.К. Русановим в 1955 р.

Розвитком цього методу є спосіб поперемінного і багатократного фотографування спектрів досліджуваної проби і робочого стандарту у процесі однієї експозиції [4].

Методика дослідження описана в [4].

В якості робочих стандартів взяті наважки ґрунту (6 кг) та піщано-глиняного сланцю (6 кг). При цьому валовий склад та вид хімічних сполук елементів робочого стандарту повинні відповідати пробам, що аналізуються.

Результати аналізів по вмісту металів у об'єднаних пробах ґрунтів наведені у таблиці 3.

За результатами аналізів можна зробити наступні висновки.

Перевищень гранично допустимих концентрацій вмісту важких металів у ґрунтах досліджуваної ділянки не виявлено. При цьому слід враховувати, що ГДК встановлені не для всіх металів. Тому для визначення стану забрудненості території слід враховувати фоновий рівень вмісту металів.

Вищими за фонові є концентрації Ba, Ti, Ag, Pb. Концентрації Zn в деяких пробах дорівнюють нормативній величині.

Слід зазначити, що зниження концентрацій металів не відбувається при віддаленні від місця забруднення – мулових карт.

Таблиця 3

Концентрації металів у об'єднаних пробах ґрунтів біля Правобережних очисних споруд м. Дніпродзержинська

Метал	Концентрація металу біля карт, до яких зливають осад сьогодні, мг/кг		Концентрація металу біля карт, до яких зливали осад 5 – 10 років тому, мг/кг		ГДК, мг/кг
	Над картами	На відстані 10 м від карт	Над картами	На відстані 10 м від карт	
Ba	500	700	700	500	-
Be	1	1	1	1	-
Cr	70	70	50	70	-
Pb	20	15	20	15	32
Sn	5	5	5	3	-
Ga	10	10	15	10	-
Ni	50	50	30	50	85 ¹
Y	30	30	20	30	-
Yb	3	3	2	3	-
Zn	70	100	70	70	100 ¹
Zr	200	200	300	300	-
Co	15	15	15	15	-
Ti	1000	700	700	700	-
Cu	20	20	15	20	55 ¹
V	70	30	50	30	150
Ge	1,5	1,5	1	1	-
Mo	1	1	1,5	1	-
1	2	4	5	7	8
Li	10	20	20	20	-
La	20	20	20	20	-
Sr	50	70	100	150	-
Mn	700	500	500	700	1500
Bi	1,5	1	1	1,5	-
Nb	10	15	15	15	-
Ag	0,03	0,02	0,07	0,02	-
Al	10 ⁵	7*10 ⁴	7*10 ⁴	7*10 ⁴	-
Fe	5*10 ⁴	3*10 ⁴	5*10 ⁴	5*10 ⁴	-

N¹ – концентрації, встановлені Держкомприродою СРСР № 02-2333 від 10.12.90

Тому існує вірогідність того, що вміст Ba, Ti, Ag, Pb та Zn є природно вищим, ніж середній фоновий рівень вмісту цих металів у Дніпропетровському регіоні.

Рівень забруднення ґрунтів металами біля карт, що заповнювались 5 – 10 років тому приблизно дорівнює рівню забруднення довкілля біля карт, що заповнюються сьогодні.

Для проведення *хімічного аналізу* використовувались атомно-абсорбційний (для визначення оксидів кальцію, магнію, калію та натрію) та фотометричний (для визначення оксиду фосфору) методи.

Результати аналізів наведені у таблиці 4.

Таблиця 4

Вміст хімічних речовин у осадах стічних вод та ґрунтах навколо мулових карт, мг/кг

Назва хімічної речовини	Вміст у ґрунтах біля карт, до яких зливають осад сьогодні		Вміст у ґрунтах біля карт, до яких зливали осад 10 – 15 років тому, на відстані від карти	
	Над картою	На відстані 10 м від карти	Над картою	На відстані 10 м від карти
1	2	3	4	5
P ₂ O ₅	3,6*10 ²	3,1*10 ²	3,2*10 ²	2,9*10 ²
1	2	3	4	5
CaO	1,43*10 ⁴	1,17 *10 ⁴	1,53 *10 ⁴	1,34*10 ⁴
MgO	0,7 *10 ⁴	0,7 *10 ⁴	0,7 *10 ⁴	0,7 *10 ⁴
K ₂ O	1,8 *10 ⁴	1,7 *10 ⁴	1,8 *10 ⁴	1,9 *10 ⁴
NaO	0,65*10 ⁴	0,64 *10 ⁴	0,68 *10 ⁴	0,72*10 ⁴
N _{заг.}	0,85*10 ²	0,80*10 ²	0,80*10 ²	0,60*10 ²

Висновки.

Рівень забруднення ґрунтів металами біля карт, що заповнювались 5 – 10 років тому приблизно дорівнює рівню забруднення довкілля біля карт, що заповнюються сьогодні.

При цьому не встановлено перевищень граничнодопустимих нормативів.

Вищими за фонові є концентрації Ba, Ti, Ag, Pb.

Перевищені фонові концентрації сполук фосфору, кальцію, калію, натрію і фоновий вміст загального азоту.

Список літератури: 1. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа: ГОСТ 17.4.4.02-84. – [Действующий]. – М.: Стандартинформ, 2008. – 8 с. – [Межгосударственный стандарт]. 2. Почвы. Приготовление

солевой вытяжки и определение ее pH по методу цинао: ГОСТ 26483-85. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 6 с. 3. Почвы. Методы определения органического вещества: ГОСТ 26213-91. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР. – 8 с. 4. *Тепляков В.Г.* Полуколичественный спектральный анализ горных пород с применением способа попеременного фотографирования спектров исследуемой пробы и рабочего стандарта: проект инструкции / *В.Г. Тепляков, Л.К. Магур.* – Симферополь: Министерство геологии УССР. Институт минеральных ресурсов, 1977. – 29 с. 5. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення: СанПіН 2.2.7.029-99. – [Чинний від 1999-01-07]. – К.: Міністерство охорони здоров'я. – 35 с. 6. Фотометрическое определение фосфора в горных породах и рудах в виде восстановленного фосфоромолибденового комплекса: инструкция № 197-X / Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья. – М.: Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья, 1982. – 26 с. 7. Руководство по применению атомно-абсорбционных методов в анализе минерального сырья / Министерство геологии РСФСР. Северо-западное территориальное геологическое управление. Центральная лаборатория. – Л.: Министерство геологии РСФСР. Северо-западное территориальное геологическое управление, 1976. – 16 с. 8. Химико-аналитические методы: натрий и калий: инструкция № 44-X / Министерство геологии СССР. Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья. – М.: НСАМ, 1966. – 21 с. 9. ГОСТ 26107-84. Почвы. Методы определения общего азота. – [Действующий от 1984-02-03]. – М.: Изд-во стандартов, 1984. – 10 с.

Надійшла до редколегії 13.05.11

УДК 666.9.022.3+691.33

О.Г. САВЧЕНКО, канд. техн. наук, проф., Харківський державний
технічний університет будівництва та архітектури,

Г.Д. ФЕДОРОВ, канд. техн. наук, проф., Харківський державний
технічний університет будівництва та архітектури,

А.В. СУПРЯГА, аспірант, Харківський державний
технічний університет будівництва та архітектури

ВИЗНАЧЕННЯ ЗУСИЛЛЯ ПРИТИСКАННЯ ВАЛКА ДО ТАРЕЛІ У ТАРІЛЧАСТО-ВАЛКОВОМУ АКТИВАТОРІ ТА ОЦІНКА ТИСКУ ПІД ВАЛКОМ

Викладені теоретичні дослідження зусилля притискання валка до тарелі та тиску під валком у тарілчасто-валковому активаторі. Отримані залежності тиску під валком від кутової швидкості приводного вала та кута нахилу тарелі були використані при створенні лабораторного зразка цього активатора. Нарощування кутової швидкості підвищує тиск за квадратичною залежністю. Рациональний кут нахилу тарелі знаходиться в межах 30 – 40 °.

Изложенные теоретические исследования усилия прижимания вала к тарелке и давления под валком в тарельчасто-валковом активаторе. Полученные зависимости давления под валком от угловой скорости приводного вала и угла наклона тарели были использованы при создании лабораторного образца этого активатора. Нарастание угловой скорости повышает давление по квадратичной зависимости. Рациональный угол наклона тарели находится в пределах 30 – 40 °.

The above theoretical research efforts to the pressing roll to plate and pressure under roll in plate-roller activator. The received depending on the pressure under the roll angular velocity of the drive shaft and the angle of the one-religion were used in a laboratory sample of the activator. Capacity of the angular velocity increases the pressure on the quadratic dependence. Rational level of plate angle in the range 30 – 40 °.

Постановка проблеми. У сучасному виробництві цегли із метою ресурсозбереження на стадії підготовки сировини до формування все більш широко використовуються активатори валкового типу, зокрема запропонований активатор тарільчасто-валкового типу (ТВА) [1].

Принцип дії ТВА базується на повільному рухові товстого зволоженого шару сировинної суміші у радіальному напрямку, від зовнішнього до внутрішнього діаметра тарелі.

Саме під час такого руху відбуваються ті сотні прокатувань валків із зсувом, дія яких обумовлює позитивний ефект активації.

Для забезпечення цього позитивного ефекту необхідно підтримувати певний рівень тиску q валка на шар суміші.

Основний матеріал. Рівень тиску валка на шар суміші q , будемо оцінювати усередненою величиною тиску $q = P / S$, де P – зусилля притискання валка до тарелі, Н; S – площа контакту валка з матеріалом, мм².

Як основний, нами розглядався варіант ТВА притискання валка до тарелі тільки під дією відцентрової сили, без додаткових притискних пристроїв.

Розрахункова схема взаємодії валка і тарелі приведена на рис. 1.

На схемі таріль утворена конічною поверхнею з вершиною в т. O .

Розглянутий такий варіант шарнірного кріплення осі валка до приводного валу, що точка перетину указаної осі з віссю валу співпадає з т. O – проковзування поверхні валка по поверхні тарелі відсутнє.

Сила P притискання валка до тарелі є складовою відцентрової сили P_g .

Товщина шару h суміші на тарелі умовно не враховується, оскільки її вплив – незначний.

Основними геометричними характеристиками ТВА будемо вважати середній діаметр тарелі D_c та кут її нахилу α .

Усі інші розміри і кути будемо прив'язувати до цих характеристик.

Знайдемо P , яке є складовою відцентрової сили P_θ :

$$P = 4\pi \cdot D^2 \cdot k_n \cdot k_{uu} \cdot k_\theta^3 \cdot \rho_{cm} \cdot V^2 \cdot \left(1 + \frac{k_{uu}^2 \cdot \cos^2 \alpha}{3 - 12k_\theta^2 \cdot \cos^2 \alpha} \right) \cdot \left(\frac{\sin \alpha \cdot (1 - 8k_\theta^2 \cdot \cos^2 \alpha)}{2k_\theta} + \cos 2\alpha \sqrt{1 - (2k_\theta \cdot \cos \alpha)^2} \right) \quad (3)$$

Площу контакту валка з матеріалом, звичайно, пов'язують із кутом взаємодії валка з матеріалом [2].

На відміну від класичного розглядання, у ТВА маємо не циліндричний, а конічний валок, площа контакту якого залежить від двох кутів $\gamma_{\max}$, $\gamma_{\min}$, а також від довжини утворюючої конуса валка $L = AC$ (рис. 2).

Для визначення висоти шару матеріалу перед прокатуванням уведемо коефіцієнт k_p .

Тоді висота шару матеріалу перед прокатуванням $h_p = k_p \cdot D_c$.

Виразимо $\gamma_{\max}$ та $\gamma_{\min}$ через D_c , кут α та коефіцієнти k_θ , k_{uu} та k_p .

Кут взаємодії валка з матеріалом при більшому основанні конусу валка $\gamma_{\max}$ і такий самий кут при меншому основанні конусу валка $\gamma_{\min}$ дорівнюють:

$$\gamma_{\max} = \arccos \left(1 - \frac{k_p}{k_\theta \left(1 + \frac{k_{uu} \cos \alpha}{\sqrt{1 - (2k_\theta \cos \alpha)^2}} \right)} \right)$$

$$\gamma_{\min} = \arccos \left(1 - \frac{k_p}{k_\theta \left(1 - \frac{k_{uu} \cos \alpha}{\sqrt{1 - (2k_\theta \cos \alpha)^2}} \right)} \right) \quad (4)$$

По рис. 2 площа контакту валка з матеріалом S_{ABCD} буде дорівнювати:

$$S_{ABCD} = \frac{k_\theta \cdot k_{uu} \cdot D_c^2 \cdot \gamma_{\max}}{180 \sqrt{1 - (2k_\theta \cos \alpha)^2}} \cdot \left(1 - \frac{k_{uu} \cdot \cos \alpha}{\sqrt{1 - (2k_\theta \cos \alpha)^2}} \right) \quad (5)$$

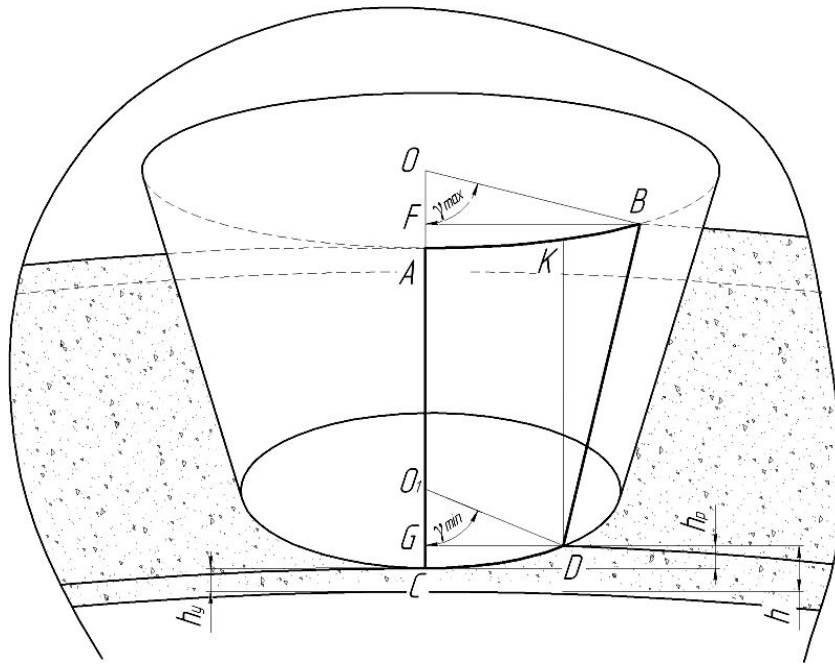


Рис. 2. Схема до визначення площі контакту валка з матеріалом

Розподіл тиску по площі контакту залежить від багатьох факторів – властивостей суміші, яка активується, товщини шару, рівня тиску по відношенню до граничного напруження шару, розмірів валка тощо.

У першому наближенні, по аналогії до традиційних методик, знехтуємо різницею в тиску по площі контакту – знайдемо усереднену величину тиску :

$$q = \frac{P}{S_{ABCD}} =$$

$$= \frac{720k_n k_g^2 \rho_{cm} V^2 \cdot (1 - (2k_g \cos \alpha)^2) \cdot \left(1 + \frac{k_{uu}^2 \cdot \cos^2 \alpha}{3 - 12k_g^2 \cos^2 \alpha}\right) \cdot \left(\frac{\sin \alpha (1 - 8k_g^2 \cos^2 \alpha)}{2k_g \cdot \sqrt{1 - (2k_g \cos \alpha)^2}} + \cos 2\alpha\right)}{\arccos \left(1 - \frac{k_p}{k_g \cdot \left(1 + \frac{k_{uu} \cdot \cos \alpha}{\sqrt{1 - (2k_g \cos \alpha)^2}}\right)}\right) \cdot \left(1 - \frac{k_{uu} \cdot \cos \alpha}{\sqrt{1 - (2k_g \cos \alpha)^2}}\right)}$$

Аналіз результатів. Обробка результатів експерименту проводилися у програмному пакеті “Scilab”. Аналіз отриманої залежності показує, що тиск не залежить від діаметра тарелі у разі збереження тих самих співвідношень. Ця особливість обґрунтовує можливість моделювання процесів промислових активаторів на лабораторній установці з відносно малими розмірами.

На рис. 3 приведена залежність тиску від основного кінематичного параметра ТВА, яким прийнята лінійна швидкість валка.

Означена швидкість, як виявлено в огляді, у переважній більшості валкових агрегатів знаходиться у межах $2 \dots 8$ м / с.

Залежність на рис. 3 побудована для лабораторного ТВА, у якого номінальний рівень швидкості складає 5 м / с і тиск становить 0,5 МПа.

Нарощування швидкості підвищує тиск по квадратичній залежності. Зрозуміле бажання підвищувати інтенсивність активації нарощуванням швидкості наштовхується на ряд перешкод.

Крім нарощування динамічних навантажень і пов'язаного із цим негативу, найбільш вагомою перешкодою може бути порушення режиму активації.

Експериментально зафіксований ефект підсиленої вібрації.

Серед причин його появи можна виділити хвиле утворювання, яке характерне для будь-якої прокатки.

Валок іноді захоплює «хвилю» і «злітає», відриваючись від шару.

Далі в момент наступного контакту з шаром, що супроводжується ударом, утворюється заглиблення, яке генерує таку саму картину у наступного валка.

На нашу думку, існує гранична швидкість на рівні 5 – 6 м/с, яка забезпечує ефективну активацію.

На рис. 4 приведена залежність тиску від кута нахилу тарелі для лабораторного ТВА, яка підтверджує тезу щодо наявності максимуму тиску при нарощуванні кута до рівня 60° .

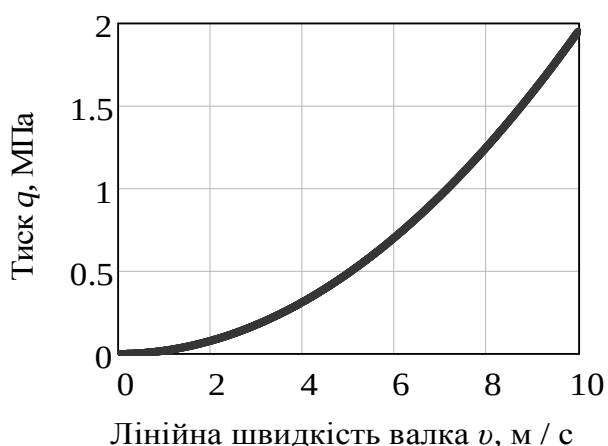


Рис. 3. Залежність тиску під валком q , МПа, від лінійної

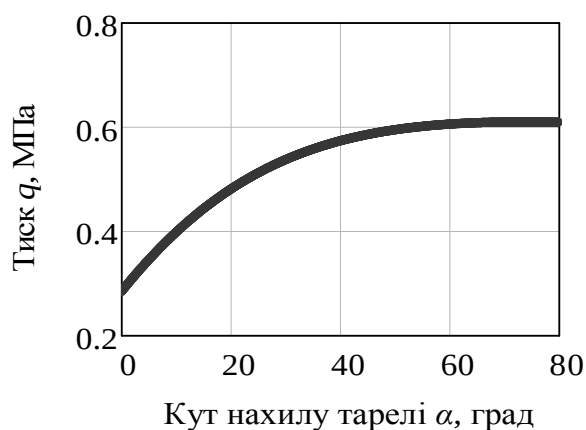


Рис. 4. Залежність тиску під валком q , МПа, від кута нахилу тарелі α , град

Але зростання тиску збільшенням нахилу вдвічі, з 30 до 60 °, дає приріст тиску лише на 10 – 15 %, тобто вплив кута – незначний.

Крім того, існує такий граничний кут нахилу тарелі, на якому сировинна суміш буде зсипатися аж на середину тарелі або ще ближче до зони розвантаження, і забезпечення необхідної кількості циклів прокатування матеріалу валком стане неможливим, що теж необхідно врахувати.

Тому раціональний рівень кута знаходиться в межах 30 – 40 °.

На базі цих досліджень було створено лабораторний зразок ТВА (рис. 5) з тиском під валком $q = 0,5$ МПа: лінійна швидкість валка $V = 5$ м / с і відповідно частота обертання приводного валу 300 об / хв, кут нахилу тарелі $\alpha = 30^\circ$ та середній радіус тарелі $R_c = 175$ мм.

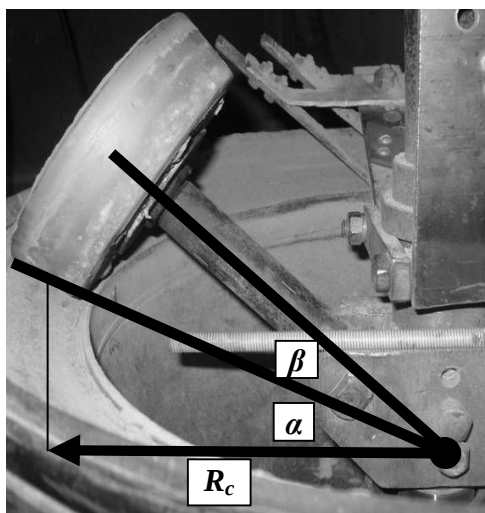


Рис. 5. Загальний вигляд робочої зони лабораторного ТВА

Висновок.

Проведені теоретичні дослідження по визначенню раціональної частоти обертання приводного валу та кута нахилу тарелі дозволяють обґрунтовано вибирати параметри при проектуванні активаторів запропонованої конструкції.

Список літератури: 1. Пат. № а 94161. МПК В02С 15/04. Тарілчасто-валковий агрегат / Савченко О.Г., Федоров Г.Д., Болотських М.С., Крот О.Ю., Супряга А.В., Супряга Д.В.; заявник та патентовласник Савченко О.Г. – № а200911157; заявл. 3.11.09; опубл. 11.04.11, Бюл. № 7. 2. А.с. 1736605 СССР, МКИ В 02 С 15/16. Устройство для измельчения материалов / В.А. Пашистый, И.В. Кузько, И.П. Смерека, П.И. Ванкевич (СССР). – № 4810782/33; заявл. 9.04.90; опубл. 30.05.92, Бюл. № 20.

Надійшла до редколегії 19.05.11

М.Г. ЄМЕЛЬЯНЕНКО, канд. техн. наук, проф., Харківський державний технічний університет будівництва та архітектури,
О.Ю. КРОТ, канд. техн. наук, доц., Харківський державний технічний університет будівництва та архітектури,
А.В. СУПРЯГА, аспірант, Харківський державний технічний університет будівництва та архітектури,
Н.П. ЧИЖИКОВА, магістр, Харківський державний технічний університет будівництва та архітектури

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ВІБРОПРЕСУ

Викладені результати експериментальних досліджень вібропресу для формування дрібноштучних бетонних виробів. Приведені приклади діаграм коливань матриці та пуансону. Дана графічна інтерпретація рівняння регресії, що отримано на основі трьохфакторного експерименту.

Изложенные результаты экспериментальных исследований вибропресса для формирования мелкоштучных бетонных изделий. Приведенные примеры диаграмм колебаний матрицы и пуансону. Данная графическая интерпретация уравнения регрессии, которая получено на основе трехфакторного эксперимента.

Results of experimental researches of a press for formation of smallpiece concrete products are stated. Instances of diagrams of oscillations of a matrix and the puncheon are resulted. Graphical interpretation of the equation of the regression, gained on a basis three factorial experiment is given.

Суть питання. Дослідження залежностей амплітуд коливань робочих органів вібропресу (матриці та пуансона) від частоти [1], визначення рівняння регресії щодо оцінки міцності бетонних виробів в залежності від частоти коливань, часу процесу пресування і статичного тиску на суміш.

Мета досліджень. Вивчення впливу параметрів вібрації та пресування на ефективність ущільнення бетонної суміші і уточнення методики розрахунку параметрів формуючого агрегату на основі аналізу рівняння регресії щодо визначення міцності бетонних виробів.

Обладнання. Експериментальний стенд вібропреса та частотний перетворювач Altivar 28 для асинхронних двигунів.

Реєстрацію і обробку параметрів коливань вібропресу виконувалось з використанням тензовимірювальної системи (рис. 1).

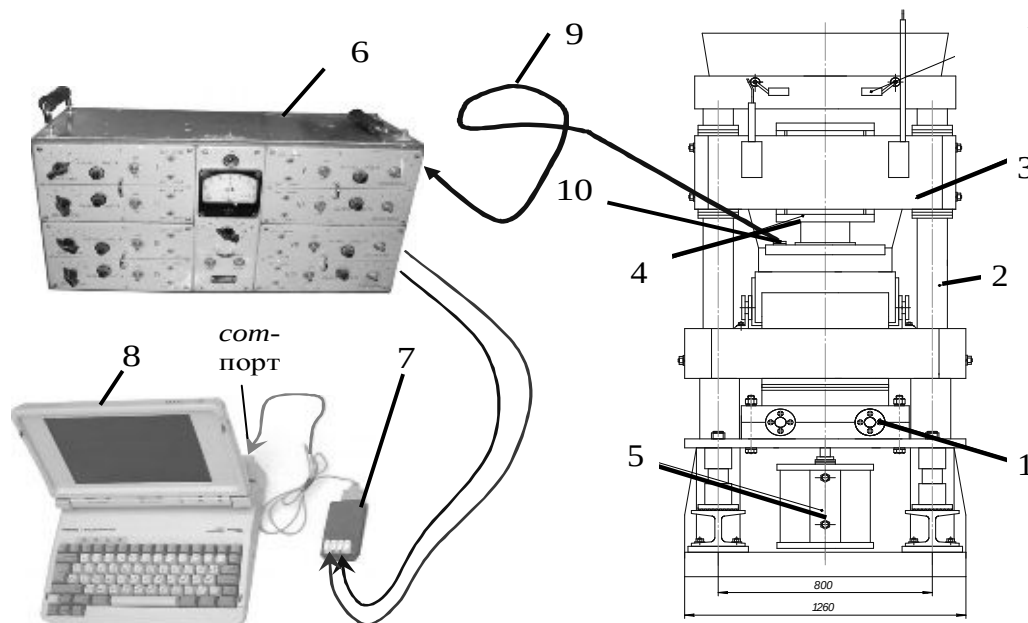


Рис. 1. Експериментальне обладнання та апаратура:

- 1 – вібропривод; 2 – стійка; 3 – траверса; 4 – гідроциліндр статичного тиску;
 5 – гідроциліндр виштовхування виробів; 6 – тензопідсилювач;
 7 – аналого-цифровий перетворювач; 8 – ЕОМ; 9 – екранований трьохжильний кабель;
 10 – тензодатчик.

Аналого-цифровий перетворювач, розроблений і виготовлений на кафедрі механізації будівельних процесів; ЕОМ з вільним СОМ-портом; тензодатчик у вигляді тензобалки з двома наклеєними тензорезисторами, з'єднаними напівмостовою схемою [2].

Результати тензометричних досліджень. Зроблено запис діаграми коливань вібропресу на матриці і пуансоні (рис. 2) з ввімкненим нижнім вібратором при частотах 20, 40 та 65 Гц.



Рис. 2. Запис діаграм коливань на матриці та пуансоні

Приклад діаграми коливань матриці та пуансона при частоті 65 Гц зображено на рис. 3 та рис. 4 відповідно.

Масштаби для матриці $\mu = 2,7$ мм / одиницю вертикальної шкали.

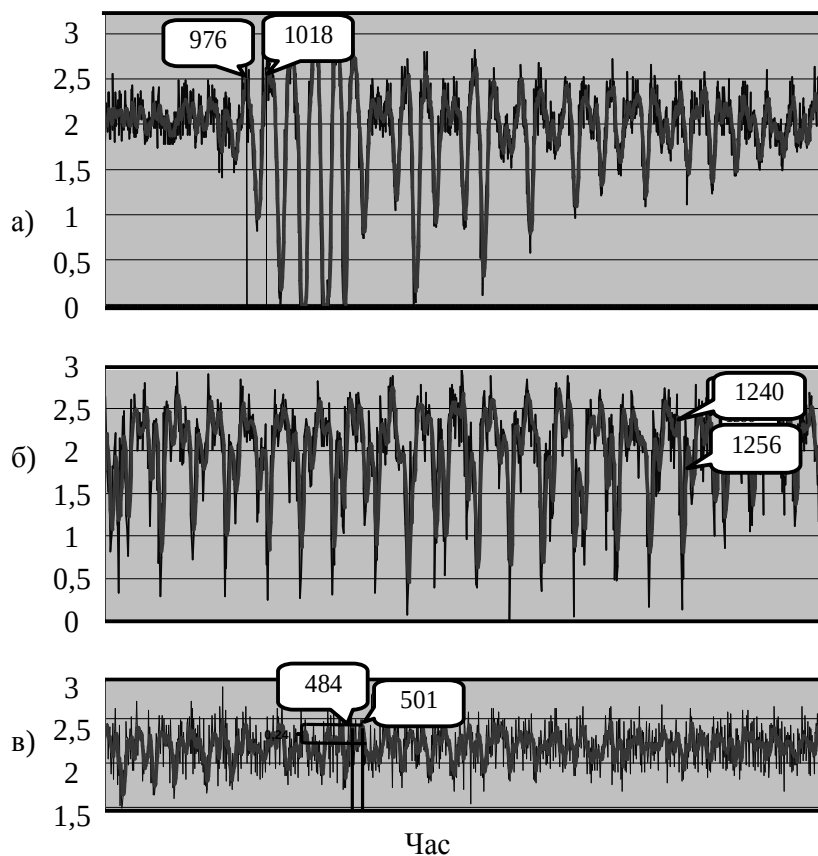


Рис. 3. Фрагменти діаграми коливань матриці при робочій частоті 65 Гц:
а) розгін; б) резонанс; в) режим, що встановився.

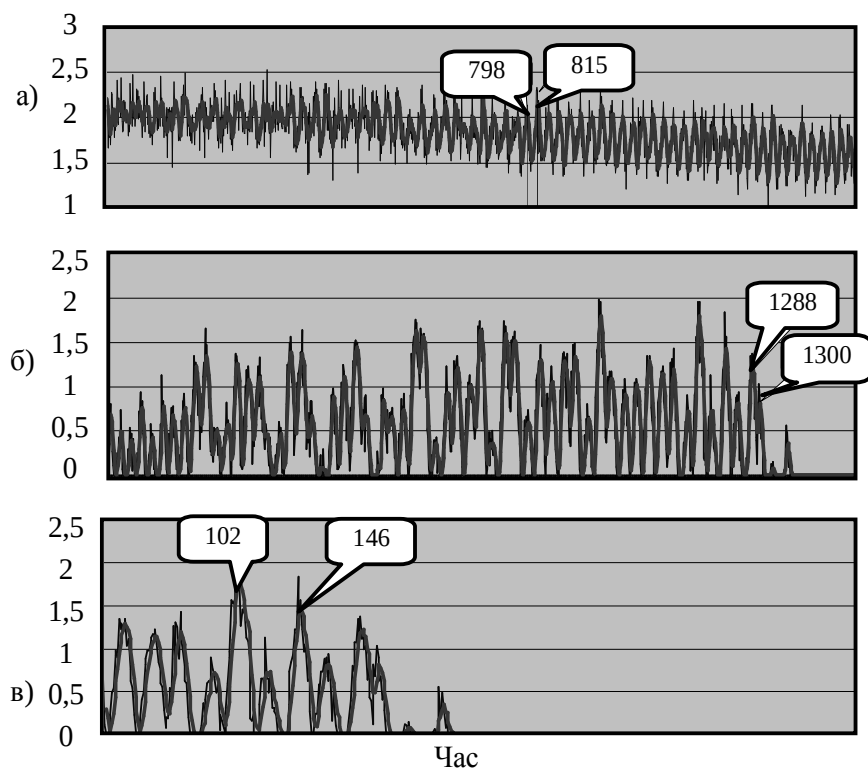


Рис. 4. Фрагменти діаграми коливань пуансона при робочій частоті 65 Гц:
а) розгін; б) резонанс; в) режим, що встановився.

Амплітуда коливань матриці: у резонансі $A = 1,25 \cdot 2,7 = 3,3$ мм; при усталеному режимі $A = 0,25 \cdot 2,7 = 0,7$ мм.

Масштаб для пуансона $\mu = 4,4$ мм / одиницю вертикальної шкали.

Амплітуда коливань пуансона: у резонансі $A = 0,42 \cdot 4,4 = 1,85$ мм; при усталеному режимі $A = 0,125 \cdot 4,4 = 0,55$ мм.

Експерименти по визначенню міцності зразків на стиск. Оцінку ефективності процесу вібропресування проводили по міцності на стиск зразків, виготовлених з активованої в барабанно-валковому активаторі (БВА) піщано-цементної суміші. Міцність, визначена роздавлюванням на гідропресі після витримування зразків у природних умовах на протязі 7 діб, приймалась як функція відгуку. Міцність на 7-му добу твердіння становить 60 – 70 % міцності через 28 діб після формування.

Проведення однофакторного експерименту. З метою вивчення впливу частоти коливань на міцність виробів із активованого цементно-піщаного бетону було проведено експеримент (табл. 1). Частота віброзбуджувача змінювалась за допомогою перетворювача частоти для асинхронних двигунів.

Усі інші фактори, крім частоти підтримувались на сталому заданому рівні: 6 % ЦМ500; тривалість активації – 2 хв.; В/Ц суміші = 0,3; статичний момент маси дебалансів віброзбуджувача $S_d = 0.0086$ кг·м; тривалість вібропресування – 5 с; тиск вібропресування – 0,1 МПа при амплітуді коливань 0,8 мм.

Аналіз проведеного однофакторного експерименту. При зростанні частоти від 50 до 65 Гц міцність виробів зростає з 10,6 до 18,4 МПа. Отримані результати ще раз підтверджують збільшення коефіцієнта ущільнення при зростанні частоти.

Таблиця 1

Результати проведення експерименту

Частота, Гц	Міцність, МПа	Щільність, кг / м ³	Марка
50	10,6	1969	106
55	12,2	2060	122
60	15,5	2166	155
65	18,4	2130	184

Проведення трьохфакторного експерименту. Із метою більш глибокого вивчення закономірностей вібропресування бетонних виробів був проведений 3-х факторний експеримент.

Досліджувався вплив на міцність таких факторів: частота, час вібропресування та пресовий тиск.

Склад суміші: 84 % піску, 6 % ЦМ500 та $W \approx 10$ %. Тривалість активації суміші, з питомим зусиллям притискання валка 80 Н / мм, підтримувалась на рівні – 60 с.

У табл. 2 приведені координати центра плану, інтервали варіювання й рівні факторів.

Таблиця 2

Основні характеристики плану 3-х факторного експерименту

Характеристики	Частота f , Гц	Час t , сек	Пресовий тиск q , МПа
Основний рівень	52,5	7	0,067
Інтервал варіювання	9,0	2	0,023
Верхній рівень	61,5	9	0,090
Нижній рівень	43,5	5	0,043
Зоряні точки	40,0	4,2	0,034
	65,0	9,8	0,099

Результати експерименту. Обробка результатів 3-х факторного експерименту з метою визначення рівнянь регресії, а також перевірки їх адекватності проводилися у пакеті “Scilab” за допомогою спеціально розробленої програми. Отримано наступне рівняння регресії :

$$Y = 7.718 + 3.328 \cdot x_1 + 0.1 \cdot x_2 - 1.154 \cdot x_3 + 1.687 \cdot x_1^2 - 0.229 \cdot x_2^2 - 0.38 \cdot x_3^2 + 0.642 \cdot x_1 \cdot x_2 + 1.242 \cdot x_2 \cdot x_3 + 0.408 \cdot x_1 \cdot x_3 + 1.492 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$$

На рис. 5 приведено графічну інтерпретацію рівняння регресії.

Простежений вплив кожного з 3-х факторів:

а) при знаходженні на основному рівні часу ущільнення $x_2 = 0$ ($t = 7$ с) і статичного тиску $x_3 = 0$ ($q = 0.067$ МПа) та при зростанні частоти x_1 від -1 до +2 (від $f = 43,5$ Гц до $f = 70,5$ Гц) міцність зростає приблизно від 5 до 22 МПа; при цьому вплив часу у діапазоні зміни від $x_2 = 0$ до $x_2 = 2$ (від $t = 7$ до $t = 11$ с) і вплив тиску у діапазоні зміни від $x_3 = 0$ до $x_3 = 2$ (від $q = 0,067$ до $q = 0,113$ МПа) несуттєві;

б) при знаходженні на основному рівні частоти ущільнення $x_1 = 0$ ($f = 52,5$ Гц) і статичного тиску $x_3 = 0$ ($q = 0,067$ МПа) та при зростанні часу x_2 від -1 до +2 (від $t = 5$ с до $t = 11$ с) міцність спочатку ледве зростає до 8 МПа, а потім зменшується; при цьому вплив частоти у діапазоні зміни від $x_1 = 0$

до $x_1 = 2$ (від $f = 52,5$ Гц до $f = 70,5$ Гц) різко збільшує міцність виробів з 8 до 22 МПа, а вплив тиску у діапазоні зміни від $x_3 = 0$ до $x_3 = 2$ (від $q = 0,067$ до $q = 0,113$ МПа) спочатку зменшує, а потім стабілізує міцність виробів на досить низькому рівні.

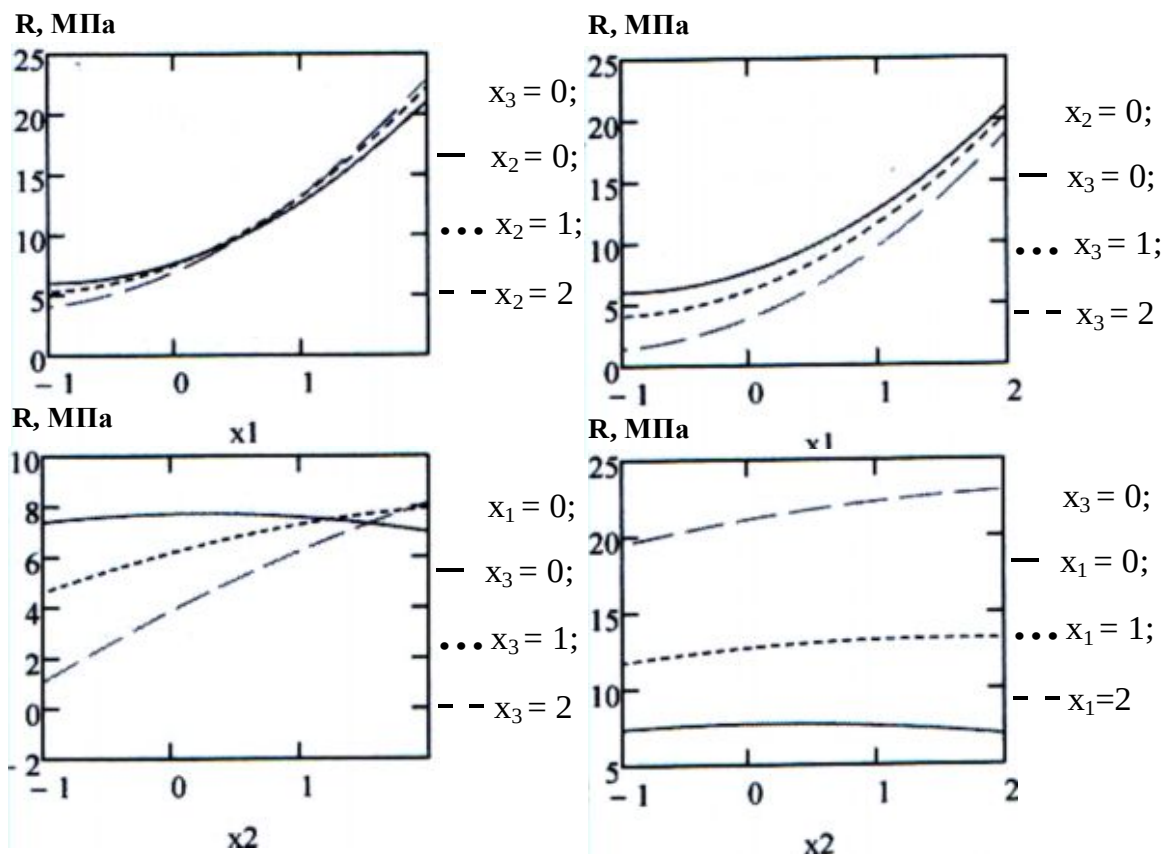


Рис. 5. Графічна інтерпретація результатів факторного експерименту та аналізу рівняння регресії

Висновок.

Проведені експериментальні дослідження, по визначенню залежності амплітуди коливання робочих органів вібропресу від частоти, та впливу основних параметрів віброущільнення бетонної суміші на міцність бетонних виробів дають можливість уточнення методики розрахунку параметрів формуючого агрегату на основі аналізу рівняння регресії щодо визначення міцності бетонних виробів.

Список літератури: 1. Емельяненко Н.Г. Экспериментальные исследования параметров двухмассного вибропресса для формирования бетонных изделий / Н.Г. Емельяненко, Л.В. Саенко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2005. – № 25. – С. 129 – 133. 2. Крот О.Ю. Измерительная система для определения давления прокатки материала под валком с применением аналого-цифрового преобразователя / [О.Ю. Крот, О.Г. Савченко, В.И. Праведников и др] // Науковий вісник будівництва. – 2006. – Вип. 24. – С. 159 – 164.

О.М. МУРАТОВА, мол. наук. співроб., НТУ “ХП”,
С.А. ЛЕЩЕНКО, канд. техн. наук, доцент, НТУ “ХП”,
І.В. СЕНКЕВИЧ, канд. техн. наук, доцент, НТУ “ХП”,
Т.П. КУЛІКОВА, провід. інж. НТУ “ХП”

РОЗРОБКА МЕМБРАННОЇ ТЕХНОЛОГІЇ РЕГЕНЕРАЦІЇ НІКЕЛЮ

Розроблена мембрана технологія регенерації нікелю. Застосована трикамерна конструкція мембранного електролізу. Визначено вплив температури, концентрації на роботу мембран та на швидкість анодного процесу. Встановлено можливість використання електрода з PbO_2 покриттям в якості аноду. Вихід за струмом вилучення нікелю склав 73 %.

Разработана мембранная технология регенерации никеля. Применена трех камерная конструкция мембранного электролизера. Определено влияние температуры, концентрации на работу мембран и на скорость анодного процесса. Установлена возможность использования электрода с PbO_2 покрытием в качестве анода. Выход по току извлечения никеля составил 73 %.

Membrane technology of nickel regeneration is developed. Applied three-chamber diaphragm cell construction. Influence of temperature is certain, to the concentration on work of membranes and on speed of anodic process. The electrode use possibility is set with PbO_2 by coverage as an anode. An output on the current of nickel extraction was 73 %.

Вступ. Існуюча технологічна схема вилучення нікелю з розчину його нітрату передбачає перехід Ni^{2+} у малорозчинний $Ni(OH)_2$. Для цього застосовують карбонати або гідроксиди [1]. Недоліком цього способу є утворення значної кількості розчину нітратів, що утворюються в наслідок обмінної реакції і при відмиванні осаду $Ni(OH)_2$.

Для безвідходної переробки розчину нітрату нікелю було запропоновано мембранний метод електролізу в трикамерному електролізері. Застосування трикамерного мембранного електролізу дозволяє подавати вихідний розчин нітрату нікелю в середню камеру. Ni^{2+} через катіонообмінну мембрану потрапляє до катодного простору заповненого сульфатним розчином, і відновлюється на катоді. На аноді перебігає процес виділення кисню з води.

Постановка задачі. Визначити вплив параметрів електролізу на анодний процес та роботу катіоно і аніонообмінних мембран при осадженні нікелю.

Встановити можливість використання електрода з PbO_2 покриттям в якості анода при електролізі розчину нітратів.

Методика роботи. Для визначення впливу параметрів електролізу на анодний процес проводили вольт амперні дослідження. Використовували термостатовану ячійку, за допомогою якої стабілізували необхідну температуру електроліту (20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C). В якості анода використовували анодно осаджений PbO_2 на титановий струмопідвід. В якості катода була титанова пластина.

В аноліті зростає концентрація нітратної кислоти за рахунок перебігу анодної реакції та іонного переносу. При досягненні концентрації HNO_3 150 г/л в анодну камеру електролізера здійснювалася подача дистильованої води, а з анодної камери здійснювався відвід розчину HNO_3 з концентрацією 150 г/л. Розчин нітратної кислоти, відведений з анодної камери може бути спрямований на вилучення нікелю з нікель-хромової сировини.

В якості електрода порівняння використовували хлорсрібний електрод, що підводився до електродів або мембран за допомогою електролітичного ключа.

Поляризаційні виміри проводили в гальваностатичному режимі, струм задавали від малого значення до більшого. Необхідне значення струму поляризації задавали на короткий відрізок часу (30 – 60 с), при цьому потенціал електроду приймав стаціонарне значення. Значення потенціалів перераховувалися відносно нормального водневого електрода.

В якості мембран використані гетерогенні іонообмінні мембрани марки МК-40 та МА-40. Для визначення параметрів роботи мембран були проведені вольт амперні дослідження мембранних процесів. Високоомним вольтметром В7-22А виміряли спад напруги на мембрані в інтервалі струму $0,01 \div 3,7$ А.

Результати та їх обговорення. Перший етап дослідження складався у визначенні впливу температури на кінетику анодного процесу (рис. 1). З наведених даних видно, що температура суттєво впливає на кінетику анодного процесу.

При 20 °C прямолінійна ділянка простягається до густини струму $50 \div 60$ А/м². Підвищення температури електролізу значно знижує анодний потенціал та збільшує прямолінійну ділянку гальваностатичних залежностей.

Для діапазону температур 30 – 50 °C робочі густини струму збільшуються від 60 А/м² до 400 А/м².

Дослідження впливу температури на кінетику анодного процесу показали, що підвищення температури більш за 40 °С є більш ефективним, у порівнянні з температурним діапазоном до 30 °С. Подальше підвищення температури більш за 50 °С не є доцільним виходячи з експлуатаційних характеристик застосованих мембран. Полімерним матеріалом яких є поліетилен.

Другий етап дослідження складався у визначенні впливу концентрації HNO_3 на кінетику анодного процесу (рис. 2).

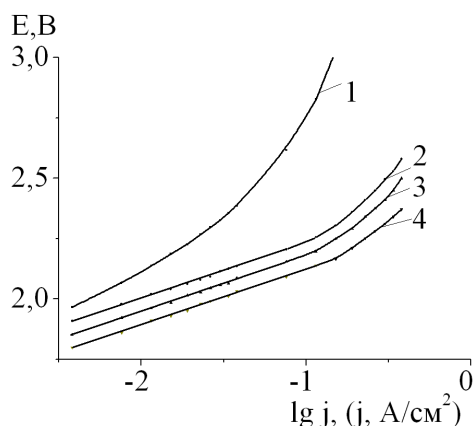


Рис. 1. Залежність анодного потенціалу від логарифма густини струму при різних температурах, °С:
1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50.

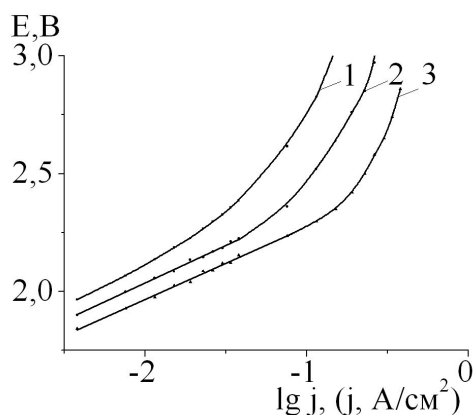


Рис. 2. Залежність анодного потенціалу від логарифма густини струму при різних концентраціях HNO_3 при 20 °С, (г/л):
1 – 50, 2 – 100, 3 – 150.

На рис. 2 можна виділити прямолінійні ділянки, що обумовлені лімітованою електрохімічною стадією при густині струму 1000 A/m^2 .

Вище 1000 A/m^2 є перехідна ділянка, де відбувається перебудова подвійного електричного шару, зміна механізму виділення кисню та вид радикальних часток адсорбованого на поверхні діоксида свинцю.

Дослідження впливу концентрації HNO_3 на кінетику анодного процесу показали, що збільшення концентрації азотної кислоти зменшує анодний потенціал, що призводить до збільшення швидкості анодного процесу при фіксованому анодному потенціалі.

Лімітуючим фактором при зростанні концентрації нітратної кислоти є хімічна стійкість мембран. PbO_2 покриття аноду показало високу зносостійкість в умовах електролізу. При застосуванні більш стійкої мембрани PbO_2 покриття дозволяють одержати нітратну кислоту більш високої концентрації.

На залежності рис. 3 виділилася прямолінійна ділянка до 100 A/m^2 та ділянка різко збільшеним падінням напруги з зростанням швидкості переносу

іонів в мембрані. Одержана гранична густина струму збігається з даними технічними характеристиками для цього виду мембран.

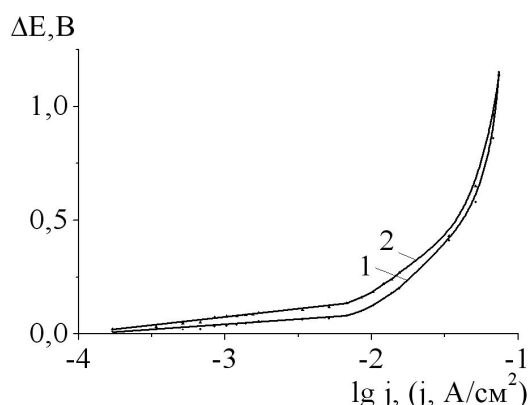


Рис. 3. Залежність спаду напруги в мембранах від густини струму:
1 – в аніонообмінній; 2 – в катіонообмінній.

Також видно з представленої залежності, що катіонообмінна мембрана працює приблизно на 15 – 20 % ефективніше, ніж аніонообмінна мембрана, що також збігається з даними технічними характеристиками і пояснюється неоднаковою ефективністю роботи аніоно- та катіонообмінною смоли, що використовується в цих мембранах.

Висновки.

Доведена можливість вилучення нікель з розчину азотнокислого нікелю при використанні трикамерного електролізера.

Для досліджуваних умов є оптимальна катодна густина струму 1000 A/m^2 , температура електролізу 50°C , концентрація вхідного розчину нітрату нікелю 100 г/дм^3 , а вихідного – 40 г/дм^3 . Вихід за струмом вилучення нікелю склав 73 %.

При роботі трикамерного електролізера з переробки розчинів азотнокислого нікелю найбільш вузьким місцем є аніонообмінна мембрана.

Швидкість процесів в мембранах на порядок нижче граничних швидкостей анодного та катодного процесів. На основані цього ми пропонуємо використовувати аноди у вигляді сітки, отвори яких будуть складати не менше 50 % від поверхні анода.

Список літератури: 1. Запольский А.К. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства / А.К. Запольский, В.В. Образцов. – К.: Техніка, 1989. – 188 с.

О.О. СМІРНОВ, аспірант, НТУ «ХПІ»,
Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
С.Г. ДЕРІБО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,
ХАССАН МУССА ДІАБ, аспірант, НТУ «ХПІ»

ЕЛЕКТРОЛІЗНА УСТАНОВКА ДЛЯ СИНТЕЗУ КОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ NaClO та ClO_2

Розглянуто технологію електрохімічного синтезу водних розчинів «активного хлору» в залежності від умов електролізу. Визначені основні форми «активного хлору», що мають місце при електролізі водного розчину NaCl . Досліджено електрохімічний синтез водних розчинів «активного хлору». Визначені падіння напруги та діапазон рН при електрохімічному утворенні NaClO та ClO_2 .

Рассмотрена технология электрохимического синтеза водных растворов «активного хлора» в зависимости от условий электролиза. Определены основные формы «активного хлора», которые имеют место при электролизе водного раствора NaCl . Исследован электрохимический синтез водных растворов «активного хлора». Определены падение напряжения и диапазон рН при электрохимическом образовании NaClO и ClO_2 .

The technology bases of electrochemical synthesis of water solutions of «active chlorine» depending on term of electrolysis are considered. The basic forms of active chlorine that take place at electrolysis of water solution NaCl are certain. It is electrochemical synthesis of water solutions of active chlorine are investigated. Voltage and a range pH are determined at electrochemical formation of NaClO and ClO_2 .

Вступ. Застосування в якості дезінфікуючого, дезодоруючого, вибілюючого реагенту розчинів NaClO , та ClO_2 , є одним із перспективних методів. Також, певний інтерес викликають науково-технічні розробки які спрямовані на створення електрохімічних генераторів концентрованих розчинів NaClO для виробництва їх в місцях споживання.

Зберігаючи всі переваги хлорування з використанням рідкого хлору, застосування електролітичного гіпохлориту натрію дозволяє позбавитись основних складностей, пов'язаних з транспортуванням та зберіганням токсичного газу.

Крім того, застосування цього реагенту дозволяє усунути постійну залежність споживача від заводів-постачальників рідкого хлору або інших хлорпродуктів, що випускаються централізовано хімічною промисловістю, а також від використання спеціалізованих транспортних засобів, що особливо важливо для віддалених районів нашої країни [1, 2].

Останнім часом одним із шляхів вдосконалення методів та засобів одержання розчинів “активного хлору” є використання мембранних технологій електролізу. Проведений літературний аналіз вітчизняних та закордонних промислових електролізних мембранних установок, що застосовуються в хімічній промисловості, визначив один із перспективних напрямків по вдосконаленню методів та засобів технології розчинів “активного хлору” і створення дослідного зразка установки малої продуктивності [3, 4].

Електролізна установка. Поставлена задача вирішується запропонованою моделлю установки (рисунок). Установка мембранного електролізу включала: напірну ємкість з живильним розсолем (1), напірну ємкість з дистильованою водою для підживлення католіту (2), катодний та анодний витратоміри для визначення потоку, електрохімічний генератор (3), газовіддільник (4), реактор змішування продуктів катодної і анодної реакцій (5).

Для електроживлення електролізера застосовувалося стабілізоване джерело постійного струму СИП-35 (6).

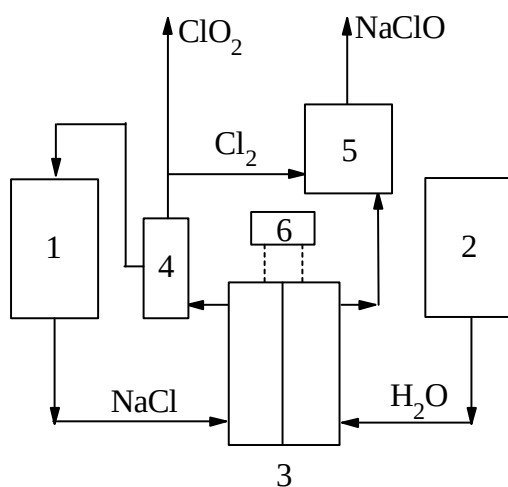


Рисунок – Схема установки мембранного електролізу розчинів NaCl

Робота установки полягає в наступному. Розчин NaCl заданого рН з напірної ємкості по з’єднувальних каналах поступає до нижньої частини анодної камери.

Застосування напірної ємкості дозволяє використовувати витратоміри, що забезпечують плавну, самопливну подачу електроліту (водний розчин NaCl) до електролізера з заданою швидкістю та підтримувати в його камерах концентрацію електроліту в строго визначеному інтервалі $300 \div 310 \text{ г/дм}^3$.

Із літератури відомо, що максимальний вихід продуктів електролізу за

струмом в процесах з використанням мембранних електролізерів припадає саме на цей інтервал концентрацій.

Самопливна подача розчину хлориду натрію до електролізера та проточний режим спрямовані на встановлення стаціонарного режиму електролізу.

До катодної камери була організована подача дистильованої води через штуцер у нижній його частині.

На момент пуску електролізера катодна камера була заповнена 1,5 М розчином NaOH. Швидкість потоку в катодній камері визначалася витратоміром та регулювалася краном.

На виході з електролізера анодні продукти електролізу спрямовувалися до газовіддільника, в якому, анодний газ (Cl_2 та ClO_2) відокремлювався від розчину NaCl. Збіднений по Cl розчин NaCl спрямовувався на донасичення і потім знову надходив на електроліз.

Таким чином даний прийом дозволяє реалізувати безвідходну (по розчинам хлоридів) технологію одержання розчинів «активного хлору».

Також до газовіддільника було введено ртутний термометр, за допомогою якого відстежувалась температура утворених в електрохімічному генераторі продуктів електролізу.

Катодні продукти електролізу у вигляді NaOH та H_2 спрямовувалися до реактора змішування.

В реакторі змішування напрацьованого католіту з газоподібним хлором в результаті хімічної взаємодії утворюється концентрований розчин NaClO.

Присутність реактора змішування продуктів електролізу нівелює безпеку викиду хлору до атмосфери, тому що він одразу зв'язується лугом, що підвищує надійність роботи установки в цілому.

Конструкція мембранного електролізера, для синтезу концентрованих розчинів «активного хлору», детально описана у [5].

Результати та їх обговорення. Умови електролізу розчину хлориду натрію з концентрацією 310 г/дм^3 є досить жорсткими для ОРТА.

Нами було встановлено, що в процесі роботи електролізера відбувається значне підкислення аноліту, причому суттєві зміни відбувалися в перші хвилини електролізу.

Після $2 \div 3$ хв. роботи, електролізер виходить на стаціонарний режим із стабілізацією заданого значення pH.

З метою уникнення руйнування каталітично активного покриття ОРТА в

наслідок підкислення аноліту, було встановлено граничну швидкість протікання електроліту через анодну камеру.

Таким чином термін перебування аноліту в анодній камері лабораторного електролізера не перевищував 0,5 хв.

При струмовому навантаженні 5,2 А падіння напруги на електролізері складало $3,75 \div 4,27$ В. Температура електролізу підтримувалася в діапазоні $286 \div 293$ К. За таких умов було одержано розчини NaClO та ClO_2 з виходом за струмом $87 \div 91$ % та $7,9 \div 8,1$ % відповідно.

Під час випробування лабораторного електролізера він продемонстрував стабільні характеристики роботи.

Кількісне визначення продуктів реакції відбувалося за допомогою методу йодометричного титрування. Для визначення діоксиду хлору його попередньо було відділено від хлору.

Висновок.

Використання електрохімічного генератора розчинів “активного хлору” за наведеною схемою дозволяє одержувати NaClO та ClO_2 без використання рідкого хлору, що виключає можливість викиду отруйних та токсичних речовин до атмосфери і через те, практично зводить до мінімуму імовірність виникнення аварій.

Отриманий розчин “активного хлору” представляє собою суміш гіпохлориту натрію і діоксиду хлору, кожен із яких є дезінфікуючим агентом, що підвищує бактерицидну активність дезінфектанту в цілому.

Список літератури: 1. Слипченко В.А. Исследования альтернативных методов хлорирования питьевой воды. Диоксид хлора / В.А. Слипченко, А.В. Слипченко // Вода і водоочисні технології. – 2004. – № 4. – С. 31 – 35. 2. Петренко Н.Ф. Діоксид хлору як оптимальний засіб забезпечення якості питної води / Н.Ф. Петренко, А.В. Мокієнко, А.І. Боженко // Одеський медичний журнал. – 2007. – № 2 (100). – С. 75 – 78. 3. Баиштан С.Ю. Получение гипохлорита натрия в электролизере с керамической мембраной / [С.Ю. Баиштан, В.В. Гончарук, Р.Д. Чеботарева, В.М. Линков] // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 8. – С. 912 – 915. 4. Якименко Л.М. Электрохимический синтез неорганических соединений / Л.М. Якименко, Г.А. Серышев. – М.: Химия, 1984. – 160 с. 5. Смирнов О.О. Удосконалення електрохімічного способу одержання водних розчинів NaClO . / О.О. Смирнов, Г.Г. Тульський // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2008. – № 10. – С. 163 – 167.

Надійшла до редколегії 16.05.11

Содержание

1.	П.О. НЕКРАСОВ, Ю.М. ПЛАХОТНА, О.П. НЕКРАСОВ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФЕРМЕНТІВ ЩОДО ГІДРОЛІТИЧНОГО РОЗЩЕПЛЕННЯ ЖИРІВ	3
2.	Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ, А.С. ШЕПЕЛЕНКО, Л.П. ФОМИНА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ЖЕЛЕЗО-ВОЛЬФРАМ НЕСТАЦИОНАРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ	11
3.	М.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ, О.В. БОГОЯВЛЕНСЬКА, Т.П. ЯРОШОК, С.І. ЗЮБАНОВА, М.В. БАНИНА, М.М. ПРОСКУРИН ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТІВ АКТИВНИМИ ДІЕЛЕКТРИКАМИ НА ВЕНТИЛЬНИХ МЕТАЛАХ МІКРОДУГОВИМ ОКСИДУВАННЯМ	15
4.	А.Б. ШЕСТОЗУБ, Р.В. БЕРДО, М.А. ОЛІЙНИК, Л.А. ФРОЛОВА, М.Д. ВОЛОШИН ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ АЗОТНОЇ КИСЛОТИ ЗА ДОПОМОГОЮ КАЛЬЦІЄВОЇ СЕЛІТРИ	20
5.	Н.Ю. ВИЦЕНКО ИССЛЕДОВАНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИЗВЕСТКОВО-КРЕМНЕЗЕМистой СМЕСИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА	26
6.	А.А. ВНУКОВ, Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, И.Г. РОСЛИК, В.В. КАБАЦКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНЫХ ПОРОШКОВ	30
7.	В.В. ПІСЧАНСЬКА, О.С. НАУМОВ, І.В. ГОЛУБ, Г.С. МАКАРОВА, Я.М. ПІТАК ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ПЛАСТИФІКАЦІЮ АЛЮМІНАТКАЛЬЦІЄВОГО ЦЕМЕНТУ	39
8.	С.О. ПЕТРОВ, В.Б. ДІСТАНОВ, А.Г. БЄЛОБРОВ СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЮМІНОФОРІВ, ПОХІДНИХ 2-ФЕНІЛ-4-ЦИННАМОЇЛІДЕНОКСАЗОЛ-5-ОНУ	44
9.	В.Б. ДІСТАНОВ, Т.В. ФАЛАЛЄЄВА, В.В. ДІСТАНОВ, С.В. КАСАТІКОВА ВИКОРИСТАННЯ РЕАКЦІЇ УЛЬМАНА В СИНТЕЗІ ФОРМАЗАНІВ	53
10.	А.С. ШЕПЕЛЕНКО, Н.Д. САХНЕНКО, В.Г. ШТАМБУРГ, В.Б. ДІСТАНОВ, Б.В. УСПЕНСКИЙ, В.В. ШТАМБУРГ, К.А. БУДЁННАЯ, С.А. ЛЕЩЕНКО ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОДАНДОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ	64
11.	Л.М. ЧЕРНЯК, С.А. ФАЛЬКО РАСЧЕТ НАЧАЛЬНОЙ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ ИДЕАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ ПРИ ПАДЕНИИ ОДИНОЧНОЙ СТРУИ НА ПЛОСКОСТЬ	68
12.	А.Т. ЛЕБЕДЕВ ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНАТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ОДНОВРЕМЕННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ И АММОНИЗАЦИИ ДИСТИЛЛЕРНОЙ ЖИДКОСТИ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА	74
13.	В.И. СТРЕЛЬНИКОВ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПАНЕЛИ ДЛЯ ИК-ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ	87

14.	М.О. ПОДУСТОВ, О.М. ДЗЕВОЧКО, Є.І. ЛИТВИНЕНКО СИСТЕМА АВТОМАТИЗОВАННОГО УПРАВЛІННЯ ПРОЦЕСОМ ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ АКРИЛОКСИДУ З АНТИБАКТЕРІАЛЬНОЮ АКТИВНІСТЮ	92
15.	И.О. ХМЕЛЕВСКАЯ, Л.О. БЕЛЕВЦОВА, А.А. ЛУКОВЕНКО, А.В. БЛИЗНЮК ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВАКУУМФОРМОВАНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ	98
16.	О.Р. ОЧЕРЕТНЮК, М.Д. ВОЛОШИН, А.В. ІВАНЧЕНКО, Н.П. МАКАРЧЕНКО ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ ІЗ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД, КУРЯЧОГО ПОСЛІДУ ТА ШЛАМУ ХІМВОДОПІДГОТОВКИ	104
17.	О.В. ШАЛЫГИНА, Л.Л. БРАГИНА, Г.И. МИРОНОВА, Г.К. ВОРОНОВ РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТОЙКИХ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ВОДОНАГРЕВАТЕЛЬНОЙ АППАРАТУРЫ	114
18.	В.В. ДЕЙНЕКА, А.М. КОРОГОДСЬКА, Г.М. ШАБАНОВА, С.М. ЛОГВІНКОВ, О.В. ПИЛИПЧАТИН ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ СПЕЦІАЛЬНИХ ЦЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК СИСТЕМИ $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	119
19.	О.Г. ЛЕВИЦЬКА, М.Д. ВОЛОШИН, С.В. ВЛАСЯН, В.С. СОЛОДОВНИК, Л.П. ДЕЙНЕГА ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ҐРУНТІВ В РАЙОНІ МУЛОВИХ КАРТ ПРАВОБЕРЕЖНИХ ОЧИСНИХ СПОРУД м. ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬКА	126
20.	О.Г. САВЧЕНКО, Г.Д. ФЕДОРОВ, А.В. СУПРЯГА ВИЗНАЧЕННЯ ЗУСИЛЛЯ ПРИТИСКАННЯ ВАЛКА ДО ТАРЕЛИ У ТАРИЛЧАСТО-ВАЛКОВОМУ АКТИВАТОРІ ТА ОЦІНКА ТИСКУ ПІД ВАЛКОМ	131
21.	М.Г. ЄМЕЛЬЯНЕНКО, О.Ю. КРОТ, А.В. СУПРЯГА, Н.П. ЧИЖИКОВА РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ВІБРОПРЕСУ	138
22.	О.М. МУРАТОВА, С.А. ЛЕЩЕНКО, І.В. СЕНКЕВИЧ, Т.П. КУЛІКОВА РОЗРОБКА МЕМБРАННОЇ ТЕХНОЛОГІЇ РЕГЕНЕРАЦІЇ НІКЕЛЮ	144
23.	О.О. СМІРНОВ, Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, С.Г. ДЕРІБО, ХАССАН МУССА ДІАБ ЕЛЕКТРОЛІЗНА УСТАНОВКА ДЛЯ СИНТЕЗУ КОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ NaClO та ClO_2	148

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск
“Хімія, хімічна технологія та екологія ”

Збірник наукових праць

Випуск № 31

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. № 104-11

Підп. до друку 13.07.2011 р. Формат 60х84 1/16. Папір офісний.
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 8. Обл.-вид. арк. 8.
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 56877. 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 № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.

61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16