

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

Сборник научных трудов

65'2011

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. Лупиков, д-р техн. наук, проф.
О.К. Морачковский, д-р техн. наук, проф.
В.И. Николаенко, канд. ист. наук, проф.
В.А. Пуляев, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.
Г.М. Сучков, д-р техн. наук, проф.
Ю.В. Тимофеев, д-р техн. наук, проф.
Н.А. Ткачук, д-р техн. наук, проф.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ответственный редактор

М.И. Рыщенко, д-р техн. наук, проф.

Ответственный секретарь

Г.Н. Шабанова, д-р техн. наук, проф.

В.Л. Авраменко, канд. техн. наук, проф.
Б.И. Байрачный, д-р техн. наук, проф.
Л.Л. Брагина, д-р техн. наук, проф.
Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.
Г.И. Гринь, д-р техн. наук, проф.
И.Н. Демидов, д-р техн. наук, проф.
А.М. Каратеев, д-р хим. наук, проф.
Н.Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф.
А.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.
А.П. Мельник, д-р техн. наук, проф.
А.С. Савенков, д-р техн. наук, проф.
Г.Д. Семченко, д-р техн. наук, проф.
С.А. Слободской, д-р техн. наук, проф.
Р.Д. Сытник, д-р техн. наук, проф.
Л.Л. Товажнянский, д-р техн. наук, проф.
В.И. Тошинский, д-р техн. наук, проф.
В.П. Шапорев, д-р техн. наук, проф.

АДРЕС РЕДКОЛЛЕГИИ

61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21, НТУ «ХПИ»

Кафедра керамики

Тел. (057) 707-60-51

e-mail: szelentcov@kpi.kharkov.ua

Харьков 2011

УДК 621.833

Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2011. – № 65. – 172 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 № 10 від 01.11.2011 р.**

ISSN 2079-0821

© Національний технічний університет «ХПІ», 2011

О.Л. СИНЧЕСКУЛ, викладач-стажист, НТУ „ХП”,
А.М. БУТЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ „ХП”,
Є.О. МИХАЙЛОВА, канд. техн. наук, доц., НТУ „ХП”,
В.О. ЛОБОЙКО, канд. техн. наук, доц., НТУ „ХП”

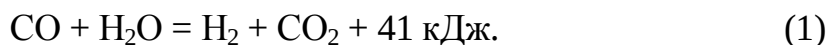
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІЗАТОРА СТК, ЯКИЙ НЕ МІСТИТЬ СПОЛУК СУЛЬФУРУ

У статті представлені дані щодо фізико-хімічних досліджень каталізатора СТК, одержаного методом сумісного осадження сполук феруму (III), хрому (VI) та купруму (II), які не містять сполук сульфуру. Застосування новітньої методики ДНДП «Хімтехнологія» стосовно експрес оцінки якості каталізаторів дало можливість отримати дані, які свідчать про збільшений на 6 – 10 місяців строку служби дослідного зразка у порівнянні з його сучасним вітчизняним аналогом.

В статье представлены данные относительно физико-химических исследований катализатора СТК, полученного методом совместного осаждения соединений Fe (III), Cr (VI) и Cu (II), которые не содержат соединений S. Применение новейшей методики ГНИПИ «Химтехнология» касательно экспресс-оценки качества катализаторов дало возможность получить данные, которые свидетельствуют об увеличенном на 6 – 10 месяцев сроке службы опытного образца в сравнении с его современным отечественным аналогом.

The article presents data about physico-chemical research of a STK catalyst. The catalyst which does not contain sulfur compounds was produced by coprecipitation of Fe (III), chromium (VI) and copper (II) compounds. The use of modern methods of NSRDI “Himtehnologiya”, that directed at rapid assessment of catalyst’s quality, made it possible to obtain data that indicate catalyst’s life time increased by 6 – 10 months in comparison with its modern domestic analogue.

Середньотемпературна конверсія карбон (II) оксиду водяним паром є складовою частиною процесу одержання водню – основного компоненту синтез-газу для виробництва амоніаку. Вона протікає згідно реакції (1):

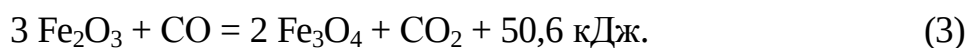
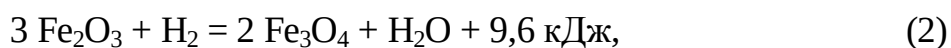


Для зниження температури перебігу вказаної реакції, а також підвищити її швидкість в промислових умовах даний процес здійснюється на оксидному каталізаторі СТК, в області температур 603 – 723 К. Це забезпечує досить високу інтенсивність процесу за неповному перетворенні CO, яке обумовлено станом

рівноваги. Після першої ступені одержують конвертований газ із залишковою концентрацією СО приблизно 2,0 – 3,0 об. % [1, 2].

На разі в промисловості використовуються контакти на основі оксидів феруму (III), хрому (III) та купруму (II), які добре зарекомендували себе за досить довгий час роботи.

Активною фазою всіх вказаних каталізаторів відносно реакції конверсії карбон (II) оксиду водяною парою є магнетит – Fe_3O_4 . До первісного складу товарного каталізатора входить $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – кристалічний оксид феруму ромбоєдричної структури. Для перетворення $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в активний магнетит каталізатор відновлюють газовою сумішшю, яка містить СО, H_2 , CO_2 і водяну пару. Процес проводять за температури не вище 773 К і атмосферним тиском за наступними реакціями (2) і (3):



Хром (III) оксид, який входить до складу даного каталізатора, відіграє роль текстурного промотора, який збільшує термостійкість каталізатора. На стадії нагрівання каталізатора в процесі його відновлення з'являється Fe_3O_4 за реакціями (2) і (3), який зв'язує Cr_2O_3 в шпінель. А той магнетит, що залишився, утворює зі шпінеллю твердий розчин типу $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, в результаті того, що обидва компонента мають одну і ту ж кубічну кристалічну ґратку [3]. Порівняння активності чистої фази Fe_3O_4 і твердого розчину показує, що їх каталітичні властивості приблизно однакові [4]. Також використовують деякі активуючі добавки до каталізатора, які підвищують його активність. Вони змінюють хімічний склад каталізатора і, тим самим, прискорюють цільову реакцію.

У теперішній час спеціалісти в області каталізу вже визначилися з найбільш оптимальним складом каталізатора СТК. І вітчизняні, і закордонні промислові каталізатори СТК містять, у перерахунку на оксиди, 80 – 90 мас. % ферум (III) оксиду і 7 – 10 мас. % хром (III) оксиду, а також іноді 1,5 – 2,5 мас. % купрум (II) оксиду як промотора, що підвищує активність.

Зараз існують два способи отримання такого каталізатора.

Перший, так зване роздільне осадження, базується на отриманні з розчинів солей нерозчинних у воді сполук феруму та купруму (залежно від марки каталізатора) у вигляді гідроксидів, карбонатів і гідроксокарбонатів з на-

ступним їхнім термічним розкладанням. Далі отримані оксиди змішуються з хромовою кислотою.

Другий – це спосіб сумісного осадження (співосадження) всіх компонентів каталізатора [5]. Для цього розчини вихідних речовин феруму спочатку змішують із необхідною кількістю добавок, що промотують, і сполук хрому, а потім осаджують карбонатами або гідроксидами лужних чи амонійних солей. Технологія сумісного осадження дозволяє одержати каталітичну систему, у якій взаємодія компонентів є значно більш глибокою, ніж в процесі їх механічного змішування. Одержаний за таким способом каталізатор має підвищену термічну стійкість і активність, що з успіхом доведено на практиці. Як сировину для одержання каталізатора СТК, у більшості випадків, використовують сульфати феруму (III) та купруму (II), а також хром (VI) оксид, які осаджують за допомогою карбонатів або гідроксидів натрію чи амонію.

При цьому, процес сумісного осадження всіх компонентів каталізатора, особливо хрому, не є простим, в першу чергу, внаслідок складності хімічних перетворень, в результаті яких сполуки хрому (VI) під дією ферум (II) сульфату, в кислому середовищі за рахунок присутності концентрованої сульфатної кислоти, повинні змінювати свій ступінь окиснення з + 6 до + 3, що у підсумку і дає можливість співосадити хром у вигляді гідроксиду $\text{Cr}(\text{OH})_3$ разом з $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Подібна ситуація спостерігається тільки у випадку сульфатної природи вихідних солей феруму та купруму. Але недоліком такого способу приготування каталізатора СТК є, по-перше, наявність у готовому каталізаторі сульфат-іонів, які в процесі відновлення Fe_2O_3 до Fe_3O_4 утворюють дигідроген сульфід H_2S – отруту каталізатора низькотемпературної конверсії CO . По-друге, сульфат-іони, які адсорбуються гідроксидами Cr^{3+} та Fe^{3+} значно знижують як їх поверхню, так і поверхню виготовленого каталізатора СТК, що також негативно впливає на його активність. Вказаних недоліків можна уникнути, якщо вихідними реагентами вибрати не сульфати, а хлориди вказаних елементів.

Таким чином, методом сумісного осадження компонентів нами був отриманий каталізатор СТК із вказаної вище сировини, яка не містить сполук сульфуру. Як осаджувач використовували розчин вуглеамонійних солей. Дана рішенні обумовлюється також і тим, що на відміну від натрій карбонату в процесі отримання осаду побічним продуктом є термічно нестійка сполука амоній хлорид. Дана речовина завдяки особливостям своїх фізико-хімічних

властивостей значно легше виділяється з осаду під час його промивки в порівнянні з сульфатами, а та частина, що залишилася в каталізаторній масі легко сублімується в подальшому процесі термічного розкладання гідроксосполук феруму, хрому та купруму для утворення відповідних оксидів. Отриманий каталізатор мав склад у перерахунку на оксиди: 86 мас. % ферум (III) оксиду і 8 мас. % хром (III) оксиду, а також іноді 2 мас. % купрум (II) оксиду.

Подальші дослідження отриманого каталізатора на активність в процесі парової СО в інтервалі температур 553 – 673 К показали, що він повністю відповідає сучасному рівню його вітчизняних та іноземних аналогів. Даний показник за стандартної температури 623 К склав $2,14 \text{ нсм}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$. Єдине, що відрізнялося від сучасного вітчизняного аналога СТК-СМТ, так це дещо підвищений в середньому на 11 % ступінь перетворення карбон (II) оксиду в інтервалі температур від 573 до 623 К. Імовірно поясненням цього факту може служити значення його питомої поверхні, яке на 14,6 % більше ніж у каталізатора СТК-СМТ ($58,8 \text{ м}^2/\text{г}$ проти $51,3 \text{ м}^2/\text{г}$).

Після того, як були отримані вказані вище дані, постало питання визначення довговічності отриманого зразка. Однак в виду того, що строк служби даних каталізаторів доволі тривалий (5 – 7 років), то було вирішено не піддавати його повному робочому циклу, а провести тестування дослідного зразка каталізатора СТК за методом експрес-оцінки його якості. Для здійснення цієї мети ми звернулися за допомогою до ДНДП «Хімтехнологія» (м. Сєвєродонецьк).

На разі співробітниками його закладу розроблені нетрадиційні методи комплексної експрес-оцінки якості різних каталізаторів, в число яких входить і каталізатор середньотемпературної конверсії карбон (II) оксиду водяною парою. В їх основу покладено глибоке, ретельне дослідження комплексу фізико-хімічних досліджень властивостей каталізаторів, їх каталітичних здібностей та особливостей, а також виявлення багатofакторного впливу реакційних умов і екстремальних нерегламентованих ситуацій на каталізатор дозволяє правильно оцінити їх позитивні властивості і виявити недоліки.

Одним з таких нетрадиційних методів є експрес-оцінка термостабільності каталізатора методом високотемпературної рентгенографії в реакційних умовах. Цей метод дозволяє спостерігати процес термічного спікання активного компонента каталізатора і моделювати зміни структури, які відбуваються при тривалій експлуатації каталізатора в промислових умовах.

В основі методу лежить встановлена кореляційна залежність між тривалістю роботи каталізатора в промислових умовах і змінами його кристалічної структури.

Рентгенівські дифракційні спектри, що дозволяють визначити фазовий склад і структурні характеристики свіжого зразка каталізатора і того, що відпрацював 7 років в промислових умовах наведені на рис. 1.

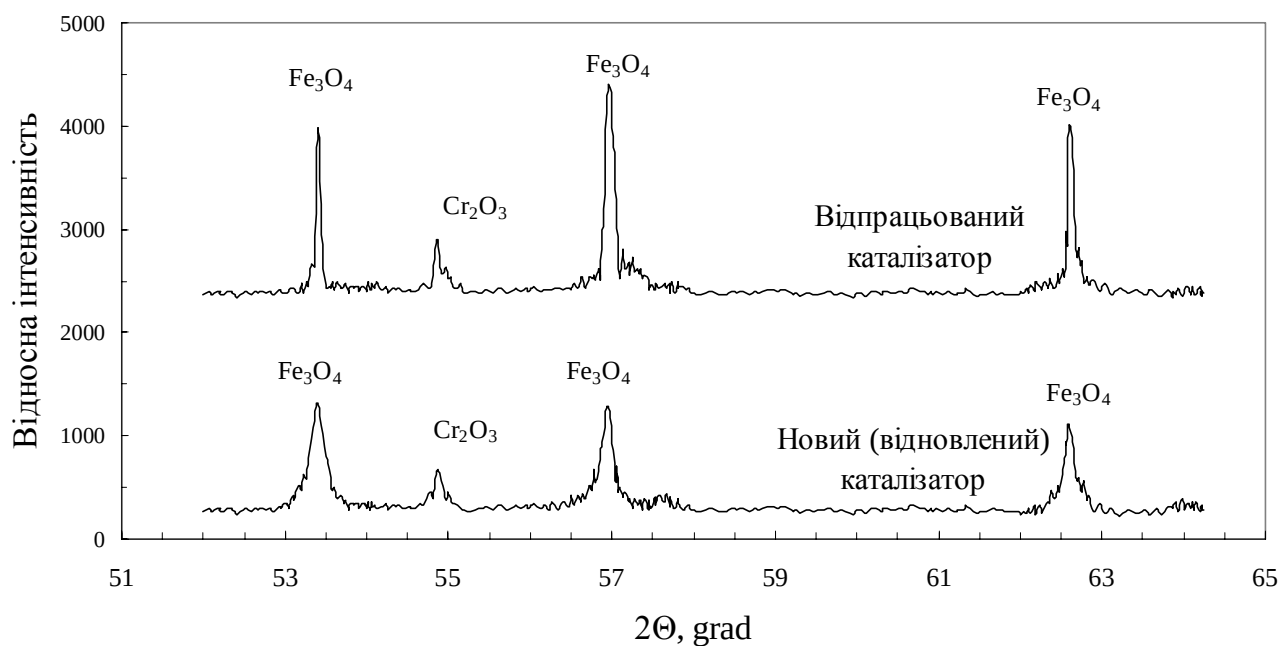


Рис. 1. Рентгенограми свіжого і відпрацьованого зразків каталізатора СТК

Зі збільшенням часу експлуатації, дифракційні лінії стають більш вузькими і високими, що відповідає збільшенню розмірів кристалів, тобто в процесі експлуатації відбувається спікання

Аналогічна зміна кристалічної структури свіжого каталізатора спостерігається за умови його прожарювання.

На рис. 2 наведена рентгенограма каталізатора СТК, яку отримали безпосередньо в термокамері з протоком реакційних газових сумішей протягом 10 годин за різних температур. Як стверджують розробники даної методики тестування, за 1023 К новий каталізатор СТК набуває змін своєї кристалічної структури, аналогічних відпрацьованому зразку.

Аналіз отриманих рентгенограм дозволяє відмітити, що значної зміни форми рентгенівських піків не відбувалося. Про це свідчать дані з рис. 1 та рис. 2. Отже була помічена ідентичність характеру змін кристалічної структури свіжого каталізатора, який був прожарений в рентгенівській термокаме-

рі в реакційному газовому середовищі, і того, що відпрацював певний час в промислових умовах. Це дозволяє моделювати процес структурної дезактивації і прогнозувати тривалість експлуатації зразка, який піддавали тестуванню.

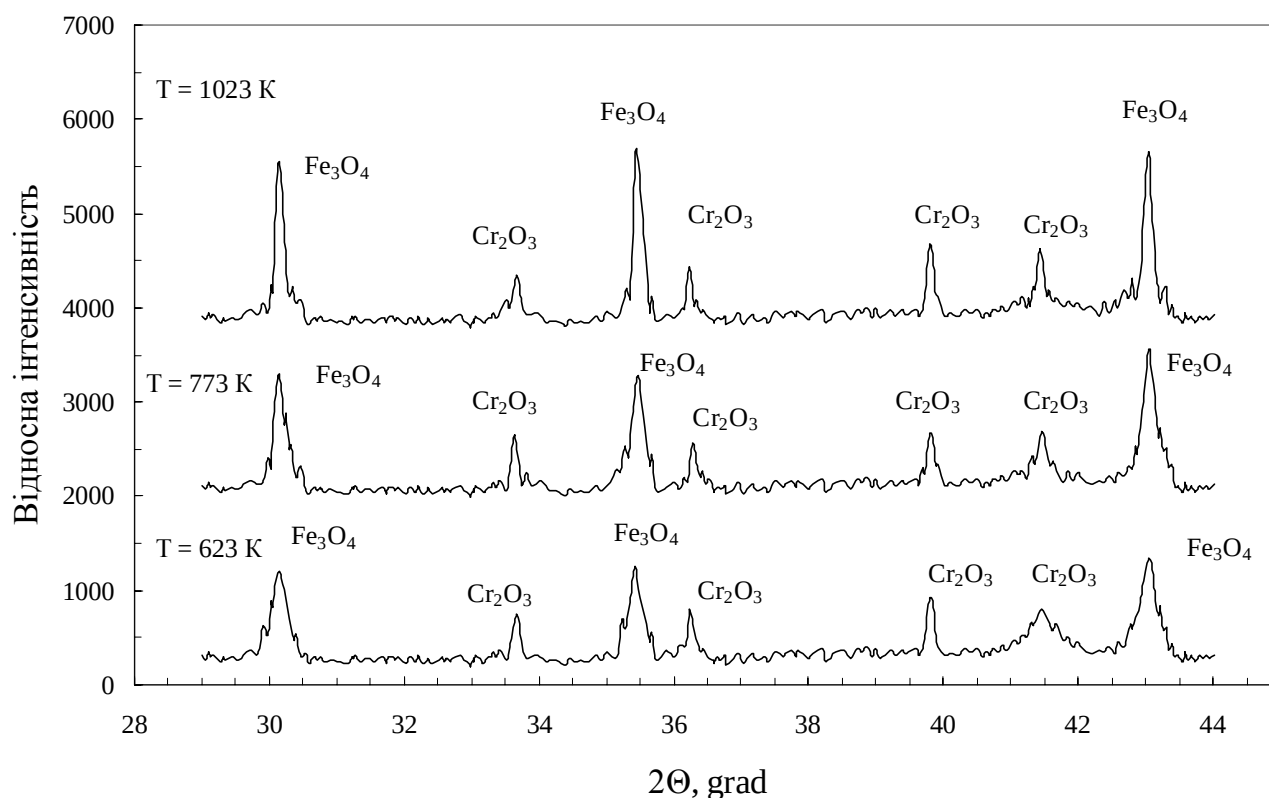


Рис. 2. Рентгенограми дослідного зразка каталізатора СТК, прожарених за різних температур в термокамері в газовому середовищі

Порівняння дифракційних ліній з рис. 1 та рис. 2 дає можливість стверджувати, що термічна стійкість дослідного зразка каталізатора навіть дещо вища за подібний показник його аналога СТК-СМТ. Точних цифр стосовно терміну, на який дослідний зразок може перепрацювати свого промислового аналога, зараз зазначити важко. Але, судячи з висоти піків відпрацьованого і дослідного зразків (за $T = 1023\text{ K}$), то можна зробити припущення, що термін роботи даного каталізатора повинен збільшитися не менш ніж на 6 місяців. Підтвердженням цього також може бути значення питомої поверхні відпрацьованого і дослідного зразків каталізаторів, які знаходилися складали 33,2 та 36,8 m^2/g відповідно.

Не менш важливим при тестуванні якості даного каталізатора, є також і постійність його механічної міцності, яка, як відомо, є дуже сильно впливає

на його тривалість. Так як в процесі експлуатації відбувається часткове руйнування таблеток, або екструдатів каталізатора з утворенням дрібного пилю, який призводить до небажаного підняття гідравлічного опору у реакторі.

В такому випадку дуже важливим є і тест на стійкість каталізаторів до крапельної вологи, що моделює тривалу експлуатацію каталізаторів в паровому середовищі. Цей тест полягає в багаторазових гідротермальних обробках за температури 723 К та тиску 5 МПа протягом 5 годин, що чергуються операціями сушіння і прожарювання каталізатора.

У таблиці наведена порівняльна характеристика даних механічної міцності відпрацьованого, нового і дослідного зразків каталізатора СТК у вихідному стані, після відновлення та після 5 циклів гідротермальної обробки. Вибір числа циклів даної обробки обумовлений попередніми дослідженнями співробітниками ДНДПІ «Хімтехнологія».

Таблиця

Механічна міцність зразків каталізатора СТК в різних станах

Зразок каталізатора	Механічна міцність при роздавлюванні за утворюючою, МПа		
	Вихідний стан	Відновлений	Відновлений, після 5-кратній гідротермальній обробці
СТК-СМТ (відпрацьований)	2,07	—	—
СТК-СМТ (новий)	3,21	2,62	1,21
Дослідний	3,57	2,91	1,38

Як видно з таблиці міцність нових таблеток каталізаторів в початковому стані знаходиться на приблизно однаковому рівні. Різниця складає приблизно 10 %. Незначне розходження міцності виявляється і для відновлених зразків каталізатора. За умови гідротермальної обробки виявляється більш істотне погіршення міцнісних властивостей гранул каталізаторів відносно їх вихідного стану. Після даної операції це значення практично співпало з тим, що відповідає відпрацьованому стану. Однак слід відмітити, що десяти відсоткова перевага в даному показнику для дослідного зразка все ж таки зберігалася. Враховуючи попередні підрахунки, а також значення залишкової механічної міцності після такої обробки, можна зробити припущення, що дослідний каталізатор СТК повинен мати строк служби на 6 – 10 місяців довший за подібний показник для його вітчизняного аналога.

Щоб оцінити зміну механічної міцності зразків каталізатора СТК-СМТ та дослідного в динаміці нами була побудована її залежність від кратності гідротермальної обробки, яка наведена на рис. 3.

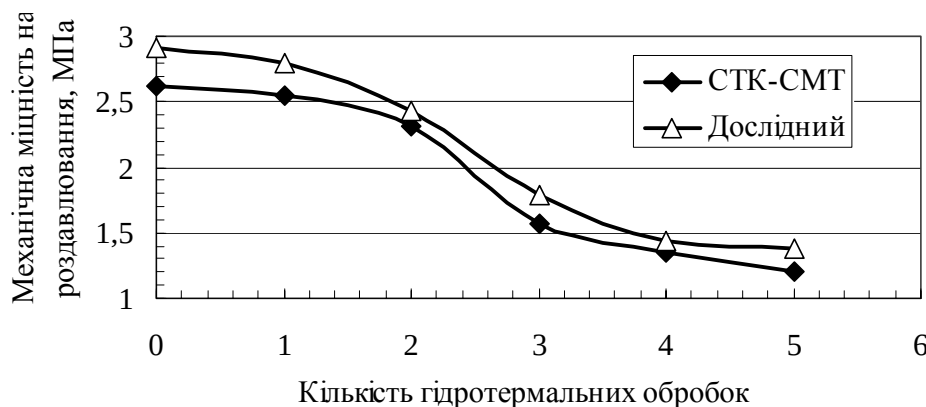


Рис. 3. Залежність механічної міцності зразків каталізатора СТК-СМТ та дослідного від кратності гідротермальної обробки

З рис. 3 чітко видно, що обидва зразки мають однаковий вид даних залежностей. Після третього циклу гідротермальної обробки спостерігається різке падіння значення механічної міцності гранул, яке потім уповільнюється.

Таким чином, на основі отриманих даних можна зробити припущення, що дослідний зразок каталізатора СТК, який не містить сполук сульфуру, є достатньо міцним в порівнянні з його сучасними аналогами і повинен мати строк служби приблизно на 6 – 10 місяців довший.

Список літератури: 1. Семенов В.П. Производство аммиака / [В.П. Семенов, Г.Ф. Киселев, А.А. Орлов и др.]; под ред. В.П. Семенова. – М.: Химия, 1985. – 368 с. 2. Товажнянський Л.Л. Технологія зв'язаного азоту: підручник / [Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лобойко, Г.І. Гринь та ін.]; под ред. О.Я. Лобойко. – Х.: НТУ «ХПІ», 2007. – 536 с. 3. Атрощенко В.И. Технологія связанного азота / [В.И. Атрощенко, А.М. Алексеев, А.П. Засорин и др.]; под ред. В.И. Атрощенко. – К.: Вища шк., 1985. – 327 с. 4. Янковський М.А. Технологія аміаку: навчальний посібник / [М.А. Янковський, І.М. Демиденко, Б.І. Мельников та ін.]. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2004. – 300 с. 5. Пат. 2275963 Российская федерация, МПК С2 В01J37/03, В01J23/745, В01J23/26. Способ приготовления железохромового катализатора / Комова З.В. (Россия), Калинченко Ф.В. (Украина), Коробка Н.С. (Украина), Деркач В.К. (Украина), Полосина Л.В. (Украина), Калиневич А.Ю. (Россия), Данилова Л.Г. (Россия), Шихалеев А.Е. (Украина), Пантазьев Г.И. (Украина), Кубрак Л.П. (Украина); заявитель и патентообладатель ООО «Алвиго-М» (Россия). – № 2004110959/04; заявл. 13.04.04; опубл. 10.10.05., Бюл. 13.

Надійшла до редколегії 31.10.11

А.А. МАЙЗЕЛИС, аспирант, НТУ «ХПИ»,

Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

Л.В. ТРУБНИКОВА, канд. техн. наук, ст. науч. сотрудн., НТУ «ХПИ»

ВЛИЯНИЕ ИЗБЫТКА АММИАКА НА ВЫДЕЛЕНИЕ МЕДИ И НИКЕЛЯ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Представлені результати дослідження впливу надлишку вільного аміаку в електроліті на роздільне та сумісне виділення міді та нікелю на обертовому дисковому електроді в слаболужному середовищі. Збільшення надлишку аміаку в електроліті подавляє ступеневий розряд іонів міді, знижує величину граничного струму виділення і міді, і нікелю, а також знижує ступінь впливу інтенсивності перемішування в області виділення водню.

Представлены результаты исследования влияния избытка свободного аммиака в электролите на раздельное и совместное выделение меди и никеля на вращающемся дисковом электроде в слабощелочной среде. Увеличение избытка аммиака в электролите подавляет ступенчатый разряд ионов меди, снижает величину предельного тока выделения и меди, и никеля, а также снижает степень влияния интенсивности перемешивания в области выделения водорода.

The influence of free ammonia excess in the electrolyte on the copper, nickel and copper-nickel alloys electrodeposition on the rotating disk electrode in a weak alkaline electrolyte is presented. The increase in the ammonia excess in the electrolyte suppresses the stepped discharge of copper ions, reduces the limiting current of the copper and nickel electrodeposition, and reduces the influence of the stirring intensity at the region of the hydrogen evolution.

Вступление. Аммиакатные электролиты применяют для нанесения покрытий металлами и сплавами [1]. Растворы, содержащие ионы аммония и аммиак, используют для выщелачивания металлов, образующих аммиачные комплексы, из различных твердых отходов [2]. Из этих растворов выделяют электролизом металлы. Растворы, содержащие аммиачные комплексы меди и никеля раздельно и совместно, образуются при переработке, например, шламов нейтрализации сточных вод, отработанных медно-никелевых пресс-форм, отработанных травильных растворов производства печатных плат и др. Кинетика выделения и меди, и никеля из аммиачных электролитов, содержащих значительный избыток аммиака, достаточно хорошо изучена [3]. Однако для более безопасной работы с аммиачными электролитами необходимо снижать концентрацию свободного аммиака. Следствием этого является изменение состава комплексов, присутствующих в электролите, а также ус-

ловий электролиза.

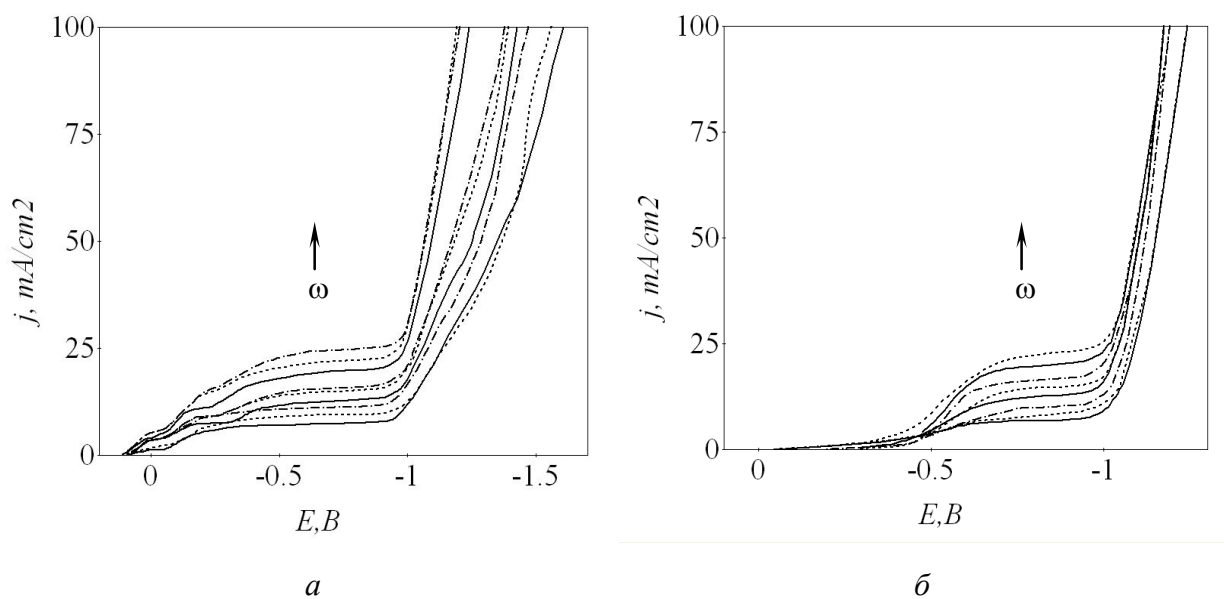
Методика исследований. Поляризационные зависимости получали с использованием потенциостата ПИ-50.1. Влияние интенсивности перемешивания электролита на раздельное и совместное выделение меди и никеля изучали с использованием вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Скорость вращения электрода, рад/с: 0; 36,5; 52,3; 73,6; 92,9; 132,5; 169,8; 241,2; 308,0; 398,0. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода. Исследования проводили как в растворах, содержащих значительный избыток лиганда, так и в растворах, содержащих аммиак лишь в количестве, обеспечивающем химическую стойкость соответствующих электролитов (табл. 1). Значение pH электролитов 8,5.

Таблица 1

Состав растворов для раздельного и совместного выделения меди и никеля

№ раствора	$[\text{Cu}^{2+}]$	$[\text{Ni}^{2+}]$	$[\text{NH}_3(\text{NH}_4^+)]$	$[\text{NH}_3(\text{NH}_4^+)]/[\text{Me}^+]$
1	0,02	-	0,24	12
2	-	0,03	0,24	8
3	0,02	0,03	0,24	4,8
4	0,02	-	1,0	50
5	-	0,03	1,0	33,3
6	0,02	0,03	1,0	20

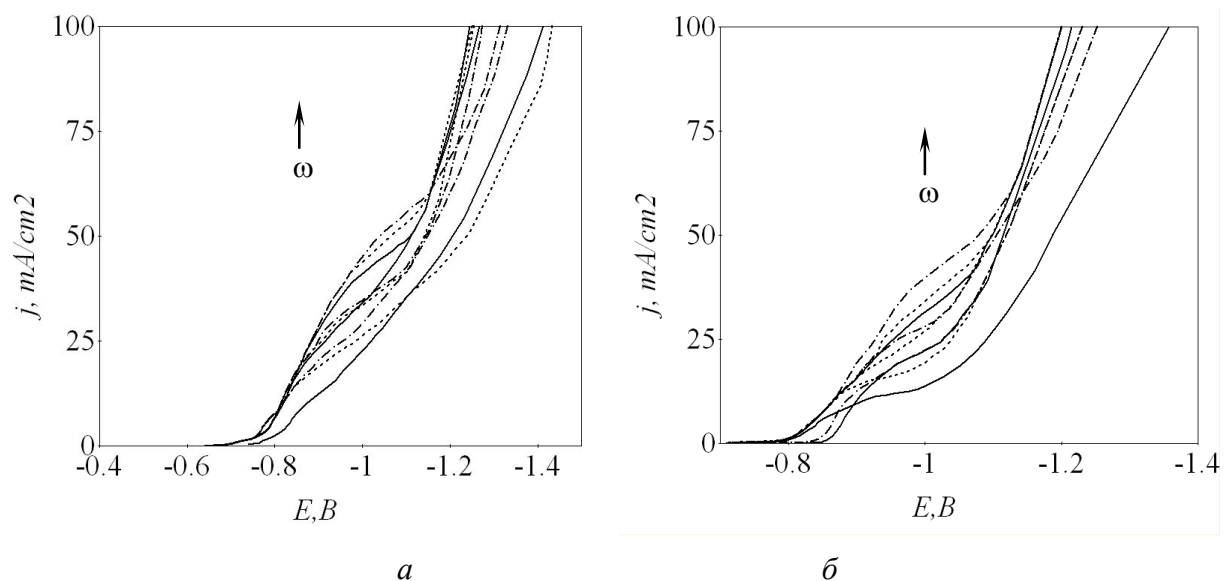
Результаты исследований. При значительном избытке аммиака (электролит № 4), обеспечивающем образование, в основном, комплексов с высшим координационным числом, катодные поляризационные зависимости выделения меди имеют только одну волну разряда аммиачного комплекса меди (рис. 1 б). При меньшем его значении (электролит № 1) на катодных зависимостях наблюдаются три волны, две из которых соответствуют ступенчатому восстановлению комплексов меди (рис. 1 а). Высота всех волн увеличивается с увеличением интенсивности перемешивания электролита. Кроме того, при малом избытке аммиака, наблюдается более существенное влияние интенсивности перемешивания в области выделения меди совместно с водородом. Причиной этого может быть как более значительное развитие поверхности электрода или наличие еще одной парциальной волны восстановления ионов меди, так и влияние аммиака на перенапряжение выделения водорода.



Состав растворов по табл.: *a* – № 1; *б* – № 4.

Рис. 1. Катодные поляризационные зависимости выделения меди на ВДЭ

Выделение никеля из аммиакатных электролитов происходит совместно с водородом (рис. 2).

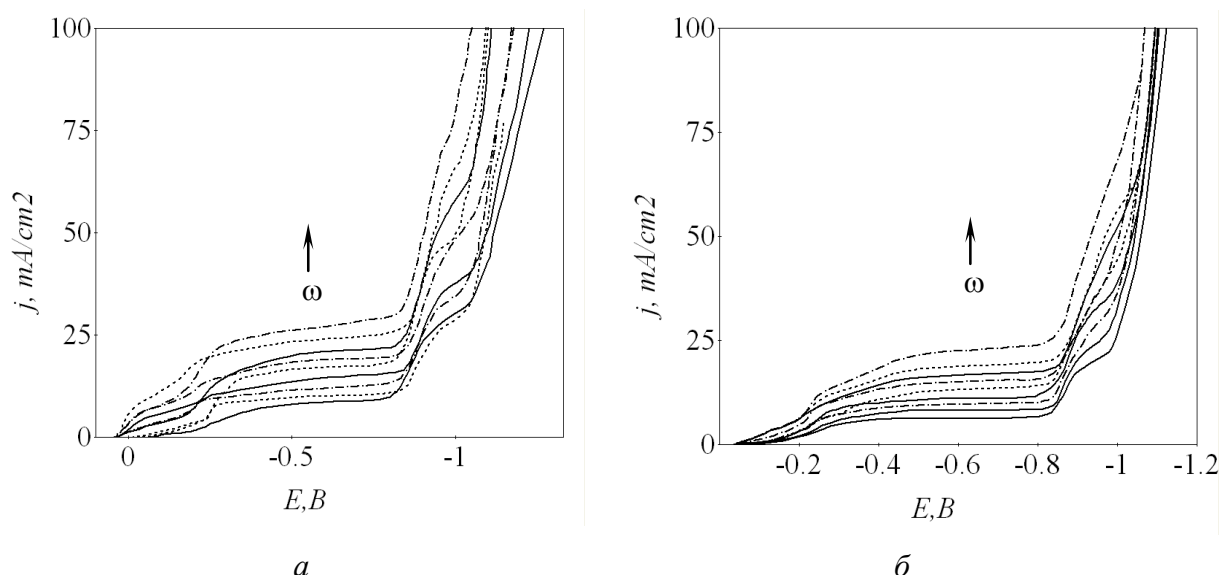


Состав растворов по табл.: *a* – № 2; *б* – № 5.

Рис. 2. Катодные поляризационные зависимости выделения никеля на ВДЭ

Высота менее выраженных, по сравнению с медью, площадок предельного тока увеличивается с увеличением интенсивности перемешивания и снижается с увеличением избытка аммиака. При выделении на вращающемся дисковом электроде сплава медь-никель торможение ступенчатого разряда меди при увеличении избытка аммиака проявляется в меньшей степени за

счет, по-видимому, меньшего избытка аммиака в растворах, содержащих суммарную концентрацию металлов (рис. 3). Кроме того, высота площадок предельного тока выделения сплава соответствует сумме высот предельных токов раздельного выделения меди и никеля, а влияние интенсивности перемешивания в области выделения водорода при уменьшении избытка — в большей.



Состав растворов по табл.: *a* – № 3; *б* – № 6.

Рис. 3. Катодные поляризационные зависимости выделения сплава на ВДЭ

Выводы. Увеличение скорости вращения дискового электрода сопровождается повышением интенсивности как раздельного, так и совместного выделения меди и никеля. Увеличение избытка аммиака в электролите снижает величину предельного тока выделения и меди, и никеля. При отношении концентрации аммонийно-аммиачной составляющей к концентрации ионов меди 50 : 1 подавляется ступенчатый разряд меди.

Список литературы: 1. Ажогин Ф.Ф. Гальванотехника: справ. изд. / [Ф.Ф.Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Галь и др.]. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с. 2. Алабышев А.Ф. Прикладная электрохимия / [А.Ф. Алабышев, П.М. Вячеславов, А.А. Гальнбек и др.]; под ред. Н.П. Федотьева – Л.: Химия. – 1974. – 536 с. 3. Hapel M. Investigations into the electroreduction of copper (II) ions on chalcocite in ammonia solutions using the rotating disc electrode method / M. Hapel // J. Electroanal Chem. – 1976. – Vol. 74. – P. 37 – 51.

Поступила в редколлегию 20.10.11

В.В. ЄВЛАШ, докт. техн. наук, проф., ХДУХТ, Харків
М.І. ПОГОЖХ, докт. техн. наук, проф., ХДУХТ, Харків
В.О. АКМЕН, ст. викладач, ХДУХТ, Харків
О.Г. ДЬЯКОВ, канд. техн. наук, доц., ХДУХТ, Харків

ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ СОЛОДКИХ ПЛИТОК ЗБАГАЧЕНИХ ГЕМОВИМ ЗАЛІЗОМ

В статті досліджено кінетику сорбції солодких плиток «Калгемчик», «Редгемчик» та «Фітогемчик» за різної вологості оточуючого середовища. Встановлено раціональні умови температурно-вологісного режиму при їх зберіганні.

В статье исследовано кинетику сорбции сладких плиток «Калгемчик», «Редгемчик» и «Фитогемчик» при различной влажности окружающей среды. Установлены рациональные условия температурно-влажностного режима для их хранения.

Kinetics of persorption of sweet tiles of «Kalgemchyk», «Redgemchyk» and «Fytogemchyk» was investigated in the article at different humidity of environment. The rational terms of the temperature and humidity modes are set for their storage.

Відомо, що одним із шляхів вирішення проблеми аліментарних захворювань серед населення є збагачення продуктів на дефіцитні мікронутрієнти. Для цього широко використовуються біологічно-активні та дієтичні добавки. Так для вирішення проблеми профілактики залізодефіцитних анемії серед жінок та дітей в Україні, на основі ірису тираженого, шляхом введення дієтичних добавок «Редгем», «Калгем», «Фітогем», що містять гемове залізо [1], розроблено солодкі плитки антианемічного спрямування «Редгемчик», «Калгемчик», «Фітогемчик».

Ірисні продукти, у тому числі і солодкі плитки «Калгемчик», «Редгемчик» та «Фітогемчик», відносяться до продуктів з низьким вмістом вологи. Це вимагає визначення відповідних умов температурно-вологісного режиму при їх зберіганні та вибір таро-пакувальних матеріалів. При цьому необхідно враховувати, що підвищення вологості середовища сприяє зволоженню поверхні виробів, активізації діяльності ферментів, мікроорганізмів, у наслідок чого відбувається пліснявіння та розвиток патогенної мікрофлори. За умови низької вологості повітря відбувається втрата продуктом вологи, маси та відповідно поступове висихання, що веде до зміни товарознавчих показників

якості продукту (зміцненню консистенції, порушенню дрібнокристалічної структури, зміні смаку та інше). Тобто відбувається процес вологообміну між продуктом і повітрям. Швидкість протікання процесу визначається гігроскопічністю (сорбційними характеристиками), консистенцією і залежить від вологості повітря, напрямку і швидкості масопереносу вологи між продуктом та оточуючим середовищем при зберіганні [2].

З метою визначення умов, за яких солодкі плитки «Калгемчик», «Редгемчик» та «Фітогемчик» зберігають задані властивості, вивчено їх сорбційні характеристики. Дослідження проводили тензометричним методом за температури повітря 18 ± 2 °C (за рекомендаціями НТД) та вологості повітря $\varphi = 40 \dots 90$ %. В якості критерію [3] при виборі раціонального вологісного режиму зберігання обрано постійні величини вологовмісту солодких плиток (вологовміст солодких плиток після виготовлення – $0,055 \dots 0,059$ кг/кг), яка залежить від вологості оточуючого середовища та тривалості зберігання солодких плиток (доба). Запропонований критерій має наступний вигляд:

$$Q_{\varphi} = \sum_{i=1}^N |W_i - W_3| \xrightarrow[\varphi = \text{const}]{} \min,$$

де: N – кількість випробувань при зберіганні, шт; W_3 – контрольний вологовміст, що дорівнюється $0,06$ кг/кг; W_i – поточна величина вологовмісту; φ – вологість оточуючого середовища

Результати обчислення критерію Q для солодких плиток «Калгемчик», «Редгемчик» та «Фітогемчик» надано у таблиці. За контроль взято ірис напівтвердий тиражений.

Аналіз представлених на рисунках 1...3 кривих показує, що за відносної вологості повітря $70 \dots 80\%$, згідно критерію 1, протягом рекомендованих строків зберігання (2 місяці) у солодких плитках «Калгемчик», «Редгемчик» та «Фітогемчик» зміна вологовмісту відбувається повільно, що спостерігається на відповідних кривих сорбції.

Слід очікувати, що за вологості повітря – 75% , солодкі плитки будуть характеризуватись майже постійним вологовмістом протягом всього терміну зберігання. Цей факт максимально відповідає висунутому критерію та раціональній вологості повітря при зберіганні. За інших величин вологості повітря основна зміна вологовмісту спостерігається у перші тижні зберігання, після

чого вологовміст у продукті стабілізується і крива сорбції виходить на постійне значення.

Таблиця

Критерій Q для солодких плиток «Калгемчик», «Редгемчик»
та «Фітогемчик» при заданому ф

Вологість оточуючого середовища, %	Солодка плитка «Редгемчик»	Солодка плитка «Каленгемчик»	Солодка плитка «Фітогемчик»	Контроль
1	2	3	4	5
90	0,4271	0,4608	0,4509	0,4062
80	0,0817	0,0879	0,0972	0,1496
70	0,074	0,0537	0,0763	0,109
60	0,2548	0,2626	0,2779	0,2685
50	0,3204	0,2353	0,3084	0,2993
40	0,30935	0,30276	0,2833	0,31427

Результати експериментальних досліджень представлено у вигляді кривих сорбції на рис. 1 ÷ 4.

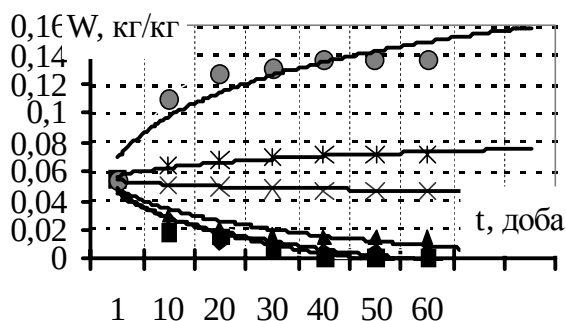


Рис. 1. Кінетика сорбції солодкої плитки "Редгемчик" за різної вологості повітря:

◆ 40% ■ 50% ▲ 60%
× 70% ✖ 80% ● 90%

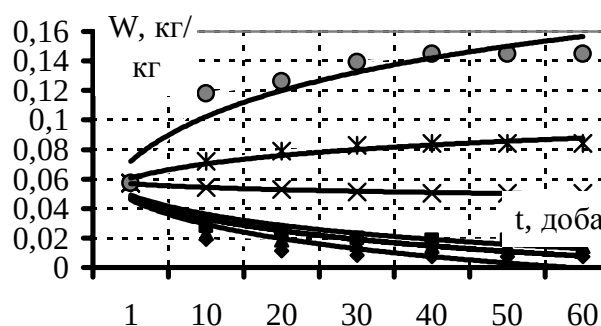


Рис. 2. Кінетика сорбції солодкої плитки "Каленгемчик" за різної вологості повітря:

◆ 40% ■ 50% ▲ 60%
× 70% ✖ 80% ● 90%

З рисунків також видно, що за вологості повітря 90 % вологовміст поступово зростає, що зовні характеризується розвитком на контролі та дослідних зразках солодких плиток пліснявих грибів після 30 діб зберігання. За вологості меншою за 70 % криві сорбції спрямовані вниз, що характеризує

зменшення вологовмісту, поступове висихання продукту і веде до втрати органолептичних властивостей: зміни структури, твердіння консистенції.

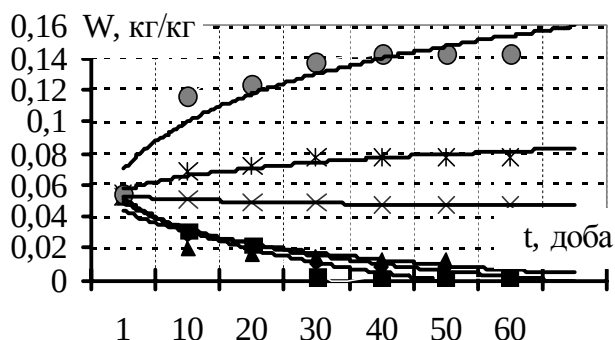


Рис. 3. Кінетика сорбції солодкої плитки "Фітогемчик" за різної вологості повітря:

◆ 40%; ■ 50%; ▲ 60%;
× 70%; * 80%; ● 90%;

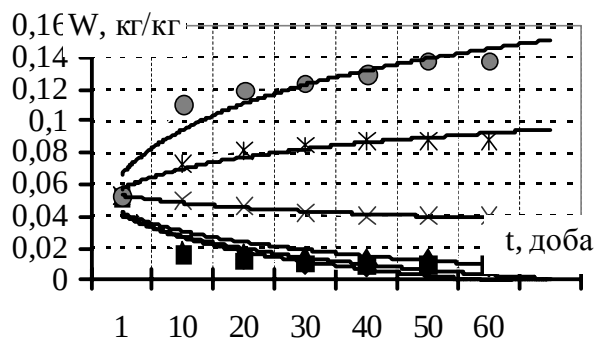


Рис. 4. Кінетика сорбції контрольного зразка за різної вологості повітря:

◆ 40%; ■ 50%; ▲ 60%;
× 70%; * 80%; ● 90%;

При порівнянні з контролем (рис. 4) видно, що швидкість зміни вологовмісту у зразках солодких плиток «Калгемчик», «Редгемчик» та «Фітогемчик» зменшується, що вочевидь пов'язано з вологоутримуючою здатністю компонентів дієтичних добавок, а саме підвищеним вмістом білків та целюлози.

Таким чином, шляхом вивчення кінетики сорбції солодких плиток «Калгемчик», «Редгемчик» та «Фітогемчик», встановлено раціональні умови температурно-вологісного режиму при їх зберіганні: вологість повітря $70\% < \varphi < 80\%$, температура $18 \pm 2^\circ\text{C}$.

Список літератури: 1. Євлаш В.В. Формування асортименту та дослідження функціонально-технологічних властивостей дієтичних добавок антианемічного спрямування / В.В. Євлаш, В.О. Акмен, Ю.В. Шевченко // Новітні тенденції у харчових технологіях та якість і безпечність продуктів харчування: II Всеукр. наук.-практ. конф., 21-22 квітня 2010 р.: зб. статей. – Львів, 2010. – С. 56 – 59. 2. Гинзбург А.С. Массовлагообменные характеристики пищевых продуктов / А.С. Гинзбург, И.С. Савина. – М.: Лёгкая промышленность, 1982. – 277 с. 3. Штайер Р. Многокритериальная оптимизация. Теория, вычисления и приложения / Р. Штайер; [пер. с английского]. – М.: Радио и связь, 1992. – 504 с.

Надійшла до редколегії 31.10.11

В.К. ТИМЧЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,

Н.С. СИТНИК, магістр, НТУ «ХПІ»,

Н.В. ЛИТВИНЕНКО, здобувач, НТУ «ХПІ»

МОЖЛИВІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ДТА У ТЕХНОХІМКОНТРОЛІ ВИРОБНИЦТВА МИЛА

У статті розглянуто можливість використання методу диференційного термічного аналізу при технохімконтролі виробництва мила. Запропоновано методику вимірювання концентрації жирних кислот в милі за допомогою ДТА та виконано її метрологічну оцінку.

В статье рассмотрена возможность использования метода дифференциального термического анализа при технохимконтроле производства мыла. Предложена методика измерения концентрации жирных кислот в мыле с помощью ДТА и выполнена ее метрологическая оценка.

The article presents the possibility of using of method of the differential thermal analysis at the technical chemical control of productions of soap. The method of measuring of concentration of fatty acids in soap by DTA is suggested and the metrology estimation of this method is executed.

Вступ. В наш час велике значення має вирішення питань щодо покращення споживчих властивостей оліє-жирової продукції, підвищення її якості, а також удосконалення методів контролю.

В миловарному виробництві основним показником якості товарного мила є масова частка жирних кислот у відсотках та якісне число в грамах (масова частка жирних кислот у перерахунку на номінальну масу куска) [1].

Перший показник служить для виявлення ступеня готовності як проміжних (карбонатній масі та мильній основі), так і кінцевих продуктів виробництва мила, а другий – для визначення товарної повноцінності продукту.

Стандартний метод визначення відносної масової частки жирних кислот застосовується обов'язково при аналізі готової продукції, він досить трудомісткий та тривалий за часом (більше 6 год.) [2].

Для поточного контролю за технологічним процесом нерідко користуються негостованими методами – ваговими або об'ємними, з використанням етилового ефіру або без нього.

Вищеназвані методи передбачають використання гостродефіцитних реактивів, необхідні відповідні вимоги техніки безпеки та пожежної безпеки, апаратура та робоче місце лаборанта.

Для отримання інформації щодо будови, складу та властивостей твердих тіл та рідин різної природи, а також фізичних і хімічних процесів, що протікають в них при нагріванні або охолодженні, широкого розповсюдження набувають методи термічного аналізу, зокрема диференційний термічний аналіз (ДТА).

Перспективність впровадження даних методів пов'язана з простою підготовкою проби і проведення аналізу, наглядністю отриманих результатів, відсутністю необхідності у висококваліфікованому персоналі [3].

Теоретичні уявлення щодо методу ДТА. Суть термографії полягає у вивченні фазових перетворень, що здійснюються в системах або індивідуальних речовинах, по супроводжуючих ці перетворення теплових ефектах.

Досліджуваній зразок піддається поступовому нагріванню або охолодженню з безперервною реєстрацією температури.

У разі виникнення в речовині будь-якого перетворення, відразу змінюється швидкість його нагрівання або охолодження за рахунок поглинання (виділення) тепла.

Зміни швидкості нагріву (охолодження), що реєструються тим або іншим способом, дозволяють: визначати в розчинах або сплавах залежність температур фазових змін від складу; знаходити в механічних сумішах наявність тих або інших речовин по характерних для них температурах дисоціації, або розкладання, або іншого роду фазових перетворень [4].

У першому випадку користуються класичним методом термічного аналізу; у другому – методом фазової характеристики сумішей.

Для проведення ДТА-експерименту у малогабаритний тигель поміщається досліджуваній зразок.

У інший тигель – речовина, що не піддається перетворенню в досліджуваному діапазоні температур (еталон). Обидва тиглі поміщаються в піч і нагріваються за лінійним законом із заданою швидкістю.

Вимірюється різниця температур між зразком і еталоном (диференційна температура) і температура зразка.

Якщо перетворень зразка не відбувається, його температура і температура еталону змінюються відповідно до зміни температури печі, і диференційна температура є постійною величиною.

Якщо відбувається перетворення зразка з поглинанням (ендотермічна реакція) або виділенням тепла (екзотермічна реакція), то утворюються заломы на кривій ДТА, що характеризують перетворення зразка (піки).

Перетворення зразка, що відбувається під впливом зовнішньої температури, викликають зміну температури зразка.

Реєстрація і відповідна обробка цих змін дозволяє отримати інформацію про якісні і кількісні характеристики досліджуваної речовини [5].

Проведено термічний аналіз кускового мила, вивчено поліморфізм пальмітоїлстеароїлолеоїлгліцерину та ін. При термічному аналізі кускового мила визначено характеристики різних кристалічних фаз, раніше знайдених методом дифракції рентгенівських променів [6].

Трудомісткість та тривалість аналізу щодо визначення масової концентрації жирних кислот в товарних милах та їх проміжних продуктах не дозволяє отримати оперативну інформацію, необхідну для дотримання норм технологічного режиму, що, в свою чергу, викликає необхідність використання негостованих методів аналізу, що відрізняються низькою точністю. Уникнути даних недоліків дозволяють методи термічного аналізу, зокрема ДТА.

Мила (калієві та натрієві солі жирних кислот) отримують нейтралізацією їх гідроксидами лужних металів, при цьому реакційна вода утворюється в еквімолярному співвідношенні до жирних кислот.

Визначивши кількість вологи, можна побічно обчислити і вміст жирних кислот. Визначення вмісту жирних кислот в милі за методом ДТА засновано на реєстрації теплового ефекту фазового перетворення мила, пов'язаного із втратою вологи в умовах програмованого впливу температури.

Мета дослідження – оцінити можливість застосування методу ДТА для вимірювання вмісту жирних кислот в товарному милі та його проміжних продуктах.

Згідно з поставленою метою вирішувались наступні задачі: визначення масової частки жирних кислот стандартним методом, отримання термографічних кривих та розрахунків масової частки жирних кислот за допомогою методу ДТА, порівнювальна оцінка отриманих результатів, метрологічна оцінка методики виконання вимірювань масової частки жирних кислот в милі за допомогою ДТА.

Об'єктами дослідження були зразки товарних мил: господарське (групи I, II, III); туалетне мило («Екстра», «Дитяче», «Спеціальне» двох видів: з дезінфікувальними, лікувальними – профілактичними добавками та нейтральне); рідкі мила (спеціальне калійне, господарське вищого і першого ґатунку).

Результати визначення масової частки жирних кислот у зазначених зразках мил за стандартним методом [2] представлено у табл. 1.

Таблиця 1

Масова частка жирних кислот у милі за стандартним методом

Найменування мила	Масова частка жирних кислот, %			
	1	2	3	Середнє арифметичне значення
Господарське мило				
- 1 групи	69,9	69,8	70,0	69,9
- 2 групи	68,6	68,1	68,2	68,3
- 3 групи	63,4	63,5	63,6	63,5
Туалетне мило				
- Екстра	77,6	78,1	78,0	77,9
- Дитяче	74,1	73,9	74,0	74,0
- Спеціальне:				
- з дезінфікувальними, лікувально-профілактичними добавками	73,5	74,0	73,9	73,8
- нейтральне	73,7	74,2	73,8	73,9
Рідке мило				
- Спеціальне калійне	40,1	39,7	39,9	39,9
- Господарське:				
- вищий гатунок	60,0	59,8	60,2	60,0
- перший гатунок	40,0	40,2	39,5	39,9

Умови виконання ДТА-експерименту були наступними:

- маса наважки досліджуваного зразка – 20 – 40 мг;
- швидкість нагрівання печі – 0,5 – 0,55 °C/с;
- інтервал температур – 20 – 200 °C.

Експериментальні термограми одержано за допомогою інформаційно-вимірювального комплексу «Карат» (м. Самара, Росія). Термін часу, необхідний для одного визначення, складає 15 – 20 хв. Для обробки результатів вимірювань будується калібровочна таблиця, для чого за серією ДТА-експериментів зразків мила з відомим та різним вмістом жирних кислот встановлюють градуїровочну характеристику. Для цього визначають площу термографічного піку в кожному експерименті. Потім з рівняння:

$$K=S/m, \quad (1)$$

де K – питома площа піку; m – наважка зразка мила, г; S – площа термографічного піку розраховують значення K_i (i – номер експерименту).

Формують таблицю залежності K_i від F_i (F_i – маса жирних кислот в i -му експерименті, %). Припустивши, що K описується поліномом першого порядку:

$$K = a + b \cdot F \quad (2)$$

Розраховують за даними складеної таблиці за допомогою методу найменших квадратів коефіцієнти a та b .

Користуючись отриманою залежністю, формують калібровочну таблицю, в яку заносять розраховані значення K та відповідні їм значення в робочому діапазоні концентрацій (20 – 80 %). Концентрацію жирних кислот в мас. % в милі розраховують за даними експерименту із застосуванням формули (1) та калібровочної таблиці (табл. 1) за допомогою комп'ютера.

Результати вимірювань за методом ДТА значень масової частки жирних кислот у досліджуваних зразках мил наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Масова частка жирних кислот у милі за методом ДТА

Найменування мила	Масова частка жирних кислот, %			
	1	2	3	Середнє арифметичне значення
Господарське мило				
- 1 групи	69,9	70,1	70,0	70,0
- 2 групи	68,5	68,9	68,4	68,6
- 3 групи	64,0	63,4	64,0	63,8
Туалетне мило				
- Екстра	77,6	78,1	78,0	77,9
- Дитяче	73,9	74,1	74,0	74,0
- Спеціальне:				
- з дезінфікувальними, лікувально-профілактичними добавками	73,9	73,5	73,7	73,7
- нейтральне	74,2	74,0	73,5	73,9
Рідке мило				
- Спеціальне калійне	39,6	40,1	39,7	39,8
- Господарське				
- вищий гатунок	60,2	59,7	59,5	59,8
- перший гатунок	39,8	39,9	40,3	40,0

Висновки.

Представлені в таблицях 1 і 2 дані свідчать про те, що розраховані за кривими ДТА результати щодо масової частки жирних кислот у милах корелюються з результатами, отриманими стандартним методом, отже, метод ДТА прийнятний для здійснення контролю за якістю мила.

За експериментальними даними розроблено проект «Методики виконання вимірювань концентрації жирних кислот у милі термографічним методом» та виконано метрологічну оцінку методики.

Сумарна похибка вимірювання складає 8,33%.

Використання ДТА дозволить повністю виключити хімічні реактиви при визначенні вмісту жирних кислот.

В більш широкому інтервалі температур (до 600 °С) для мил різного складу реєструється від двох до трьох додаткових піків з різними значеннями екстремальних точок.

Фундаментальне вивчення (теоретичне опрацювання та ідентифікація їх за допомогою індивідуальних речовин) цих фізико-хімічних перетворень, можливо, дозволить спростити методики аналізу й інших показників мила.

Список літератури: 1. Мило туалетне тверде. Загальні технічні умови: ДСТУ 4537:2006. – [Чинний від 2007-04-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 10 с. – (Національний стандарт України). 2. Мыло хозяйственное твердое и мыло туалетное. Правила приемки и методики выполнения измерений: ГОСТ 790-89. – [Дата введения 01.01.90]. – М.: Стандартиформ, 1990. – 14 с. – (Межгосударственный стандарт). 3. Полянский К.К. Дифференциальный термический анализ пищевых жиров / К.К. Полянский, С.Л. Снегирев, О.Б. Рудаков. – М.: ДеЛи Принт, 2004. – 85 с. 4. Берг Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – М.: Наука, 1969. – 395с. 5. Сазанов Ю.Н. Термический анализ органических соединений / Ю.Н. Сазанов. – Л.: Наука, 1991. – 135с. 6. Кафиев Н.М. Теплофизические характеристики мыл / Н.М. Кафиев, А.С. Панин // Масло-жировая промышленность. – 1987. – № 5. – С. 20 – 24.

Надійшла до редколегії 19.10.11

С.Н. КОЗУБ, ассистент ХНМУ, Харьков,
П.А. КОЗУБ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
Г.И. ГРИНЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
А.А. ЛАВРЕНКО, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., НТУ «ХПИ»,
А.М. РЕЗНИЧЕНКО, канд. техн. наук, асс., НТУ «ХПИ»,
Л.Н. БОНДАРЕНКО, науч сотр., НТУ «ХПИ»

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ КАДМИЕВЫХ ОТХОДОВ

Досліджено стан проблеми виробництва, переробки та утилізації відпрацьованих джерел живлення на світовому рівні. Особливу увагу звернено на нікель – кадмієві акумулятори, які є одним з основних видів промислових відходів в даний час та в майбутньому, зроблено аналіз їх продажу в порівнянні з іншими системами і показано, що вони є і будуть основним видом кадмійвмісної сировини.

Исследовано состояние проблемы производства, переработки и утилизации отработанных источников питания на мировом уровне. особое внимание обращено на никель – кадмиевые аккумуляторы, которые являются одним из основных видов промышленных отходов в настоящее время и в будущем, сделан анализ их продаж по сравнению с другими системами и показано, что они есть и будут основным видом кадмийсодержащего сырья.

States of the problem of production, recovery and recycling of spent power sensors in world level is investigated. Special attention was paid for Nickel – Cadmium batteries which are and will be the basic type of industrial wastes now and in the future. Analysis of its sales comparing with other power element systems was Carried out and it is shown that it wile be basic type of Cadmium contained raw materials.

Кадмий является одним из важнейших химических элементов, широко используемых в химии, химической технологии, машиностроении, металлургии, медицине, электронике и других областей деятельности человека [1 – 3].

В группе переходных металлов кадмий и его соединения обладают одними из наиболее интересных свойств, в результате чего металлический кадмий и его соли широко применяют в металлургии, атомной, ювелирной, военной, медицинской, стекольной, полупроводниковой, электронно-оптической и других отраслях промышленности [4]. Широко известно применение кадмия при нанесении антикоррозионных покрытий, создании антифрикционных сплавов, фотоэлектрических и электронно-оптических приборов, фотоэлементов и аккумуляторов [5].

Начиная с 2000 г. мировой объем производства кадмия составляет около 19000 т, и тенденции к его значительному сокращению пока не наблюдается [5, 6]. Основное производство кадмия обеспечивают страны азиатского региона (около 60 %), страны Южной и Северной Америки (около 20 %), Европы (10 %) В последние годы наблюдается тенденция увеличения производства кадмия в России (до 4.5 % от мирового объема в 2009 г.). Кроме того по оценочным данным [6], около 200 т кадмия ежегодно производит Северная Корея, а также по 10 – 30 тонн в год – Аргентина, Италия и Украина.

Анализ структуры потребления кадмия промышленностью показывает, что наибольшее количество кадмия используется в качестве сырья для производства вторичных источников питания. Причем, если такие сектора экономики как производство пигментов, производство стабилизаторов полимеров, сокращают производство продукции с содержанием кадмия, то производство вторичных источников питания после непродолжительного сокращения стабилизировалось и в настоящее время даже наблюдается небольшой его рост.

Так, несмотря на повышение продаж свинцово-кислотных, литий-ионных и никель-металлогидридных источников питания в 2007 г., США импортировали 43 млн. никель-кадмиевых аккумуляторов и в несколько раз больше в виде предустановленных частей электронной аппаратуры.

В результате этого объемы продаж никель-кадмиевых источников питания бытового назначения по весу металлов, использованных в них, остаются самыми высокими по сравнению с другими системами.

Такая ситуация на рынке связана с уникальными эксплуатационными характеристиками никель-кадмиевых аккумуляторов (отсутствие разогрева при зарядке – разрядке, очень высокий ток разряда, низкий саморазряд, большое количество рабочих циклов, возможность восстановления свойств и др.) [2].

Таким образом, проведенный анализ показывает, что основные мощности по производству кадмия предназначены для получения вторичных источников питания (более 80 %), и планов сокращения их не наблюдается, причем более 85 % металла из них не возвращается в производство, что составляет около 13 тыс. т ежегодно, причем в отличие от рудного сырья, в котором доля кадмия обычно не превышает 0.03 %, концентрация кадмия в отработанных источниках питания достигает 30 %, что делает их ценнейшим промышленным сырьем.

С другой стороны, утилизация вторичных источников питания является не только экономически выгодной, но также и экологически важной задачей, поскольку уникальные физико-химические свойства соединений кадмия оказывают вредное влияние на окружающую среду и на здоровье человеческого организма [6].

Для решения этой проблемы начиная с 90-х годов XX века принимается целый ряд нормативных актов, ограничивающих использование и производство материалов и изделий из них, содержащих кадмий и его соединения, а также стимулирующих более безопасные заменители таких материалов [7].

В результате таких шагов, доля возвратного кадмия в промышленности постоянно возрастает. Так, для США доля вторичных источников питания на основе кадмия, переработанных промышленностью, составляла в 2007 г. около 27 %. В некоторых странах Европы степень утилизации источников питания всех типов достигла даже более высоких показателей (%): Бельгии – 59, Швеции – 55, Австрии – 44, Германии – 39, Нидерландах – 32, Франции – 16.

По данным USSG [6] доля утилизированных промышленных батарей составляла в 2007 г. около 80 %, при доле утилизированных бытовых НКА от 5 до 21 %. При этом, доля промышленных источников питания составляла всего не более 20 % от всех никель-кадмиевых вторичных источников питания (рисунок), поэтому общая доля утилизированного кадмия, содержащегося в

источниках питания составила не более 30 %.

Именно поэтому, как производители, так и потребители, осознавая невозможность полной замены никель-кадмиевых аккумуляторов, направляют основные усилия на развитие технологий безопасной эксплуатации и утилизации отработанных источников питания. Так, директивами ЕС определено, что к 2012 году, степень утилизации

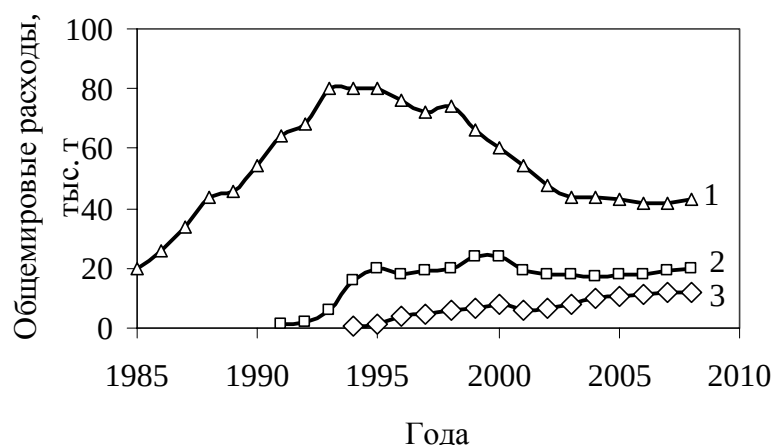


Рис. Объемы производства вторичных источников питания различных типов для электронных устройств бытового назначения:

- 1 – литий-ионные аккумуляторы,
- 2 – никель-металлгидридные аккумуляторы,
- 3 – никель-кадмиевые аккумуляторы.

источников питания должна составлять не менее 25 %, а к 2016 году доля утилизированных источников питания должна возрасти до 45 %.

В то же время анализ имеющейся информации указывает на то, что в настоящее время отсутствуют экономически эффективные и экологически безопасные технологии переработки такого вида сырья, поэтому количество переработчиков отработанных аккумуляторов относительно невелико. По состоянию на 2008 год, существуют всего три программы по сбору и переработке отработанных аккумуляторов: RBRC – для США и Канады, Battery Association – в Японии, CollectNiCad – для ЕС.

Еще более сложная ситуация с переработкой отработанных источников питания в Украине. Приблизительная оценка показывает, что только в г. Харькове ежегодно при смене батарей в детских игрушках, радиотелефонах, медицинских приборах выбрасывается до 1 т никель-кадмиевых аккумуляторов [3]. При этом наряду с кадмием в отработанных аккумуляторах содержится до 35 % никеля.

Такое высокое содержание кадмия и никеля в сырье указывает на то, что затраты на извлечение ценных металлов из аккумуляторов могут быть меньше затрат на добычу, обогащение минерального сырья и его переработку, что позволяет рассматривать отработанные аккумуляторы не только как отходы промышленности, но и как ценное вторичное сырьё.

Таким образом, базируясь на анализе имеющихся источников, можно утверждать, что именно вторичные электрохимические источники тока бытового назначения в настоящее время являются, и будут являться в ближайшем будущем основным видом промышленных отходов, содержащих кадмий, и доля таких отходов будет не только не уменьшаться, но даже возрастать, а разработка технологии переработки данного вида сырья будет востребованной и экономически выгодной.

Список литературы: 1. Коровин Н. В. Новые химические источники тока / Н.В. Коровин. – М.: Энергия, 1978. – 194 с. 2. Малогабаритные источники тока: справочник / Р.Г. Варламов, В.Р. Варламов. – М.: Радио и связь. – № 3. – С. 150 – 190 3. Козуб С.Н. Современное состояние аналитической химии кадмия / [С.Н. Козуб, А.А. Лавренко, Г.И. Гринь и др.] // Вісник НТУ «ХП». – 2008. – № 10 – С. 28 – 35. 4. Козуб С.Н. Токсичность кадмия и методы воздействия его на окружающую среду / [С.Н. Козуб, А.А. Лавренко, П.А. Козуб и др.] // Вісник НТУ «ХП». – 2008. – № 41. – С. 65 – 71. 5. Щербов Д.П. Аналитическая химия кадмия / Д.П. Щербов, М.А. Матвеев // Аналитическая химия элементов. – М.: Наука, 1973. – 256 с. 6. Наумов А.В. Обзор мирового рынка кадмия / А.В. Наумов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2006. – № 1. – С. 18 – 23. 7. Холин Ю.Ю.. Технология переработки отработанных щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов: дис. ... кандидата техн. наук: 05.17.02 / Холин Юрий Юрьевич. – Томск, 2008. – 179 С.

В.И. ЛАРИН, докт. хим. наук, профессор, ХНУ им. В.Н. Каразина,
Л.М. ЕГОРОВА, ст. преподаватель, ХНАДУ, Харьков,
Э.Б. ХОБОТОВА, докт. хим. наук, профессор, ХНАДУ, Харьков,
М.А. ДОБРИЯН, ст. научный сотрудник, ХНУ им. В.Н. Каразина

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ СПЛАВА Л-62 В ВОДНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Вивчена залежність механізму електрохімічного розчинення α -латуні від складу електроліту. Показано, що іони хлору у області високих концентрацій активують процес електрохімічного розчинення α -латуні і порушують пасивацію її поверхні. Введення в хлоридний розчин іонів окислювача Fe^{3+} інтенсифікує активне розчинення латуні при збереженні пасивації.

Изучена зависимость механизма электрохимического растворения α -латуни от состава электролита. Показано, что ионы хлора в области высоких концентраций активируют процесс электрохимического растворения α -латуни и нарушают пассивацию ее поверхности. Введение в хлоридный раствор ионов окислителя Fe^{3+} интенсифицирует активное растворение латуни при сохранении пассивации.

The dependence of Cu62Zn brass electrochemical dissolution mechanism on electrolyte composition was studied. It was shown that chlorine ions in high concentrations interval activate the process of Cu62Zn brass electrochemical dissolution and decompose its surface passivation. The introduction of Fe^{3+} oxidant ions in chloride solution intensifies the brass active dissolution with preservation of passivation.

Актуальность темы и постановка задачи. Постоянно растущее применение микроэлектронных компонентов в электронной технике обуславливает расширение спектра используемых печатных плат. Это и стандартные платы для выводных компонентов, платы для поверхностного монтажа, модемные платы для персональных компьютеров, мультичиповые модули, высокочастотные платы, платы с оптическим интерфейсом и т.п. [1].

В технологиях их изготовления практическую значимость имеют анодные процессы с участием металлов, а именно меди и ее сплавов. Изучение механизмов процессов химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов необходимо для управления кинетикой и селективностью процессов, для решения задач повышения эффективности этих процессов. На современном этапе развития физической химии не существует единой теории, связывающей процессы, протекающие в жидкой фазе и на поверхности раздела «металл – раствор».

Таким образом, исследование закономерностей электрохимического растворения меди и ее сплавов, природы пассивирующих соединений и модификации структуры металлической поверхности после травления могут быть полезны как для развития теоретических представлений о коррозии сплавов, так и для решения практических задач травления медных сплавов.

Несмотря на большое количество теоретического материала по растворению сплавов [2 – 7], остается много нерешенных вопросов, что объясняется многообразием факторов, сопровождающих коррозионные процессы. Особенно это касается процессов анодного растворения сплавов в активном состоянии, сопровождающихся изменением поверхностного слоя.

Главной особенностью коррозионного поведения сплавов является то, что их компоненты растворяются с различными скоростями непропорциональными их объемному составу [3]. Возникающий поверхностный слой отличается от объема сплава химическим и фазовым составом. Механизм селективного растворения связан с твердофазной диффузией [4]. Поляризационные измерения раскрыли механизмы коррозионного процесса ряда металлов, степень их поляризуемости, определили роль катодных и анодных реакций, влияние внутренних и внешних факторов на коррозионный процесс, обосновали выбор методов защиты металлов от коррозии [5, 7 – 11]. Особенно важны поляризационные измерения при исследовании пассивирующихся металлов.

Из медных сплавов наибольший интерес представляют латуни.

На практике широко используется размерное травление α -латуней. Авторы работ [8, 13, 14] показали, что возможно как селективное растворение Zn с обогащением поверхностного слоя медью, так и равномерное растворение компонентов латуни. При соприкосновении α -латуни с хлоридным травильным раствором начинается обесцинкование сплава [13, 15].

Процессы электрохимического и химического растворения сплава Л-62 протекают параллельно. Незначительные отличия наклонов ветвей активного растворения α -латуни и меди [7] позволяют сделать вывод о контролировании процесса электрохимического растворения сплава растворением медной составляющей. Авторы работы [7] пришли к аналогичному заключению на основании того, что поляризационные кривые для α -латуни в хлоридных растворах имели наклон близкий к 0,059 В, в то время как наклон кривых для цинка вдвое меньше. Кроме того, поляризационные кривые Zn сдвинуты в катодную область. Цинк в хлоридных растворах не пассивируется.

Остаются неисследованными закономерности травления латуни в концентрированных водных средах.

Цель работы – изучение закономерностей электрохимического растворения сплава Л-62 в концентрированных хлоридных растворах различного состава.

Экспериментальными методами исследования выбраны методы поляризационных измерений на потенциостате ПИ-50-1.1. с программатором ПР-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным – платиновый. Перед измерениями Pt-электрод в течение 2 минут дегазировали в концентрированной азотной кислоте, после чего тщательно промывали. Все значения потенциалов E приведены относительно водородного электрода. Точность поддержания потенциала $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ В. Погрешность установления поляризующего тока ± 2 %. Электрохимическую ячейку термостатировали при 25 °С.

Влияние ионов хлора на электрохимическое растворение сплава Л-62. На рис. 1 представлены анодные поляризационные кривые, снятые при анодной поляризации электрода, изготовленного из сплава Л-62, в растворах NaCl различной концентрации. Со сдвигом потенциала в анодную область увеличивается плотность тока рис. 1 (кривые 1-5), наклон $dj/dE > 0$. Активное растворение латуни в растворах 0,5 – 2,0 моль/л NaCl рис. 1 (кривые 3 – 5) наблюдается в интервале потенциалов 0 – 0,8 В.

Для разбавленных растворов рис. 1 (кривые 1, 2) тафелевские участки кривых более продолжительны по интервалу потенциалов. Среда растворов NaCl нейтральна, поэтому увеличение угла наклона j , E -кривых обусловлено только активирующим действием ионов хлора. Подобное влияние анионов на электрохимическое растворение металлов отмечено в работе [5], а именно повышение концентрации ионов Cl^- , Br^- , I^- в растворе сопровождается увеличением скорости процесса растворения металлической фазы.

Наблюдающийся максимум плотности тока j свидетельствует о наступлении пассивации поверхности сплава. Максимум j возрастает с увеличением C_{Cl^-} . Таким образом проявляется активирующее действие ионов хлора.

В пассивной области скорость растворения сплава практически не зависит от потенциала рис. 1 (кривые 1 – 4), что связано с увеличением количества пассивных соединений на поверхности сплава. Потенциал пассивации $E_{\text{п}}$, при котором начинается переход металла из активного состояния в пассивное, лежит в интервале 0,8 – 0,9 В рис. 1 (кривые 3 – 5).

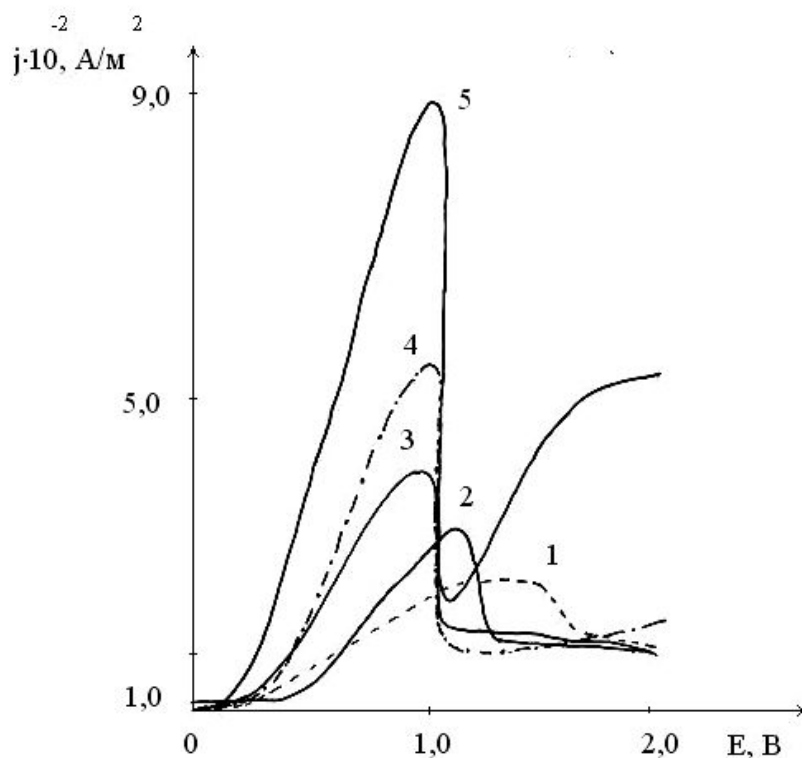


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые для сплава Л-62 в растворах NaCl концентрации, моль/л:
1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0 при $S = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с и $\omega = 0$ об/с.

Для кривых 1, 2 пассивация наступает при более высоких значениях анодного потенциала. Наступление пассивации при меньших $E_{\text{п}}$ с ростом концентрации ионов хлора можно объяснить облегчением осаждения CuCl из приэлектродного слоя, чему способствует параллельно протекающее химическое растворение меди.

Однако интервал пассивации в области высоких C_{Cl^-} короткий рис. 1 (кривая 5), пассивное состояние металла или сплава частично или полностью нарушается введением в раствор анионов Cl^- , Br^- , I^- [5]. Новый подъем j с ростом потенциала наблюдается в 2,0 М растворе хлорида натрия.

Процесс нарушения пассивности вблизи потенциала полной пассивации $E_{\text{пп}}$ авторы [9, 10] связывают с возникновением в дефектных местах пассивного слоя очагов быстрого растворения, которые затем превращаются в питтинги.

Решающее значение при возникновении питтингов имеет конкуренция между пассивирующим действием воды и активирующим действием анионов хлора.

Влияние кислотности раствора на электрохимическое растворение сплава Л-62. На форму j , E - кривой оказывает влияние ряд факторов, одним из которых является рН среды [9]. Известно, что в области низких рН, где концентрация ионов OH^- мала и доля занятой ими поверхности металла незначительна, анионы Cl^- могут адсорбироваться на свободной поверхности. В этих условиях скорость растворения возрастает при увеличении общей концентрации анионов [11]. Для выявления влияния кислотности раствора на электрохимическое растворение сплава получены анодные поляризационные кривые для латуни Л-62 в растворах HCl различной концентрации.

Для кривых 1 – 5 рис. 2 наблюдается большой угол наклона участка активного растворения сплава и увеличение максимумов j по сравнению с растворами NaCl , что можно связать не только с влиянием ионов хлора на электрохимическое растворение сплава, но и с влиянием ионов H^+ . В кислой среде облегчается химическое растворение цинковой составляющей сплава.

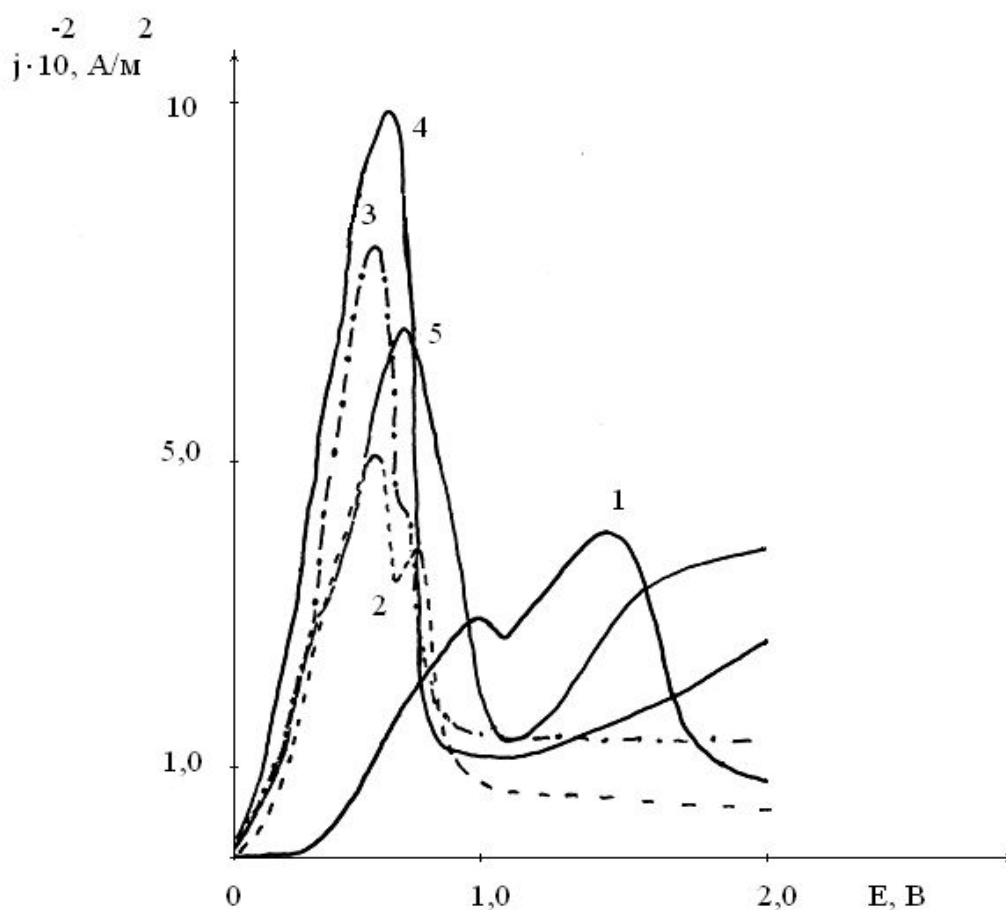


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые для сплава Л-62 в растворах HCl концентрации, моль/л:

1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0 при $S = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с и $\omega = 0$ об/с.

На кривых 1 – 3 рис. 2 зарегистрировано два экстремума j . Авторы [9] отмечают, что подобные случаи характерны для сплавов и связаны с торможением процесса нарушения пассивности при достаточном повышении потенциала.

В работе [12] показано, что появление двух пиков на поляризационных кривых меди связано с изменением структуры пассивирующего слоя CuCl от рыхлого до плотноупакованного по мере роста анодного потенциала.

При высоких концентрациях ионов хлора второй пик анодного растворения меди исчезал, что связано с формированием рыхлой поверхностной фазы CuCl .

По мере увеличения концентрации растворов HCl второй максимум тока при растворении латуни выражен в меньшей степени и на кривой 3 проявляется в виде изгиба кривой. Это объясняется тем, что в области потенциалов $E \geq E_{\text{п}}$ может происходить как пассивация сплава Л-62, так и нарушение пассивности ионами Cl^- . Причем с увеличением концентрации растворов HCl преобладает второй процесс.

Влияние ионов окислителя на электрохимическое растворение сплава Л-62. Пассивация латуни может наступить не только за счет анодной поляризации, но и при введении в раствор окислителя. В работах [5] показано, что интенсивность питтинговой коррозии металлов повышается в присутствии растворенного кислорода и ионов Fe^{3+} . Введение ионов железа(III) в раствор хлоридов приводило к смещению потенциала металла до критического значения и образованию питтингов [5]. Активность окислителя определяется природой металла, величиной pH, природой и концентрацией агрессивного аниона, температурой и скоростью перемешивания раствора.

Для исследования влияния ионов окислителя на форму j , E -кривой получены анодные поляризационные кривые на сплаве Л-62 в растворах хлорида железа (III) различной концентрации рис. 3.

Для 0,1 М раствора FeCl_3 анодная поляризационная кривая характеризуется областью активного растворения сплава рис. 3 (кривая 1) и сохранением пассивации латунного электрода. Экстремум j наблюдается при $E_{\text{п}} = +1,1$ В. По мере увеличения E пассивная область переходит в область перепассивации.

С ростом концентрации FeCl_3 наклон активационной ветви увеличивается рис. 3 (кривые 2, 3). На j , E -кривых также наблюдается второй максимум j , исчезающий с ростом концентрации растворов рис. 3 (кривые 4 и 5).

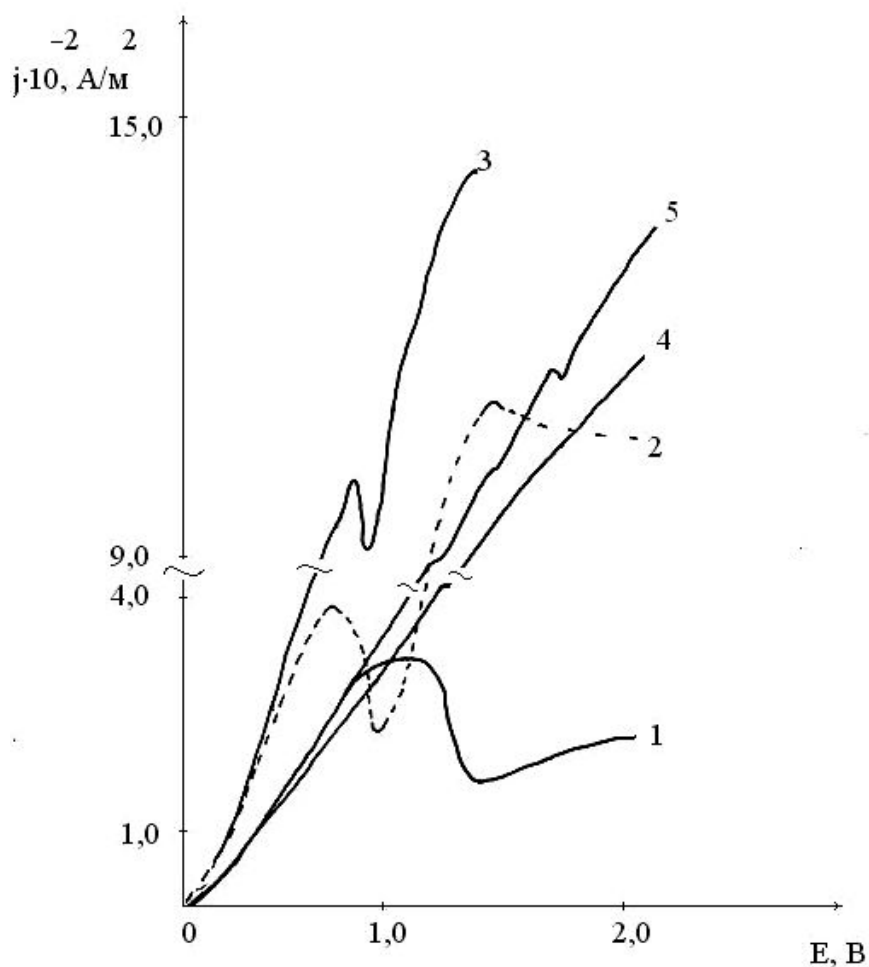


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые для сплава Л-62 в растворах FeCl_3 концентрации, моль/л:

1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0 при $S = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с и $\omega = 0$ об/с

Анодные j , E -кривые для сплава Л-62 в растворах хлорида железа (III) подобны таковым для меди. В работе [12] показано, что области минимума тока соответствует образование на поверхности меди малорастворимого соединения CuCl , в области высоких анодных поляризаций образуется CuO .

При дальнейшем увеличении потенциала наблюдается новый подъем тока, соответствующий растворению сформировавшегося слоя и образованию ионов Cu^{2+} , CuCl^+ и соединения CuCl_2 .

Растворение меди продолжается до наступления новой пассивации соединениями меди (II).

Выводы.

Незначительные отличия наклонов ветвей активного растворения латуни Л-62 и меди доказывают природу лимитирующей стадии электрохимического растворения сплава – ионизации медной компоненты.

Обоснована зависимость механизма электрохимического растворения α -латуни от состава электролита: концентрации аниона, кислотности и присутствия окислителя.

Показано, что ионы хлора в области высоких концентраций оказывают активирующее действие на процесс электрохимического растворения α -латуни и нарушают пассивацию ее поверхности.

Активация растворения латуни в кислой среде связана с облегчением растворения цинка.

Введение в хлоридный раствор ионов окислителя Fe^{3+} интенсифицирует активное растворение латуни при сохранении пассивации.

Список литературы: 1. Черкасов С. Средства производства современных печатных плат. Оборудование и линии травления фирмы RESCO / С. Черкасов // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2005. – № 6. – С. 66 – 69. 2. Томашов Н. Теория коррозии и защиты металлов / Н. Томашов. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 478 с. 3. Tamman G. Die chemische und galvanische Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung / G. Tamman. – Leipzig, 1919. 4. Pickering H. Characteristic Features of Alloy Polarization Curves / H. Pickering // Corrosion Science. – 1983. – Vol. 23. – P. 1107 – 1120. 5. Колотыркин Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов / Я.М. Колотыркин // Успехи химии. – 1962. – Т. XXXI, Вып.3. – С. 322 – 327. 6. Лосев В.В. Особенности электрохимического поведения селективно растворяющихся сплавов / В.В. Лосев, А.П. Пчельников, А.И. Маршаков // Электрохимия. – 1979. – Т. 15, № 6. – С. 837 – 842. 7. Лосев В.В. Анодное растворение сплавов в активном состоянии / В.В. Лосев, А.П. Пчельников // Электрохимия. – 1979. – Т. 15, № 4. – С. 62 – 66. 8. Маршаков А.И. Изучение селективного растворения сплава Cu-Zn (30 ат. %) импульсным потенциостатическим методом / А.И. Маршаков, А.П. Пчельников, В.В. Лосев // Электрохимия. – 1983. – Т. 19. – № 3. – С. 356 – 360. 9. Фрейман Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыксин. – Л.: Химия, 1972. – 239 с. 10. JCPDS PDF-1 File. International Committee for Diffraction Data. – PA USA, 1994. 11. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с. 12. Ларин В.И. Электрохимическое растворение меди и ее сплавов в растворах различного состава и создание технологических процессов регенерации отработанных травильных растворов: монография / [В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, В.В. Даценко и др.]. – Х.: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2009. – 204 с. 13. Ситников А.Д. Обесцинкование α -латуней при коррозии в хлоридных растворах / [А.Д. Ситников, А.П. Пчельников, И.К. Маршаков, В.В. Лосев] // Докл. АН СССР. – 1978. – Т. 240, № 5. – С. 1164 – 1167. 14. Лосев В.В. Особенности электрохимического поведения селективно растворяющихся сплавов / В.В. Лосев, А.П. Пчельников, И.К. Маршаков // Электрохимия. – 1979. – Т. 15. – № 6. – С. 837 – 842. 15. Кондрашин В.Ю. Начальное селективное растворение α - и β -латуней и их склонность к обесцинкованию / В.Ю. Кондрашин, Г.А. Боков, И.К. Маршаков // Защита металлов. – 1994. – Т. 30, № 3. – С. 229 – 233.

Поступила в редколлегию 29.10.11

О.О. СМІРНОВ, аспірант, НТУ «ХПІ»,
Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
О.Ю. БРОВІН, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ «ХПІ»,
А.М. БОРИСЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»

КІНЕТИКА І ХІМІЗМ ВИДІЛЕННЯ ДІОКСИДА ХЛОРУ НА ОКСИДНОРУТЕНІЄВОМУ ТИТАНОВОМУ АНОДІ

Запропоновано механізм електрохімічного синтезу діоксиду хлору. Досліджена електрохімічна кінетика синтезу водного розчину діоксиду хлору. Встановлено вплив концентрації водного розчину хлориду натрію на утворення ClO_2 . Встановлені парціальні граничні анодні густини струму при електрохімічному утворенні діоксиду хлору.

Предложен механизм электрохимического синтеза диоксида хлора. Исследована электрохимическая кинетика синтеза водного раствора диоксида хлора. Установлено влияние концентрации водного раствора хлорида натрия на образование ClO_2 . Установлены парциальные анодные плотности тока при электрохимическом образовании диоксида хлора.

The mechanism of electrochemical synthesis dioxide of chlorine is proposed. The electrochemical kinetic of synthesis of water solutions of dioxide chlorine are investigated. Impact concentration of water solutions chloride of sodium on formation of ClO_2 is considered. Partial anodic current densities by electrochemical synthesis dioxide of chlorine are determined.

Вступ. На теперішній час є значний попит на кисеньвмісні сполуки хлору для процесів знезараження та дезадорування води. Беручі до уваги нестабільність цих сполук, актуальною є задача електрохімічного синтезу діоксиду хлору безпосередньо в місцях його споживання, наприклад об'єктах водопідготовки України.

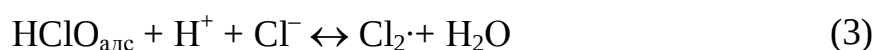
Анодний процес на оксиднометалевих електродах у розчинах хлориду, в залежності від умов його проведення, характеризується низкою суміщених процесів виділення: кисню; хлору; діоксиду хлору. Неможливо створити такі умови електролізу при яких виділення діоксиду хлору було б єдиним процесом. Тому на теперішній день не встановлено хімізм електрохімічного синтезу діоксиду хлору з водного розчину хлориду.

Найбільш глибоко та повно досліджена кінетика виділення хлору на оксиднорутенієвому титановому аноді (ОРТА). Дослідженню закономірностей процесу розряду та іонізації хлору із кислих хлоридних розчинів присвячено

низку робіт Кришталіка Л.І. та Еренбурга Р.Г. з співробітниками [1, 2] та Городецького В.В. і Євдокимова С.В. [3].

Кінетика виділення діоксиду хлору недостатньо вивчена. Так як ClO_2 не утворюється в умовах хлорного електролізу.

Теоретичні основи процесу. Відповідно до хімізму хлорної реакції, який є загальновизнаним [1 – 3], процес розряду-іонізації хлору як на ОРТА, так і на RuO_2 перебігає через утворення гідроксильних радикальних часток, що взаємодіють з хлорид іоном з утворенням атому хлору у валентному стані $1+$. Кінетичні дані не дозволяють конкретизувати природу цієї частинки. Більшість дослідників вважають що такою сполукою є адсорбована HClO .



В умовах хлорного електролізу ($\text{pH} = 2$, $T = 360 \text{ K}$) швидкість процесу лімітується хімічною стадією утворення хлору (3). При $T = 293 \text{ K}$ лімітуючою стає стадія утворення $\text{HClO}_{\text{адс}}$ (2).

Враховуючи, що ClO_2 утворюється при температурі до 308 K , найбільш вірогідною лімітуючою стадією при електрохімічному синтезі діоксиду хлору також є стадія (2).

Методика експерименту. Кінетика виділення діоксиду хлору досліджувалася за допомогою потенціостата ПИ-50-1 в трьохелектродній ячeyці з розділенням анодного та катодного просторів скляною мембраною. Концентрація розчину хлориду натрію змінювали $3 \div 5 \text{ моль/дм}^3$. Температура електролізу 303 K . Швидкість розгортки анодного потенціалу складала 1 В/с . В якості аноду застосовували ОРТА, а катоду – платину. Електродні потенціали вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електроду порівняння та перераховували відносно нормального водневого електроду. Для вимірювання температури електролізу було використано ртутний термометр. Вміст ClO_2 у хлор-газі визначали згідно з методикою [4].

Результати дослідження та їх обговорення. В роботі [5] нами було доведено можливість електрохімічного синтезу ClO_2 при електролізі водного розчину хлориду. Аналізуючи вплив концентрації хлориду на кінетику елек-

трохімічного синтезу діоксиду хлору встановлено, що при зменшенні концентрації хлориду від 5 моль/дм³ до 3 моль/дм³ спостерігається зміщення рівноважного потенціалу виділення діоксиду хлору у бік більш позитивних значень. Гранична густина струму виділення ClO₂ із зниженням концентрації хлориду експоненціально знижується (рис. 1). І при концентрації NaCl 3,5 моль/дм³ густина струму виходить на постійне значення 0,33 А/м².

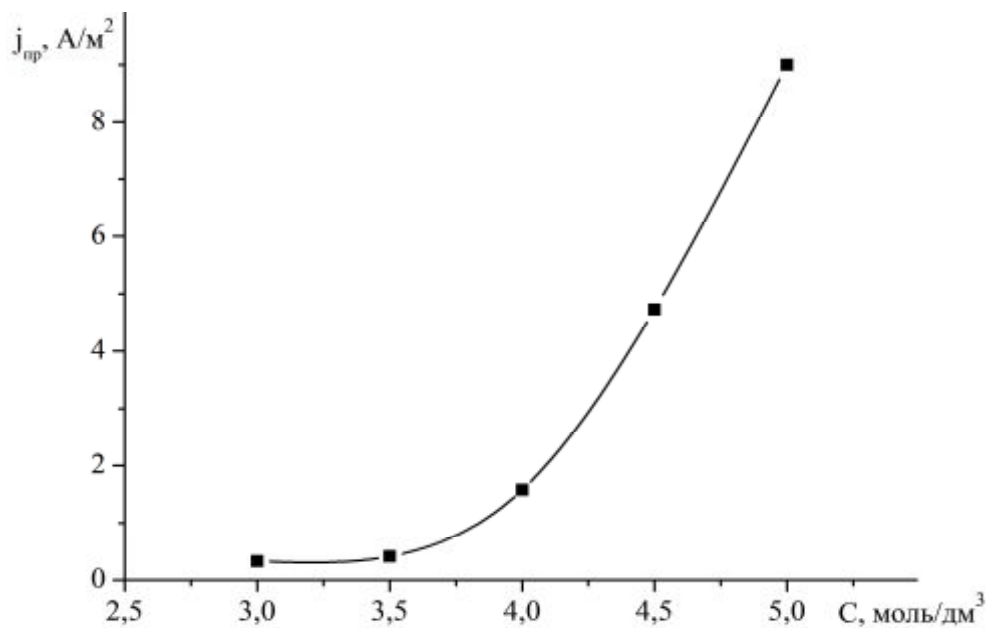


Рис. 1. Зміна парціального граничного струму виділення діоксиду хлору в залежності від концентрації розчину NaCl при pH = 4,5 та T = 303 К

Одержані дані узгоджуються з уявленнями про механізм специфічної адсорбції хлорид іонів та їх витіснення з поверхні оксиднометалевих електродів (ОРТА, RuO₂, IrO₂) при концентраціях нижче за 3 ÷ 3,5 моль/дм³ [3].

Для уточнення кінетичних параметрів реакції виділення діоксиду хлору потенціостатичні вимірювання проводились у присутності фонового електроліту – Na₂SO₄. Так як SO₄²⁻ адсорбується значно сильніше за Cl⁻ і повністю подавляє його специфічну адсорбцію. Поляризаційні залежності, одержані за результатами потенціостатичних вимірювань проведених у присутності 1,12 моль/дм³ Na₂SO₄, представлені на рис. 2. На цих поляризаційних залежностях повністю відсутня ділянка граничного струму яка з'являється в хлоридних розчинах при потенціалах що позитивні за рівноважний потенціал виділення ClO₂. Це підтверджує наші висновки що єдиним можливим процесом який відбувається в діапазоні потенціалів 1,29 ÷ 1,34 В є виділення ClO₂ і воно не пов'язане з утворенням молекулярного кисню.

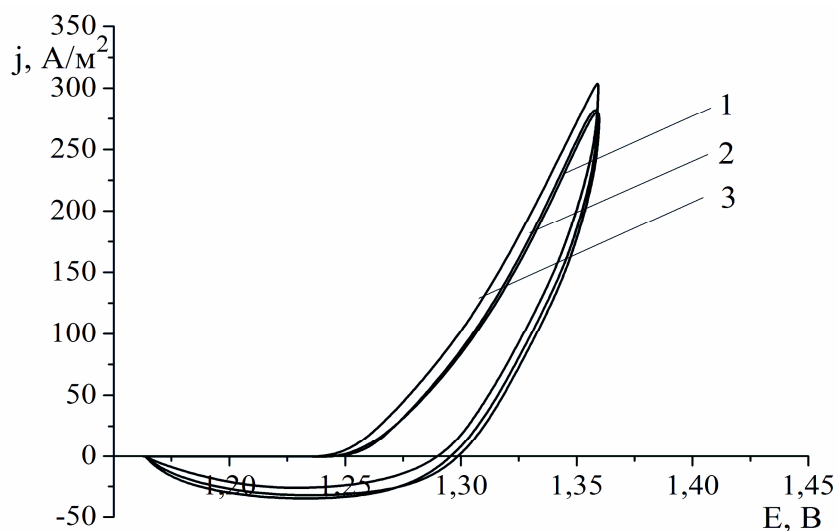
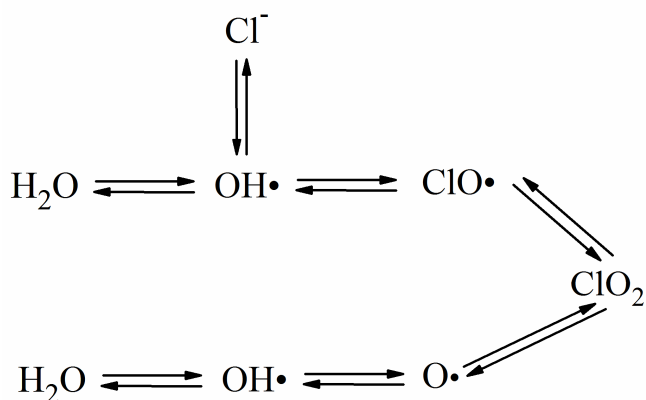


Рис. 2. Циклічні поляризаційні залежності в розчині Na_2SO_4 1,12 моль/дм³ при рН:
1 – 3,5; 2 – 4,0; 3 – 4,5.

На підставі одержаних результатів нами запропоновано хімізм електрохімічного утворення діоксиду хлору, перші дві стадії якого збігаються з хімізмом, виділення хлору. Відмінністю є наявність паралельного процесу утворення атомарного кисню, який рекомбінує із $\text{ClO}\cdot$ з утворенням ClO_2 .

Схематично електрохімічне утворення діоксиду хлору має наступний вигляд:



У відповідності до наведеного хімізму електрохімічного синтезу діоксиду хлору лімітуючою стадією є стадія рекомбінації $\text{ClO}\cdot$ та $\text{O}\cdot$ в молекулу ClO_2 .

Цей висновок узгоджується з результатами досліджень з гальмування реакції виділення кисню [3, 6] на ОРТА через ускладнення рекомбінації атомарного кисню зі збільшенням вмісту TiO_2 компоненту в оксидному рутеніє-

во-титановому покритті. На користь припущення, про лімітуючу стадію рекомбінації, також говорить незалежність густини струму від рН розчину.

Збільшення швидкості утворення ClO_2 могло би відбуватися за рахунок зниження вмісту TiO_2 компонента в каталітично-активному шарі аноду. Але це також призвело б до прискорення процесу виділення кисню та спряженого з ним процесу – руйнування ОРТА.

Платина не показала каталітичної активності в синтезі ClO_2 через значне гальмування процесу виділення кисню та низьку адсорбцію Cl^- . Також негативні результати були отримані при застосуванні у якості аноду графіту та діоксиду мангану.

Висновки.

Дослідження кінетики анодного процесу у водному розчині хлоридів при 293 К дозволило обґрунтувати хімізм електрохімічного синтезу діоксиду хлору за двома паралельними механізмами де лімітуючою стадією є рекомбінації $\text{ClO}\cdot$ та $\text{O}\cdot$ в молекулу ClO_2 .

Запропонований механізм виділення діоксиду хлору ґрунтується на адсорбційній дії часток радикального типу на активних центрах RuO_2 поверхні ОРТА.

Список літератури: 1. *Эренбург Р.Г.* Исследование механизма выделения и ионизации хлора на оксидных рутениево-титановых анодах / *Р.Г. Эренбург, Л.И. Кришталик, В.И. Быстров* // Электрохимия. – 1972. – Т. 8, № 12. – С. 1740 – 1745. 2. *Эренбург Р.Г.* О механизме выделения хлора на оксидных рутениево-титановых анодах / *Р.Г. Эренбург, Л.И. Кришталик, И.П. Ярошевская* // Электрохимия. – 1975. – Т. 11, № 7. – С. 1068 – 1072. 3. *Городецкий В.В.* Кинетика и механизм разряда ионизации хлора на окисных рутениево-титановых анодах / *В.В. Городецкий, С.В. Евдокимов, Я.М. Колотыркин* // Итоги науки и техники. Электрохимия. – 1991. – Т. 34. – С. 84 – 153. 4. Унифицированные методы анализа вод / Под. ред. *Ю.Ю. Лурье*. – [2-е изд.]. – М.: Химия, 1973. – 376 с. 5. *Тульский Г.Г.* Совершенствование технологии электрохимического синтеза растворов «активного хлора» / *Г.Г. Тульский, А.А. Смирнов, А.Ю. Бровин* // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4(2). – С. 236 – 238. 6. *Колотыркин Я.М.* Взаимосвязь процессов коррозии и выделения кислорода на анодах из благородных металлов и металлоксидных анодах на их основе / *Я.М. Колотыркин, В.В. Лосев, А.Н. Чемоданов* // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – 1986. – Т. 12. – С. 3 – 60.

Надійшла до редколегії 18.10.11

А.І. ПОСТОРОНКО, канд. техн. наук, доц., УПА, Слав'янськ

ОЧИСТКА СТИЧНИХ ВОД ПІСЛЯ ПРОМИВКИ ЕЛЕКТРОФІЛЬТРІВ ВАПНЯНИХ ПЕЧЕЙ

Досліджено вплив синтетичних коагулянтів на процес очистки стічних вод після промивки електрофільтрів вапняних печей в содовому виробництві. Вивчено вплив природи коагулянтів, їх концентрації, дози. Встановлена ефективність досліджених коагулянтів.

Исследовано влияние синтетических коагулянтов на процесс очистки сточных вод после промывки электрофильтров известковых печей в содовом производстве. Изучено влияние природы коагулянтов, их концентрации, дозы. Установлена эффективность исследованных коагулянтов.

Influence of synthetic coagulants is investigational on the process of cleaning of sewages after washing of electric filter of lime stores in a soda production. Influence of nature of coagulants, their concentration, dose is studied. Efficiency of investigational coagulants is set.

Очистка природних і стічних вод промислових підприємств тісно пов'язана з охороною навколишнього середовища і являється актуальною проблемою сучасності. В теперішній час значно підвищується у водах відкритих водоймах вміст завислих речовин, нафтопродуктів, хімічних речовин та інших забруднювачів внаслідок скидання стічних вод промисловими і комунальними підприємствами [1].

Умовно чисті води содових заводів, які підлягають скиданню в річки, не завжди відповідають санітарним нормам за вмістом завислих речовин, тому їх очистка є однією з проблем содової промисловості. Рішення цієї проблеми є однією з умов для зростання випуску соди і содопродуктів.

В технологічних схемах содового виробництва цех вапняних печей призначений для випуска гашеного вапна, яке використовується при регенерації аміаку із фільтрової рідини. Завислі речовини надходять в річки із стоками після промивки електродів електрофільтрів вапняних печей. Кількість їх коливається в межах від 60 до 600 мг/л. Їх підвищений вміст пояснюється захопленням осаду, що скупчується на днищах електрофільтрів.

Стічні води, що містять дрібнодисперсні та колоїдні зависі очищають коагуляцією та флокуляцією їх.

В роботі [2] представлені результати досліджень очистки стічних вод після промивки електрофільтрів вапняних печей за допомогою сірчанокислового

алюмінію та поліакриламід. Встановлено, що для ефективного просвітлення стічних вод з технологічної і економічної сторони раціонально використовувати для коагуляції зависей поліакриламід разом з сірчаноокислим алюмінієм.

Автором [3] проведені дослідження впливу $Al_2(OH)_5Cl$ та синтетичних високомолекулярних полімерів на ступінь просвітлення стічних вод вапняного виробництва.

Встановлена висока ефективність неорганічного коагулянта основного хлориду алюмінія, але у зв'язку з дефіцитністю і дороговізною вивчених полімерів результати роботи так і не були впроваджені у виробництво.

З появою випуску великої кількості нових високомолекулярних полімерів і їх використання для очистки стічних вод [4 – 5] на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Української інженерно-педагогічної академії проводяться подальші роботи по підбору в якості флокулянтів для інтенсифікації содового виробництва нових полімерних сполук.

Високомолекулярні полімери набули великого значення завдяки тому, що їх використання не спричиняє забруднення навколишнього середовища, не пов'язане з використанням токсичних речовин і значно знижує забруднення промислових стічних вод.

Метою статті є визначення нових високоефективних водорозчинних полімерних сполук в якості флокулянтів для очистки стічних вод у содовому виробництві.

В роботі були використані в якості флокулянтів полімери:

- поліакриламід (ПАА);
- гідролізований ПАА;
- препарат МЕТАС – аміноактивний сополімер, синтезований на основі метакрилової кислоти та її амідів;
- препарат КОМЕТА – поліметакриловий аніоноактивний полімер;
- магнофлок-351;
- магнофлок-140;
- сополімер акриламідів з гідрохлоридом диметиламіноетилметакрилата.

Вивчення очистки води проводилось в лабораторних умовах за такою методикою.

Воду з вмістом завислих речовин 60 – 600 мг/л наливали в скляні циліндри ємністю 1000 мл, висота яких становила 450 мм, діаметр – 65 мм. Потім послідовно вводились флокулянти. Вода з коагулянтом перемішувалась вручну – перекиданням закритих циліндрів протягом 5 хв.

Просвітлення води після відстою порівнювалось з річковою водою шляхом вимірювання коефіцієнта ослаблення світла на фотокалориметрі ФЕК-М-56. Коефіцієнт ослаблення світла річкової води в літній період становить $0,05 - 0,09 \text{ см}^{-1}$, у весняний – $0,3 \text{ см}^{-1}$.

В роботі вивчали вплив природи флокулянта, часу відстоювання та концентрації полімера.

Результати досліджень представлені в таблиці і на рисунку.

Таблиця

Вплив концентрації флокулянтів на ступінь відстоювання зависей (за 45 хвилин)

Флокулянти	Концентрація флокулянта, %% мас.				
	0,001	0,002	0,005	0,010	0,020
	Ступінь відстоювання, %%				
ПАА	66,4	68,8	86,2	88,3	88,8
ГАПА	62,8	70,1	88,2	90,4	90,6
МЕТАС	72,2	88,6	90,4	92,2	94,4
КОМЕТА	76,5	90,5	98,2	98,2	98,2
Сополімер АГДЕМ	88,3	92,2	98,6	98,2	98,2

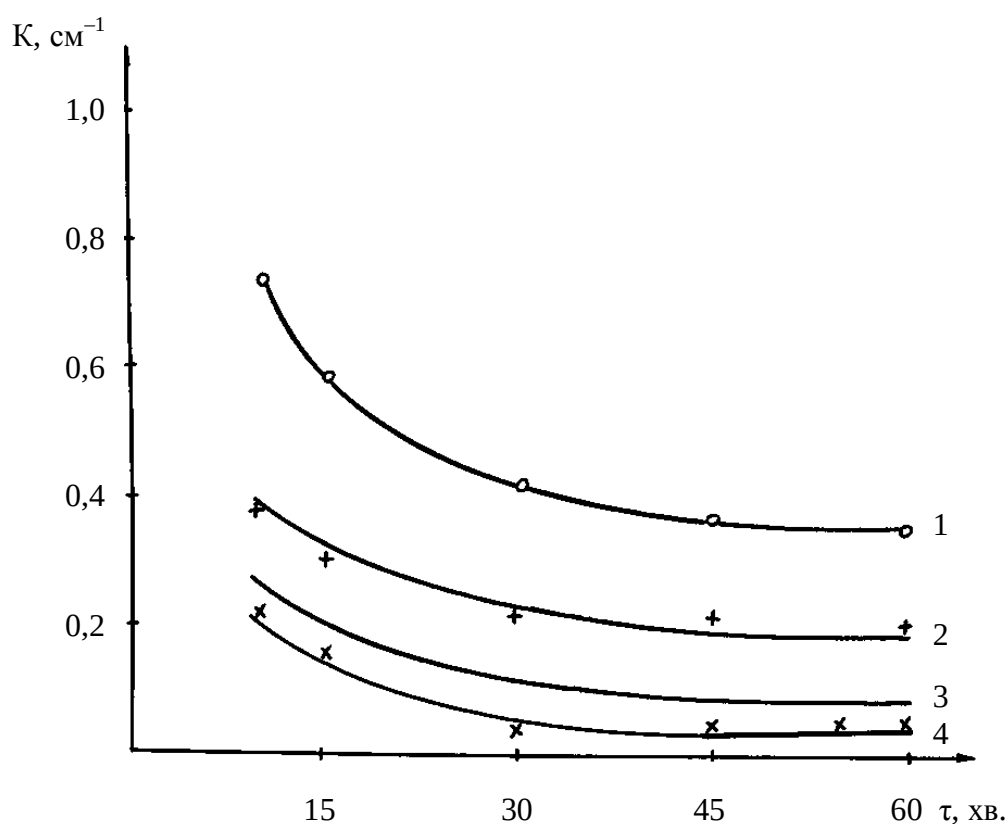


Рис. Відстій завислих речовин у воді, скоагульованих 0,005 %-ним розчином полімерів:
1 – без коагулянту; 2 – МАТАС; 3 – КОМЕТА; 4 – сополімер акриламід з ГДАХ.

За 45 хвилин ступінь відстоювання завісєй без флокулянтів становив лише 16,8 %.

Дані табл. 1 показують, що всі флокулянти володіють високими флокулюючими властивостями і їх можна рекомендувати для впровадження у виробництво, але найбільш ефективним все-таки є сополімер акриламїда з гїд-рохлоридом диметиламїноетилметакрилата і препарат КОМЕТА.

30 хвилин відстоювання достатньо для ефективної очистки стїчних вод.

Дослідження показали, що водорозчинні високомолекулярні полімерні сполуки можуть бути використані для прискорення відстоювання дисперсних систем у содовому виробництві.

Список літератури: 1. *Проскуряков В.А.* Очистка сточных вод в химической промышленности / *В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт.* – Л.: Химия, 1977. – 464 с. 2. *Подосїнкін П.А.* Очистка стїчних вод після промивки електрофільтрів вапняних печей / *П.А. Подосїнкін, А.І. Посторонко, А.П. Гризоду* // Хїмічна промисловість. – 1963. – № 3. – С. – 82 – 84. 3. *Посторонко А.І.* Очистка стїчних вод після промивки електрофільтрів вапняних печей / *А.І. Посторонко* // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2009. – № 5/5(41). – С. 49 – 51. 4. *Вейцер Ю.И.* Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / *Ю.И. Вейцер, Д.М. Минц.* – М.: Стройиздат, 1984. – 202 с. 5. *Марченков В.А.* Полиакриламидные флокулянты / [*В.А. Марченков, А.А. Баран, Е.А. Бектуров, Г.В. Булидорова*]. – Казань.: Изд-во КГТУ, 1998. – 288 с.

Надійшла до редколегії 20.10.11

УДК 620.16+66.022

В.В. БРЕМ, канд. хїм. наук, доц., ОНПУ, Одеса,
В.Я. КОЖУХАР, докт. техн. наук, проф., ОНПУ, Одеса,
І.В. ДМИТРЕНКО, аспірант, ОНПУ, Одеса,
С.П. БУГА, ст. викладач, ОНПУ, Одеса

ДОСЛІДЖЕННЯ ВОЛОГОПОГЛИНАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ КАРБОНІЗОВАНИХ ФЛЮСІВ

Для вибору оптимальних умов підвищення вологостійкості фторидно-оксидних флюсів проведено термодинамічний аналіз реакцій карбонізації деяких алюмінатів і силікатів, що входять до складу ряду промислових композицій флюсів. За допомогою лабораторних досліджень вирішене завдання вибору оптимальних умов проведення карбонізації флюсів і корегування їх складу з урахуванням різноманїття фактичного фазового складу.

Для выбора оптимальных условий повышения влагостойкости фторидно-оксидных флюсов проведен термодинамический анализ реакций карбонизации некоторых алюминатов и силикатов, которые входят в состав ряда промышленных композиций флюсов. С помощью лабораторных исследований решена задача выбора оптимальных условий проведения карбонизации флюсов, и корректирования их состава с учетом многообразия фактического фазового состава.

For the choice of optimum terms of increase of moisture resistance of fluoride-oxide fluxes the thermodynamics analysis of reactions of carbonating of some aluminates and a silicate, entering in the complement of row of industrial fluxes of compositions is conducted. By laboratory researches the task of choice of optimum terms of lead through of carbonating and adjustment of their composition is decided taking into account the variety of actual phase composition.

Особливості гідратації й дегідратації ряду модельних сплавів системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ досліджено в роботі [1].

Показано, що вологопоглинальна здатність флюсів обумовлена тільки гідратацією кристалічних оксидних фаз, що містяться в них.

Особливо велике поглинання води з повітря для флюсів, що містять оксид кальцію. Виявлено також за допомогою методів ДТА й ДТГА, що вода, поглинена флюсами, зв'язана в різних формах.

Найбільш інтенсивному видаленню води із флюсів відповідають різні форми її поглинання при гідратації й температурні інтервали. Природа різних форм води, що зв'язується флюсами, спеціально не уточнювалась й не досліджувалась. Вони стверджують, що мінімальні температури прожарювання флюсів залежно від їхнього складу лежать у межах 973...1273 °C.

Вивчення стану води у флюсах дозволяє відкоригувати їхні склади, структуру й щільність гранул, температури прожарювання перед уживанням.

Як об'єкти дослідження були використані флюси марок АНФ-1, АНФ-6, АНФ-7, АНФ-25, АНФ-29, «Бисра» і АН-291 виробництва Нікопольського заводу феросплавів. Це флюси сухої грануляції, отримані дробленням струменя фторидно-оксидного розплаву стисненим повітрям.

Відомі флюси, які одержують сплавом шихтових компонентів в електричних печах з наступною грануляцією розплаву інертними або активними газами, при зберіганні поглинають вологу повітря, у результаті чого зміст у них води може досягати 0,2...0,5 мас. % [1].

При затвердінні флюсу в процесі відбувається утворення різних кристалічних оксидних фаз, по більшій частині хімічно активних стосовно вологи повітря. Внаслідок цього флюси гідратуються.

У зв'язку із цим нами ставилося завдання розробки таких методів одержання флюсів, які забезпечували б підвищення їхньої вологостійкості при ві-

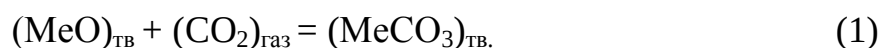
дкритому зберіганні на повітрі. Із цією метою нами розроблені принципові основи двох можливих варіантів рішення поставленого завдання.

Один із запропонованих нами методів підвищення вологостійкості флюсів пов'язаний з додатковою карбонізацією флюсових гранул. По цьому методу здійснюється попереднє сплавлення шихтових компонентів, наступне охолодження розплаву, дроблення сплаву (або грануляція), а потім, з метою зниження вологопоглинальної здатності флюсів (при зберіганні на повітрі), проводиться обробка останніх осушеним вуглекислим газом при температурах 573...1373 К і парціальним тиском діоксиду вуглецю в газовій фазі 0,005...1,013 МПа.

Принциповий аналіз запропонованого методу показує, що він дозволяє вести обробку флюсів вуглекислим газом одночасно з їхньою грануляцією й наступним охолодженням.

Можлива також обробка флюсів вуглекислим газом у суміші з інертними газами при різних тисках. Робоча атмосфера при проведенні процесу може бути проточною, непроточною або циркуляційною.

Зниження вологопоглинальної здатності флюсів, отриманих зазначеним шляхом, пов'язане з поверхневою карбонізацією кристалічних фаз оксидів флюсів за схемою:

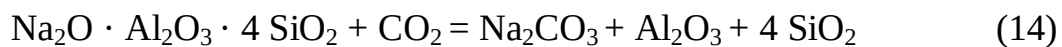
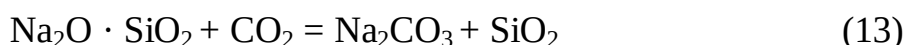
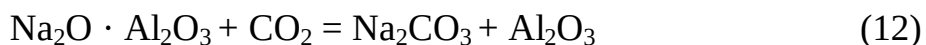
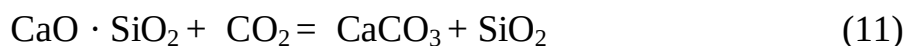
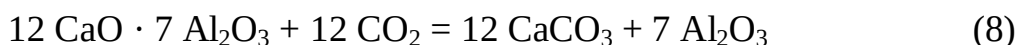
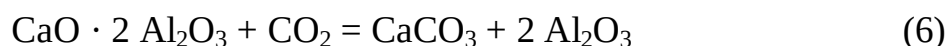
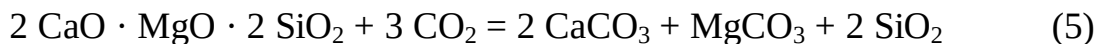
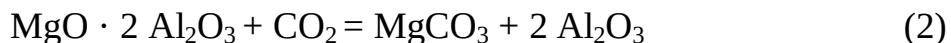


Карбонатні плівки при цьому не утворюють кристалогідратів (не гідратуються на повітрі) і запобігають взаємодії включених до складу оксидів з вологою повітря.

Можна припустити, що розглянутий метод можна застосовувати не тільки для фторидно-оксидних флюсів, але й для більшості флюсів і шлаків на основі інших сольових і оксидних сполук (зокрема, хлоридно-оксидних), які одержуються як при дробленні твердих розплавів або спіків, так і шляхом грануляції розплавів. Результати випробувань цього методу, наведені нижче, дозволяють укласти, що пропонований спосіб має достатню ефективність і може бути здійснений на практиці порівняно простими технічними засобами.

Для вибору оптимальних умов підвищення вологостійкості фторидно-оксидних флюсів виявилось необхідним провести термодинамічний аналіз реакцій карбонізації деяких алюмінатів і силікатів, що входять до складу ряду промислових флюсів композицій. Для такого роду аналізу необхідно було

мати у своєму розпорядженні значення стандартних змін Гібса ΔG_T^0 в обраному інтервалі температур (573...1273K) для наступних взаємодій:



Значення ΔG_T^0 обчислювалися за допомогою рівнянь типу

$$\Delta G_T^0 = A + BT, \quad (16)$$

де A і B – коефіцієнти, які визначені із залученням різних літературних даних [2 – 4].

Обчислені значення коефіцієнтів А и В для процесу карбонізації по реакціях (2) – (15), а за допомогою розрахованих значень стандартних змін Гібса ΔG_T^0 були знайдені значення K_P для різних температур

$$\lg K_P = \Delta G_T^0 / 2,3RT, \quad (17)$$

Отримані дані по константі рівноваги дозволили зі співвідношення

$$K_P = 1 / P_{CO_2}^n, \quad (18)$$

де n – показник ступеня, визначити значення P_{CO_2} для розглянутого інтервалу температур (573...1273K).

Розраховані значення рівноважних P_{CO_2} наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Рівноважні значення P_{CO_2} при різних температурах для реакцій карбонізації (2) ÷ (15)

Номер реакції	Значення P_{CO_2} (МПа) при різних температурах, К							
	573	673	773	873	973	1073	1173	1273
(2)	$6 \cdot 10^{-97}$	$1 \cdot 10^{-82}$	$3 \cdot 10^{-72}$	$3 \cdot 10^{-64}$	$6 \cdot 10^{-58}$	$9 \cdot 10^{-53}$	$2 \cdot 10^{-48}$	$1 \cdot 10^{-44}$
(3)	69	421	1313	4546	10345	20214	35210	56195
(4)	$5,0 \cdot 10^{17}$	$1,7 \cdot 10^{17}$	$1,4 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{13}$	$4,5 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^{13}$	$4,7 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^{12}$
(5)	$8,0 \cdot 10^{-14}$	$7,0 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	$2,6 \cdot 10^{-16}$	$8,5 \cdot 10^{-17}$	$3,4 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-17}$	$8,4 \cdot 10^{-16}$
(6)	$3 \cdot 10^{-144}$	$4 \cdot 10^{-120}$	$3 \cdot 10^{-102}$	$2 \cdot 10^{-88}$	$2 \cdot 10^{-77}$	$2 \cdot 10^{-68}$	$3 \cdot 10^{-61}$	$5 \cdot 10^{-55}$
(7)	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,7	3,7	14,9
(8)	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,13	0,6	2,1
(9)	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
(10)	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-1}$	0,1	0,2
(11)	$3,0 \cdot 10^{23}$	$3,0 \cdot 10^{24}$	$1,7 \cdot 10^{25}$	$6,2 \cdot 10^{25}$	$2,0 \cdot 10^{26}$	$4,0 \cdot 10^{26}$	$8,0 \cdot 10^{26}$	$1,5 \cdot 10^{27}$
(12)	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
(13)	6	62	342	1279	3645	8541	17286	31461
(14)	$1,2 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^7$	$3,8 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^9$	$4,1 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$2,7 \cdot 10^{10}$
(15)	$4,0 \cdot 10^{71}$	$1,0 \cdot 10^{61}$	$1,6 \cdot 10^{52}$	$1,2 \cdot 10^{47}$	$1,8 \cdot 10^{42}$	$2,2 \cdot 10^{38}$	$1,3 \cdot 10^{35}$	$2,3 \cdot 10^{32}$

Аналіз отриманих термодинамічних даних дозволив укласти, що проведення процесу карбонізації ($P_{CO_2} = 0,1013$ МПа) у дослідженому інтер-

валі температур можливо не для всіх розглянутих реакцій, а лише для (2), (5), (6) і (9). Реакції карбонізації за схемами (3), (4), (11), (13), (14), і (15) у зазначених умовах не протікають.

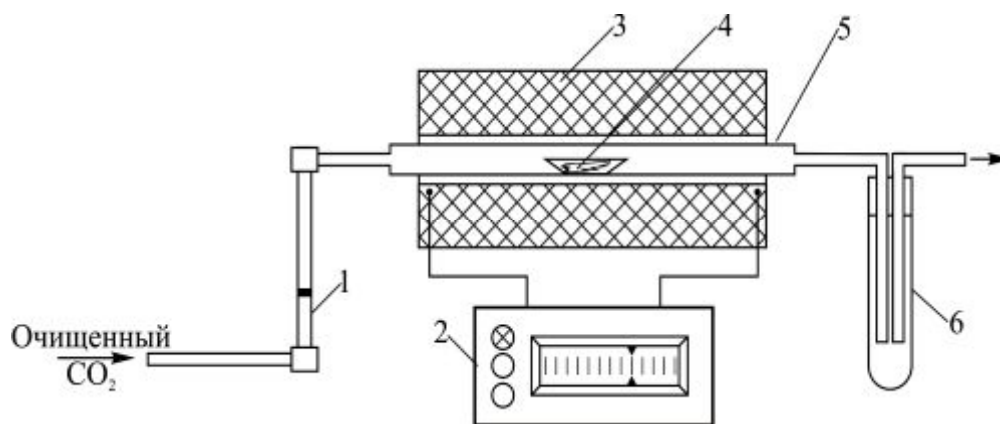
Реакція (7) при $P_{\text{CO}_2} = 0,1013$ МПа йде тільки в інтервалі температур 573...973 К, реакція (12) – в інтервалі 573...1273 К.

Отримані результати дозволяють укласти, що деякі із зазначених реакцій доцільно проводити при підвищених тисках, протікання інших можливо навіть при $P_{\text{CO}_2} = 0,1013$ МПа. Очевидно, що й карбонізацію флюсів з метою зниження їх вологопоглинальної здатності можливо проводити як за підвищеними тисками, так і за тиском діоксиду вуглецю менше 0,1013 МПа.

У цілому ж оптимальні умови проведення карбонізації багатокомпонентних виробничих флюсів необхідно коректувати з урахуванням різноманіття їх фактичного фазового складу і можливо вирішити тільки за допомогою додаткових лабораторних досліджень.

Для вивчення процесів карбонізації нами було розроблено лабораторні установки, які дозволили проводити обробку флюсів діоксидом вуглецю як при $P_{\text{CO}_2} = 0,1013$ МПа, так і за підвищеними тисками.

Схема установки для одержання флюсів, карбонізованих при $P_{\text{CO}_2} = 0,1013$ МПа, наведена на рис. 1.



1 – ротаметр; 2 – регулятор температури; 3 – піч; 4 – корундовий човник із флюсом;
5 – кварцова реакційна трубка; 6 – розчин лугу для поглинання HF

Рис. 1. Схема установки для проведення карбонізації при $P_{\text{CO}_2} = 0,1013$ МПа

Використовуваний у процесі карбонізації вуглекислий газ попередньо осушувався, проходячи через посудини із силікагелем.

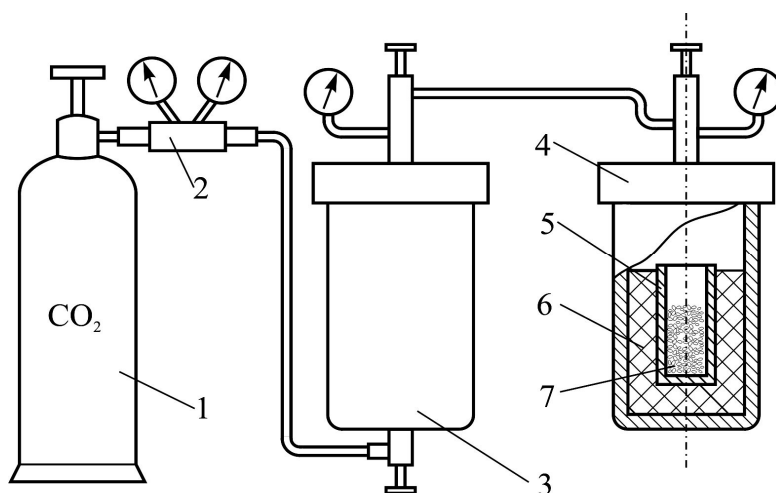
Власне процес карбонізації проводився у кварцовій трубці діаметром 0,03 м. Щодо ізометричної зони печі трубка встановлювалася таким чином, щоб можливо було виводити з робочої зони для охолодження човник без розгерметизації установки.

Порядок операцій був наступним.

У ретельно промиту вуглекислим газом реакційну трубку, нагріту до заданої температури, через 180 с вводився човник зі зразком флюсу. Витрата газу при цьому становила 2 л/хв ($333,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$). По закінченні витримки зразок виводився з гарячої зони печі, прохолоджувався до кімнатної температури й витягався з установки. Негайно ж (для фіксування вихідної ваги зразка) проводилося його зважування з точністю до $1 \cdot 10^{-4} \text{ г}$.

Надалі за прийнятою програмою здійснювався систематичний контроль ваги зразка в процесі його гідратації на відкритому повітрі.

Крім того, у роботі була почата й спроба вивчити процес карбонізації флюсів за підвищеними тисками діоксиду вуглецю, оскільки підвищення тиску в системі повинне сприяти карбонізації більшого числа складних оксидних фаз. У цьому варіанті методики наважка флюсу масою 20 г спочатку дегазувалася протягом 180 с у потоці осушеного вуглекислого газу при $P_{\text{CO}_2} = 0,1013 \text{ МПа}$ й 1123 К. Потім човник з наважкою прямо з печі скидався в автоклав (рис. 2).



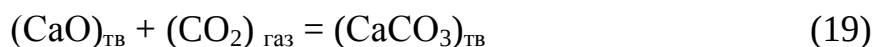
- 1 – балон з вуглекислотою; 2 – редуктор; 3 – сталевий автоклав із силікагелем;
4 – сталевий робочий автоклав; 5 – корундовий тигель;
6 – засипання з оксиду алюмінію; 7 – флюс

Рис. 2. Схема установки для проведення карбонізації при підвищених тисках P_{CO_2}

Витримка флюсу в автоклаві тривала 360 с. За цей час, звичайно, температура флюсу знижувалася від 1123 К до кімнатної температури. Після повного охолодження флюс витягався з автоклава й залишався на повітрі для звичайної гідратації. Контроль за гідратуємистістю отриманих у такий спосіб проб здійснювався за допомогою газового аналізу [1].

Раніше нами було показано, що поглинання води з повітря особливо велике для флюсів, що містять у значних кількостях оксид кальцію. Тому перш ніж приступитися до вивчення впливу процесу карбонізації флюсів на їх вологопоглинальну здатність, нами була проведена серія дослідів по зниженню вологопоглинальної здатності оксиду кальцію. Як об'єкт дослідження був узятий оксид кальцію марки ч.д.а. різної дисперсності. Вихідні проби оксиду кальцію (фракції 0,4...0,8 мм і 0,8...1,5 мм) витримувались на повітрі при кімнатній температурі й відносній вологості 60...70 % протягом десяти діб, після чого аналізувалися на вміст в них воденьвмісних газів за допомогою аналітичної установки. Вихідний вміст воденьвмісних газів в обох фракціях було приблизно однаковим. Потім частина проби оксиду кальцію (фракції 0,4...0,8 мм і 0,8...1,5мм) дегазувалася в потоці осушеного аргону марки «А» протягом 180 с при температурі 873 К, після чого прохолоджувалася в тій же атмосфері до кімнатної температури.

Друга частина проб оксиду кальцію (фракція 0,4...0,8 мм і 0,8...1,5 мм) дегазувалася, а потім карбонізовалась у потоці осушеного діоксиду вуглецю в тому же температурному режимі з тією же витримкою й наступним охолодженням. Потім отримані проби витримувались на повітрі (при кімнатній температурі й вологості 60...70 %) протягом десяти діб. Після закінчення зазначеного строку витримки вміст воденьвмісних газів у пробах, оброблених як в осушеному аргоні, так і в CO_2 , досягало постійних значень. Виявилося, що гідратованість оксиду кальцію, дегазованого в аргоні, при витримці у вологому повітрі досягає вихідного рівня (табл. 2). В оброблених вуглекислим газом пробах оксиду кальцію цей показник значно знижений (табл. 2), що дозволило зробити висновок про те, що обробка оксиду кальцію вуглекислим газом підвищує його вологостійкість. Очевидно, відзначене є наслідком протікання взаємодії



У результаті утворення зовнішньої карбонатної плівки, інертної до вологи повітря, і знижується вологопоглинальна здатність препарату. Треба, так

само відзначити, що більш дисперсна фракція оксиду кальцію більшою мірою піддалася карбонізації, і вологопоглинальна здатність її зменшилася більшою мірою.

Таблиця 2

Межі гідратації ($Q_{\text{гдр}}$) і зниження вологопоглинальної здатності (f) залежно від виду обробки й фракційного складу оксиду кальцію

Розмір фракції, мм	Газова фаза	$Q_{\text{гдр}}, \text{см}^3/100 \text{ г}$				$f, \%$
		Дані паралельних дослідів			Середні	
0,4...0,8	Ar	899,7	880,2	881,0	887,0	0,0
0,8...1,5		878,0	890,7	879,0	882,0	0,0
0,4...0,8	CO ₂	88,0	87,2	86,7	87,3	90,1
0,8...1,5		68,6	72,0	70,2	70,3	92,1

Для вивчення впливу процесу карбонізації вологостійкість складних оксидів у лабораторних умовах був спеціально синтезований алюмінат кальцію сполуки $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Для одержання зазначеної сполуки була обрана суміш із трьох еквівалентів карбонату кальцію й одного еквівалента оксиду алюмінію. Отриману суміш при температурі 1653 К у потоці осушеного аргону обпалювали в печі Таммана. Випал здійснювався в чотири прийоми із тривалістю витримки при кожному випалі по 1800 с і з ретельними проміжними перетиранням спіків. Остаточне охолодження спіка вели повільно до 1273 К, при цьому спад температури становило 3,5 К/хв, потім піч виключали, і зразки піддавали подальшому охолодженню до повного остигання. Отриманий зразок був розділений на дві частини, одна й з яких перебувала на повітрі протягом 10 діб, а друга частина проби була додатково оброблена в осушеному діоксиді вуглецю при температурі 873 К протягом 180 с і потім охолоджена в тій же атмосфері. Карбонізовану частину проби витримували протягом 10 діб на повітрі. Отримані за двома варіантами проби $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ були проаналізовані на вміст у них воденьвмісних газів. Результати наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Межі попередньої гідратації ($Q_{\text{гдр}}$) і зниження вологопоглинальної здатності (f) залежно від обробки

Розмір фракції, мм	Газова фаза	$Q_{\text{гдр}}, \text{см}^3/100 \text{ г}$				$f, \%$
		Дані паралельних дослідів			Середні	
0,4...0,8	Ar	360,3	355,6	361,9	359,3	—
	CO ₂	76,9	78,5	80,0	78,5	78,2

На підставі отриманих результатів можна укласти, що така обробка даного алюмінату кальцію CO_2 сприяла значному зниженню його вологопоглинальної здатності, оскільки $Q_{\text{гидр}}$ карбонізованої проби нижче, ніж у тієї частини проби, що не піддалася додатковій обробці. Додаткові відомості про особливості гідратації досліджених зразків $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ отримані при вивченні термодинамічних кривих дегазації їх у потоці осушеного аргону.

Відмінною особливістю методики вивчення термодинамічних характеристик є спостереження за процесом при безперервному нагріванні дослідного зразка від кімнатної температури до $1273 \dots 1373 \text{ K}$ ($1000 \dots 1100 \text{ }^\circ\text{C}$) з постійною швидкістю $0,33 \text{ K/s}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C/hv}$).

Отримані термодинамічні криві відбивають як процеси дегідратації флюсів (видалення адсорбційної вологи, вологи, зв'язаної в кристалогідрати й гідрооксиди води), так і процеси дегазації флюсів (виділення із флюсів розчинених у них при виплавці воденьвмісних газів).

Воденьвмісні гази при нагріванні досліджених флюсів виділялися нерівномірно, що відбиває розходження форм існування зв'язаного водню.

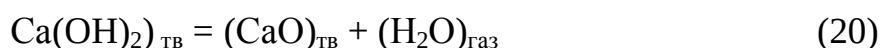
Згідно даних дійсної роботи з ІК-спектрам, основною воденьвмісною сполукою у флюсах є вода.

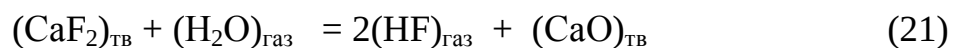
Різним пікам термодинамічних кривих відповідають різні форми зв'язаної у флюсах молекулярної води.

У загальному випадку число піків на кривих не завжди дорівнює числу різних форм зв'язаної води, тому що кристалогідрати й деякі гідрооксиди при безперервному нагріванні розкладаються в кілька стадій.

Отримані криві дегазації для карбонізованого й некарбонізованого алюмінату кальцію свідчать, що обробка діоксидом вуглецю приблизно рівною мірою знижує вміст всіх форм пов'язаної з дослідженим алюмінатом кальцію води.

Позитивні результати по зниженню вологопоглинальної здатності оксиду й алюмінату кальцію шляхом їхньої карбонізації дозволили припустити, що карбонізація оксидно-фторидних флюсів також вплине на їхню вологостійкість. Із цією метою, як об'єкт подальшого вивчення, був обраний флюс марки АНФ-7 (фракція $0,4 \dots 0,8 \text{ мм}$). Даний флюс містить у своєму складі близько 20% оксиду кальцію. Причому, видалення води із флюсу в процесі термічної дегазації відбувається відповідно до реакцій





При безперервному видаленні фтористого водню реакція (21) буде протікати вправо до завершення, і видалення води буде супроводжуватися зменшенням вмісту фториду кальцію й збільшенням вмісту оксиду кальцію у флюсі. Було встановлено, що попередня дегазація й наступна гідратація на повітрі приводять до збільшення вологопоглинальної здатності флюсу АНФ-7 на 20 %. Тому виявити вплив високотемпературної обробки флюсу в діоксиді вуглецю на його вологопоглинальну здатність виявилася можливим тільки методом порівняння проб однакової дисперсності, оброблених в осушеному аргоні й осушеному діоксиді вуглецю.

Дегазація в аргоні й карбонізація в діоксиді вуглецю проводилася при атмосферному тиску; в аргоні – при температурі 1123 К (протягом 180 с із наступним охолодженням), у CO_2 – протягом 60 с при температурі 1123 К і потім 120 с при температурі 873 К з наступним охолодженням.

Дегазація при температурі 1123 К забезпечувала повне видалення водневмісних газів із флюсу, а витримка при 873 К у атмосфері діоксиду вуглецю – карбонізацію.

Результати цих досліджень наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Межі гідратації флюсу АНФ-7 ($Q_{\text{гдр}}$) і зниження вологопоглинальної здатності (f) залежно від виду його обробки

Газова фаза	$Q_{\text{гдр}}, \text{см}^3/100 \text{ г}$				$f, \%$
	Дані паралельних дослідів			Середні	
Ar	1442,8	1400,0	1384,0	1408,9	–
CO_2	140,2	138,2	138,0	138,8	90,2

На підставі даних, наведених у табл. 4, можна укласти, що високотемпературна обробка флюсу АНФ-7 за описаним способом сприяє зниженню вологопоглинальної здатності (f) його більш, ніж на 90 %.

Було також досліджено вплив високотемпературної обробки в діоксиді вуглецю на вологопоглинальну здатність флюсів АНФ-6 і АН-291. З метою визначення оптимальних умов проведення обробки карбонізацію вели при температурах 473...1273 К й різних тимчасових витримках. Виявилось, що найбільшому зниженню вологопоглинальної здатності сприяє карбонізація флюсів в інтервалі температур 673...873 К. Для ефективного проведення ка-

рбонізації флюсів у зазначеному інтервалі температур досить 300 с витримки в струмі CO_2 .

Отримані прожарюванням у діоксиді вуглецю при 873 К і при такій же температурі прожарювання в аргоні проби флюсів витримувались на повітрі. З одержаних результатів слідує, що обробка флюсів зазначеним способом значно знижує їх вологопоглинальну здатність (для досліджених флюсів $1,5 \div 2,0$ рази).

Карбонізація за підвищеним тиском вуглекислого газу істотно змінює межі попередньої гідратації флюсів.

У табл. 5 наведені результати досліджень впливу карбонізації на вологопоглинальну здатність деяких флюсів, проведеної за підвищеними тисками.

Таблиця 5

Межі попередньої гідратації ($Q_{\text{гдр}}$) і зниження вологопоглинальної здатності (f) флюсів залежно від виду їхньої обробки

Марка флюсу	Газова фаза	Тиск, Па	Q _{гдр} , см ³ /100 г				f, %
			Для паралельних дослідів		Середнє		
«Бисра»	Ar	101325	24,7	26,0	24,9	25,2	–
	CO ₂	101325	12,9	18,2	15,8	15,6	38,1
		101325	12,8	10,0	16,2	13,0	48,4
		2026500	25,7	26,6	28,1	26,8	–
АНФ-29	Ar	101325	29,5	26,4	–	27,9	–
	CO ₂	101325	19,7	21,6	–	20,7	25,8
		101325	9,9	8,7	8,9	9,3	66,6
		2026500	34,9	28,8	36,2	33,3	–
АН-291	Ar	101325	20,0	22,1	–	22,1	–
	CO ₂	101325	15,7	11,4	–	13,6	35,5
		101325	8,7	8,6	–	8,65	59,5
		2026500	8,6	6,4	–	7,5	64,5

Так для флюсу АН-291 карбонізація при 0,1013 МПа CO_2 знижує вологопоглинальну здатність на 35,5 %, а при 1,013 МПа CO_2 – на 59,7 %.

При подальшому підвищенні P_{CO_2} до 2,026 МПа величина хоча істотно й не міняється, але залишається дуже високою (64,5 %).

Менш однозначним є результати по флюсах АНФ-29 і «Бисра», хоча перехід від $P_{\text{CO}_2} = 0,1013$ МПа характеризується зміною зниження вологопоглинальної здатності відповідно від 25,7 до 66,7 % і від 38,1 до 48,4 %. Що стосується дуже низьких значень при переході до карбонізації при

$P_{\text{CO}_2} = 2,026$ МПа, то для їхнього осмислення й пояснення необхідне залучення методів фізико-хімічного аналізу для уточнення фазового складу зразків карбонізованих флюсів.

У цілому, як показали результати аналізів, карбонізацію флюсів, як за підвищеними тисками, так і за тиском діоксиду вуглецю 0,1013 МПа, варто визнати ефективним шляхом зниження їх вологопоглинальної здатності.

Список літератури: 1. *Новохатский И.А.* Водород в процессах электрошлакового переплава сталей: [монографія] / [И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем]. – Одесса: Астропринт, 1997. – 212 с. 2. *Брем В.В.* Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів: [монографія] / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Єнутатов. – Одеса: Екологія, 2005. – 108 с. 3. *Брем В.В.* Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах: [монографія] / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Екологія, 2008. – 124 с. 4. *Брем В.В.* Властивості фторидно-оксидних флюсів: [монографія] / В.В. Брем. – Одеса: Екологія, 2010. – 328 с.

Надійшла до редколегії 24.10.11

УДК 631.833.2

Л.М. ЕРАЙЗЕР, докт. техн. наук, проф., ОНПУ, Одеса,
Л.В. ІВАНЧЕНКО, ст. викладач, ОНПУ, Одеса

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ ПОЛІМІНЕРАЛЬНИХ КАЛІЙНИХ РУД МЕТОДОМ СУЛЬФАТНОГО ВИЛУГОВУВАННЯ

Розроблена апаратурно-технологічна схема вилуговування полімінеральних руд Прикарпаття сульфатними розчинами, яка порівняно із традиційною технологією хлоридного вилуговування дозволяє здійснити безвідходну переробку сировини з утилізацією накопичених відходів.

Разработана апаратурно-технологическая схема выщелачивания полиминеральных руд Прикарпатия сульфатными растворами, которая в отличие от традиционной технологии хлоридного выщелачивания позволяет производить безотходную переработку сырья с утилизацией накопившихся отходов.

The hardware-technological scheme of leaching polymineral ores of Prikarpatye is developed by sulphatic solutions, which in contrast to the traditional technology chloride leaching allows for waste-free processing of raw materials with utilization of accumulating wastes.

Найважливішим народногосподарським завданням України, що вимагає швидкого рішення, є забезпечення сільського господарства мінеральними добривами, в тому числі калійними. Баланс калію у землеробстві України навіть у кращі роки завжди був негативним. Різке скорочення, фактично припинення, виробництва та імпорту їх в останні роки негативно відобразиться на врожайності, що ще підтримується на певному рівні за рахунок післядії добрив, внесених у ґрунт у попередні роки. Оскільки альтернативи калійним добривам, як і взагалі мінеральним добривам, немає, для ведення збалансованого землеробства необхідно володіти достатньою кількістю і потрібним асортиментом як основних NPK, так і мікродобрив. Специфічна корисна дія калію полягає у тому, що він підвищує ефективність дії других поживних компонентів, поліпшує водний режим, підвищує посухостійкість рослин, перешкоджає нагромадженню нітратів, важких металів і нуклідів.

Потреба України в калійних добривах лише в невеликому ступені покривалася власним виробництвом, але в основному забезпечувалася за рахунок імпорту хлориду калію головним чином з Росії та Білорусії [1]. Імпорт у такому масштабі зовсім не виправданий, оскільки в Прикарпатті є власна сировинна база і накопичено промисловий досвід (Калуш, Стебник) виробництва більш коштовних з агрохімічної точки зору калійних добрив у сульфатній формі. Поновлення і розширення виробництва з вітчизняної сировини на базі існуючих підприємств дасть змогу забезпечити власні потреби в безхлоридних калійних добривах і поставляти їх на експорт.

В не меншій степені невідкладність поновлення роботи підприємств диктується і екологічною обстановкою, яка склалася у регіоні. В зв'язку з припиненням і видобутку руди і виробництва добрив, сховища відходів виробництва, що накопилися, відкритий кар'єр і спустошення у шахтах швидко заповнюються атмосферними опадами. Вони перетворюють шахти у зони провалів, а кар'єр у велике солоне озеро, яке засолює ґрунт і ґрунтові води.

Існує погроза прориву розсолів з сховища у ріку Дністер, як це вже було в 1983 році. У зоні можливого хімічного зараження живе більш 10 млн. чоловік, що складає близько 20 % населення України. Тому місто Калуш оголошений зоною надзвичайної екологічної ситуації.

Поновлення багатотоннажних виробництв вимагає вдосконалення існуючої технології [1] із залученням нових технічних рішень, що дають змогу забезпечити комплексну безвідхідну переробку свіжодобуваної руди і можливість утилізації твердих і рідких відходів, що нагромадилися.

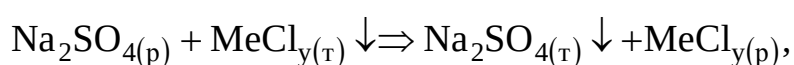
Характерною рисою полімінеральних руд (ПМР) є складний і різноманітний мінералогічний склад. Вони містять хлориди і сульфати натрію, калію, магнію, кальцію, які утворюють більше 20 мінералів. Вони відносяться до шестикомпонентної системи морського типу K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , $(Ca^{2+}) // SO_4^{2-}$, Cl^- , H_2O . Умовно усі ці мінерали можна розбити на 3 групи: легкорозчинні (сильвін, каїніт, епсоміт, шеніт, леоніт, карналіт, астраханіт, глазерит, бішофіт, галіт); важкорозчинні (лангбейніт, кізеріт); практично нерозчинні (полігаліт, ангідрит, сінгеніт, гіпс). Крім основних мінералів руда містить рідкі і малокларкові елементи. Вони можуть бути джерелом збагачення добрив мікроелементами.

Відмінною рисою полімінеральних руд Прикарпаття є строкатість мінералогічного складу (навіть у межах однієї ділянки видобутку) і надзвичайно високий вміст пісково-мулистої фракції, тобто нерозчиненого залишку (н.з.), що досягає 20 % і вище. Основним мінералом є галіт. Це не випадково, оскільки відповідно до теорії генезису сольових родовищ, воно виникло в результаті евопаризації древніх морів. Сумарний вміст калію, що входить до складу різних мінералів, звичайно не перевищує 10 – 12 %. Неоднорідність складу руди, порівняно невисокий вміст в ній калію при обмеженій розчинності калієвмісних мінералів, досить значний вміст пісково-мулистої фракції – усі ці фактори суттєво ускладнюють технологію переробки руди. Разом з тим, наявність такої багатой та різноманітної сировинної бази дає можливість отримувати різноманітний асортимент товарних продуктів основними з яких є: добрива – калію сульфат та калімагnezія; кухонна сіль – харчова і технічна; магнію хлорид – сировина для одержання металевого магнію і хлору.

Традиційна технологія галургійної переробки ПМР [1], прийнята у свій час як основне технічне рішення для Калуського заводу, ґрунтується на розчиненні-вилуговуванні руди оборотними розчинами, насиченими за натрію хлоридом. Це неминуче веде за собою утворення відходів галіту, який в цих умовах не розчиняється і залишається у відвалу. Одразу з ним в відвал переходять деякі калієвмісні мінерали – частково важкорозчинний лангбейніт, вісь нерозчинний полігаліт, а також пісково-мулиста фракція. Передбачена проектом флотація галіто-лангбейнітового залишку (ГЛЗ) з метою повертання калійних компонентів у виробництво на практиці не оправдала себе і була виключена з виробничого циклу. Це привело до накопичення багатотоннажних відходів і втраті з ними корисних компонентів. В результаті ступінь вилугування калію у сольовий розсіл в головному процесі хлоридного вилуговування

руди не перевищує 50 %. Подальшому процесу переробки отриманого розсолу у товарні продукти випарюванням-кристалізацією передують трудомісткі стадії очистки його від мілкодисперсного глинистого шламу в громіздких відстійниках, що надзвичайно ускладнює технологічний процес.

Впродовж ряду років нами розробляється принципово новий спосіб вилуговування руди, який дозволяє здійснити комплексну, безвідходну переробку руди. У ньому руду обробляють сульфатними розчинами замість розчинів натрію хлориду, що застосовуються в традиційній технології. Спочатку [2] для цієї мети використовували насичений розчин натрію сульфату. Процес відбувається за схемою:



де Me – Na^+ , K^+ , Mg^{2+} .

Стосовно схеми в процесі сульфатного вилуговування відбувається процес конверсії – в розчин переходять хлорвмісні мінерали (в тому числі галіт) з одночасним виділенням в осад натрію сульфату. Оскільки центрами кристалізації є глинисті та мулисті частки, вони захоплюються кристалами натрію сульфату, що ростуть. Така суспензія легко розділяється на фільтрі, що дає змогу інтенсифікувати процес та усунути громіздкі відстійні апарати. Отриманий сольовий розсіл абсолютно прозорий. Для пуску технологічної схеми потрібний насичений розчин натрію сульфату. Потім після досягнення стаціонарного режиму утворюється оборотний сульфатний розчин складнішого складу – в ньому присутні усі компоненти, що знаходяться в руді причому вміст сульфат-іону встановлюється на рівні, еквівалентному кількості хлор-іону в сировині. Завдяки цьому в процесі сульфатного вилуговування в розчин разом з іншими легкорозчинними мінералами переходять усі хлориди, у тому числі галіт; сульфати, що випали в осад за реакцією приєднуються до полігаліто-лангбейнітового залишку, що не розчинився, і потім разом з ним фільтруються. Далі залишок відмивають водою, і регенований сульфатний розчин знову подають на вилуговування руди.

Даний спосіб відноситься до способів "повного" розчинення: його продуктами є хлоридно-сульфатний розсіл, призначений для переробки на високоякісні калійні добрива, кухонну сіль і бішофіт, та безхлоридний піщово-мулистий калійно-магнієвий залишок (полігаліт + лангбейніт), який може бу-

ти використаний для безпосереднього внесення у ґрунт в якості повільнодіючого калійного добрива.

Принципова схема сульфатного вилуговування руди в безперервному режимі в найзагальнішому вигляді включає два тісно зв'язаних між собою блока (рис. 1).

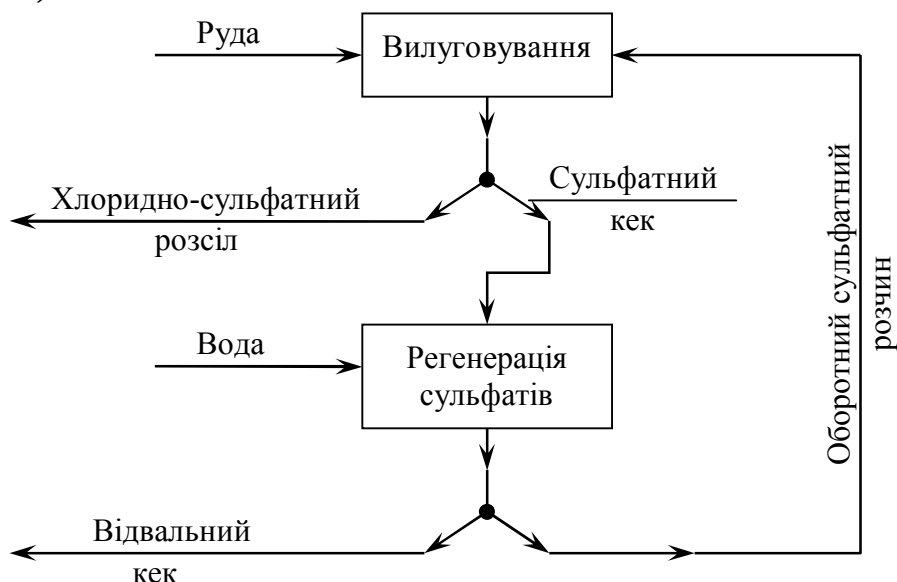


Рис. 1. Блок-схема сульфатного вилуговування ПМР

Власне вилуговування руди здійснюється регенованим оборотним сульфатним розчином. Після розділення суспензії одержують сульфатний кек і хлоридно-сульфатний розсіл – основний продукт стадії вилуговування, якій направляється на подальшу галургійну переробку. Сульфатний кек, – суміш нерозчинних мінералів, піськово-мулистий фракції, лангбейніту, що залишився і сульфатних солей, що випали в осад в результаті висолювання, – подається на стадію регенерації сульфатного розчину. Суть регенерації полягає в обробці сульфатного кеку водою для екстракції розчинних сульфатів. Далі суспензію розділяють, регенований (оборотний) сульфатний розчин повертають на вилуговування; залишок – відвальний кек є другим, побічним продуктом.

Принципова схема сульфатного вилуговування з більш детальним зображенням стадій технологічного процесу та їх призначенням, наведена на рис 2. Зв'язки між ними зрозуміли з рисунку.

В наступному метод сульфатного вилуговування отримав подальший розвиток [3, 4]. Показано, що у якості вилуговуючого розчину можна використовувати не тільки розчин натрію сульфату, але і розчин шеніту, що має важливі технологічні переваги. На підставі результатів проведеного комплек-

су фізико-хімічних та технологічних досліджень розроблена апаратурно-технологічна схема сульфатного вилуговування полімінеральної руди, яка наведена на рис. 3. У ній використані типові процеси і апарати, що застосовувані при роботі із суспензіями.

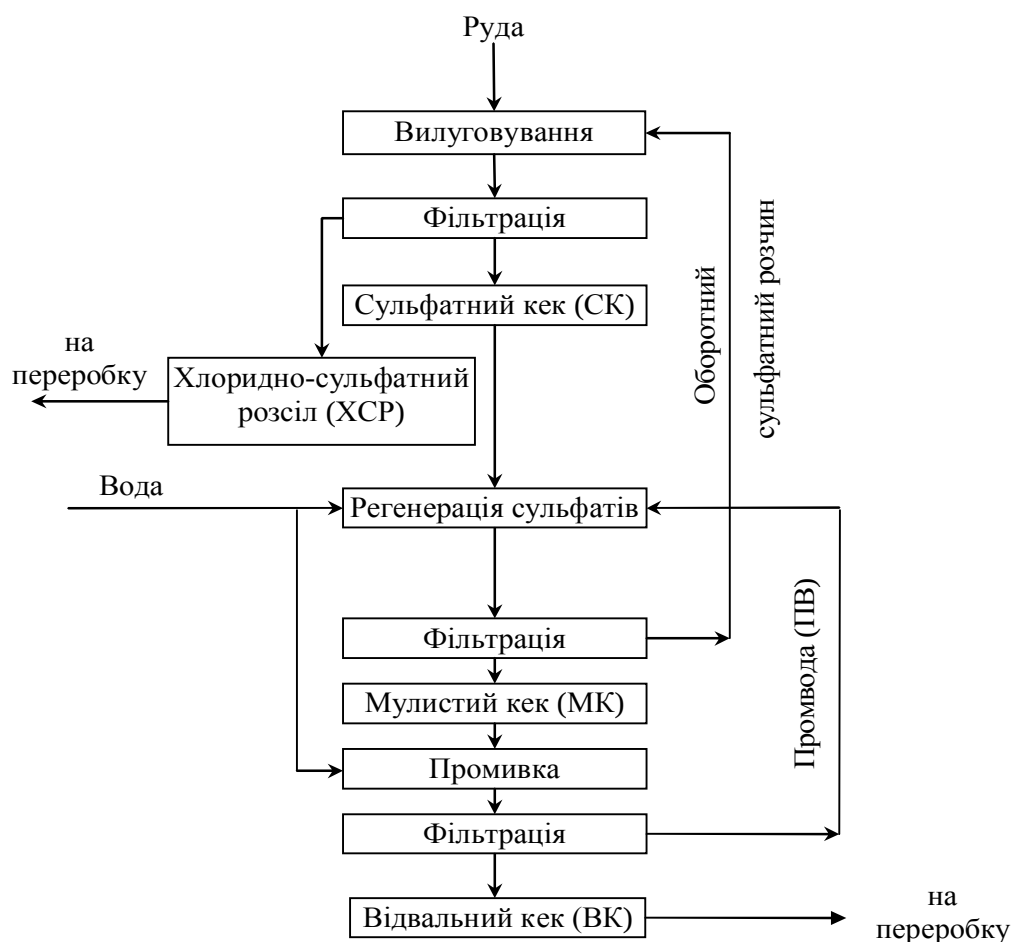
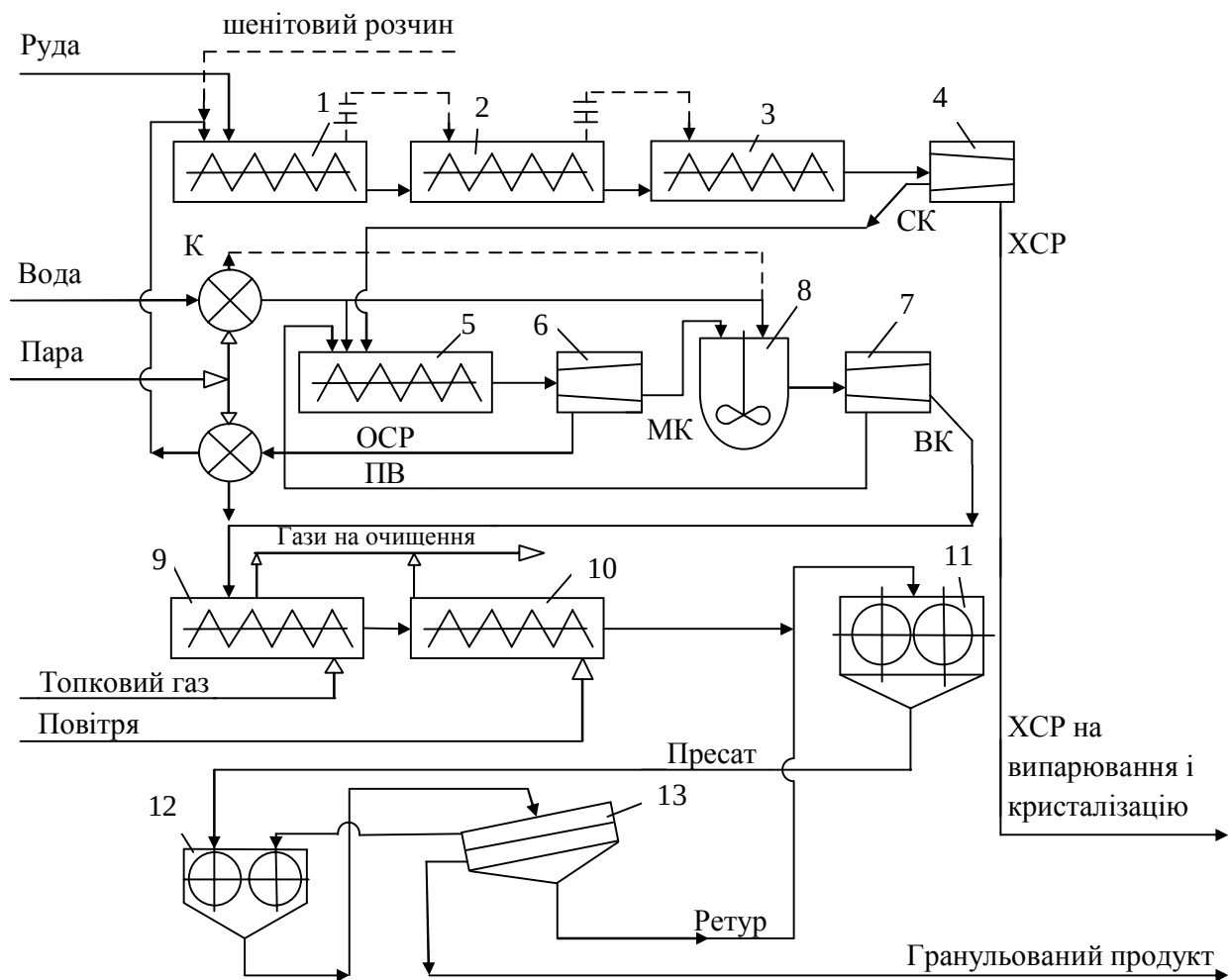


Рис. 2. Принципова схема сульфатного вилуговування

Вилуговування руди здійснюють у каскаді трьох шнекових розчинників. Специфічні особливості сульфатного способу [3] обумовлюють необхідність ведення процесу при односпрямованому, паралельному току реагентів. Руду і оборотний сульфатний розчин подають в перший розчинник 1. Переміщення реакційної суміші уздовж кожного апарата і її перемішування здійснюється шнековою спіраллю. З одного апарата в інший суспензія перетікає самопливом. Необхідний температурний режим підтримують попереднім нагріванням оборотного сульфатного розчину в нагрівачу і подачею гострої пари в дюзи розчинників. Із третього розчинника гарячу суспензію подають на розділення у фільтруючу центрифугу 4. Фільтрат – чистий хлоридно-сульфатний розсіл спрямовують на одержання харчової кухонної солі, калійних добрив і

магнію хлориду випарюванням, охолодженням та кристалізацією. Осад з фільтра – сульфатний кек піддають дворазовій репульпації і промивки для регенерації оборотного сульфатного розчину.



- 1, 2, 3 – шнекові розчинники, 4 – фільтруюча центрифуга, 5 – шнековий репульпатор;
6, 7 – осаджувальні центрифуги; 8 – мішалка-репульпатор; 9 – шнекова сушарка;
10 – повітряний холодильник; 11 – валковий прес; 12 – дробарка; 13 – грохот.

Рис. 3. Апаратурно-технологічна схема сульфатного вилугування полімінеральної руди

Первинну репульпацію кеку здійснюють у типовому шнековому розчиннику 5 гарячою водою, що подається з нагрівача, і промивною водою відвального кеку. Розділення мулистій суспензії здійснюють в осаджувальній центрифугі 6 з безперервним вивантаженням осаду. Регенований сульфатний розчин повертають на вилугування руди, а, мулистий кек, що залишився, знову репульпують. Через значно менший об'єм вторинну репульпацію можна проводити в мішалці 7, подібної тем, які використовують для цієї мети на існуючій виробництві. Репульпацію здійснюють гарячою водою – кон-

денсатом сокової пари. Остаточний відмитий залишок відокремлюють від промивних вод на осаджувальній центрифугі 8 і виводять із процесу у вигляді відвального кеку. Останній переробляють у безхлоридні калійні добрива пролонгованої дії. Для надання йому товарного виду відвальний кек сушать і гранулюють пресуванням за звичайною технологією. Сушіння здійснюють протитечією топковими газами в шнековій сушарці 9, призначеної для пастоподібних матеріалів. Висушений матеріал охолоджують повітрям у шнековому апараті 10. Відхідні гази з обох апаратів спрямовують на очищення. Порошкоподібний кек пресують на валковому пресі 11, спресований матеріал дроблять у дробарці 12 і розсіюють на грохоті 13. Велику фракцію повертають на дроблення, дрібну знову пресують. Середня фракція зі стандартним розміром часток є товарним продуктом – безхлоридним калійним добривом пролонгованої дії з мікроелементами.

Як сказано вище, запропонований новий варіант сульфатного вилуговування руди, у якому використовується шенітовий розчин, є більш кращим. У порівнянні з відомим способом вилуговування розчином натрію сульфату [2] він не вимагає привізної сировини. Для пуску технологічного процесу і при необхідності подальшого його коректування в новому способі може служити маточник зі стадії кристалізації шеніту. Спочатку для полегшення пуску на вилуговування подають надлишкову кількість шенітового розчину – до 120 % від стехіометрії та надлишкову кількість води на регенерацію оборотного сульфатного розчину і промивки кеку – до 1,3 м. ч. на 1 м. ч. руди. У міру виходу на стаціонарний режим норму вилуговуючого розчину поступово знижують до 105 – 110 %, а кількість води – до 1,1 м. ч. на 1 м. ч. руди і нижче залежно від складу руди, що дасть змогу мінімізувати енергетичні і експлуатаційні витрати на переробку хлоридно-сульфатного розсолу.

Отже, виконаний комплекс фізико-хімічних і технологічних досліджень показав наступні основні переваги вилуговування руди сульфатними розчинами порівняно із традиційною технологією хлоридного вилуговування:

- досить швидке протікання процесу з досягненням високого ступеня витягу компонентів руди в сольовий розсіл, у тому числі – калію та магнію не менш 87 % і практично повний витяг хлору;
- утворення в основному реакторному процесі сульфатної суспензії, яка легко фільтрується, можливість відразу одержати після її розділення продукційний чистий хлоридно-сульфатний розсіл у голові процесу;
- утворення побічного продукту – відвального кеку, що містить до 13 %

K₂O від його кількості в руді у вигляді важкорозчинних калійних мінералів. Його можна переробити в безхлоридні гранульовані калійні добрива пролонгованої дії з мікроелементами.

Усе це дає змогу організувати комплексну безвідхідну переробку полімінеральної руди методом сульфатного вилуговування. Цей метод придатний також для утилізації багатотоннажних галіто-лангбейнітових відвалів, що нагромадилися.

Список літератури: 1. *Лунькова Ю.Н.* Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / *Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер.* – К.: Техника, 1980. – 158 с. 2. А.с. 608762 СССР, МКл С 01 D 5/06. Способ растворения полиминеральной хлоридно-сульфатной калийной руды / *О.Д. Лях, Л.В. Писарев, А.П. Рубель* (СССР). – № 2033803/23-26; заявл. 17.06.74; опубл. 30.05.78, Бюл. № 20. 3. *Иванченко Л.В.* Новый способ выщелачивания полиминеральных руд Прикарпатья насыщенным сульфатным раствором / *Л.В. Иванченко, О.Д. Лях, Л.Н. Эрайзер* // Тр. Одес. Политехн. ун-та. – 1998. – Вып. 1(5). – С. 261 – 263. 4. *Ерайзер Л.М.* Дослідження процесу переробки полімінеральних руд Прикарпаття на калійні добрива методом сульфатного вилуджування / *Л.М. Ерайзер, Л.В. Иванченко* // Сучасний університет: перспективи розвитку: міжнар. на-ук.-практ. конф., 18-21 жовтня 2010 р.: зб. наук. праць. – Черкаси: ЧТІ, 2010. – С. 10 – 14.

Надійшла до редколегії 24.10.11

УДК 621.317

Е.В. СЕМКИНА, инж., НТУ «ХПИ»,
Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
Л.В. ЛЯШОК, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
О.В. БОРЗЕНКО, студент, НТУ «ХПИ»

СИНТЕЗ МЕДНЫХ НАНОВОЛОКОН В МАТРИЦЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

В статті розглядається процес створення плівок анодного оксиду алюмінію, що має пори з заданими властивостями. Отримані зразки використовують як матрицю для створення композитного матеріалу Al₂O₃-Cu. Встановлено параметри, що дозволяють синтезувати мідні нановолокна фіксованого розміру з високим ступенем заповнення пор металом.

В статье рассмотрен процесс создания пленок анодного оксида алюминия с заданными свойствами. Сформированные образцы использованы в качестве матрицы для создания композитного материала Al₂O₃-Cu. Определены параметры, позволяющие синтезировать медные нановолокна определенного размера с высокой степенью заполнения пор металлом.

The process of tapes creation of alumina with the preset parameters is considered in the article. The models are used as a matrix for creation of the composite material $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$. Parameters allowing synthesizing the copper nanowires of certain size with the high degree of filling of pores by a metal are certain.

В настоящее время проводятся многочисленные исследования, направленные на получение новых материалов со специальными физическими, химическими и др. характеристиками. Переход к наноразмерам приводит к расширению областей применения таких материалов.

Особый интерес представляют медные нановолокна и материалы на их основе, которые возможно применить в микро/наноэлектронике, гетерогенном катализе, органическом синтезе, сенсорных системах и др. отраслях [1].

Эффективность использования наночастиц металлов в большой степени зависит от применяемого метода синтеза. Существует ряд методов, позволяющих получить медные наноструктуры – метод химического или радиационно-химического восстановления из солей, электронная литография, лазерное осаждение, осаждение в вакууме. Наиболее доступным методом является формирование в объеме материала упорядоченных структур (слоев, пор) с дальнейшим их заполнением металлом. Для этой цели широкое распространение получили пленки анодного оксида алюминия (АОА), характеризующиеся высокоупорядоченным расположением гексагональных пор, размещенных перпендикулярно поверхности [2].

Одним из перспективных методов заполнения пористой матрицы является электрохимическое осаждение, отличающееся простотой и невысокой стоимостью реализации. Он позволяет с высокой точностью контролировать количество осажденного металла и обеспечивает высокую полноту и равномерность заполнения пор.

В данной работе пленки АОА синтезировали по методике двухстадийного окисления [3] в растворах 1 М серной кислоты и 0,5 М щавелевой кислоты при температуре 10 °С. Обработке подвергали образцы из алюминиевой фольги (99,99 %) толщиной 30 мкм, катод – свинец, время анодирования (1 – 10) часов. Полученные образцы использовали в качестве матрицы для осаждения меди, которое проводили в растворе состава: CuSO_4 0,9 М, H_2SO_4 0,6 М, анод – платина, температура 20 °С, видимая поверхность образцов 1,2 см². Исследование осаждения металла проводили на потенциостате ПИ-50-1, электрод сравнения – хлорсеребряный.

В растворах таких кислот, как серная, ортофосфорная, щавелевая, сульфосалициловая, на поверхности алюминия образуются толстые (до 100 мкм)

пленки с упорядоченной пористой структурой. При создании матрицы Al_2O_3 параметры формирующейся структуры можно варьировать подбором состава и концентрации электролита, параметрами электролиза.

Из литературы [4] известно, что по величине напряжения, реализующегося в процессе анодирования, возможно рассчитать характеристики АОА. Параметры полученных пленок приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика пористой структуры пленок Al_2O_3

Электролит	Плотность тока, mA/cm^2	Напряжение, В	Диаметр ячейки, нм	Диаметр пор, нм	Число пор на 1 cm^2
1M H_2SO_4	10	25	68	23	$81 \cdot 10^9$
0,5M $(\text{COOH})_2$	10	60	158	55	$21 \cdot 10^9$

Микрофотографии сформированных матриц Al_2O_3 приведены на рис. 1, геометрические параметры пор и плотность их расположения хорошо согласовались с данными, приведенными в табл. 1.

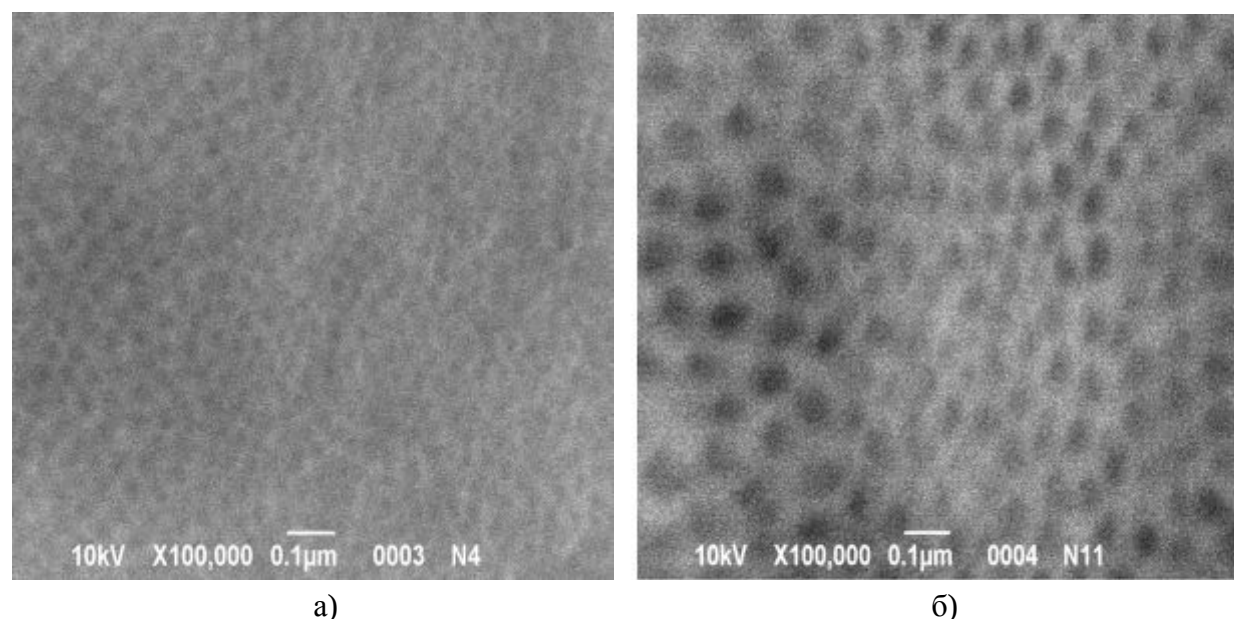


Рис. 1. Микрофотографии пористого АОА, синтезированного в растворах:
а) 1 М H_2SO_4 и б) 0,5 М $(\text{COOH})_2$.

Для дальнейших исследований была выбрана матрица, синтезированная в растворе щавелевой кислоты. При анодировании в течение 6 часов толщина пленки составила 15 мкм, а истинная поверхность увеличилась до $5,4 \cdot 10^2 \text{ cm}^2$. На следующем этапе исследовали электроосаждение меди в сформирован-

ную матрицу. Важнейшим параметром, оказывающими влияние на кристаллическую структуру и равномерность заполнения пор, является потенциал электрокристаллизации. С помощью метода циклической вольтамперометрии было установлено, что осаждение меди с достаточной скоростью протекает при потенциалах от +0,1 до -0,35 В. Низкое значение перенапряжения должно облегчить заполнение пор металлом. Изучение электрокристаллизации проводили путем анализа потенциостатических зависимостей, полученных при значениях перенапряжения 0,2 В, 0,3 В, 0,4 В (рис. 2).

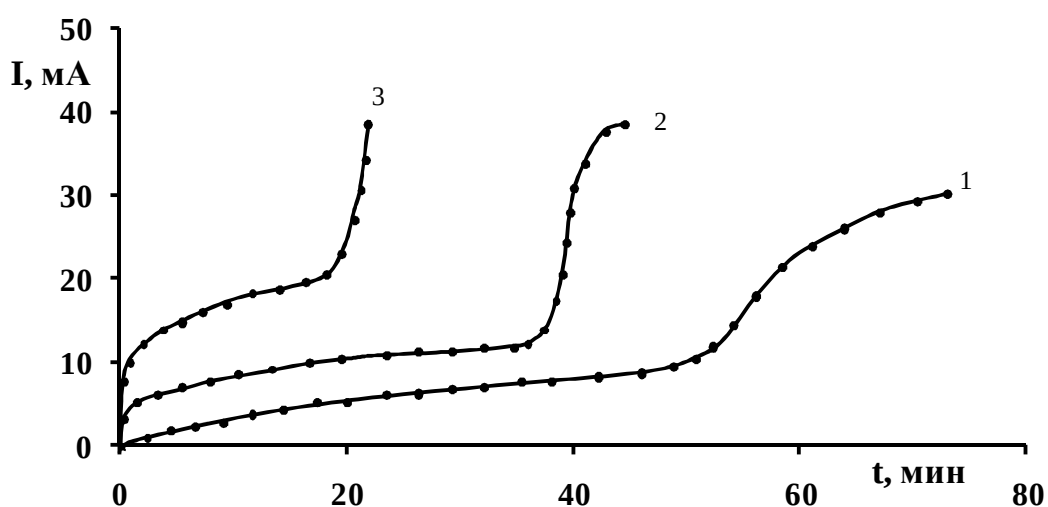


Рис. 2. Хроноамперограммы осаждения меди в матрицу Al_2O_3 при значениях перенапряжения, В:
1) 0,2, 2) 0,3, 3) 0,4.

На полученных зависимостях можно выделить четыре участка, характеризующих стадии роста наночастиц меди. Первый соответствует зародышеобразованию в глубине пор. На втором происходит равномерный рост нитевидных нановолокон по высоте пор, при этом значение тока практически не изменяется, а длина участка зависит от толщины используемой матрицы. На третьем участке происходит резкое увеличение тока, связанное с частичным выходом частиц на поверхность, а на четвертом образуется сплошная металлическая фаза на поверхности матрицы.

В табл. 2 приведены теоретические и экспериментальные значения количества электричества, затраченного на осаждение металла в поры матрицы Al_2O_3 (теоретическое значение рассчитано по закону Фарадея, практическое – по площади под кривой $I-t$). Из таблицы видно, что максимальная степень заполнения матрицы происходит при перенапряжении 0,3 В.

Равномерность заполнения матрицы Al_2O_3 медью

η , В	$Q_{\text{эксп}}$, мА·ч	$Q_{\text{эксп}}/Q_{\text{т}}$ (%)
0,2	6,0	91
0,3	6,5	98
0,4	5,8	88

Таким образом, в работе исследован процесс создания матрицы анодного оксида алюминия с упорядоченной структурой пор, формирование пленки приводит к значительному развитию поверхности. Оптимизированы условия синтеза медных наночастиц в матрице Al_2O_3 , полученной в 0,5 М щавелевой кислоте при напряжении 60 В. Определены условия получения нанокомпозитов, обеспечивающие максимальную степень заполнения пор 98%.

Список литературы: 1. *Ingunda R.* Novel procedure for the template synthesis of metal nanostructures / *R. Ingunda, S. Piazza, S. Sunseri* // *Electrochemistry Communication*. – 2008. – № 10. – С. 506 – 509. 2. *Белов А.Н.* Особенности получения наноструктурированного анодного оксида алюминия / *А.Н. Белов, С.А. Гаврилов, В.И. Шевяков* // *Российские нанотехнологии*. – 2006. – Том 1, № 1 – 2. – С. 223 – 227. 3. *Masuda H.* Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina / *H. Masuda, K. Fukuda* // *Science*. – 1995. – Vol. 268. – С. 1466 – 1468. 4. *Щербаков А.И.* Исследование процесса формирования нанопористого оксида при анодировании алюминия / [А.И. Щербаков, И.Б. Скворцов, В.И. Золотаревский и др.] // *Физикохимия поверхности и защита металлов*. – 2008. – № 1. – С. 71 – 74.

Поступила в редколлегию 13.10.11

УДК 541.138

Л.В. ЛЯШОК, канд. техн. наук, профессор, НТУ “ХПИ”,
И.А. АФОНИНА, канд. техн. наук, стаж. препод., НТУ “ХПИ”,
А.В. ВАСИЛЬЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., НУГЗУ, Харьков,
Т.В. ОРЕХОВА, вед. инженер, НТУ “ХПИ”

ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПА_n-Pd-ЭЛЕКТРОДА

В статті представлені результати дослідження і показана можливість застосування електрохімічного детектора на основі поліаніліну з іммобілізованими наночастками паладію для газового амперометричного сенсора малих концентрацій водню, який можна використовувати для визначення небезпеки займання.

В статье представлены результаты исследования и показана возможность применения электрохимического детектора на основе полианилина с иммобилизованными наночастицами палладия для газового амперометрического сенсора малых концентраций водорода, используемого для определения опасности возгорания.

Research results of electrochemical detector on the basis of polyaniline with immobilized palladium for the gas amperometric touch-control of small concentrations of hydrogen are represented. Possibility of application of this detector for indicator of risk of fire is showed.

В связи с быстрым развитием водородной энергетики актуальной проблемой становится детектирование и мониторинг водорода. При использовании водорода в различных бытовых устройствах на первый план выходят проблемы пожаро- и взрывоопасности. Смеси водорода с кислородом взрывоопасны в диапазоне концентраций от 4 до 75 % H_2 [1].

Таким образом, создание простых, дешевых и эффективных приборов, способных контролировать количество водорода в низких концентрациях очень перспективно для повышения безопасности технологических объектов.

Уменьшить габариты, повысить надежность и снизить стоимость подобных приборов можно за счет использования электрохимических датчиков, в основу которых положено взаимодействие водорода с благородным металлом – палладием или платиной.

Преимущество такого амперометрического датчика состоит в линейной зависимости величины измеряемого тока от концентрации водорода. В качестве катализатора для активации и окисления водорода удобно использовать палладий в виде тонкой металлической фольги или покрытия на электропроводящем носителе (углерод, никелевая сетка).

Однако из-за высокой растворимости водорода в палладии и сопутствующего изменения объема происходит разрушение металла и выход прибора из строя [2].

Известно, что электропроводящие органические полимеры могут использоваться в качестве электродных материалов, а также для создания чувствительных сенсоров на их основе [3].

Удобным способом приготовления каталитически активного анода является иммобилизация палладия в проводящую полимерную матрицу.

Включение металла в матрицу проводящего полимера создает оптимальные условия, при которых палладий находится в высокодисперсном состоянии, а полимерная матрица обеспечивает хорошую электронную и ионную проводимость.

Благодаря высокой пористости через неё легко диффундирует водород. При этом расход благородного металла резко снижается, а в качестве токоотводящих слоев можно использовать подложки из неблагородных металлов, стеклоуглерода и графитизированных материалов [4].

Задачей данной работы является испытать модифицированный ПАН-Pd-электрод в макете сенсорного прибора амперометрического типа при детектировании водорода.

Методика эксперимента. Композитный объемно-пористый электрод на основе полианилина с иммобилизованным палладием готовили по методике, описанной в [5].

Исследования электрокаталитических свойств такого электрода проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке (рис. 1) с протонным электролитом: поливиниловый спирт – борная кислота – вода (ПВС+H₃BO₃) в массовом соотношении 1 : 0,5 : 3.

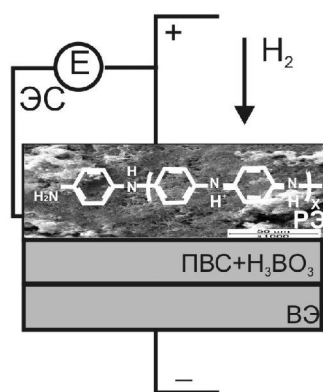


Рис. 1. Трехэлектродная электрохимическая ячейка

В качестве индикаторного электрода (РЭ) использовали ПАН-Pd-электрод, вспомогательного электрода (ВЭ) – свинец, электрода сравнения (ЭС) – хлорсеребряный электрод сравнения.

Электрохимическую ячейку помещали в термостатированную камеру, которую продували сначала аргоном, а затем аргон-водородной смесью.

Был задан окислительный потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения +0,5 В. Ток реакции:



определяли по формуле

$$\Delta I = I_{\text{Ar}+\text{H}_2} - I_{\text{Ar}}, \quad (2)$$

где $I_{\text{Ar}+\text{H}_2}$ – ток рабочего электрода в газовой смеси Ar+H₂; I_{Ar} – ток рабочего электрода в атмосфере аргона.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Преимущество использования ПАН-Pd-электрода в том, что пористая структура полимерной мат-

рицы обеспечивает свободный доступ водорода к палладию, при этом не взаимодействуя с газом. Благодаря пластичным свойствам полианилина не происходит разрушения матрицы за счет изменения ее объема при поглощении водорода палладием.

Для определения заданного содержания палладия в матрице проведена серия исследований образцов с разным количеством металла в матрице и получена зависимость тока от содержания палладия (рис. 2 (а)).

Варьируя количество палладия в индикаторном электроде возможно детектировать различное количество водорода в газовой среде.

Исследование влияния количества водорода на токовые сигналы ПАН-Pd-электрода показали, что при изменении концентрации H_2 в смеси $Ag+H_2$ (рис. 2 (б)) происходит изменение концентрации водорода на поверхности металла-катализатора и, следовательно, изменение тока электрохимической реакции (1) в пределах 0,05 до 0,2 % об. H_2 , причем наблюдается линейная зависимость измеряемого тока от концентрации водорода.

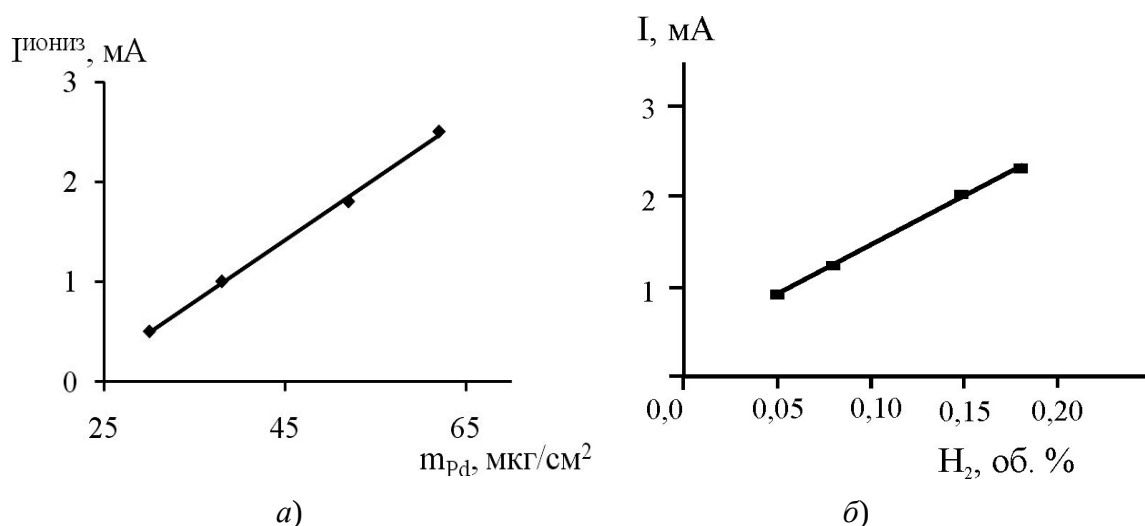
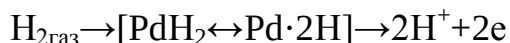


Рис. 2. Изменение тока ионизации водорода от количества иммобилизованного Pd (а) в полимерную матрицу и концентрации водорода (б)

Палладий является катализатором способным разлагать молекулярный водород на атомарный, причем чувствительность к водороду многократно возрастает, т.к. атомарный водород более активно взаимодействует как с жидкими, так и с твердыми фазами.

Скорость окисления молекулярного водорода на палладиевом катализаторе, а, следовательно, и величина тока лимитируется скоростью диффузии водорода к катализатору с последующими стадиями каталитической иониза-

ции водорода, переноса электронов к токоотводу и диффузии протонов в электролит:



В процессе ионизации водорода не происходит деградации ПАН-пленки вследствие того, что образованные ионы H^+ допируют полимер, обеспечивая электропроводящие свойства.

Выводы.

Полученная линейная зависимость измеряемого тока от концентрации водорода указывает на то, что на основе пористого ПАН-Pd-электрода может быть создан индикаторный электрод для газового амперометрического сенсора, способного регистрировать наличие малых концентраций водорода и быть датчиком извещения опасности возгорания.

Список литературы: 1. Гусев А.Л. Датчики водорода и водородсодержащих молекул / [А.Л. Гусев, И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин и др.] // Водородная энергетика. – 2005. – № 5. – С. 23 – 31. 2. Чертов В.М. О деградации прочности при водородной обработке / В.М. Чертов, С.Н. Родников // Водородная энергетика. – 2005. – № 4. – С. 30 – 33. 3. Васильченко А.В. Полианилиновый молекулярный сенсор / А.В. Васильченко, Л.В. Ляшок // Проблеми надзвичайних ситуацій. – 2006. – Вип. 4. – С. 89 – 92. 4. Байрачный Б.И. Электросинтез каталитично активного электрода поліанілін-паладій / [Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, І.О. Афоніна та ін.] // Вісник НТУ “ХПІ”. – 2009. – № 21. – С. 68 – 72. 5. Байрачный Б.И. Электрохимический синтез нанокompозитных материалов для сенсоров на основе электроактивных полимеров / [Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, И.А. Афонина и др.] // Украинский химический журнал. – 2010. – Т. 76, № 10. – С. 104 – 107.

Поступила в редколлегию 13.10.11

О.В. АНТОНОВ, асистент ХДУХТ, Харків

ВПЛИВ СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АНОДУ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ПЛЮМБУМУ (IV)

Досліджено вплив складу електроліту на фізико-хімічні властивості осаду оксиду плюмбуму (IV) осадженого з нітратного, лужного, комплексного лужного електроліту, та лужного модернізованого електролітів, за допомогою електронної мікроскопії. Порівняно структуру і проведені ресурсні випробування отриманих осадів.

Исследовано влияние состава электролита на физико-химические свойства покрытия оксида свинца (IV) осаждённого из нитратного, щелочного, комплексного щелочного и щелочного модернизированного электролитов, с помощью электронной микроскопии. Было сравнено структуру и проведены ресурсные испытания полученных покрытий.

The Explored influence of the composition of the electrolyte on physico-chemical characteristic dioxide lead precipitated from nitrate, alkaline, complex alkaline electrolyte, and alkaline modernized electrolyte by means of electronic microscopy. Compared the structure and conducted resource tests of coatings obtained.

Вступ. Розробка нових та інтенсифікація існуючих технологій обумовлюють необхідність створення нових анодних матеріалів, що характеризуються спеціальними, іноді унікальними хімічними, фізичними й механічними властивостями. Для електролізу у нейтральному та слабо лужному середовищі у процесах електродіалізу, знезараження, дезодорації та електрохімічного пом'якшення води перспективним є застосування мало зношуваних анодів на основі оксиду плюмбуму (IV) [1].

На сьогодні існує проблема струмопідводу для анодного активного покриття на основі оксиду плюмбуму (IV). До струмопідводу висуваються наступні вимоги: стійким у робочих середовищах, висока питома електропровідність, недорогим і доступним. Тому вирішено було використати в якості струмопідводу леговану сталь, що дозволяє осадити двоокис свинцю без підшару оксиду рутенію, як у випадку з ОРТА. Для підвищення експлуатаційних властивостей електроліту і робочого шару оксиду плюмбуму (IV) було вирішено модернізувати електроліт шляхом додавання силікатної добавки.

Методика експерименту. Повнопрофільні рентгенівські дифрактограми вимірювали в інтервалі кутів $5 < 2\theta < 140^\circ$ з дискретністю $0,02^\circ$ та часом на-

копичення 10 секунд у кожній точці для зразків 1, 2 та 4, та 30 секунд для зразка 3.

Методом електронної мікроскопії було досліджено морфологію осаду оксиду плумбуму (IV), отриманого шляхом електроосадження з комплексного лужного електроліту з вмістом ЕДТА (зразок 1) та зразка, отриманого з комплексного електроліту з силікатною добавкою (зразок 4).

Для порівняння зроблені відповідні мікрофотографії зразків оксиду плумбуму (IV), отриманих з лужного плумбітного (зразок 2) та нітратного (зразок 3) електролітів. [2, 4]

Результати досліджень та їх обговорення. На лабораторній установці були отримані зразки покриття оксиду плумбуму (IV). Ці покриття потім були зняті з підкладинок та піддані рентгеноструктурному аналізу на порошковому дифрактометрі Siemens D500 з метою встановлення кристалічної модифікації електроосадженого оксиду плумбуму (IV).

Результати рентгенографічного аналізу та уточненні дифрактограми за методом Ритвельда зведені у таблиці.

Таблиця

Масова частка (ω) і середній розмір часток (δ) зразків PbO_2 за методом Ритвельда

Фаза	Номер зразка							
	1		2		3		4	
	ω , %	δ , нм	ω , %	δ , нм	ω , %	δ , нм	ω , %	δ , нм
$\alpha\text{-PbO}_2(\text{p})$	85,0 $\pm$ 2	35	96,4 $\pm$ 1,5	18	6,4 $\pm$ 0,2	10	89,0 $\pm$ 2	32
$\beta\text{-PbO}_2(\text{т})$	–	–	–	–	93,6 $\pm$ 1,7	79	–	–
Pb_3O_4	12,1 $\pm$ 0,6	>500	1,6 $\pm$ 0,2	–	–	–	11,0 $\pm$ 0,6	>500
PbO	3,0 $\pm$ 0,3	–	1,9 $\pm$ 0,2	–	–	–	–	–
SiO_2	–	–	–	–	–	–	0,2 $\pm$ 0,2	–

З наведених даних видно, що з лужних плумбітного та комплексного електролітів, а також з лужного комплексного електроліту з силікатною добавкою під час електроосадження утворюється оксид плумбуму (IV) у вигляді орторомбічної α -модифікації. З нітратного електроліту осаджується в основному великокристалічна тетрагональна модифікація $\beta\text{-PbO}_2$.

Проведене дослідження також виявило, що зразки, отримані з лужних плумбітного та комплексних електролітів також не є однофазними. Домішками у цих зразках є свинцевий сурик Pb_3O_4 та масикот PbO .

У зразках 1 та 4 (класичний комплексний електроліт та такий самий електроліт з силікатною добавкою) основна фаза $\alpha\text{-PbO}_2$ є дуже дефектною, а

середній розмір її зерен – 32...35 нм, ці рентгенограми взагалі є дуже подібними, наявність SiO_2 у зразку 4 на рентгенограмі не реєструється. Лише елементний аналіз показав, що оксид сіліцію присутній у покритті на межі чутливості методу ($0,2 \pm 0,2 \%$). У зразку 2 (лужний плюмбїтний електроліт) дефектність основної фази є меншою, а нанокристалічність – більшою, середній розмір зерен становить 18 нм. У зразку 3 (нітратний електроліт) для $\alpha\text{-PbO}_2$ ці тенденції виражені ще більшою мірою, проте у цьому зразку зазначена фаза сама є домішкою, а основна фаза $\beta\text{-PbO}_2$ є добре структурованою тобто практично не містить дефектів та не проявляє потягу до розширення дифракційних ліній.

Наявність значної кількості домішок сурику та масикоту у зразках, отриманих з лужних електролітів, пояснюється включенням в осад під час електроосадження твердих та колоїдних домішок, присутніх в електроліті. Проте, на лабораторній установці отримати чисті зразки Pb (IV) – оксидного покриття не є можливим, оскільки процеси електроосадження та підживлення розчину відбуваються одночасно в одному посуді. Таким чином, нагальною вимогою до промислових установок є рознесення процесів електроосадження покриття, відновлення плюмбатів та підживлення розчину плюмбітами у різні апарати.

На мікрофотографіях осаду, отриманого з етилендіамінтетраацетатного електроліту видно ділянки компактного гладенького осаду PbO_2 , розділені сумішшю дрібних кристалів PbO_2 , Pb_3O_4 , та PbO .

На мікрофотографії оксиду плюмбуму (IV), осадженого з плюмбїтного електроліту простежуються шишковаті нарости – дефекти покриття.

При збільшенні у 10000 разів видно кристалічний характер покриття з розміром часток 0,1...0,25 мкм. Чітко простежуються пори в оксидному покритті.

На електронній мікрофотографії осаду PbO_2 , отриманого з нітратного електроліту, видно велиkokристалічну структуру осаду оксиду плюмбуму (IV). Простежується наявність пор покриття та його шерехата поверхня.

Поверхня зразку оксиду плюмбуму (IV), отриманого з комплексного електроліту з силікатною добавкою, як свідчить мікрофотографія мало відрізняється від поверхні оксиду плюмбуму (IV), отриманого з комплексного електроліту без добавки SiO_2 . Але внутрішня структура покриття, отриманого з цього електроліту, на відміну від електроліту без силікатної добавки, на зламі має виражений стовпчастий характер.

Таким чином, електронне мікроскопіювання показує, що осади з лужних електролітів мають мікрокристалічну структуру а їх пористість менша, ніж у оксиду плюмбуму (IV), отриманого з нітратного електроліту. Добавка SiO_2 до розчину практично не впливає на поверхню анодного покриття, проте, його внутрішня структура набуває суттєвих змін і стає колоноподібною та менш пористою.

Після дослідження властивостей лужних електролітів та властивостей електроосадженого покриття оксиду плюмбуму (IV) були виготовлені лабораторні зразки анодів та проведені їх ресурсні випробування. Для електроосадження анодного покриття використовували класичний комплексний електроліт та комплексний електроліт з силікатною добавкою. Випробування проводилися у розчині сульфатної кислоти концентрацією 20 г/дм^3 , розчині сульфату натрію тієї ж концентрації та розчині, який імітував концентрат після зворотно осмотичного обезсолення природної води та містив (г/дм^3): $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 5$, $\text{NaCl} - 5$, $\text{NaHCO}_3 - 15$. Густина струму при ресурсних випробуваннях становила 1000 А/м^2 , тобто перевищувала промислову густину струму у процесі електрохімічного пом'якшення води приблизно у 20 разів. Критерієм початку виходу аноду з ладу слугувала поява в електроліті сполук тривалентного заліза та пов'язане з цим зростання оптичної густини розчину. Отримані з класичного електроліту зразки анодів виявилися практично нестійкими у розчинах сірчаної кислоти (час стійкості – 4 години) та сульфату натрію (час стійкості – 10 годин). Проте в останньому розчині, співвідношення солей в якому відповідає такому у більшості природних вод, зразок був стійким більше, ніж 400 годин, що відповідає більш, ніж 8000 годинам експлуатації у номінальному режимі.

Отримані в ході ресурсних випробувань результати можна інтерпретувати наступним чином. Незважаючи на значну товщину та блискучу поверхню, покриття PbO_2 має пори, що проникають до поверхні струмопідводу. На поверхні аноду під час електролізу утворюється атомарний кисень, частина якого крізь пори проникає до поверхні струмопідводу. Ця високоактивна речовина окислює залізо неіржавіючої сталі з утворенням оксиду та гідроксиду двовалентного заліза. Останні відновлюють внутрішню поверхню анодного покриття до PbO , внаслідок чого з часом покриття відшаровується від струмопідводу. Кількість атомарного кисену, що виділяється у порах анодного покриття, а отже, й швидкість процесу руйнування аноду, залежить від його потенціалу. У кислому середовищі (розчин сульфатної кислоти) потенціал

анодного виділення кисню значно позитивніший, ніж у розчині сульфату натрію, де сульфатна кислота невеликої концентрації утворюється внаслідок протікання анодного процесу. Тому швидкість руйнування активного покриття у розчині сульфатної кислоти значно більша, ніж у розчині сульфату натрію [5].

Наявність значної концентрації лужності (гідрокарбонат натрію) призводить до нейтралізації вільної сульфатної кислоти в аноліті. У присутності значної лужності сильні мінеральні кислоти утворитися не можуть. Потенціал виділення кисню у слабколужному середовищі менш позитивний, ніж у кислому. Отже, кількість атомарного кисню, що виділяється у порах покриття, значно менша, і у такому розчині руйнування аноду не відбувається. Додатковим чинником стабілізації анодів на основі підкладки з неіржавіючої сталі у нейтральному та слабколужному середовищі, очевидно, є відсутність вільної кислоти, яка може під час періодичних відключень проникати до поверхні струмопідводу та руйнувати його. Отже виготовлені нами зразки анодів стабільно працюють при електролізі слабо лужного середовища.

Аноди, покриття яких було осажене з комплексного електроліту з силікатною добавкою, виявилися більш стійкими.

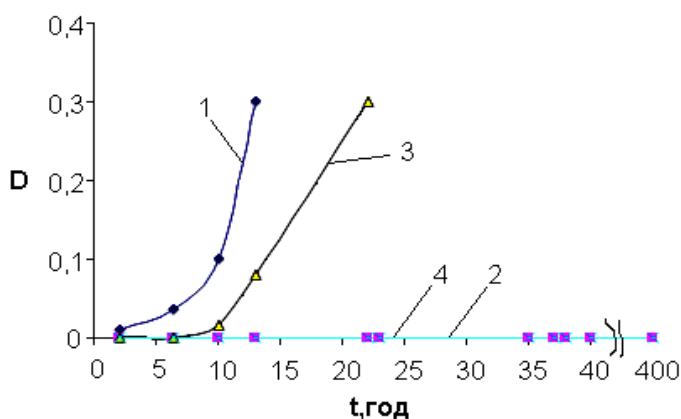


Рис. Ресурсні випробування у розчині хлориду натрію лабораторних зразків анодів, отриманих з комплексного класичного електроліту (криві 1, 2) та електроліту з силікатною добавкою (криві 3, 4). D – оптична густина розчину.

1, 3 – pH = 6,7; 2, 4 – pH = 8,5 – оптимальний для виробництва гіпохлориту натрію (добавка 20 г/дм³ NaHCO₃).

Проте, і ці аноди є нестійкими у розчині сірчаної кислоти (стійкість 8 годин) та сульфату натрію (стійкість близько 20 годин). Виконані ресурсні випробування анодів у хлоридних розчинах підтвердили зазначені тенденції.

У нейтральному середовищі анод на базі неіржавіючої сталі є фактично нестійким у чисто хлоридному розчині, оскільки працює протягом не більше 2 годин (крива 1). Якщо ж додати до розчину гідрокарбонат натрію, і, таким чином, зсунути його реакцію у лужну сторону, стійкість анодного зразка значно підвищується (крива 2). Аноди, покриття яких отримане з електроліту з силікатною добавкою, є більш стійкими. Отже, отримані електроди можна використовувати для локального виробництва гіпохлориту натрію на місці споживання. Таким чином, аноди та біполярні електроди, виготовлені за розробленою технологією, можуть використовуватися у процесах виробництва гіпохлориту натрію, електродіалізу, а також знезараження та електрохімічного пом'якшення води.

Висновки

1. Аноди з оксиду плюмбуму (IV), нанесеного товстим шаром на сталь 12Х18Н10Т, є стійкими у нейтральному та слабко лужному середовищі, і можуть використовуватися у процесах електродіалізу, виробництва гіпохлориту натрію, знезараження та електрохімічного пом'якшення води.

2. Додавання в розчин для електроосадження покриття оксиду плюмбуму (IV) силікатної добавки призводить до включення SiO_2 (приблизно 0,2 %) в осад. Це призводить до зміни мікроструктури осаду. При цьому активне анодне покриття стає більш стійким до зносу під час електролізу та гальмується окиснення сталевого струмопідводу, що підтверджено ресурсними випробуваннями.

3. За розробленою технологією виготовлені біполярні електроди для виробництва NaClO , електродіалізу, знезараження та електрохімічного пом'якшення води

Список літератури: 1. Пат. 38849 Україна, МКИ С25В 11/00. Спосіб електроосадження плюмбум двооксиду / О.В. Антонов, В.Г. Михайленко, Г.Г. Тульський; заявник та патентотримувач Харківський державний університет харчування та торгівлі. – № u200808705; заявл. 01.07.08; опубл. 26.01.09, Бюл. № 2. 2. *Пуцаровский Д.Ю.* Рентгенография минералов / *Д.Ю. Пуцаровский*. – М.: Геоинформмарк, 2000. – 288 с. 3. Пат. 53138 Україна, МКИ С25В 11/00. Спосіб електроосадження діоксиду плюмбуму / О.В. Антонов, В.Г. Михайленко, Г.Г. Тульський; заявник та патентотримувач Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАНУ. – № u201003586; заявл. 29.03.10; опубл. 27.09.10, Бюл. № 18. 4. *Filatov S.* High-pressure synthesis of $\alpha\text{-PbO}_2$ and its crystal structure at 293, 203, and 113 K from single crystal diffraction data / [S. Filatov, N. Bendeliani, B. Albert et. all.] // Solid State Sciences. – 2005. – № 7. – Р. 1363 – 1368. 5. *Морозов О.В.* Структура и процессы формирования покрытий на основе оксидов иридия, титана, олова / *О.В. Морозов, Ю.Е. Рогинская, Г.В. Варламова* // Журнал неорганической химии. –1992. –Т. 37, № 9. – С. 1955 – 1961.

А.М. МАНУЙЛОВ, студент, НТУ «ХПИ»,
И.И. СТЕПАНОВА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
Н.Н. КУКОВИЦКИЙ, мл. научн. сотруд., НТУ «ХПИ»,
А.В. МАРТЫНОВ, докт. фарм. наук, проф.,
ГУ «Институт микробиологии и иммунологии им. И.И. Мечникова
НАМН Украины», Харьков,
В.В. МАНЬКОВСКИЙ, диспансерное противотуберкулезное отделение
№ 6, ОК ПТБ № 7, Харьков

РАЗРАБОТКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОД ГОРОДСКИХ ФОНТАНОВ

У роботі представлені причинно-наслідкові зв'язки формування мікробіоценозу вод фонтанів та фактори, що створюють шляхи епідеміологічної небезпеки громадян. Наведені основні положення розробки технології знезараження вод у системах рециркуляційного водопостачання фонтанів, яке здійснюється за допомогою модифікованих апаратів ультрафіолетової обробки та з використанням наночасток срібла й міді.

В работе представлены причинно-следственные связи формирования микробиоценоза вод фонтанов и факторы, что создают пути эпидемиологической опасности граждан. Приведенные основные положения разработки технологии обеззараживания вод в системах рециркуляционного водоснабжения фонтанов, которое осуществляется с помощью модифицированных аппаратов ультрафиолетовой обработки и с использованием наночастиц серебра и меди.

The cause-and-effect relations of forming of microbiocenosis of waters of fountains and trading post are in-process presented, that create the ways of epidemiology danger of citizens. The brought substantive provisions over of development of technology of disinfestation of waters in the recycling water of fountains, which comes true by means of the modified vehicles of ultraviolet treatment and with the use of nanoparticles of silver and copper.

Постановка проблемы. Выполнение санитарных норм по запыленности воздуха городских территорий стало причиной массового строительства фонтанов, как в городах Украины, так и в странах ближнего и дальнего зарубежья. Но, в отличие от постсоветских стран, в США, Японии, странах ЕС и т.д. воды фонтанов обязательно обеззараживаются, причем единственным разрешенным способом является обработка вод в аппаратах ультрафиолетового излучения (в настоящее время столь строгие ограничения пересматриваются).

Актуальность работы. Как показывает опыт более чем 30-ти летнего использования ультрафиолетового обеззараживания в развитых странах и, не смотря на постоянный контроль микробиологического состава вод (так в Германии мониторинг производится еженедельно) довольно часто происходят несчастные случаи (до нескольких десятков в год).

Например, в 2001 году при проведении ежегодной выставки цветов в Голландии фонтаны, работавшие в павильонах, убили 38 человек, заразив их легионеллой воздушно-капельным путем.

Последний случай массового инфицирования легионеллезом произошел в поместье Хью Хефнера владельца PlayBoy в начале 2011 года, когда из 700 приглашенных 170 человек стали жертвами искусственных бактериальных туманов, образовавшихся в процессе работы фонтанов.

Причем во всех случаях причина – нарушения в работе систем ультрафиолетового обеззараживания, что приводит к развитию микроорганизмов в водах и как следствие к инфицированию людей. В 2007 году и МОЗ Украины в Приказе № 483 от 08.08.07 г. отнесло фонтаны к источникам инфицирования людей легионеллезом, что ставит задачу совершенствования уже существующих систем обеззараживания вод и разработки новых методов водоподготовки.

Цель и задачи исследования. Разработка новых и усовершенствование существующих технологий водоподготовки, систем рециркуляции фонтанов, требует изучения причинно-следственных связей объясняющих заражение вод и формирование путей бытового инфицирования граждан.

Кроме того, сам выбор метода обеззараживания должен основываться на анализе обстоятельств, приведших к гибели и заражению людей с целью обеспечения гарантированной эпидемиологической безопасности граждан.

Инфицирование вод систем обратного водоснабжения фонтанов. Заражение вод фонтанов происходит непрерывно, при очистке воздуха от осадимых аэрозолей, в том числе и вторичных – частичек пыли осевших на участках городских территорий, где они подверглись микробообсеменению выделениями людей (в том числе и представителей группы риска), домашних и бродячих животных.

Под действием ветра или при движении транспорта зараженная пыль возвращается во временное взвешенное состояние и попадает, при очистке воздуха, в чаши фонтанов (напомним – аэрогенным путем самой инфицированной пылью заразиться нельзя [1]).

Второй, периодический, но очень весомый фактор заражения – это использование чаш фонтанов людьми для купания, мойки рук и т.д., кроме того, в воды микробы вносятся собаками, птицами и другими животными, использующими чаши как поилки. Если обеззараживание не производится, то препятствий для развития и размножения микроорганизмов нет.

Соответственно любой желающий может визуально убедиться в наличии в чашах фонтанов Украины, России и других стран СНГ микробов: сине-зеленых водорослей и цианобактерий (вызывают эффект «цветения» вод), что указывает и на присутствие легионелл [2].

Пути бытового инфицирования населения. В процессе работы фонтанов происходит образование огромного количества мельчайших капелек воды (искусственных туманов), которые разносятся воздушными потоками на сотни метров, инфицируя людей воздушно-капельным путем (подробнее в [3]).

Безусловно, можно инфицироваться и через желудочно-кишечный тракт при утолении жажды из чаш фонтанов или через ворота инфекции (порезы, микротравмы, ссадины и т.п.) при купании, но все же доминирует воздушно-капельный путь [2, 3].

Приведенные случаи бытового инфицирования граждан происходят только в случае заражения вод фонтанов патогенными бактериями, вирусами и грибами.

Требования к системам обеззараживания вод. Основываясь на материалах приведенных в [2, 3] и в Санитарных Правилах Украины (СПУ), Технические Условия (ТУ) предъявляемые к технологиям обеззараживания вод имеют вид:

во-первых, при использовании оборотного водоснабжения фонтанов обязательно должно осуществляться обеззараживание вод;

во-вторых, воды фонтанов должны отвечать микробиологическим показателям питьевых, отраженных в ДСанПіН № 383 «вода питна»;

в-третьих, применение технологий обеззараживания не должно приводить к образованию в капельках искусственных туманов и брызгах химических соединений в концентрациях превышающих предельно-допустимые установленные СПУ;

в-четвертых, концентрации газов или газообразных соединений образующихся в процессе обеззараживания не должны превышать предельно-допустимые установленные СПУ;

в-пятых, фонтаны, работающие в режиме рециркуляции, не могут быть источниками питьевого водоснабжения населения.

Технология обеззараживания вод при рециркуляционной работе фонтанов. В настоящее время необходимые микробиологические показатели достигаются при 6-ти кратном прохождении всего объема воды в чаше через аппарат УФ обеззараживания в течение суток (непрерывный режим работы).

В аппарате воды облучаются ультрафиолетом с оптимальной длиной волны 253,7 нм и мощностью не менее 16 мДж/см² (норматив NSF) или не менее 30 мВт·с/м (ГОСТ 2161, СССР).

При этом необходимо соблюдение следующих условий: концентрация общего железа не превышает 0,3 мг/л; концентрация сероводорода не более 0,05 мг/л; содержание взвешенных веществ не более 10 мг/л; концентрация марганца не более 0,05 мг/л; жесткость воды не более 2,5 мг-экв/л, при микробиологическом заражении не более 1000 БГКП (бактерий группы кишечной палочки) в литре воды (коли-индекс) [4].

Для выполнения приведенных требований вода должна проходить очистку в непрерывном цикле перед подачей на УФ реактор.

Рассматривая причины сбоев в работе УФ аппаратов необходимо отметить: сам метод обеззараживания не обладает эффектом последействия, т.е. если в обработанную воду попадают микробы, то за период времени более 4-х часов они начинают размножаться и вода становится зараженной (напомним – вода должна в сутки 6-тикратно проходить через УФ реактор).

Причин этому может быть много: перегорела УФ лампа, произошло ее «старение», образовался налет на кварцевой прозрачной трубке, в которой размещается УФ лампа, или на отражателе УФ камеры, в любом случае мощность ультрафиолетового излучения отсутствует или стала ниже регламентированной, а это значит, фонтан может превратиться в очаг инфекции.

Решение проблемы авторы статьи видят в модернизации УФ реактора имеющего следующие конструктивные особенности: вода в процессе обеззараживания проходит через зазор – «труба в трубе» (между корпусом реактора и прозрачной кварцевой трубкой в которой размещена УФ лампа), в котором она подвергается воздействию прямых и отраженных УФ лучей.

При этом внутренняя поверхность корпуса реактора, выполненного из нержавеющей стали, полируется до зеркального состояния (является отражателем).

Контроль мощности излучения осуществляется с помощью датчика ус-

танавливаемого в специальном отверстии сделанном в корпусе реактора (объектив датчика выполняется из кварцевого стекла) [4].

Но, для стабильной работы аппарата необходимо замедлить скорость образования налета, иметь возможность его оперативного удаления, при постоянной и достоверной информации о мощности излучения.

Указанная выше проблема решается путем изготовления корпуса реактора из кварцевого стекла (кварцевой трубы), внешняя поверхность которой покрывается слоем алюминия (вакуумным или другим способом) либо другим металлом способным отражать УФ лучи, т.е. в результате такой модификации образуется зеркало, обращенное к УФ лампе.

В данном случае на поверхностях («труба в трубе») происходит равномерный рост налета (материал один – кварцевое стекло), а его критическое значение контролируется датчиком, установленным на внешней поверхности реактора (удаляется лишь фрагмент алюминиевого покрытия).

Данный подход позволяет возвращать необходимый эффект отражения внутренней поверхности корпуса и нужную прозрачность трубки с УФ лампой пользуясь обычными моющими средствами, в отличие от варианта применения полированной нержавеющей стали, восстановление зеркальной поверхности которой производится только на специальном оборудовании.

Но возможны ситуации, когда информация о мощности УФ излучения по каким-либо причинам вовремя не поступила.

Предполагая наиболее худшее развитие событий необходимо предусмотреть возможность пролонгации эффекта обеззараживания вод, что по нашему мнению можно осуществлять за счет введения в систему рециркуляции нано-частиц Ag и Cu помещаемых в саморастворяющихся капсулах [5] (принципиальная технологическая схема приведена на рисунке).

Концентрации серебра и меди, при рассматриваемом варианте, составляют 0,25 мг/л Ag и 2,5 мг/л Cu в момент «шокового» обеззараживания (произошло заполнение чаши и необходима дезинфекция ее поверхностей).

В дальнейшем, после выхода на стационарный режим (через 25 – 30 суток), содержание Ag и Cu поддерживаются на уровне 0,125 мг/л и 1,25 мг/л – значения, обеспечивающие бактериостатический режим [4].

Потери наночастиц Ag и Cu на сорбцию поверхностями чаш и оборудования, на вынос с каплями и брызгами воды (т.е. при снижении до 0,1 мг/л по Ag и до 1,0 мг/л по Cu – граничные значения), компенсируются периодическим внесением расчетного объема капсул в воды чаш фонтанов.

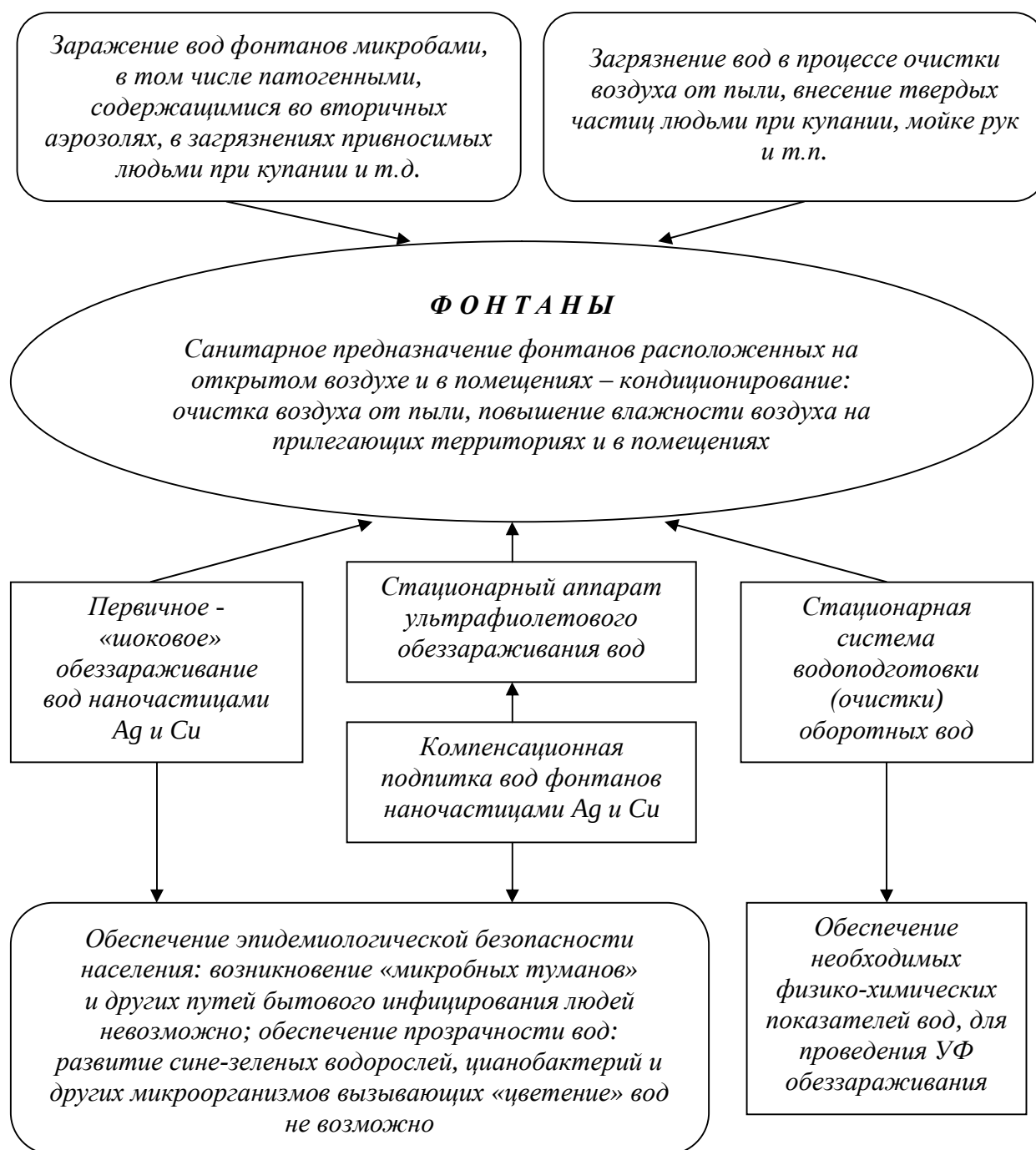


Рис. Принципиальная схема комплексного обеззараживания вод УФ излучением в комбинации с применением наночастиц Ag и Cu

Закключение.

В представленной работе приведены причины заражения вод фонтанов патогенными микроорганизмами, пути бытового инфицирования ими населения. Предложен принципиальный подход к решению проблемы обеспечения гарантированной эпидемиологической безопасности граждан от всех возможных негативных воздействий фонтанов, что достигается за счет модерни-

зации УФ аппаратов и дополнительного обеззараживания вод наночастицами серебра и меди. Технология отвечает положениям Технических Условий и может найти применение при модернизации (повышении надежности) уже существующих систем обеззараживания, или использоваться самостоятельно.

Список литературы: 1. Кротков Ф.Г. Медицинская служба гражданской обороны / Ф.Г. Кротков. – М.: Медицина, 1975. – 334 с. 2. Наказ МОЗ України № 483 від 08.08.07. Епідеміологія, лабораторна діагностика та профілактика легіонельозу: методичні рекомендації. – К.: МОЗ України, 2007. – 7 с. 3. Инфекции дыхательных путей. Эпидемиологический надзор за легионеллезной инфекцией: методические указания МУ 3.1.2.2412-08. – М: Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации, 2008. – 27 с. 4. Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л.А. Кульский. – [4-е изд., доп. и перераб]. – К.: Наукова думка, 1982. – 564 с. 5. Золотухина Е.В. Обеззараживание воды нанокompозитами на основе пористого оксида алюминия и соединений серебра / [Е.В.Золотухина, Б.А.Спирidonov, В.И.Федянин и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Том 10, № 1. – С. 78 – 85.

Поступила в редакцию 25.10.11

УДК 504.556

В.В. ЯКОВЛЄВ, докторант, ХНАМГ, Харків

ІНЖЕНЕРНІ ЗАХОДИ ДЛЯ ПОКРАЩЕННЯ ЯКОСТІ КОЛОДЯЗНИХ ВОД

Розглядається проблема низької якості колодязних вод, якою для господарсько-питних цілей користується чверть населення України. Запропонована система екологічних і санітарно-технічних заходів для підвищення якості колодязних вод. Розглянуті методи водопідготовки, доступні у побутових умовах.

Рассматривается проблема низкого качества колодезной воды, которой для хозяйственно-питьевых целей пользуется четверть населения Украины. Предложена система экологических и санитарно-технических мероприятий для повышения качества колодезных вод. Рассмотрены методы водоподготовки, доступные в бытовых условиях.

Paper treats the issue of poor quality of well water. Quarter of the Ukraine population is using well water for drinking purposes. The system of ecological and sanitary measures for improving the well water quality has been proposed in the paper. Technics of water conditioning available in a residential have been considered in the paper.

З традиційних джерел загально доступної води таких як ріки, джерела, атмосферні і колодязі води, останні використовуються найбільшою мірою у першу чергу завдяки своєму повсюдному існуванню і відносно легкій доступності.

Колодязями завжди розкривається перший від поверхні водоносний горизонт – ґрунтові води, які накопичуються на першому від поверхні водотривкому шарі головним чином за рахунок інфільтрації атмосферних вод.

Ці води відносяться до зони активного водообміну.

У регіонах надлишкового і достатнього зволоження (західні, північні і центральні регіони України) ґрунтові води, як правило, прісні з мінералізацією до 1 г/дм³, а у аридних зонах (південні і східні регіони України) вони здебільшого слабо і помірно солонуваті з мінералізацією від 1 до 5 г/дм³.

З точки зору джерела водопостачання води річок і поміжпластових водоносних горизонтів мають більші запаси і витрати свердловин, що дозволяє покривати високу територіальну концентрацію водоспоживання міст і селищ. Але недоліком водопостачання з обох згаданих джерел є дорожнеча будівництва свердловин і водопроводів, складність їхньої експлуатації. Тому чверть населення у сільській місцевості України постійно використовує криничні води для господарчих і питних цілей, а ще одна п'ята частина населення використовує їх періодично [1].

Якість ґрунтових вод залежить як від природних факторів – складу водовміщуючих порід, кількості й режиму випадіння атмосферних вод, глибини залягання дзеркала підземних вод, техногенного впливу і в останні десятиліття повсюдно деградує [2, 3, 4, 5, 6].

Неправильний вибір місця розташування колодязя, недотримання норм санітарної охорони, приплив забруднених вод з вигрібів, ферм, полів, доріг, у купі з поганим санітарним і технічним доглядом за колодязем - це причини сучасної деградації якості криничних вод.

Метою даної роботи є перегляд можливих інженерних заходів для поліпшення споживчих якостей колодязних вод.

Враховуючи наявні дані про сучасний стан ґрунтових вод на території України систематичними недоліками якості криничних вод є наступні:

- бактеріальне забруднення води;
- забруднення органічними речовинами, які вміщують азотні сполуки, рештки мінеральних добрив, пестицидів, нафтопродукти, поверхнево-активні

речовини, а також підвищений вміст природних органічних сполук – фульво- і гумінових кислот, фенолів;

- надлишковий вміст неорганічних речовин, здебільшого це – надлишок солей, підвищена жорсткість, вміст сульфатів, хлоридів;

- знижений відносно фізіологічно повноцінного вміст фтору (до $0,3 - 0,7 \text{ мг/дм}^3$, при рекомендованому – $0,7 - 1,2 \text{ мг/дм}^3$ [7].

Зазвичай колодязні води, не дивлячись на повсюдну невідповідність питним кондиціям використовуються без будь якої водопідготовки.

Але, розуміючи причини погіршення якості води можна у значній мірі виправити стан справ інженерним шляхом. Частина запропонованих нижче заходів ґрунтуються на відновленні втрачених у наш час методів догляду за колодязями, виробленими нашими предками, а частина є новими інженерними заходами для покращення якості криничної води.

Заходи, що пропонуються для покращення споживчої якості колодязних вод можна розділити на екологічні, санітарно-технічні заходи щодо колодязя і зони живлення і заходи кондиціюванню вже видобутої з колодязя води.

До екологічних заходів відносяться наступні:

- Вибір місця для облаштування колодязя дозволяє уникнути подальших проблем з забрудненням води і має супроводжуватися гідрогеологічними розрахунками розмірів «зони живлення». Зона живлення у даному випадку визначається як така ділянка, що має площу, де надходження води до ґрунтових вод дорівнює середньому водовідбору з даного колодязя. Так, розрахункова площа поверхні, що забезпечує мінімальну добову потребу однієї людини у воді – водокористувача в сільській місцевості, у розрахунку на суто атмосферну воду – 50 л/добу, при середньобагаторічній сумі опадів для території України від 300 до 650 мм/рік, не перевищує 61 м^2 . До ґрунтових вод з цієї кількості вологи при звичайній величині коефіцієнта інфільтрації $0,05 - 0,25$ [8] надходить відповідно 5 – 25 % води з атмосферних опадів. Тому розрахункова площа зони захвату для отримання 50 л води на добу буде становити від 244 до 1220 м^2 . Зазвичай, при відсутності помітного ухилу дзеркала ґрунтових вод, у першому наближенні, форма зони живлення буде відповідати колу, радіус якого можна вирахувати з відомої формули:

$$S = \pi R^2,$$

де: S – площа зони живлення, м^2 ; R – радіус зони живлення, м.

Таким чином, радіус зони живлення, що відповідає водовідбору 50 л/добу становить мінімально $R = \sqrt{244/3,14} = 8,8\text{м}$, а максимально $\sqrt{1220/3,14} = 19,7\text{ м}$. Відповідно, при водовідборі для декількох жителів оселі площа живлення буде кратно збільшуватися, а радіус зони живлення буде рости як величина площі під коренем.

Існуючі джерела забруднення, як то туалети, бункери стоків, навозні кучі, склади різноманітних речовин повинні бути видалені на безпечну відстань – за межі зони живлення.

- Фітомеліорація у зоні живлення є допоміжним засобом для підвищення живлення атмосферними водами і додаткового очищення води, що фільтрується від азотних сполук і фосфору, а також додаткової сорбції органічних і неорганічних сполук. Враховуючи бактерицидну дію деяких рослин (див. нижче) їх рекомендується застосовувати для засадження ділянки навкруги колодязя.

До санітарно-технічних заходів слід віднести такі:

- Влаштування стінок колодязя необхідно проводити переважно монолітним залізобетonom, бетонними або залізобетонними кільцями, а за їх відсутності – керамікою, цеглою, каменем або деревом. Стінки колодязя повинні бути щільними, без шпарин. Каміння для влаштування стінок колодязя повинно бути з міцних стійких порід та укладатись на цементний розчин. У разі використання дерев'яних зрубів слід застосовувати колоди завтовшки не менше ніж 0,25 м, прямі, без глибоких шпарин і червоточин, не уражені грибком, витримані (заготовлені не менше ніж за 5 – 6 місяців до їх використання). При цьому перевагу необхідно надавати таким породам дерева, як модрина, вільха, в'яз чи берест, але можна застосовувати також дуб і сосну (дуб та сосна з початку експлуатації можуть надавати воді присмак та запах) [7].

- При будівництві колодязя слід робити захист від проникнення поверхневих забруднень: плануванням поверхні необхідно попередити попадання до колодязя поверхневої води, навкруги колодязних кілець облаштовувати глиняний замок, асфальтну, або цементну відмостку з нахилом від колодязя, стики кілець ущільнювати фільтруючим матеріалом, що не загниває, верх колодязя облаштовувати кришкою і навісом, для спуску людей у стінці колодязя мають бути влаштовані спеціальні сходи.

- Для зменшення бактеріального і нітратного забруднення води періодично необхідно видаляти осад на дні й чистити стінки колодязя від нальоту органічних субстанцій.

- Вибір раціонального водопідйомного устаткування і обмеження об'єму разового водовідбору дозволить уникнути підвищення каламутності води, підтягування піску-пивиуна і руйнування стінок колодязя.

- Піскування ґрунтів у зоні живлення – у практиці користування колодязями застосовувалося ще нашими пращурами. Сенс піскування полягає у підвищенні фільтраційних можливостей ґрунтів зони аерації, що прискорює проникнення атмосферної вологи на глибину, де процеси випаровування після проникнення дощових вод у меншій мірі повертають вологу у атмосферу. Тобто, підвищується живлення ґрунтових вод ультрапрісними атмосферними водами, що призводить до покращення ряду її показників: зниження солевмісту, жорсткості, зменшення вмісту у багатьох випадках критичних сульфатів, хлоридів, нітратів. Вода набуває суттєво гідрокарбонатного кальцієвого складу, що є ознакою природних вод. Піскування ґрунтів зменшує зону живлення до вище наведених мінімальних значень, що є суттєвим при стиснених умовах сільських садиб.

У побутових умовах можливе використання простих методів кондиціювання криничної води. До методів водопідготовки, доступних у побутових умовах слід віднести наступні.

- Найбільш поширеними недоліками якості води з колодязів є підвищені жорсткість, загальний солевміст, і її бактеріальне зараження. Кип'ятіння у значній мірі зменшить ці вади криничної води.

- Використання природних бактерицидів допомагає підтримувати добрий бактеріальний стан колодязної води. Відомий спосіб покращення органолептичних властивостей води полягає у закладенні у стінки колодязя уламків чорного кременю. Кількість уламків чорного кременя повинна бути не менша ніж з розрахунку 2 – 10 кг на 1 м³ води.

Для ефективного проходження окислювально-відновлюваних реакцій кремень повинен знаходитися у помірно освітленому середовищі, але без прямих променів сонця, з доступом кисню повітря. Тому камені зі свіжо сколотими поверхнями слід закладати на рівні на 0,3 – 1,0 м від поверхні води, а кришку колодязя слід робити прозорою.

Періодично з поверхні кременю необхідно знімати наліт, який формується за рахунок осаду завислих речовин, відкладання гідроокислу заліза (лімоніту), або утворення органічних субстанцій. Якщо кремень можна підняти з колодязя, то його можна промити за допомогою харчової соди. Тому для зручності цієї операції і для можливості регулювання глибини завантаження

кременю пропонується опускати його на шнурі у спеціальному контейнері з отворами або у сітці.

Бактерицидні природні матеріали можуть додаватися у підняту з колодязя воду у виді шматочків породи, деревини, трави, або ж з деревини осики, вільхи і верби виготовляються посудини для зберігання води. Гілочка горобини робить кварту води з підозрілого колодязя бактерицидною через 2 – 3 години. При цьому болотний запах і присмак зникне. Черемха надає такий самий ефект через 2 – 3 хвилини. Для стерилізації можна використовувати бересту молодій берези, кору верби, дуба і бука з настоюванням у воді не менше шести годин. В степу для цього придатна трава ковила, перекасти-поле, деревія, фіалки польової. В горах можна використати і інші підручні засоби: кам'яний мох (лишайник), кору лісового горіха (волоський горіх, ліщина, фундук) або грецького горіха, траву тміна, чаберу, чебрецю, арніки.

- Фторування колодязної води природними мінералами у лабораторії [9] показало, що мінерал флюорит (CaF_2), який досить широко застосовується у промисловості (наприклад, як флюс у металургії), входить до складу широко вживаних у польоводстві фосфоритів) – мало розчиняється у насичених розчинах, але дистильовану воду може збагачувати до 5 мг/дм^3 . За умови, що звичайно вміст фтору у ґрунтовій воді не перевищує $0,6 \text{ мг/дм}^3$, а фізіологічною нормою є $0,7 - 1,2 \text{ мг/дм}^3$ [7], то регульоване підвищення вмісту цього елементу є бажаним. Дощова і снігова вода є практично дистильованою водою і тому така меліорація води теоретично можлива у разі внесення подрібненого флюориту або фосфориту на ґрунт у зоні живлення колодязя. Практично такі польові досліді не проводилися і можна рекомендувати впроваджувати такий спосіб підвищення вмісту фтору у ґрунтових водах під наглядом спеціалістів.

- Використання стандартних побутових фільтрів дозволяє видалити механічні домішки і завислі речовини (для цього використовується синтетичні дрібнопористі матеріали), органічні забруднюючі речовини (використовується активоване вугілля), важкі метали і радіонукліди (використовується ряд мінеральних сорбентів).

Контроль якості колодязної води, яка може зазнавати забруднення дуже широкого спектру, рекомендується починати з її біотестування [7].

Це дозволить виявляти забруднення, яке не може бути виявлене стандартним переліком лабораторних визначень і попередить вживання токсичної води.

Наведений перелік заходів доцільно використовувати як систему і рішення про застосування тих або інших з рекомендованих заходів приймається після спеціального (гідрогеологічного, екологічного і санітарного) обстеження колодязя й ділянки його розташування.

ВИСНОВКИ.

1. Техногенез негативно впливає на якість ґрунтових вод і водокористування з колодязів для значної частини населення України пов'язане з ризиком впливу на здоров'я.

2. На сучасному етапі вирішення питання поліпшення якості колодязних вод можливе шляхом виконання системи екологічних, санітарно-технічних заходів і заходів водопідготовки, доступної у побутових умовах.

Список літератури: 1. Шнюков Е.Ф. Экологическая геология Украины: справ. пособие / [Е.Ф. Шнюков, В.М. Шестопалов, Е.А. Яковлев и др.]. – К.: Наукова думка, 1993. – 407 с. 2. Свіренко Л.П. Підземні води урбанізованих територій та пов'язані з ними проблеми / Л.П. Свіренко, О.І. Снірін, В.В. Яковлев // Коммунальное хозяйство городов. – 2001. – Вип. 36. – С. 186 – 189. 3. Zektser I.S. Groundwater of the World: resources, use, prognoses / I.S. Zektser. – М.: Nauka, 2007. – 438 p. 4. Nitrogen and Phosphorus in Groundwater: project / Abstracts of the Danish NPo Research Programme. – Copenhagen: Miljostyrelsen, 1991. – 296 p. 5. Schmoll O.G. Protecting Groundwater for Health Managing the Quality of Drinking-water Sources / [O.G. Schmoll, J.Chil. Howard, I. Chorus]. – London: World Health Organization, IWA Publishing, UK, 2006. – 697 p. 6. Sierikova E. Quality Indexes of Ground Water at Zmiev District of Kharkov Region / E. Sierikova, V.V. Yakovlev // 6th International Conference on Technologies Waste and Wastewater Treatment Energy from Waste Remediation of Contaminated Sites emissions Related to Climate: proceedings. – Kalmar, Sweden: 2007. – Part I: ECO-TECH. – P. 449 – 455. 7. Гігієнічні вимоги до питної води, призначеної для споживання людиною: ДСанПін 2.2.4-171-10:2010. – [Чинний від 2010-01-07]. К.: Держспоживстандарт України. – 2010. – 9 с. – (Національні стандарти України). 8. Шараевская Л.А. О возможности совместного использования атмосферных и грунтовых вод для хозяйственно-питьевых целей / Л.А. Шараевская, В.В. Яковлев // Коммунальное хозяйство городов. – 2001. – Вып. 27. – С. 154 – 157. 9. Мацюк С.А. Улучшение питьевых качеств артезианских вод с помощью природных минералов / С.А. Мацюк, В.В. Яковлев, Т.В. Хрестина // Коммунальное хозяйство городов. – 2009. – Вып. 88. – С. 99 – 105.

Надійшла до редколегії 21.10.11

Т.О. КУЗНЕЦОВА, канд. хім. наук, доц., ХДУХТ, Харків,
М.Ф. ПЕРЦЕВИЙ, асп., ХДУХТ, Харків,
С.В. ЖУРАВЛЬОВ, канд.техн. наук, доц., ХДУХТ, Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ МОДЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ ХАРЧОВИХ РЕЧОВИН

В статті наведено результати досліджень надмолекулярної структури модельних розчинів складових речовин нового продукту структурованого на основі сиру кисломолочного нежирного з використанням концентрату ядра соняшникового насіння. Зроблені висновки стосовно механізму драг-леутворення в цих системах.

В статье представлены результаты исследований надмолекулярной структуры модельных растворов веществ, входящих в состав нового продукта структурированного на основе сыра кисломолочного нежирного с использованием концентрата ядра подсолнечника. Сделаны выводы о механизме гелеобразования в этих системах.

In article the results of investigation of supermolecular structure of the model solutions of substances, that are included in the new product structured on the basis of lactic acid non-fat curd with used sunflower seeds concentrate, are presented. Conclusions about the mechanism of gelation in these systems be presented be presented.

Постановка проблеми і її зв'язок із найважливішими науковими та практичними завданнями, аналіз останніх досліджень і публікацій. Сучасні технології виробництва комбінованих молочно-рослинних продуктів спрямовані на одержання продуктів з профілактичною дією та зниженою енергетичною цінністю. Додавання до молочної основи таких натуральних компонентів, як овочі, фрукти, злаки, та ін., дозволяє збалансувати і поліпшити харчову та біологічну цінність молочного продукту завдяки введенню рослинних білків, амінокислот, вітамінів, макро- і мікроелементів та інших корисних речовин [1, 2].

До такого типу продуктів можна віднести розроблений нами новий продукт структурований на основі сиру кисломолочного нежирного з використанням концентрату ядра соняшникового насіння [3].

Метою досліджень, результати яких представлені в цій роботі, було визначення надмолекулярної структури модельних розчинів складових речовин цього продукту.

Виклад основного матеріалу досліджень. Відомо, що за певних концентрацій у розчині молекули білків, полісахаридів, таких структуроутворювачів, як желатин, агар, фуцеларан та ін., утворюють частинки, скупчення яких називають надмолекулярною структурою. Дослідження такої структури дозволить пояснити механізми драглеутворення в цих системах.

Особливий інтерес викликає дослідження надмолекулярної структури складних харчових об'єктів, які містять білки різного типу. До таких об'єктів відноситься й розроблений нами новий продукт. До його складу входять білки, які відрізняються просторовою структурною організацією – глобулярний казеїн та фибрилярний желатин. Для дослідження нами були обрані модельні розчини складових речовин продукту структурованого на основі сиру кисломолочного нежирного з використанням концентрату ядра соняшникового насіння, склад яких наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Склад модельних розчинів харчових речовин

№ з/п	Желатин швидкорозчинний, г	Казеїнат натрію, г	Вода, мл
1	3,0	-	97
2	3,0	0,05	97
3	3,0	0,2	97

Для визначення розміру та кількості надмолекулярних часточок (НМЧ) у модельних розчинах харчових речовин нами використовувався метод спектру мутності, який пов'язаний з дослідженням розсіювання світла колоїдними розчинами та теорії Мі [4].

Застосування метода спектру мутності базується на теорії Мі.

Цей метод був детально розроблений Кленіним В.І., Щеголем С.Ю., Лаврушиним В.І. [5] і пов'язаний з одержанням інформації стосовно розміру НМЧ та їх кількості за допомогою простої експериментальної техніки, коли обмежені попередні дані про структуру системи, діапазон розмірів НМЧ, їх концентрацію, показники заломлення дисперсної фази і середовища та ін.

Під час проходження паралельним пучком світла відстані x у кюветі з колоїдним розчином зменшення його інтенсивності в зв'язку з розсіюванням $(-dI)$ на шляху dx :

$$dI = -\tau \cdot I_x \cdot dx, \quad (1)$$

де τ – мутність.

Шляхом інтегрування одержуємо рівняння Бугера:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\tau \cdot l), \quad (2)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла, l – товщина кювети.

Фізичний зміст мутності τ – кількість енергії світла, яка розсіюється за одиницю часу одним см^3 колоїдної системи у розрахунку на одиницю інтенсивності падаючого пучку світла. В результаті логарифмування рівняння (2) одержуємо:

$$\tau = \frac{\ln(I_0 / I)}{l} \quad \text{або} \quad \tau = 2,3 \cdot \frac{\lg(I_0 / I)}{l},$$

де $D = \lg \frac{I_0}{I}$ – оптична густина системи.

Підставив значення D у вище записане рівняння, маємо вираз для розрахунку τ :

$$\tau = 2,3 \cdot \frac{D}{l}. \quad (3)$$

У відсутності багаторазового розсіювання мутність дисперсної системи є сумою втрат мутності пучка світла на окремих часточках:

$$\tau = R \cdot N, \quad (4)$$

де N – число часточок в одиниці об'єму (см^{-3}), а $R(\lambda, \alpha, m)$ – кількість енергії, яка розсіюється за одиницю часу однією часточкою. R – функція довжини хвилі світлого потоку λ , відносного розміру часточок α , відносного показника заломлення часточок m і називається оптичним перетином часточки.

$$\alpha = \frac{2\pi \cdot r \cdot \mu_0}{\lambda}, \quad (5)$$

$$m = \frac{\mu}{\mu_0}, \quad (6)$$

де r – радіус часточки, μ та μ_0 – показники заломлення часточок та дисперсного середовища.

З рівняння (5) одержуємо вираз для знаходження радіусу часточки:

$$r = \frac{\alpha \cdot \lambda}{2\pi \cdot \mu_0}. \quad (7)$$

Із рівняння (4) видно, що R має розмірність площини (см^2).

$$\frac{R}{S} = K(\alpha, m), \quad (8)$$

де $K(\alpha, m)$ – називається коефіцієнтом розсіювання або фактором інтенсивності розсіювання і є важливою характеристичною функцією світлорозсіювання, $S = \pi r^2$ – площа геометричного перетину сферичної часточки.

При об'єднанні рівнянь (4) та (8) одержуємо:

$$\tau = N \cdot \pi \cdot r^2 \cdot K(\alpha, m). \quad (9)$$

При розв'язанні рівняння (9) відносно N і враховуючи рівняння (5) маємо вираз:

$$N = 1,26 \cdot 10^{17} \cdot \frac{\tau}{(\lambda')^2 \cdot K(\alpha, m) \cdot \alpha^2}, \quad (10)$$

де $\lambda' = \lambda_{\text{ср}}/\mu_0$, $\lambda_{\text{ср}}$ – середнє значення довжини хвилі на ланці прямолінійної залежності $\lg D = f(\lg \lambda)$.

На невеличкому інтервалі $\Delta \lambda$ спектр мутності виражається співвідношенням Ангстрема:

$$\tau \sim \lambda^{-n}. \quad (11)$$

Хвильовий коефіцієнт n є безрозмірною функцією α та m [6] і може бути представлений в явному вигляді як:

$$n = \frac{d \ln \tau}{d \ln \lambda} \quad \text{або} \quad n = -\frac{d \ln D}{d \ln \lambda}. \quad (12)$$

Підставляємо рівняння (9) в (12), нехтуємо дисперсією m та μ_0 і одержуємо:

$$n = \frac{\alpha}{K(\alpha, m)} \cdot \frac{\partial K(\alpha, m)}{\partial \alpha}. \quad (13)$$

Рівняння (19) дає основу для визначення залежності характеристичної функції світлорозсіювання n од відносного розміру α і відносного показнику заломлення m дисперсних часточок. За калібрувальними залежностями n (α , m) складені таблиці характеристичних функцій світлорозсіювання [5].

Для того щоб визначити розмір НМЧ r та їх концентрацію N дослідним шляхом знаходимо відносний показник заломлення m і значення характеристичної функції світлорозсіювання n із графіків залежності $\lg D = f(\lg \lambda)$ і користуючись рівнянням (12). Далі за допомогою таблиць характеристичних функцій знаходимо відносний розмір НМЧ α та коефіцієнт розсіювання $K(\alpha, m)$ і за рівнянням (7) та (10) розраховуємо r та N .

Для визначення відносного показника заломлення m ми проводили дослідження 0,5 %, 1 %, 2 % і 4 % водних розчинів желатина за температури 30 °С на рефрактометрі УРЛ. Відносний показник заломлення розраховували за рівнянням (6). Для одержання залежності $\lg D = f(\lg \lambda)$ проводили вимірювання оптичної густини досліджуваних модельних розчинів харчових речовин при різних довжинах хвиль $\lambda = 400 - 750$ з використанням фотоелектроколориметра КФК-2. Результати розрахунків радіусу НМЧ та їх концентрації у модельних розчинах наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Результати розрахунків радіусу НМЧ та їх концентрації у модельних розчинах харчових речовин

№ з/п	Радіус НМЧ, r , см	Концентрація НМЧ, N , част/см ³
1	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$1075 \cdot 10^7$
2	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$290 \cdot 10^7$
3	$122,2 \cdot 10^{-6}$	$0,37 \cdot 10^7$

З результатів, наведених у табл. 2, видно, що при додаванні казеїнату натрію до розчину желатину, розмір часточок збільшується, а їх концентрація різко зменшується.

Це свідчить про взаємодію між молекулами глобулярного казеїнату натрію та фібрилярного желатину.

В результаті чого в розчинах, які містять желатин і казеїнат натрію, при охолодженні буде утворюватися просторова міцна структура білкового гелю.

Висновки.

1. Доведено існування взаємодії між молекулами глобулярного казеїнату натрію та фибрилярного желатину у модельних розчинах харчових речовин. В результаті чого в розчинах, які містять ці компоненти, при охолодженні буде утворюватися просторова міцна структура білкового гелю.

2. Встановлено, що, змінюючи концентрацію і співвідношення казеїнату натрію та желатину, можна керувати процесом драглеутворення харчових систем.

Список літератури: 1. Горелова Н.Ф. Натуральне сыры с использованием сырья немолочного происхождения / [Н.Ф. Горелова, В.П. Головков, А.В. Чубенко и др.] // Сыроделие. – 1999. – № 1. – С. 12 – 13. 2. Васильев Д.С. Подсолнечник / Д.С. Васильев. – М.: Агропромиздат, 1990. – 174 с. 3. Pertseviy F.V. Technologies of Food Product on the Base of Milk Protein: monograph / [F.V. Pertseviy, P.V. Hurskiy, S.L. Yurchenko at. all.]. – К.: ChSUFT, 2009. – 204 p. 4. Mie G. Beitrage zur Optic triiber Medien speziell kolloidaler Metallosungen / G. Mie // Ann. Phys. – 1908. – Vol. 25. – P. 377. 5. Кленин В.И. Характеристические функции светорассеивания дисперсных систем / В.И. Кленин, С.Ю. Щеголь, В.И. Лаврушин. – Саратов: Узд. СГУ, 1977. – 176 с. 6. Rees D.A. Structure, conformation, and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks / D.A. Rees // Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. – 1969. – Vol. 24. – P. 267 – 332.

Надійшла до редколегії 23.10.11

УДК 621.794.4:546.87'24

Е.А.БОГДАН, инж. исслед. 1 кат., ННЦ ХФТИ, Харьков,
Л.А. ПИРОЖЕНКО, руковод. группы, ННЦ ХФТИ, Харьков,
Д.В. НАКОНЕЧНЫЙ, младш. научн. сотрудн., ННЦ ХФТИ, Харьков,
А.А. ВЕРЕВКИН, младш. научн. сотрудн., ННЦ ХФТИ, Харьков,
Н.Е. ПОЛЯНСКИЙ, ст. научн. сотрудн., ХНУ им. Каразина

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТРАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ВЫСОКООМНОГО CdZnTe В ЙОДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

Детектори γ -випромінювання на основі CdTe проходять ряд попередніх операцій, одна з яких хімічне травлення та полірування. В роботі досліджено процес хімічного травлення кристалів CdZnTe в розчинах I₂-ДМФА. Встановлено залежність швидкості травлення від концентрації йоду. Визначені діапазони концентрацій йоду для полірування та селективного травлення.

Детекторы γ -излучения на основе CdTe проходят ряд предварительных операций, одна из которых химическое травление и полирование. В работе исследован процесс химического травления кри-

сталлов CdZnTe в растворах I₂-ДМФА. Установлена зависимость скорости травления от концентрации йода. Определены диапазоны концентраций йода для полирующего и селективного травления.

CdTe gamma-ray detectors pass through a sequence of preliminary operations, one of them is chemical etching and polishing. The chemical etching process of CdZnTe crystal in iodine-dimethylformamide solution was studied in this work. The dependence of etching speed from iodine concentration was determined. The ranges of iodine concentrations for polishing and selective etching were defined.

Полупроводниковые соединения CdTe и твердые растворы на их основе широко используются в качестве рабочих элементов детекторов рентгеновского и гамма-излучения. Для изготовления высококачественных детекторов необходимо использовать кристаллы максимально совершенные по структуре, геометрии и однородные по химическому составу.

Традиционно соединения CdTe, CdZnTe обрабатывают в полирующих бромсодержащих смесях, которые готовят непосредственно перед использованием [1, 2].

Образующиеся в поверхностном слое продукты реакции бромиды кадмия, цинка и теллура могут содержать воду, что приводит к их гидролизу при длительном хранении.

Обработка в этих растворах не позволяет также выявить дефекты структуры монокристаллов.

В литературе имеются сведения о йодсодержащих растворах, которые позволяют выявлять, дислокации в полупроводниковых сплавах типа A^{III}B^{VI} [3].

Образующиеся продукты реакции при травлении в йодсодержащих травителях йодиды кадмия, цинка и теллура не образует кристаллогидратов [3, 4].

В отличие от бром-метанольных растворов, которые характеризуются высокой токсичностью и большой скоростью травления материала, травители на основе йод-диметилформамида не имеют таких недостатков.

В результате анализа литературы поставлены следующие задачи: установить скорость травления полупроводникового сплава CdZnTe в растворах с разным содержанием йода; проверить стабильность работоспособности травящих смесей; исследовать качество поверхности при травлении в растворах с разной концентрацией йода; проверить влияние обработки в йодсодержащих травителях на электрофизические свойства детекторов CdZnTe.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.

1. Исследование процессов травления кристаллов высокоомного CdZnTe в йодсодержащих растворах проводили на монокристаллах, выращенных методом вертикального выращивания Бриджмена при высоком давлении [5]. Из слитка вырезали образцы размером ($\sim 5 \times 5 \times 3$) мм, которые механически резали, шлифовали и полировали, а затем химически обрабатывали для удаления нарушенного поверхностного слоя.

2. Кристаллы CdZnTe травили в растворах йода в диметилформамиде (ДМФА). Исследовались растворы с содержанием йода от 1 до 25 масс. %. После травления кристалл отмывали в ДМФА, а затем просушивали на воздухе. Скорость травления определяли как разность толщины кристалла до и после операции, с помощью микрометра с точностью 0,01 мм. В исследованиях применяли реактивы марки чда. Для определения воспроизводимости результатов в работе использовали 2 – 3 кристалла одной серии.

3. Измерение электрофизических характеристик кристаллов осуществлялось на специально изготовленном экспериментальном стенде. Установка-стенд состоит из источника тока в качестве которого использовался источник питания Model 3106D, пикоамперметра Keithley 6487, вольтметра и светонепроницаемой камеры в которой расположены предметный столик с экранировкой от внешних электромагнитных помех и кристалл.

Контакты для измерения электросопротивления кристаллов представляли собой эластичную токопроводящую резину, состоящую из силиконового каучука с наполнителем из мелкодисперсного графитового порошка расположенную на тарированном пружинном прижиме.

Это позволяло быстро менять образцы без нарушения их целостности.

Нижний контакт представлял из себя плоскую пластину $S = 2 \text{ см}^2$, а верхний контакт – плоскую пластину $S = 0,5 \text{ см}^2$. Сопротивление используемой резины $\sim 3 \cdot 10^3 \text{ Ом/см}$.

4. Исследование макроструктуры кристаллов после травления проводили на микроскопе Leica MTU 253 с фотоаппаратом Canon EOS 450D.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Травители с содержанием йода от 1 до 10 масс. % – селективные, они хорошо выявляют структурные дефекты (двойники, непроплавы, линии скольжения, поликристалличность) кристаллов высокоомного CdZnTe.

В растворах с таким содержанием йода травление кристаллов происходит с малой скоростью от 0.5 до 7.5 мкм/мин.

Поверхность кристалла после травления шлифованная, серая, матовая, дефекты кристаллов становятся оптически неоднородными.

В диапазоне концентраций 4 – 6 масс. % йода наблюдается снижение скорости травления кристаллов CdZnTe. Это объясняется возникновением плотноприлегающей пленки йодидов на поверхности образцов, которая не смывается в избытке промывочной жидкости.

На рис. 1 представлен кристалл прошедший обработку в 4 % растворе I_2 – ДМФА на протяжении двух минут, скорость травления составила 2.5 мкм/мин.

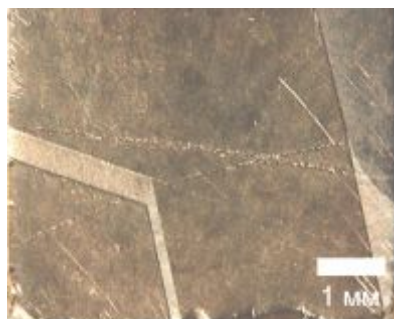


Рис. 1. Кристалл, прошедший обработку в 4 % I_2 – ДМФА.

На фотографии четко видны участки оптической неоднородности. С правой стороны кристалла видны границы зерен. Слева на кристалле просматривается двойник.

Дефекты наблюдаются и на боковой поверхности с выходом на противоположную сторону кристалла.

По центру кристалла на наблюдается Х-образная трещина. На вторую сторону эта трещина не выходит, это свидетельствует о том, что данный дефект кристалла поверхностный.

Травление в растворах содержащих от 12 до 25 масс. % сопровождается увеличением полирующего эффекта, и снижением оптической неоднородности дефектов кристаллов.

Растворы с содержанием йода более 16 % не позволяет рассматривать дефекты макроструктуры, так как поверхность кристалла приобретает зеркально-полированное состояние.

На полированной поверхности возможно различить границы двойников, микротрещины, ступени сдвига, в виде очень тонких серебристых светящихся линий, но четко идентифицировать вид дефекта кристалла невозможно.

Скорость травления кристаллов CdZnTe остается практически неизменной при концентрации йода 10 – 14 % и составляет 10 мкм/мин (рис. 2).

При концентрации йода 16 % скорость травления увеличивается до 22.5 мкм/мин. Дальнейшее увеличение концентрации йода приводит к снижению скорости травления до 15 – 17 мкм/мин.

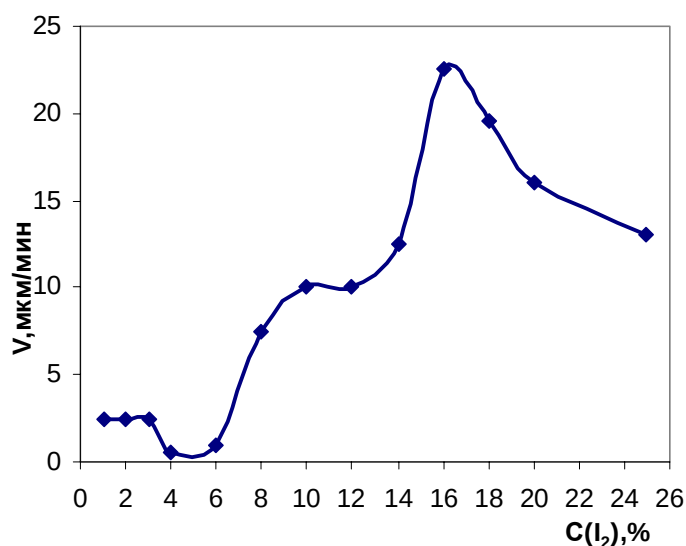


Рис. 2. Зависимость скорости травления от концентрации йода в ДМФА

На рис. 3 представлен кристалл травленный в 25 % I_2 – ДМФА.

Поверхность после травления зеркально-черная, однородная, полированная. На этом образце видны блестящие тонкие полосы, которые могут свидетельствовать о наличии двойников, линий скольжения.

Для выявления макроструктуры кристаллов высокоомного CdZnTe нецелесообразно использовать высококонцентрированные растворы йода из-за невозможности однозначно трактовать полученные результаты.

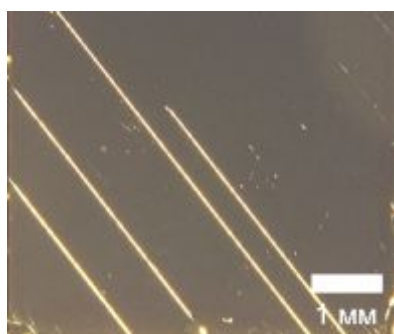


Рис. 3. Кристалл, прошедший обработку в 25 % I_2 – ДМФА.

Традиционная обработка кристаллов CdZnTe в бром-метанольных травителях для полирования поверхности приводит к появлению зеркальной черной поверхности с шероховатостью, называемой эффектом «апельсиновой корки». Предоставлены фотографии двух кристаллов высокоомного CdZnTe, на которых хорошо виден микрорельеф.

Кристалл на рис. 4 прошел травление в растворе бром-метанол, кристалл на рис. 5 травил в растворе 20 % I_2 – ДМФА. Его поверхность гладкая зеркальная, эффект «апельсиновой корки» практически сглажен.

Измерение электросопротивления кристаллов прошедших обработку в йодсодержащих полирующих травителях практически не зависит от концентрации йода в ДМФА, но на прямую зависит от кристаллографического несовершенства образцов.

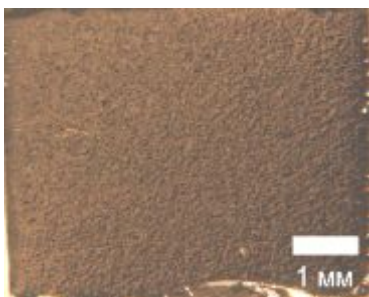


Рис. 4. Фотография кристалла CdZnTe, травленного в Br –метаноле.

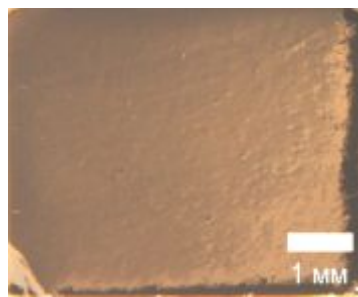


Рис. 5. Фотография кристалла CdZnTe, травленного в I₂ – ДМФА

ВЫВОДЫ.

Установлена скорость травления кристаллов CdZnTe в йодсодержащих растворах.

С увеличением концентрации йода в ДМФА (от 1 до 16 масс. %) скорость травления возрастает.

При дальнейшем повышении содержания йода (от 16 до 25 масс. %) скорость травления падает.

Показано, что травители с небольшим содержанием йода, обладающие малой скоростью травления позволяют выявлять структурные несовершенства кристаллов высокоомного CdZnTe.

Травление кристаллов CdZnTe в йодсодержащих растворах на ранних стадиях производства детекторов γ -излучения позволит выявлять несовершенство кристаллической структуры, которая оказывает влияние на их электрофизические и спектральные характеристики.

Сопротивление кристаллов обработанных в полирующих йодсодержащих растворах идентично сопротивлению кристаллов после травления в бромсодержащих смесях.

Список литературы: 1. Сава А.А. Химическое растворение теллурида кадмия в растворах системы Br₂-HBr / [А.А. Сава, В.Н. Томашик, А.В. Фомин та ін.] // Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25, № 12. – С. 1997 – 2001. 2. Томашик В.Н. Полирующее травление полупроводниковых соединений A^{II}B^{VI} / В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33, № 12. – С. 1451 – 1455. 3. Павлович І.І. Хімічна обробка кристалів Bi₂Te₃ та твердих розчинів на його основі травниками I₂-ДМФА / [І.І. Павлович, З.Ф. Томашик, І.Б. Стратійчук та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 994 – 997. 4. Реми Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. – М.: Иностран. лит., 1963. – 920 с. 5. Сангвал К. Травление кристаллов. Теория. Эксперимент. Применение / К. Сангвал. – М.: Мир, 1990. – 496 с.

Поступила в редколлегию 12.10.11

О.С. МИХАЙЛЮТА, канд. техн. наук, наук. співроб.,
В.В. КОЛЕДА, канд. техн. наук, пров. наук. співроб.,
Є.В. АЛЕКСЄЄВ, наук. співроб., ДВНЗ “УДХТУ”, Дніпропетровськ,
Е.С. ЦИБУЛЬКО, гол. технолог, ООО ЕПК “Братья”, Одеса,
Т.А. КОСТЕНКО, інж., ДВНЗ “УДХТУ”, Дніпропетровськ

КАОЛІНИ МАЙДАН-ВІЛЬСЬКОГО РОДОВИЩА – ПЕРСПЕКТИВНА СИРОВИНА ДЛЯ КЕРАМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

В статті приведені результати комплексних досліджень каолінів Майдан-Вільського родовища (Хмельницької області). Розглянуто особливості хімічного, гранулометричного та мінералогічного складів проб каолінів, отриманих на різних ділянках діючого кар'єру, а також їх основні технологічні властивості. Даються рекомендації щодо широкого використання каолінів в різних галузях керамічної промисловості.

В статье приведены результаты комплексных исследований каолинов Майдан-Вильского месторождения (Хмельницкой области). Рассмотрены особенности химического, гранулометрического, и минералогического составов проб каолинов, полученных на различных участках действующего карьера, а также их основные технологические свойства. Даются рекомендации по широкому использованию каолинов в различных отраслях керамической промышленности.

In the article is propose the results of comprehensive studies of kaolins Maidan-Vilsky deposit (Khmelnytsky region). The features of the chemical, mineralogical and granulometric composition of kaolin samples, who were selected in different parts of the existing quarry, were investigated. Also the technological properties of kaolin were studied. The recommendations of applications kaolins in different areas of the ceramic industry were provided.

Майдан-Вільське родовище каолінів (Хмельницька обл.) розвідане в 50-х роках минулого сторіччя, та деякі з них знайшли застосування як сировина для виробництва напівкислих вогнетривких виробів [1]. Попередні дослідження показали, що ці каоліни мають непостійний хімічний склад, але більша частина з них відрізняється підвищеним вмістом оксиду калію [2]. Оскільки в Україні спостерігається дефіцит вітчизняної висококалієвої сировини, то проведення більш глибоких комплексних досліджень вказаних глинистих матеріалів з метою розширення галузей їх промислового використання є дуже актуальним.

В роботі були вивчені каоліни, відібрані на трьох ділянках діючого кар'єру. Визначено хімічний, мінералогічний та гранулометричний скла-

ди каолінів, а також досліджені основні технологічні та фізико-керамічні властивості як вихідних матеріалів, так і випалених в інтервалі температур 1140 – 1230 °С зразків.

Аналіз хімічного складу дослідних проб показав (табл. 1), що вони значно відрізняються між собою за вмістом основних оксидів.

Таблиця 1

Хімічний склад каолінів Майдан-Вільського родовища, мас. %

№ проби	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	в.п.п.
1	66,2	21,5	0,82	0,13	0,10	0,16	0,13	3,30	0,035	6,66
2	56,4	29,5	1,40	0,46	0,12	0,33	0,05	0,60	0,025	11,49
3	69,0	18,0	1,54	0,35	0,24	0,30	0,67	3,50	0,023	5,27

У відповідності до класифікації за ДСТУ Б.В.2.7-60-97 [3] глиниста сировина № 1 та № 3 відноситься до напівкислої (Al₂O₃ 21,5 та 18,0 % відповідно), а № 2 – до основної (Al₂O₃ = 29,8 %) групи каолінів. Проби № 1 та № 3 можна також віднести до лужних каолінів, оскільки вони вміщують більше 2,5 % K₂O [4], при чому калієвий модуль (співвідношення K₂O : Na₂O) складає відповідно 25 та 5.

В залежності від кількості Fe₂O₃ + TiO₂, що, як відомо [5], впливають на забарвлення керамічного зразка, майдан-вільські каоліни класифікуються наступним чином: №1 – каолін з вельми низьким, а № 2 та № 3 – з середнім вмістом забарвлюючих оксидів.

Вказане дозволяє припустити, що введення каоліну № 1 в фарфоро-фаянсові керамічні маси забезпечить одержання виробів з високою білизною, а каолінів № 2 та № 3 – надасть черепку сірувато-жовте забарвлення та, відповідно, виготовлені вироби необхідно буде вкривати заглишеними поливами.

Вивчені глинисті матеріали мають також відмінності за гранулометричним складом (табл. 2).

Таблиця 2

Гранулометричний склад дослідних каолінів, мас. %

№ проби	Вміст фракції, мм					
	більше 10	10,00 – 1,00	1,00 – 0,25	0,25 – 0,05	0,05 – 0,01	менше 0,01
1	9	4	9	15	7	56
2	–	3	4	13	10	70
3	18	12	8	18	6	38

Найбільша кількість тонкодисперсної фракції (менше 0,01 мм) присутня в пробі № 2 (~ 70 %), при цьому розмір крупних включень досягає не більше 2 – 3 мм.

Проба № 1 містить приблизно 6 % фракції менше 0,01мм та ~ 22 % – більше 0,25 мм, з яких ~ 9 % складають включення розміром 10 – 15 мм.

Проба каоліну № 3 відрізняється підвищеним вмістом (38 %) грубодисперсної (більш 0,25 мм) фракції; при цьому ~ 18 % представлено твердою каменистою породою досить крупних розмірів – від 0,5 до 30 мм (іноді – до 70 мм), які за хіміко-мінералогічним складом відносяться до кварц-польовошпатових матеріалів.

Вміст фракцій середнього розміру (0,25 – 0,01 мм) в дослідних каолінах практично однаковий та складає 20 – 23 %.

Аналіз мінералогічного складу (табл. 3), встановленого на основі розрахункових даних та підтвердженого за допомогою комплексу тонких методів досліджень (рис. 1, 2), показав, що основними мінералами, які присутні в дослідних каолінах, є каолініт та кварц, а у вигляді домішок виступають залізо- та титанвміщуючі сполуки.

Таблиця 3

Мінералогічний склад дослідних каолінів, мас. %

№ проби	каолініт	кварц	мікроклін	альбіт	мусковіт	Домішки кальциту, залізо- та титанвміщуючих мінералів
1	42 – 46	18 – 22	30 – 34	0 – 1	0 – 2	0 – 1
2	72 – 76	19 – 23	0 – 4	–	0 – 1	0 – 2
3	31 – 35	34 – 38	18 – 22	0 – 5	0 – 4	0 – 2

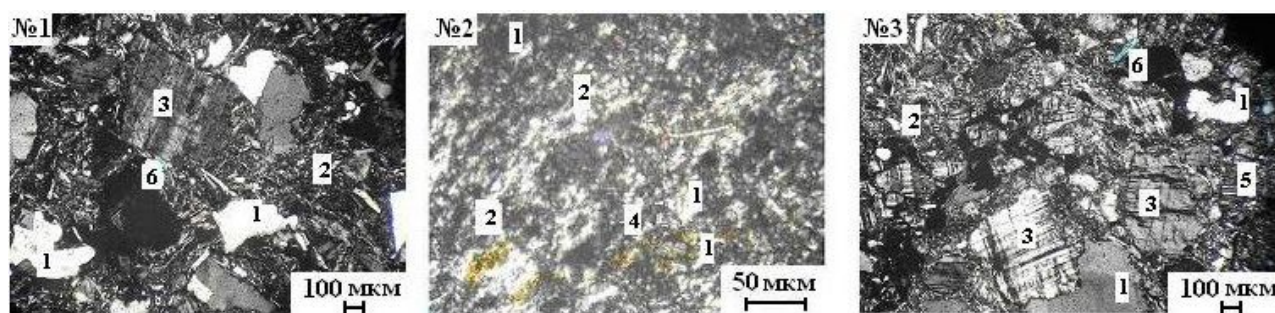


Рис. 1. Мікроструктура майдан-вільських каолінів (з аналізатором), шліф:
1 – кварц, 2 – каолініт, 3 – мікроклін, 4 – сполуки заліза, 5 – альбіт, 6 – мусковіт.

Для проб № 1 та 3, окрім зазначених мінералів, встановлено також наявність мікрокліну і в незначних кількостях – альбіту та мусковіту.

Однією з важливих властивостей каолінів, які визначають можливість виго-

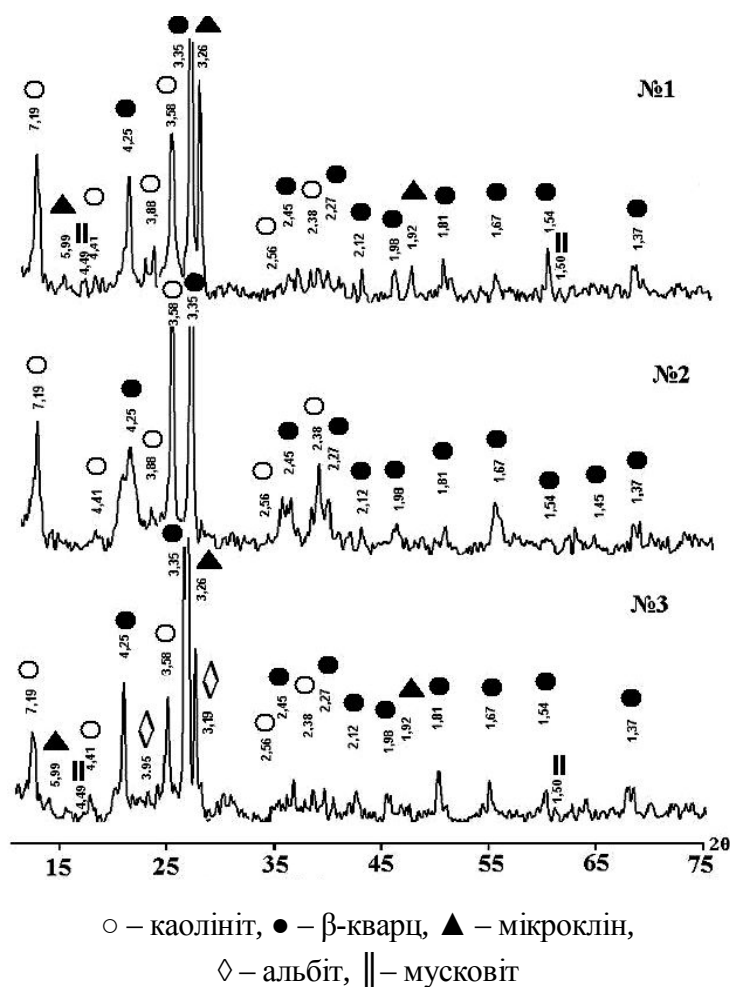


Рис. 2. Рентгенограми каолінів

виготовляються методом шлікерного лиття [5]. При цьому показною властивістю є розрідженість дослідної сировини різними електролітами.

На рис. 3 представлені криві розрідження глинистих складових, які були попередньо виділені з дослідних каолінів проціджуванням водних суспензій через сито № 0063. Потім в глинистий шлікер з вологістю 50 % порційно вводили рідке скло і реотан та за допомогою віскозиметру Енглера вимірювали його текучість.

З одержаних результатів випливає, що кращу розрідженість рідким склом має проба № 1: для досягнення її текучості 18 с необхідно 1,0 мас. ч. рідкого скла. Для проби № 3 розрідженість дещо гірша – мінімального значення текучості (23 с) можна досягти лише при введенні 1,55 мас.ч. вказаного електроліту. Реотан для розрідження дослідних каолінів, особливо шлікерів № 1 та № 2, більш ефективний – для одержання текучості суспензії відповідно 8 та 15 с треба по 0,3 та 0,5 мас. ч. реотану. Проба № 3 для розрідження потребує не менше 0,75 мас. ч. реотану, але більш низького значення текучо-

товлення виробів на їх основі методом пластичного формування, є пластичність.

У відповідності з даним показником, дослідні каоліни можна віднести [3]: проба № 1 – до малопластичних (число пластичності 6); проби № 2 та № 3 – до помірнопластичних (число пластичності відповідно 12 та 8). Вказане дозволяє знайти застосування каолінів № 2 та 3 при виготовленні керамічних стінових матеріалів, плитки, штучних поруватих заповнювачів, керамічної черепиці, а також клінкерної цегли.

Каоліни, які мають невисоку пластичність можуть застосовуватись у складах тонко-керамічних мас для виробів, що

сті, ніж 23 с досягнути не вдалось. Таким чином, для виготовлення тонкокерамічних виробів методом шлікерного лиття переважнішими є каоліни № 1 та № 2, глинисті складові яких добре розріджуються електролітами, що традиційно використовуються [9].

Однією з найбільш важливих операцій при одержанні керамічного матеріалу є випал, тому інтерес являло визначення ступеня спікання дослідних каолінів.

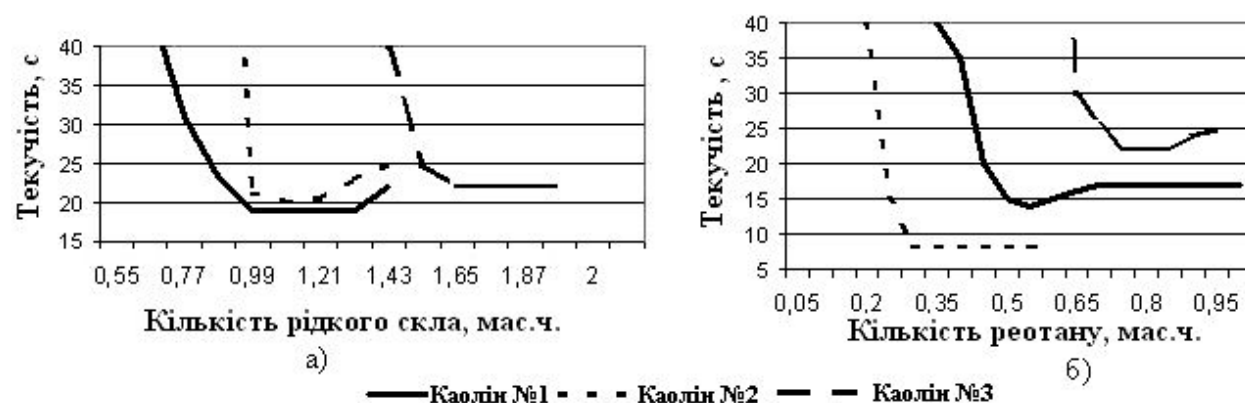


Рис. 3. Криві розрідження глинистої складової дослідних каолінів рідким склом (а) та реотаном (б)

Для цього їх піддавали подрібненню до повного проходження через сито № 01, затворяли водою до вологості 10 – 12 % та далі з одержаних мас виготовляли зразки-кубики розміром 30 x 30 мм, які після природного сушіння випалювали в інтервалі температур 1140 – 1230 °С. Аналіз одержаних результатів показав (рис. 4), що ступінь спікання головним чином залежить від хіміко-мінералогічного та гранулометричного складів дослідної сировини.

Слід зазначити, що каолін № 1 навіть після випалу при температурі 1230 °С має найбільш високе значення водопоглинання (12 %), незважаючи на підвищений вміст лужних оксидів ($K_2O + Na_2O = 3,43\%$).

Вказане, на нашу думку, можна пояснити тим, що в даній сировині мікроклін і альбіт знаходяться в грубій фракції, та проведене подрібнення каоліну було недостатнім, щоб забезпечити повне розплавлення луговміщуючих компонентів, які обумовлюють появу достатньої кількості рідкої фази та, відповідно, одержання щільного, добре спеченого черепка.

Останньому перешкоджає велика кількість кварцу, який також присутній в грубій фракції, та, являючись одним з найбільш тугоплавких компонентів керамічної маси [6], практично не розчиняється в польвошпатовому розплаві при вказаних температурах.

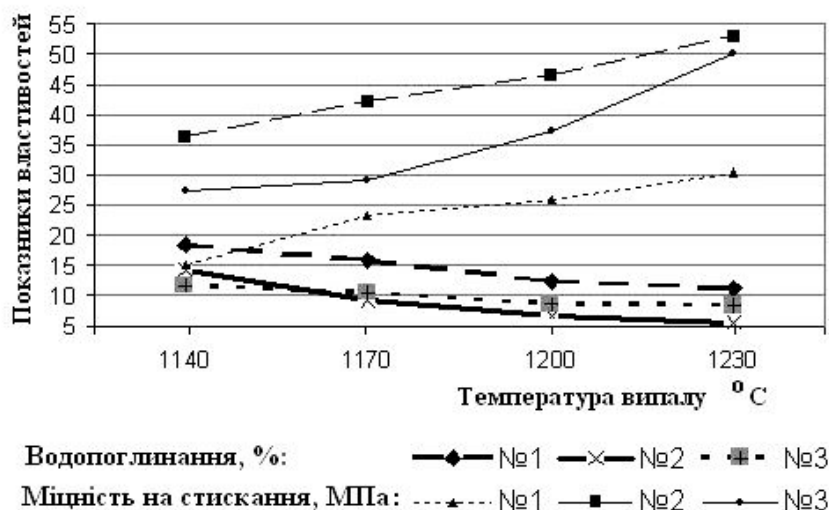


Рис. 4. Основні фізико-керамічні властивості дослідних каолінів, випалених при різних температурах

Отже, для досягнення більш високого ступеня спікання даного каоліну, необхідний його більш тривалий помел для одержання дисперсності компонентів не вище 15 – 20 мкм [7].

Аналогічна тенденція спостерігається для каоліну № 3, який містить $K_2O + Na_2O$ 4,17 % та при 1230 °C має водопоглинання 8 %.

При цьому необхідно зазначити, що більш низькі значення водопоглинання після термообробки, характерні для даного каоліну, у порівнянні з пробою лужного каоліну № 1, пов'язано з підвищеним вмістом оксидів заліза і титану, які є ефективними плавнями [5] та сприяють появі рідкої фази в матеріалі при більш низьких температурах.

Каолін № 2, незважаючи на незначний вміст лужних оксидів, характеризується більш високим ступенем спікання та після термообробки 1230 °C одержані зразки мають водопоглинання 5,5 %.

Відмічене можна пояснити високим вмістом в ньому тонкодисперсної фракції, яка є вельми активною при нагріванні.

Проведені дослідження також показали, що механічна міцність випалених зразків знаходиться в зворотній залежності від ступеня спікання матеріалу: при зниженні водопоглинання зразків на основі каоліну № 1 в інтервалі температур 1140 – 1230 °C от 18 до 12 % їх механічна міцність підвищується від 16 до 31 МПа.

Зразки з каоліну № 3 після випалу в дослідному температурному інтервалі мали міцність від 28 до 50 МПа.

Максимальною міцністю (35 – 53 МПа) характеризуються добре спечені зразки на основі каоліну № 2.

При цьому одержані дані погоджуються з характером спікання, встановленим авторами [8] для майдан-вильського каоліну.

Таким чином, результати досліджень показали, що майдан-вильські каоліни різних ділянок залягання кар'єру значно відрізняються за хіміко-мінералогічним та гранулометричним складом, що є визначним фактором при їх застосуванні в різних керамічних технологіях.

Так, високе значення калієвого модуля проби каоліну № 1 (25) та відносно невелика кількість забарвлюючих оксидів ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ не більше 1 %) передбачає можливість його використання в тонкокерамічному виробництві (низькотемпературна санітарна кераміка, фарфор, фаянс) у незбагаченому вигляді.

При цьому за рахунок високої в'язкості висококалієвого розплаву підвищується стійкість до деформації крупногабаритних виробів в процесі випалу, а вміст оксидів заліза та титану у вказаних кількостях не впливають негативно на білизну глазурованої продукції.

Необхідно зазначити, що, згідно традиційної технологічної схеми приготування керамічної маси [5], яка передбачає помел компонентів шлікеру до залишку на ситі № 0063 не більше 0,5 %, груба фракція в дослідному каоліні (~ 22 % часток більше 0,25 мм) також буде піддаватись подрібненню разом із іншими опіснювачами до вказаної дисперсності, що суттєво підвищить його реакційну здатність.

Проба № 3 має більшу кількість забарвлюючих оксидів $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ – до 1,9 %, тому в незбагаченому вигляді може використовуватись переважно у складах мас для виробництва різних видів будівельної кераміки, в тому числі й клінкерної цегли [8].

Проба № 2 відрізняється низьким вмістом лужних оксидів – $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (до 0,65 %) та підвищеною кількістю $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ (до 1,86 %), що вказує на можливість використання даного каоліну в якості глинистої складової в керамічних масах для виготовлення виробів будівельного та господарчо-побутового призначення, де не висуваються високі вимоги до білизни виробів, а для забезпечення спікання додатково вводяться інші плавні.

При цьому необхідно відзначити, що наявність високого вмісту тонко дисперсної фракції дозволяє використовувати дану сировину без попереднього подрібнення.

Список літератури: 1. Каолины Украины: справочник / [под ред. *Ф.Д. Овчаренко*]. – К.: Наукова думка, 1982. – 366 с. 2. Месторождения каолинов СССР: энциклопедия. – М.: «Недра», 1974. – 248 с. 3. Сырье глинистое для производства строительных материалов. Классификация: ДСТУ Б.В.2.7-60-97. – [Введен 1997-07-01]. – К.: Государственный комитет Украины по делам градостроительства и архитектуры, 1997. – 12 с. 4. *Солодкий Н.Ф.* Щелочные каолины Урала / *Н.Ф. Солодкий, М.Н. Солодка, А.С. Шамриков* // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С. 28 – 29. 5. *Августиник А.И.* Керамика / *А.И. Августиник*. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с. 6. *Дудеров Г.Н.* Зависимость растворимости глинозема, кварца и каолинового шамота в полевошпатовом расплаве от температуры обжига смесей / *Г.Н. Дудеров, Чжан Сий-Цюю* // Стекло и керамика. – 1962. – № 7. – С. 25 – 29. 7. *Коледа В.В.* Влияние степени помола песка на свойства фарфора низкотемпературного обжига / *В.В. Коледа, Т.А. Шевченко, Е.С. Михайлюта* // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 4. – С. 52 – 55. 8. *Ходаковська Т.В.* Хіміко-мінералогічний склад та кераміко-технологічні властивості каоліну майдан-вільського родовища / *Т.В. Ходаковська, І.В. Огороднік, Н.Д. Дмитренко* // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2005. – № 20. – С. 37 – 39. 9. *Шапалов Н.А.* Разжижение керамического шликера комплексными добавками / [*Н.А. Шапалов, А.А. Слюсарь, О.А. Слюсарь и др.*] // Стекло и керамика. – 2005. – № 8. – С. 24 – 25.

Надійшла до редколегії 25.10.11

УДК 541.515

А.Б. ЦЕЛИЩЕВ, канд. техн. наук, доц.,

М.Г. ЛОРИЯ, канд. техн. наук, доц.,

И.И. ЗАХАРОВ, докт. хим. наук, проф., ТИ ВУНУ им. В. Даля,
Северодонецк

АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА

В статті виконано аналіз фізико-хімічних методів отримання гідроксильного радикалу. На підставі цього аналізу зроблено висновок, що для реалізації процесу прямої конверсії метану в метанол у «м'яких» умовах найбільш доцільно використовувати фотоліз ОН-вмістних сполук та кавітацію. На підставі експериментальних даних оцінено ефективність використання для цієї мети фотолізу.

В статье выполнен анализ физико-химических методов получения гидроксильного радикала. На основании этого анализа сделан вывод что для реализации процесса прямой конверсии метана в метанол в "мягких" условиях наиболее целесообразно использовать фотоліз ОН-содержащих соединений и кавитацию. На основании экспериментальных данных оценена эффективность использования для этой цели фотоліза.

The analysis of physics-chemical methods of a hydroxyl radical generation is presented in the article. On the basis of this analysis a conclusion is done, that for realization of process of direct conversion of meth-

ane to methanol in the «soft» conditions it is the most expedient to use the photolysis of OH-content substances and them cavitation. On the basis of experimental data an efficiency of the use for this purpose of photolysis is estimated.

Введение. Одной из основных задач современной химической технологии является создание высокоселективных одностадийных процессов получения GTL-продуктов (gas-to-liquid) – производных природного газа. Как показано в ряде работ [1 – 4] основной проблемой при переработке алканов является их активация в мягких условиях (температура до 100 °С и атмосферное давление).

В природе активация самого устойчивого представителя семейства алканов – метана (сток в верхних слоях атмосферы) происходит путем его взаимодействия с гидроксильным радикалом [5]. Учитывая это, разумно предположить, что именно с использованием этой реакции следует реализовать процесс превращения алканов в GTL-продукты. Следовательно, для реализации предложенной в [6] прямой конверсии метана в метанол, необходим устойчивый источник гидроксильных радикалов.

Целью работы является анализ способов получения гидроксильного радикала и возможность их использования при реализации технологии прямой конверсии метана в метанол в «мягких» условиях.

Основная часть. Рассмотрим известные способы получения гидроксильного радикала и возможность их применения для получения гидроксильного радикала в технологии прямой конверсии алканов в метанол в «мягких» условиях.

Среди методов, которые можно использовать для получения стабильного генератора гидроксильных радикалов (рис. 1) следует обратить особое внимание на получение радикалов путем воздействия электромагнитных полей на вещества, содержащие *ОН* группы. Отдельно следует выделить радиолиз, фотолиз в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах длин волн и коронный разряд.

Радиолиз – химическое или физико-химическое превращение вещества под действием ионизирующих излучений.

Наиболее изучен на сегодняшний день процесс радиолиза воды. Передача воде энергии ионизирующего излучения происходит за 10^{-16} – 10^{-18} секунды. При этом возникают возбужденные молекулы воды H_2O^* , ионы H_2O^+ и вторичные электроны.

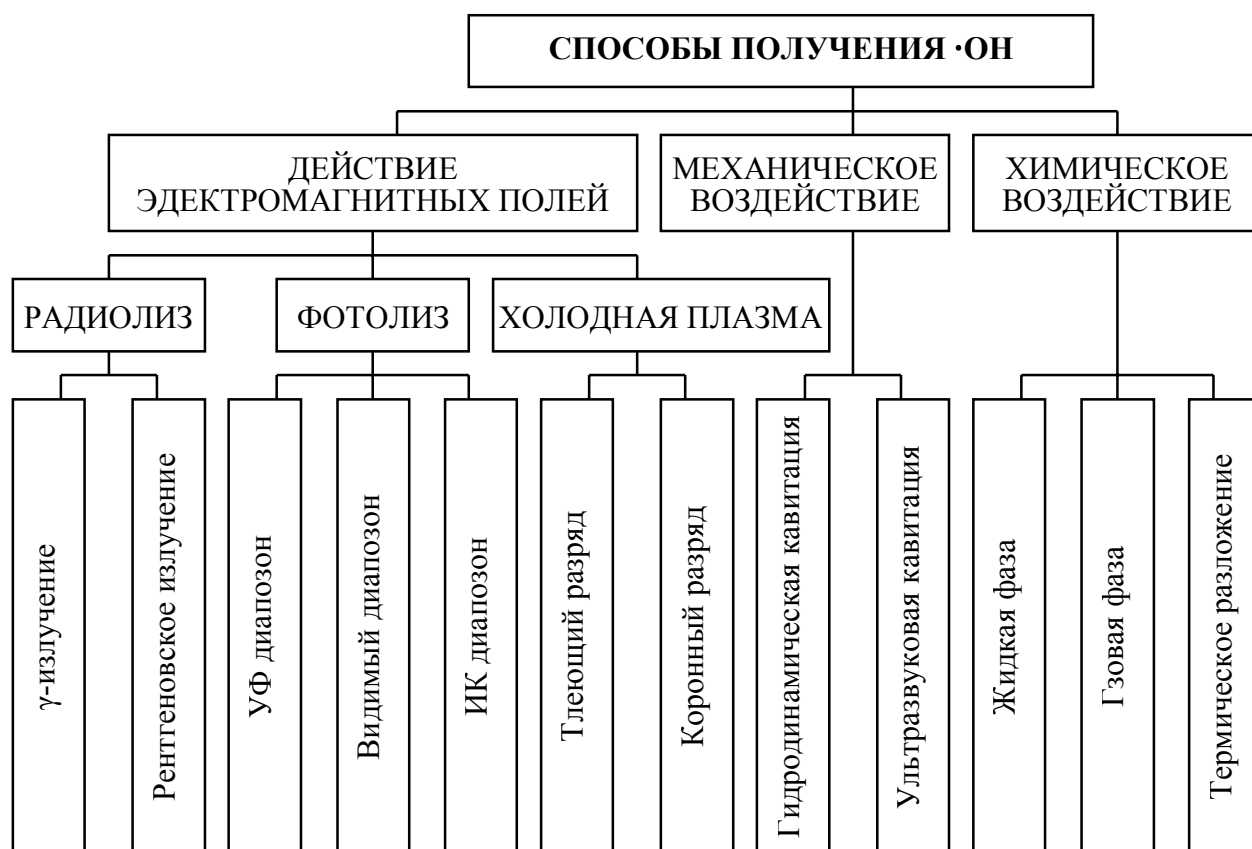
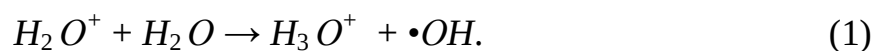


Рис. 1. Способы получения гидроксильного радикала воздействием на соединения, содержащие ОН группы.

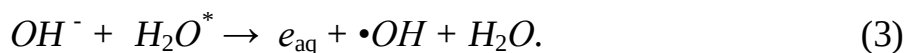
Последние, обладая значительной энергией, ионизируют и возбуждают несколько молекул воды. В конечном итоге в случае гамма-, рентгеновского или электронного излучений образуются отдельные изолированные ионы ионизированных и возбужденных молекул. Примерно через $10^{-13} - 10^{-14}$ с происходит диссоциация положительного иона с образованием гидроксильного радикала [7, 8]:



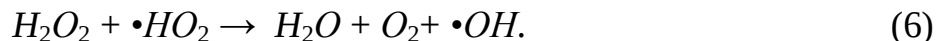
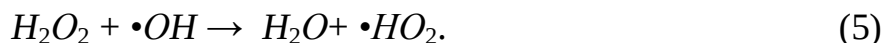
Известны многочисленные доказательства образования гидратированного электрона e_{aq} при радиоллизе воды [9]. Гидратированный электрон обладает высокой реакционной способностью. Он способен взаимодействовать с молекулой воды по следующей реакции [10].



При взаимодействии иона OH^- с возбужденной молекулой воды образуется гидроксильный радикал [11]:



При радиоллизе воды также возможно образование вторичных свободных радикалов и гидропероксидов по следующему механизму:



В целом, продукты радиоллиза воды представлены на рис. 2.

Как видно, среди продуктов радиоллиза есть и радикалы (радикал водорода $\cdot\text{H}$, гидроксильный радикал $\cdot\text{OH}$, супероксидный радикал $\cdot\text{O}_2^-$ и перекисный радикал $\cdot\text{HO}_2$), и нерадикальные продукты (гидратированный электрон e_{aq}^- и перекись водорода H_2O_2). Гидроксильный радикал $\cdot\text{OH}$ является

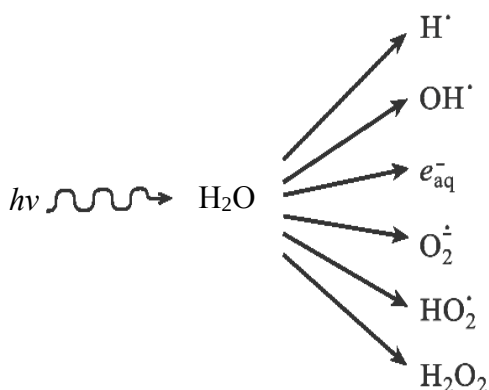
мощным окислителем и считается наиболее химически активным продуктом радиоллиза воды.

Использование радиоллиза для получения гидроксильного радикала в промышленных условиях осложнено тем, что:

- во-первых, на промплощадке необходимо иметь источник ионизирующего излучения;

- во-вторых, кроме гидроксильного радикала в процессе радиоллиза воды образуется еще ряд очень активных радикалов, что в случае реализации технологии прямой конверсии алканов в метанол приведет к образованию побочных продуктов;

Рис. 2. Продукты радиоллиза воды



- в-третьих, полученные продукты потребуют дополнительной радиационной очистки, стоимость которой очень велика.

Из сказанного следует сделать вывод о том, что процесс радиоллиза воды не реально в сегодняшних условиях использовать для построения технологического процесса.

Фотоллиз. Значительно больший интерес представляет фотоллиз различного рода веществ, содержащих OH группу.

В зависимости от используемого диапазона, следует выделить фотолиз в различных областях спектра – в ультрафиолетовой, в видимой и в инфракрасной. Фотолиз в ультрафиолетовой области спектра следует в свою очередь разделить на фотолиз в ближнем ультрафиолете ($250 \text{ нм} \leq \lambda \leq 400 \text{ нм}$) и в вакуумном (жестком) ультрафиолете ($\lambda \leq 250 \text{ нм}$).

Фотохимическая конверсия метана в метанол [12], в основу которой положен процесс фотолиза паров воды, предложенная 20 лет назад, успешного продолжения не получила.

Это связано с тем, что генерация гидроксильных радикалов при фотолизе паров воды требует очень жесткого УФ-излучения ($\lambda < 250 \text{ нм}$). Так как кварцевое стекло «прозрачно» для УФ-излучения начиная с $\lambda \approx 250 \text{ нм}$, авторы [12] поместили источник излучения вовнутрь реактора, что с технологической точки зрения практически неприемлемо.

Чтобы вынести источник УФ-излучения из реактора надо найти способ генерации гидроксильных радикалов при фотолизе воды или какого-либо другого вещества более «мягким» УФ-излучением с $\lambda > 250 \text{ нм}$. Как отмечается в работе [3], именно этой проблеме и были посвящены исследования по фотохимической конверсии метана в метанол в последние 20 лет.

Авторы [3] надеются, что разработка новых полупроводниковых фотокатализаторов позволит проводить процесс получения гидроксильного радикала при облучении в *видимой* области, вместо *ультрафиолетовой*.

В работе [13] описан механизм фото-разложения паров азотной кислоты в ближнем ультрафиолетовом диапазоне ($\lambda < 335 \text{ нм}$).



Для технической реализации данного процесса могут быть использованы промышленно выпускаемые ртутные лампы, например, ДРТ-100, и кварцевые стекла, например, КУ-1.

В работе [14] описан механизм фото-разложения азотной кислоты в видимой и инфракрасной областях спектра с помощью лазеров.

Получение гидроксильного радикала путем фотолиза соединений, содержащих *ОН* группу, на наш взгляд является наиболее привлекательным способом для реализации технологии конверсии метана в метанол в «мягких» условиях.

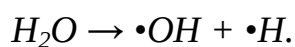
Реакции в холодной плазме. Одним из наиболее исследованных процессов является электролиз в тлеющем разряде (Glow Discharge Electrolysis,

GDE). Первых исследователей поразили необычный характер химических превращений, а также значительное превышение выхода реакции над Фарадеевским процессом (выход оказался существенно больше 1 акта реакции на один прошедший в цепи электрон) [15 – 17]. Электрический разряд зажигался между анодом и электролитом. Основными продуктами реакций в чистой воде являлись водород, кислород и перекись водорода [18].

Выход H_2O_2 составлял 0,6 – 0,8 моль/(моль электронов) (или 0,6 – 0,8 молекул на один прошедший в цепи электрон). Отметим, что Фарадеевский выход равен 0,5. Установлено, что выход перекиси водорода не зависит от тока разряда, давления и состава газа, объема анолита, от формы и материала анода, площади поверхности электролита, перемешивания электролита, от состава и концентрации электролита, если раствор в процессе обработки остается нейтральным или кислым. В щелочной среде перекись водорода не образуется. Указанные особенности позволили сделать вывод, что механизм химических превращений под действием тлеющего разряда связан с образованием радикалов $\bullet OH$ при распаде молекул воды в области катодного падения потенциала над поверхностью воды. Механизм электролиза в тлеющем разряде, основанный на образовании радикалов $\bullet OH$, анализировался в работе [19].

Разновидностью электролиза под действием электрического тока является контактный электролиз в тлеющем разряде (Contact Glow Discharge Electrolysis, CGDE) [20, 21]. В отечественной литературе этот процесс связывается в первую очередь с микроразрядами, наблюдаемыми на аноде [22].

Процесс отличается от рассмотренного выше электролиза в тлеющем разряде тем, что анод тоже погружен в жидкость. С ростом приложенного к электродам напряжения ток через раствор возрастает, однако при напряжении 40 – 50 В ток резко падает, потом снова медленно возрастает, достигая минимума при напряжении ~ 400 В. С дальнейшим ростом напряжения ток увеличивается незначительно. На аноде появляются газовые пузырьки, в которых наблюдается свечение. Механизм химических процессов в анодных микроразрядах такой же как и при электролизе в тлеющем разряде и связан с образованием свободных радикалов при разрушении молекулы воды [23]



Выход образования перекиси водорода может составлять около 1/100 эВ [23], сообщалось о получении выхода радикалов $\bullet OH$ порядка 3

1/100 эВ [24], выходы разрушения углеводов достигают 3 – 5 1/100 эВ [25, 26].

Коронный разряд возникает под действием импульса напряжения амплитудой не менее 25 кВ с длительностью переднего фронта ~ 50 нс. Импульс высокого напряжения по кабелю подается на электрод, расположенный над поверхностью воды. Дно сосуда с водой электрически соединяется с оплеткой кабеля. Расстояние от электрода до поверхности воды достаточно велико. Например, при амплитуде высокого напряжения 75 кВ расстояние между электродом и поверхностью воды ~ 55 мм. Под действием импульса высокого напряжения в газовой фазе в присутствии кислорода образуются те же активные частицы, что и в тлеющем разряде. Кроме того, дополнительно образуется озон. Выход озона и активных частиц зависит от полярности импульса высокого напряжения [27 – 29]. Выход озона больше для положительного импульса и достигает 2,6 1/100 эВ, выход радикалов $\bullet OH$ больше для отрицательного импульса и достигает 1,4 1/100 эВ [30]. Если в газовой фазе инертный газ, активные частицы не образуются. Исследовался стримерный коронный разряд для случая, когда разрядный электрод был погружен в жидкость (разряд только в жидкости), а также в случае, когда оба электрода были металлическими и очистке подвергался воздух [31, 32].

Механическое воздействие. Под кавитацией в жидкости понимают образование заполненных паром и газом полостей или пузырьков при локальном понижении давления в жидкости до давления насыщенных паров. Соотношение содержания газа и пара в полости может быть различным (теоретически от нуля до единицы). В зависимости от концентрации пара или газа в полости их называют паровыми или газовыми [33, 34].

Необходимо отметить, что понижение давления в жидкости до давления насыщенных паров возможно также при кипении или вакуумировании жидкости. Но эти процессы распространяются по всему объему жидкости в отличие от кавитации, которая имеет ограниченную область. Различают *гидродинамическую кавитацию*, возникающую за счет местного понижения давления в потоке жидкости при обтекании твердого тела, и *акустическую кавитацию*, возникающую при прохождении через жидкость акустических колебаний. Акустическая кавитация представляет собой эффективное средство концентрации энергии звуковой волны низкой плотности в высокую плотность энергии, связанную с пульсациями и схлопыванием кавитационных пузырьков [35].

Общая картина образования кавитационного пузырька представляется в следующем виде. В фазе разрежения акустической волны в жидкости образуется разрыв в виде полости, которая заполняется насыщенным паром данной жидкости. В фазе сжатия под действием повышенного давления и сил поверхностного натяжения полость захлопывается, а пар конденсируется на границе раздела фаз. Через стены полости в нее диффундирует растворенный в жидкости газ, который затем подвергается сильному адиабатическому сжатию. В момент схлопывания, давление и температура газа достигают значительных величин (по некоторым данным до 100 МПа и 1000 °С).

Модель физико-химических процессов, происходящих в кавитационном пузырьке и прилегающем к нему объеме жидкости, представляют в следующем виде [36]. В кавитационную полость могут проникать пары воды, растворенные газы, а также вещества с высокой упругостью пара и не могут проникать ионы или молекулы нелетучих растворенных веществ.

Выделяющейся в процессе схлопывания пузырька энергии достаточно для возбуждения, ионизации и диссоциации молекул воды, газов и веществ с высокой упругостью пара внутри кавитационной полости.

На этой стадии любой из присутствующих газов является активным компонентом, участвуя в передаче энергии возбуждения, перезарядке и других процессах. Действие звукового поля на вещества, проникающие в полость, является непосредственным, прямым, причем действие активных газов O_2 , H_2 и N_2 в кавитационной полости двойственное:

- во-первых, O_2 и H_2 участвуют в реакциях трансформирования радикалов:



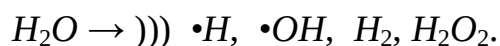
а N_2 – в газовых звукохимических реакциях, конечным результатом которых является фиксация азота:



- во-вторых, химически активные газы, проникая в кавитационную полость, участвуют, так же как и благородные газы, в передаче энергии электронного возбуждения молекулам воды, а также в процессе перезарядки. Здесь символом $)))$ обозначено химическое действие звука.

При схлопывании кавитационного пузырька в раствор переходят радикалы $\bullet H$, $\bullet OH$, ионы и электроны малой энергии, образовавшиеся в газовой фазе при расщеплении молекулы H_2O и веществ с высокой упругостью пара, продукты их взаимодействия и частичных рекомбинаций, а также метастабильные возбужденные молекулы H_2O^* .

Суммарную схему кавитационного расщепления молекул воды представляют в следующем виде:



Возникающие в системе активные частицы после перехода в раствор сольватируются и реагируют с растворенными веществами.

На этой стадии, когда осуществляются косвенные действия акустических колебаний, на ход процесса могут оказывать влияние практически только химически активные газы – O_2 и H_2 .

В конечном счете, воздействие кавитации на водные растворы сводится к единственному процессу – расщеплению молекул воды в кавитационных пузырьках.

Независимо от природы растворенных веществ, звук действует на одно вещество – на воду, что приводит к изменению ее физико-химических свойств: увеличению pH , электропроводности воды, увеличению числа свободных ионов и активных радикалов, структуризации и активации молекул.

Анализируя кавитационные процессы, следует отметить, что энергии, выделяющейся в процессе схлопывания пузырька при ультразвуковой кавитации, достаточно для возбуждения, ионизации и диссоциации молекул воды, газов и веществ с высокой упругостью пара внутри кавитационной полости.

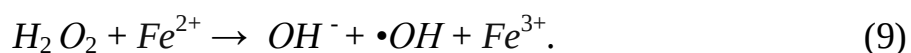
При схлопывании кавитационного пузырька в раствор переходят радикалы $\bullet H$, $\bullet OH$, ионы и электроны малой энергии, образовавшиеся в газовой фазе при расщеплении молекулы H_2O и веществ с высокой упругостью пара, продукты их взаимодействия и частичных рекомбинаций, а также метастабильные возбужденные молекулы H_2O [33, 34, 37].

Энергетическое воздействие, которое возникает в случае гидродинамической кавитации, существенно меньше, чем в случае ультразвукового воздействия. Его недостаточно для эффективного протекания процесса гомолитической диссоциации воды, однако, вполне достаточно для диссоциации перекиси водорода H_2O_2 [38]. Данный процесс мы также рассматриваем как

перспективный источник гидроксильных радикалов для прямого превращения алканов в метанол в «мягких» условиях.

Химическое воздействие. Образование радикалов $\bullet OH$ при взаимодействии перекиси водорода с ионами двухвалентного железа (реакция Фентона) давно известно и широко применяется на практике [39, 40].

Упрощенно реакция Фентона описывается следующим образом:



Реакция наиболее эффективно идет в кислой среде $pH \sim 3$.

Соотношение концентраций ионов железа и перекиси водорода в растворе $[Fe(II)]/[H_2O_2] \geq 0,2$. Современное состояние представлений о реакции Фентона дано в [41], а ее применение для очистки сточных вод приводится в работах [42, 43]. Через бак, наполненный железными опилками, пропускается очищаемая вода, в которую добавляется перекись водорода. Двухвалентное железо можно вводить в раствор в виде $FeSO_4$ [44]. В газовой фазе большой интерес представляет реакция фотовозбужденной радикалоподобной молекулы NO_2^* с молекулой воды:



Возможность протекания подобной реакции подтверждена в работе [45] с использованием пульсационного лазера и резонансного флуоресцентного оборудования, а также квантово-химических расчетов [46]. Показана большая способность воды к подобной реакции.

Термическое воздействие. В патенте [47] описывается способ и установка, реализующая термическое разложение перекиси водорода. Перекись водорода предварительно нагретая до температуры $140^\circ C$, через сопло подается на покрытую слоем катализатора металлическую поверхность, нагретую до температуры $200 - 500^\circ C$. При этом происходит термическое разложение перекиси водорода на два гидроксильных радикала по реакции



Предложенная установка позволяет безопасно работать с концентрированной перекисью водорода (концентрация 50 % и более). Полученный же таким образом гидроксильный радикал использовался авторами для окисления монооксида азота.

Еще одним источником получения гидроксильного радикала путем термического воздействия является разложение пироксизотистой кислоты [48]:



Экспериментальная часть. В работах [49 – 51] описан реактор и установка для проведения процесса «прямой» конверсии метана в метанол. Гидроксильный радикал получается в результате фотолиза азотной кислоты в ближнем ультрафиолетовом диапазоне. В качестве источника ультрафиолетового излучения использовалась ртутная лампа высокого давления. Согласно предложенному механизму процесса, один образовавшийся в результате фото-разложения азотной кислоты гидроксильный радикал приводит к образованию одной молекулы метанола. За один час работы лабораторной установки образуется 200 мл 1.6 % раствора метанола в воде. Это соответствует 0.1 моллю или же $\sim 6 \cdot 10^{22}$ молекул метанола. Количество излучаемых фотонов в диапазоне ($300 \text{ нм} < \lambda < 330 \text{ нм}$) за один час составляет $\sim 5 \cdot 10^{24}$.

Сопоставление количества излучаемых фотонов с количеством образовавшихся молекул метанола показывает, что количество фотонов практически на два порядка больше, чем количество образовавшихся молекул метанола. Это говорит о том, что способ прямой конверсии метана в метанол в «мягких» условиях можно интенсифицировать в сторону увеличения количества получаемого метанола. Сделать это можно, например, увеличивая расходы реагентов. С другой стороны известно, что ртутные лампы являются не самыми эффективными источниками. Излучаемая энергия в интересующем нас диапазоне составляет порядка 1% от общей потребляемой мощности. Поэтому для оптимизации экономических показателей предлагаемого способа наиболее целесообразно использовать, например, твердотельные сверхяркие ультрафиолетовые светодиоды.

Вывод.

Проведенный анализ способов получения гидроксильного радикала для реализации прямой конверсии метана в метанол в «мягких» условиях показал, что наиболее привлекательным способом является фотолиз соединений, содержащих *ОН* группы, в видимом и ультрафиолетовом диапазоне излучения.

Для его реализации и исследования существуют широко распространенные технические средства и аналитическая база.

Список литературы: 1. *Shilov A.E.* Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes / *A.E. Shilov, G.B. Shul'pin.* – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. – 2000. – 232 p. 2. *Арутюнов В.С.* Окислительная конверсия метана / *В.С. Арутюнов, О.В. Крылов* // *Успехи химии.* – 2005. – Т. 74, № 12. – С. 1216 – 1245. 3. *Taylor C.E.* Methane conversion via photocatalytic reactions / *C.E. Taylor* // *Catalysis Today.* – 2003. – Vol. 84. – P. 9 – 15. 4. *Розовский А.Я.* Теоретические основы процесса синтеза метанола / *А.Я. Розовский, Г.И. Лин.* – М.: Химия. – 1990. – 272 с. 5. *Warneck P.* Chemistry of the Natural Atmosphere / *P. Warneck.* – N.-Y.: Acad. Press. – 1988. – 757 p. 6. *Целищев А.Б.* Физико-химические основы фото-автокаталитического процесса окисления метана в метанол / [*А.Б. Целищев, О.И. Захарова, М.Г. Лория, И.И. Захаров*] // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2009. – № 4. – С. 43 – 55. 7. *Тальрозе В.Л.* Импульсный метод определения констант скоростей элементарных ионно-молекулярных процессов / *В.Л. Тальрозе, Е.Л. Франкевич* // *ЖФХ.* – 1960. – Т. 34. – С. 2709 – 2712. 8. *Ли Д.Е.* Действие радиации на живые клетки / *Д.Е. Ли.* – М.: Атомиздат. – 1963. – 288 с. 9. *Пицаев А.К.* Первичные продукты радиолиза воды / *А.К. Пицаев, Б.Г. Ершов* // *Успехи химии.* – 1967. – Т. 36. – С. 1427 – 1459. 10. *Matheson M.S.* The structure of the gene for ribosomal protein alfa 5 in the archaebacterium *Sulfolobus acidocaldarius* / *M.S. Matheson, J. Rabani* // *J. Phys. Chem.* – 1965. – № 69. – P. 1324 – 1341. 11. *Dainton F.S.* The effect of pH on the radical yields in the γ -radiolysis of aqueous systems / *F.S. Dainton, W.S. Watt* // *Nature.* – 1962. – Vol. 195. – P. 1294 – 1296. 12. *Ogura K.* Photochemical conversion of methane / *K. Ogura, M. Kataoka* // *J. Molec. Catal.* – 1988. – Vol. 43. – P. 371 – 379. 13. *Johnston H.* Gas-phase ultraviolet absorption spectrum of nitric acid vapor / *H. Johnston, R. Graham* // *J. Phys. Chem.* – 1973. – Vol. 77. – P. 62 – 63. 14. *Donaldson D.J.* Atmospheric Radical Production by Excitation of Vibrational Overtones via Absorption of Visible Light / [*D.J. Donaldson, G.J. Frost, K.H. Rosenlof et al.*] // *Geophys. Res. Lett.* – 1997. – Vol. 24. – P. 2651 – 2654. 15. *Carl S.A.* OH kinetics and photochemistry of HNO_3 in the presence of water vapor / [*S.A. Carl, T. Ingham, G.K. Moortgat, J.N. Crowley*] // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 341. – P. 93 – 98. 16. *Павлов В.И.* Электролиз при последовательном прохождении тока через газовую и жидкую фазы / [*В.И. Павлов, Н.А. Залесский, М.А. Еремеев, Х.В. Шифрин*] // *Известия академии наук СССР. Отделение химических наук.* – 1944. – № 5. – С. 309 – 338. 17. *Denaro A.R.* Glow-discharge electrolysis in aqueous solutions / *A.R. Denaro, A. Hickling* // *J. of the Electrochemical Society.* – 1958. – Vol. 105, № 6. – P. 265 – 278. 18. *Devies R.A.* Glow-discharge electrolysis. Part I. The anodic formation of hydrogen peroxide in inert electrolytes / *R.A. Devies, A. Hickling* // *J. Chem. Soc.* – 1952. – P. 3595 – 3612. 19. *Hickling A.* Glow-discharge electrolysis / *A. Hickling, M.D. Ingram* // *J. Electroanal. Chem.* – 1964. – Vol. 8. – P. 65 – 83. 20. *Hickling A.* Electrochemical processes in glow discharge at the gassolution interface / *A. Hickling* // *Modern aspects of electrochemistry.* – 1971. – Vol. 6. – P. 329 – 347. 21. *Sengupta S.K.* Contact glow discharge electrolysis: a study of its chemical yields in aqueous inert-type electrolytes / *S.K. Sengupta, O.P. Singh* // *J. of Electroanalytical Chemistry.* – 1994. – Vol. 369. – P. 113 – 121. 22. *Баковец В.В.* Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / *В.В. Баковец, О.В. Поляков, И.П. Долговесова.* – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение. – 1991. – 164 с. 23. *Sen Gupta S.K.* Chemical effects of anodic contact glow discharge electrolysis in aqueous formic acid solutions: formation of oxalic acid / *S.K. Sen Gupta, R. Singh, A.K. Srivastava* // *Indian Journal of Chemistry.* – 1995. – Vol. 34A, June. – P. 459 – 471. 24. *Поляков О.В.* Некоторые закономерности воздействия микроразрядов на электролит / *О.В. Поляков, В.В. Баковец* // *Химия высоких энергий.* – 1983. – Т. 17, № 4. – С. 291 – 300. 25. *Бугаенко Л.Т.* О возможности использования анодного микроразряда для очистки воды от органических примесей / [*Л.Т. Бугаенко, Т.А. Калинина, Г.В. Ковалев, А.М. Сизиков*] // *Химия высоких энергий.* – 2003. – Т. 37, № 5. – С. 397 – 408. 26. *Калинина Т.А.* Разрушение водной эмульсии пентадекана анодным микроразрядом. Сравнение с другими алканами / [*Т.А. Калинина, Л.Т. Бугаенко, Г.В. Ко-*

валев, А.М. Сизиков] // Химия высоких энергий. – 2004. – Т. 38, № 2. – С. 147 – 156. **27.** Joshi A.A. Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution / [A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce, W.C. Finney] // J. Hazard. Mat. – 1995. – Vol. 41. – P. 3 – 18. **28.** Šunka P. Generation of chemically active species by electrical discharges in water / [P.Šunka, V.Babický, M.Člupek et al] // Plasma Sources Sci. Technol. – 1999. – Vol. 8. – P. 258 – 267. **29.** Hoeben W.F. Gas phase corona discharges for oxidation of phenol in an aqueous solution / [W.F.Hoeben, E.M.Van Veldhuizen, W.R.Rutgers, G.M.Kroesen] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1999. – Vol. 32. – P. 1133 – 1145. **30.** Аристова Н.А. Иницирование химических реакций под действием электрического разряда в системе твердый диэлектрик – газ – жидкость / [Н.А. Аристова, И.М. Пискарев, А.В. Ивановский и др.] // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78, № 7. – С. 1326 – 1348. **31.** Шведчиков А.П. Удаление органических примесей в водных растворах под действием импульсного разряда / [А.П. Шведчиков, Э.В. Белоусова, А.В. Полякова и др.] // Химия высоких энергий. – 1993. – Т. 27, № 1. – С. 63 – 70. **32.** Malik M.A. Synergistic effect of pulsed corona discharges and ozonation on decolorization of methylene blue in water / [M.A. Malik, Ubaid-ur-Rehman, A. Ghaffar, K. Ahmed] // Plasma Sources Sci. Technol. – 2002. – Vol. 11. – P. 236 – 243. **33.** Кнэпп Р. Кавитация / Р.Кнэпп, Дж.Дейли, Ф.Хэммит. – М.: Мир. – 1974. – 668 с. **34.** Федоткин И.М. Использование кавитации в технологических процессах / И.М. Федоткин, А.Ф. Немчин. – К.: Вища шк. – 1984. – 68 с. **35.** Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях / Г. Флинн; под ред. У. Мезона. – М.: Мир. – 1967. – Т. 1: Физическая акустика. – С. 7 – 658. **36.** Маргулис М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях): учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов / М.А. Маргулис – М.: Высш. шк. – 1984. – 272 с. **37.** Wang X. Degradation of rhodamine B in aqueous solution by using swirling jet-induced cavitation combined with H₂O₂ / [X. Wang, J. Wang, W. Guo, C. Wang] // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 169. – P. 486 – 491. **38.** Асеев Д.Г. Детектирование ОН радикалов в процессе гидродинамической кавитации и в сонореакторе люминисцентными методами / [Д.Г. Асеев, Р.М. Кенжис, В.О. Стояновский и др.] // Современная химическая физика: XXIII симпозиум, 23 сентября-04 октября 2011 г.: тезисы. – Туапсе (Россия): Из-во МГУ, 2011. – С. 81 – 83. **39.** Barb W.G. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. The ferrous ion reaction / [W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave] // Trans. Faraday Soc. – 1951. – Vol. 47. – P. 462 – 475. **40.** Barb W.G. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. The ferric ion reaction / [W.G. Barb, J.H. Baxendale, P. George, K.R. Hargrave] // Trans. Faraday Soc. – 1951. – Vol. 47. – P. 591 – 599. **41.** Zakharov I.I. DFT-based thermodynamics of Fenton reactions rejects the “pure” aquacomplex models / [I.I. Zakharov, K.Yu. Kudjukov, V.V. Bondar et al.] // Computational and Theoretical Chemistry. – 2011. – Vol. 964. – P. 94 – 99. **42.** Sheng H.Lin. Fenton process for treatment of desizing wastewater / [H.Lin. Sheng, C.L. Cho] // Water Research. – 1997. – Vol. 31, № 8. – P. 2050 – 2067. **43.** Esplugas S. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation / [S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras et al.] // Water Research. – 2002. – Vol. 36, № 4. – P. 1034 – 1050. **44.** Долгоплоск Б.А. Генерирование свободных радикалов и их реакции / Б.А. Долгоплоск, Е.И. Тинякова. – М.: Наука. – 1982. – 252 с. **45.** John N.C. OH Formation in the photoexcitation of NO₂ beyond the dissociation threshold in the presence of water vapor / N.C. John, A.C. Shaun // J. Phys. Chem. – 1997. – № 101. – P. 4178 – 4184. **46.** Minaev B.F. Photochemical water decomposition in the presence of nitrogen dioxide in troposphere: density functional study with a symmetrized kohn-sham formalism / [B.F. Minaev, I.I. Zakharov, A.B. Tselichtev et al.] // ChemPhysChem. – 2010. – Vol. 11, № 18. – P. 4028 – 4034. **47.** Patent 6793903 United States of America. High temperature decomposition of hydrogen peroxide / Parrish C.F.; 21.09.04. **48.** Рудаков Е.С. Субстратная селективность и механизм окисления алканов пероксиазотистой кислотой / [Е.С. Рудаков, В.П. Третьяков, В.Л. Лобачев, Л.А. Минько и др.] // Теоретическая и эксперим. химия. – 2006. – Вып. 42, № 5. – С. 295 – 299.

49. Целищев О.Б. Фото-автокаталітична конверсія метану у метанол. Реактор для проведення процесу / О.Б. Целищев // Хімічна промисловість України. – 2010. – № 4(99). – С. 8 – 11. 50. Целищев А.Б. Установка для исследования процесса прямой конверсии метана в метанол в «мягких» условиях / А.Б.Целищев // Вопросы химии и химической технологи. – 2010. – № 4. – С. 35 – 37. 51. Філончук А.В. Установка для проведення прямої конверсії метану в метанол фото-автокаталітичним методом / [А.В. Філончук, О.Б. Целищев, М.Г. Лорія, І.І. Захаров] // Вісник СНУ. – 2010. – № 6(148). – С. 23 – 26.

Поступила в редколлегию 27.10.11

УДК 664.8.036.2:665.347.8

П.В. ГУРСЬКИЙ, канд. техн. наук, доц. ХНТУСГ ім. П. Василенка, Харків
Д.О. БІДЮК, асист. ХНТУСГ ім. П. Василенка, Харків
Ф.В. ПЕРЦЕВОЙ, докт. техн. наук., проф. ХДУХТ, Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІН ЛІПІДІВ ЯДРА СОНЯШНИКОГО НАСІННЯ ЗА ЙОГО ГІДРОТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

В статті наведені дослідження впливу гідротермічної обробки ядра соняшникового насіння з метою видалення максимально можливої кількості фенольних сполук на показники якості його жиру. Показано вплив різних факторів обробки на кислотне та пероксидне число, а також вивчено жирнокислотний склад олії обробленого ядра.

В статье приведены исследования влияния гидротермической обработки ядра подсолнечникового семени с целью удаления максимально возможного количества фенольных соединений на показатели качества его жира. Показано влияние разных факторов обработки на кислотное и перекисное число, а также изучен жирнокислотный состав масла обработанного ядра.

The goal of the research was to determine the influence of hydrothermal treatment on the quality of sunflower seed kernels oil, to remove the maximum amount of phenolic compounds. It shows the influence of various factors on acid value, peroxide value, and also studied the fatty acid composition of oil processed by the kernel.

Постановка проблеми в загальному вигляді та її зв'язок з важливими науковими чи практичними завданнями. Насіння соняшника є основною олійною сировиною на Україні. Згідно з відомою класифікацією [1], окремо виділяють кондитерський тип соняшника, що є великонасінневою формою цієї культури зі специфічними властивостями та якістю насіння.

Вміст жиру в сучасних сортах соняшника кондитерського типу знаходиться в межах 40...45 %, білка – 22...26 %, що обумовлює доцільність споживання його ядра, а не отримання олії. Окрім цього присутність великої кількості біологічно активних сполук, у тому числі вітамінів, провітамінів, мінеральних речовин, обумовлюють його високу харчову та біологічну цінність [2] та можливість використання у складі продуктів харчування.

Використання білкових продуктів переробки соняшника в харчових технологіях добре відомо. Цими проблемами займалися і вітчизняні вчені (В.Г. Щербаков, В.Н. Красильников, Т.Т. Шакиров), і зарубіжні (S. Gonzalez Perez, F. Sosulski, G. Sodini) [3, 4]. Менш вивченим, але не менш перспективним є використання цільних ядер соняшникового насіння [5]. Ядро соняшникового насіння у цілому вигляді використовують при виробництві халви, козинаків, замітника горіхів тощо. Відомі сучасні розробки, що стосуються використання ядра соняшникового насіння в технологіях пісочного печива, морозива, пісного майонезу.

Використання білкових продуктів переробки соняшника, як відомо, обмежується присутністю біологічно природних для них фенольних сполук, які при введенні в харчові продукти при тепловій обробці й наявності лужного й нейтрального середовища утворюють комплекси з білками, що знижує харчову, біологічну цінність, а також змінює колір.

Всі методи очищення білкових продуктів переробки від фенольних та інших супутніх речовин в основному зводяться до промивання розчинниками та використання мембранних технологій [3].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Авторами [6] було досліджено процес екстракції фенольних сполук та втрат азоту з цілих та дроблених ядер соняшникового насіння розчинами HCl різної концентрації при температурах 20...80 °C за різної тривалості процесу. Авторами встановлено, що максимальна кількість хлорогенової кислоти видаляється за температури 80 °C через 6 год., але при цьому спостерігаються значні втрати азоту.

Відомі дані щодо вимочування ядра соняшникового насіння в розчині лимонної кислоти за певних параметрів процесу [3].

Фізично процес кислотної екстракції фенольних сполук з незруйнованої рослинної тканини заснований на тому, що речовини з низькою молекулярною масою, такі, як поліфенолокислоти, моносахариди, кислоти, пасивно дифундують через напівпроникні мембрани у клітинах рослин, у той час як великі

молекули тригліцеридів, білка, залишаються у ядрі [3].

З погляду тривалості екстракції з цілих ядер (до 6 год.), необхідності використання великих об'ємів води, високих температур, а також додаткових енергетичних затрат на висушування не дозволяють використовувати цей спосіб у промислових масштабах.

Однак безсумнівним є перспективність цього способу видалення фенольних сполук, що має ряд переваг у порівнянні з традиційними способами промивання продуктів переробки соняшника розчинниками різних типів та використання мембранних технологій. Зважаючи на це є необхідність подальшого дослідження та розвиток цього методу.

Постановка завдання. Нами запропонована технологія емульсії на основі ядра соняшникового насіння [7], що заснована на використанні як білково-жирової основи гідротермічно обробленої дробленої фракції ядра соняшникового насіння з метою видалення максимально можливої кількості фенольних сполук. Застосування гідротермічного впливу на оліємісткі тканини ядра соняшника обумовлює необхідність обов'язкового вивчення впливу параметрів запропонованої обробки на процеси псування ліпідів, що протікають при цьому.

Отже метою наших досліджень було вивчення впливу гідротермічної обробки (ГТО) ядра соняшникового насіння на зміни кислотного, пероксидного чисел його олії, а також її жирнокислотного складу.

В досліді було використано ядро соняшникового насіння кондитерського типу сорту «Ранок» 2009 р. вирощування [2], що відповідає вимогам діючої нормативної документації [8] та має наступні фізико-хімічні показники, %: масова частка вологи – 5,99, масова частка сирого протеїну 19,06, масова частка жиру – 57,55, кислотне число – 1,17 мг КОН/г жиру, пероксидне число – $2,10 \frac{1}{2} O_2$ ммоль/кг жиру.

Визначення кислотного та пероксидного чисел проводили згідно зі стандартними методиками [9; 10].

Вибір ядра соняшникового насіння кондитерського типу обумовлений не тільки специфікою його хімічного складу – більш високим вмістом білка та низьким вмістом жиру у порівнянні з олійним типом, що раціонально для виробництва емульсії, але й, як відомо [11], більш низькою активністю ферментної системи за рахунок збільшення частини активних білків.

Викладення основного матеріалу досліджень. В технології емульсії на основі ядра соняшникового насіння саме жир є тим лімітуючим фактором,

який здебільшого зумовлює параметри ГТО та термін зберігання готової продукції.

В основі харчового псування жирів лежить процес їх окислення, який в рослинних тканинах підлягає насамперед біохімічним змінам під впливом власних ферментів [12].

З літературних даних відомо, що ферментна система ядра соняшникового насіння представлена в основному ліпазою, фосфоліпазою та ліпоксигеназою. Ліпаза у зрілому насінні соняшника малоактивна, але при несприятливих умовах – при підвищеній вологості та температурі – переходить у активний стан та сприяє розщепленню тригліцеридів з утворенням вільних жирних кислот, тобто зростанню кислотного числа олії

Ліпоксигеназа знаходиться в ядрі в дуже незначній кількості та в звичайних умовах малоактивна. Під дією ліпоксигенази протікають глибокі зміни ліпідного комплексу олійного насіння – вона каталізує перетворення поліненасичених жирних кислот – лінолевої та ліноленової – в гідрооксикислоти. При цьому відбувається руйнування молекул жирних кислот з утворенням летких речовин, що призводить до прогоркання оліємістких продуктів та появи у них специфічного запаху та смаку зіпсованої олії [13].

Для ядра соняшникового насіння встановлена норма величини кислотного числа, яка повинна складати не більше 2 мг КОН/г олії. Разом з цим досить розповсюдженим методом оцінки окислювального псування жирів є визначення пероксидного числа. Саме цей показник нормується технічним регламентом на олієжирову продукцію. Для майонезів та інших емульсійних продуктів цей норматив встановлено на рівні не більше 5 ½ O₂ ммоль/кг олії як сировини [11].

Попередніми дослідженнями було встановлено, що в процесі кислотної екстракції раціональним є використання дробленого ядра з розмірами часток 3...4 мм. Час ГТО зразків матеріалу складав від (90...120) × 60 с до (480...600) × 60 с при температурах 20...80 °С та визначався кінетикою видалення фенольних сполук. Як кислотні розчинники було обрано розчини лимонної кислоти з рН 3, 4 та 5.

На рисунках 1 – 4 наведено результати досліджень впливу ГТО ядра соняшникового насіння на величини кислотного та пероксидного чисел його олії.

З наведених даних (рис. 1) видно, що при кислотній екстракції дробленого ядра при температурі 80 °С протягом (120) × 60 с відбувається значне

підвищення пероксидного числа в межах 2,1...28,1 – 38,0 $\frac{1}{2}$ O₂ ммоль/кг олії залежно від рН розчину. При цьому за фіксованої тривалості ГТО пероксидне число зростає зі зниженням рН.

Відомо, що раціональне значення рН для ліпоксигенази складає 6,5...7,5, раціональне значення температури – 20...40 °С [12], є дані про існування термостабільних ферментів, які відносяться до класу оксидоредуктаз та витримують нагрівання до 75...80 °С [12]. Нагромадження первинних продуктів окислення – пероксидів жирів – відбувається швидше за все високою активністю ліпоксигеназ та низькими значеннями рН.

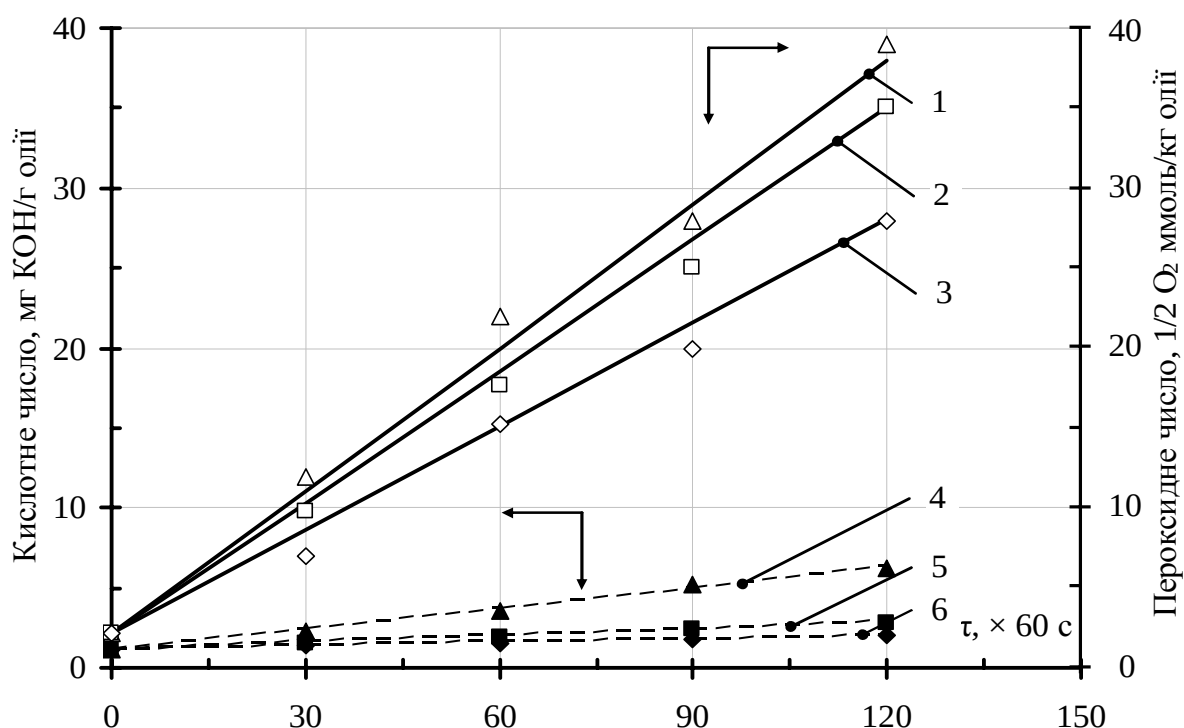


Рис. 1. Залежність величини кислотного (4, 5, 6) та пероксидного (1, 2, 3) чисел олії ядра соняшникового насіння від тривалості його ГТО за температури 80 °С та рН: 3 (1, 4), 4 (2, 5), 5 (3, 6)

Кислотне число (рис. 1) зростає незначно при замочуванні у розчині з рН 5 – до 2,0 мг КОН/г олії та збільшується до значень 2,9 – при рН 4 та 6,3 – при рН 3. Відомо, що раціональний температурний інтервал активності ліпаз істотно залежить від вологості насіння. Так, для насіння соняшника з вологістю 12...14 % максимальна активність ліпаз спостерігається при 37 °С, а для насіння з більш високою вологістю за цієї температури активність ферменту знижується через денатурацію. З підвищенням вологості насіння температура інактивації ферменту знижується [13]. Можна припустити, що незначне під-

вищення кислотного числа при даних параметрах пов'язане саме з денатураційним ефектом дії високої температури на ліпазу, оскільки вологість ядра при проведенні ГТО істотно зростає та досягає 35...45 %. А зниження значень рН розчинника від 3 до 5 каталізує цей гідролітичний процес, оскільки з відомих форм ліпаз [13] активізує свою діяльність саме та, що діє у кислому середовищі. Окрім цього може відбуватись й не ферментативний гідролітичний розпад тригліцеридів під дією низьких значень рН та високих температур.

Необхідно відмітити, що не зважаючи на дію високих температур, одним з факторів стабілізації ферментів ядра соняшникового насіння, що викликають окислювання його ліпідів, може виступати той чинник, що вони знаходяться у складі незруйнованої рослинної тканини.

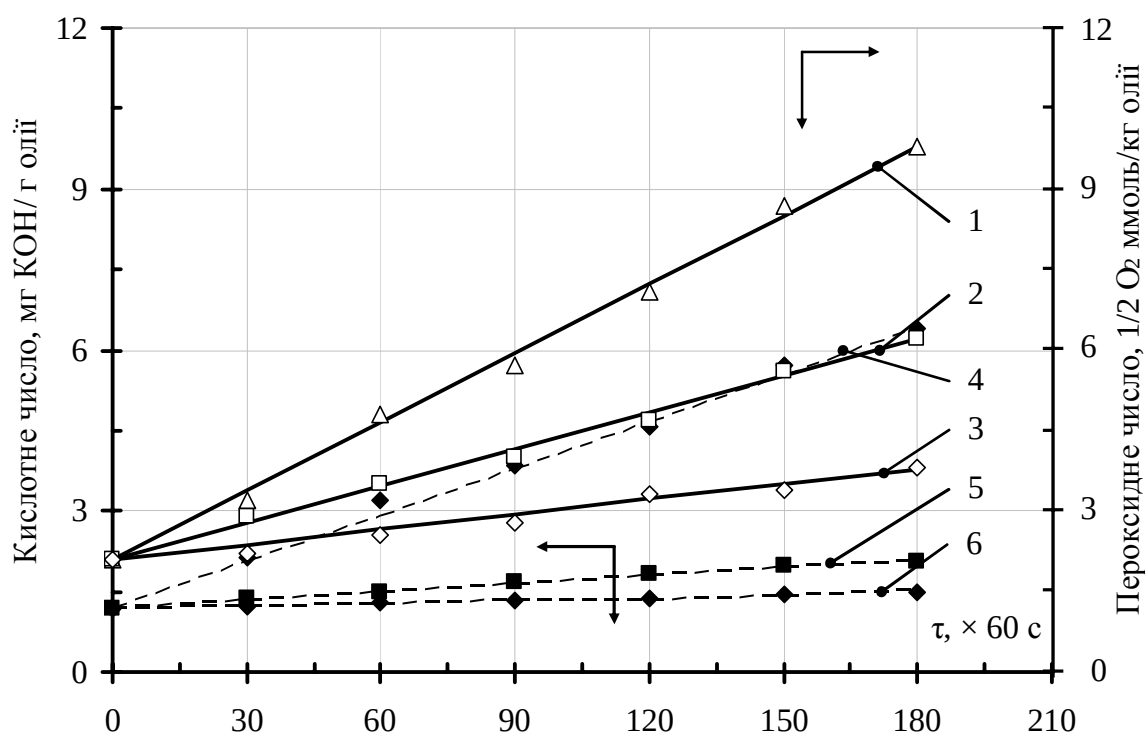


Рис. 2. Залежність величини кислотного (4, 5, 6) та пероксидного (1, 2, 3) чисел олії ядра соняшникового насіння від тривалості його ГТО за температури 60 °C та рН: 3 (1, 4), 4 (2, 5), 5 (3, 6)

Аналіз даних (рис. 2) свідчить про те, що при тривалості гідротермічного впливу на ядро соняшникового насіння протягом $(180) \times 60$ с та температурі 60 °C, при замочуванні в розчині з рН 5 кислотне число олії зростає до 1,52 мг КОН/г олії, з рН 4 – до 2,05 та з рН 3 – до 6,39.

Пероксидне число для даних параметрів обробки теж змінюється в незначних межах – від 2,10 до 3,78...9,78 $\frac{1}{2}$ O₂ ммоль/кг олії залежно від рН розчи-

ну. Необхідно відмітити, що незважаючи на те, що необхідна тривалість ГТО при 60 °С більша у 1,5 рази, ніж при 80 °С, окислювальні процеси, насамперед накопичення гідропероксидів жирних кислот, йдуть менш інтенсивно. Таким чином, слід вважати, що визначальним фактором каталізації ферментативного псування та накопичення первинних продуктів окислення є температура.

Істотних змін зазнає кислотне число олії гідротермічно обробленого ядра соняшникового насіння при 20...40 °С. Як зазначалося вище, цей температурний інтервал знаходиться в межах максимальної активності ліпаз.

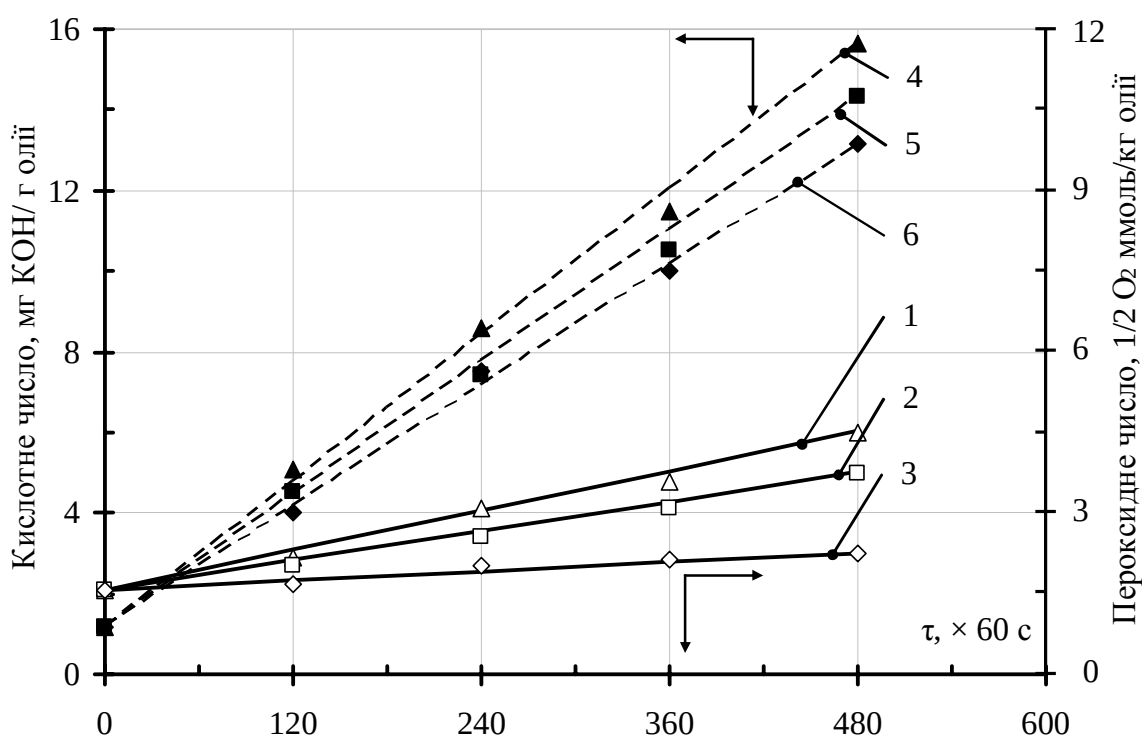


Рис. 3. Залежність величини кислотного (4, 5, 6) та пероксидного (1, 2, 3) чисел олії ядра соняшникового насіння від тривалості його ГТО за температури 40 °С та рН: 3 (1, 4), 4 (2, 5), 5 (3, 6)

Так, через $(120) \times 60 \text{ с}$ ГТО в розчинах з рН 3, 4 та 5 при 80 °С кислотне число відповідно зростає до 6,30, 2,90, 2,00, при 60 °С – до 4,65, 1,80, 1,32, при 40 °С – до 4,79, 4,46, 4,16, а при 20 °С – до 3,83, 3,63, 3,45 мг КОН/г олії. Такий характер змін можна пояснити збільшенням вологості рослинної тканини, активацією ліпаз та активного гідролізу ними тригліцеридів при температурах 20...40 °С, причому при температурі 40 °С та рН розчинника 4 та 5 спостерігається максимальне накопичення вільних жирних кислот. При температурах 60 та 80 °С та рН розчинника 4 та 5 цей показник істотно знижу-

ється. Але з підвищенням температур у вказаному діапазоні, особливо при зниженні рН розчинника до екстремальних значень – 3, напевно, починають переважати реакції гідролізу не ферментативного характеру, що пов'язані з високою концентрацією катіонів H^+ , що узгоджується з відомими літературними даними [12].

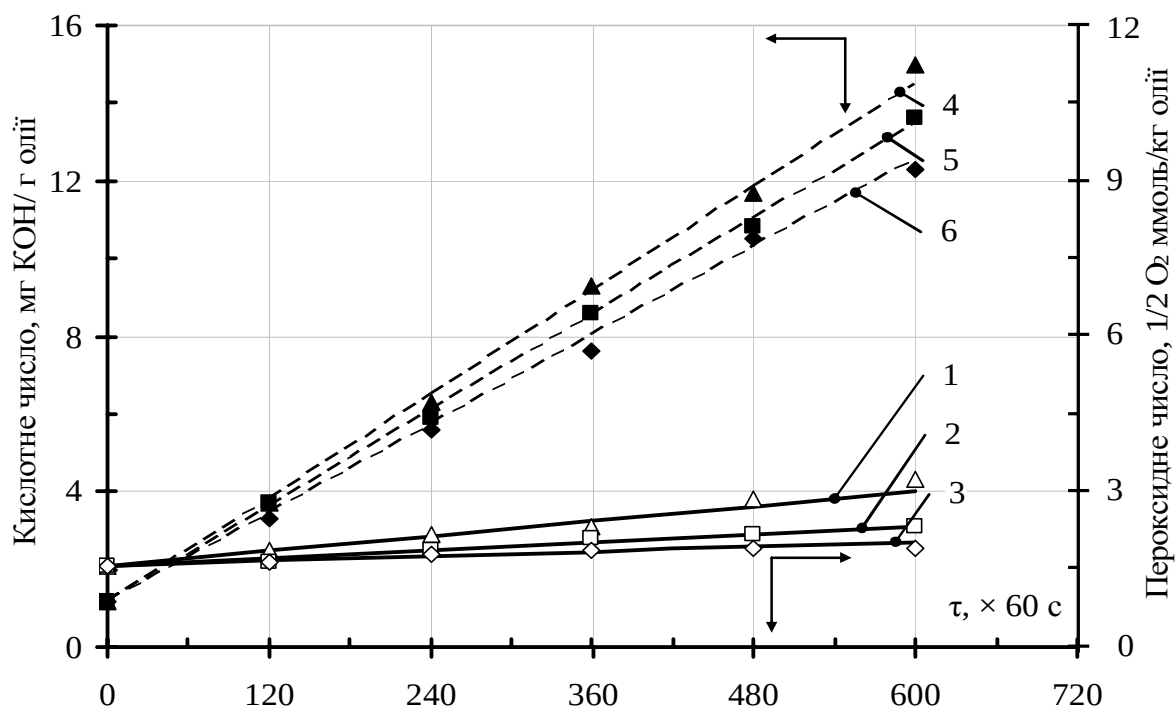


Рис. 4. Залежність величини кислотного (4, 5, 6) та пероксидного (1, 2, 3) чисел олії ядра соняшникового насіння від тривалості його ГТО за температури 20 °С та рН: 3 (1, 4), 4 (2, 5), 5 (3, 6)

При аналізі даних рисунків 3 та 4 важливо відмітити, що ГТО ядра соняшникового насіння при досліджуваних параметрах – температурі та тривалості відповідно: 40 °С та $(480) \times 60$ с (рис. 3), 20 °С та $(600) \times 60$ с (рис. 4), що є необхідними для видалення максимально можливої кількості фенольних сполук, призводить до істотного зростання кислотного числа олії, що складає відповідно 13,13...15,65 та 12,57...14,47 мг КОН/г олії.

При цьому зростання пероксидного числа в результаті активації ліпоксигеназ при досліджуваних температурах ГТО йде повільно та складає при температурі й тривалості відповідно: 20 °С, $(600) \times 60$ с – 2,7...4,0, при 40 °С, $(480) \times 60$ с – 3,02...6,02 $\frac{1}{2} O_2$ ммоль/кг олії.

З отриманих даних видно, що досягнення граничного допустимого рівня величин кислотного та пероксидного чисел можливе при температурі 60 °С

та рН 4 з урахуванням необхідної тривалості для видалення максимально можливого вмісту фенольних сполук. Так, за цих параметрів при проведенні ГТО ядра соняшникового насіння протягом $(120...150) \times 60$ с кислотне число його олії складає 1,80...1,95 мг КОН/г олії, а пероксидне – 4,83...5,52 $\frac{1}{2}$ O₂ ммоль/кг олії.

Нами було вивчено жирнокислотний склад олії ядра соняшникового насіння не обробленого та гідротермічно обробленого за обґрунтовано вибраних вказаних параметрів. Як видно з даних таблиці 1 відбувається перерозподіл фракцій жирних кислот, насамперед, зміна відносних масових часток олеїнової та лінолевої кислот. Зростання відносної частки олеїнової кислоти на 0,22 % супроводжується практично таким же зменшенням відносної частки лінолевої кислоти – на 0,32 %.

За відомими літературними даними [14] зміна відносної частки лінолевої кислоти при ГТО ядра соняшникового насіння – це результат її вільнорадикального окислення та зв'язування з білками у міцні білково-ліпідні комплекси, що не руйнуються при екстракції жиру за стандартною методикою.

Таблиця

Жирнокислотний склад олії ядра соняшникового насіння

Найменування жирних кислот	масова частка жирних кислот у % до маси жиру ядра	
	ядро соняшникового насіння не оброблене	ядро соняшникового насіння оброблене
Насичені, у тому числі	10,24	10,35
C _{14:0} (мірістинова)	0,03	0,04
C _{16:0} (пальмітинова)	5,78	5,80
C _{18:0} (стеаринова)	3,66	3,83
C _{20:0} (арахінова)	0,24	0,15
C _{22:0} (бегенова)	0,53	0,53
Мононенасичені, у тому числі	37,82	38,02
C _{16:1} (пальмітинолеїнова)	0,13	0,14
C _{18:1} (олеїнова)	37,53	37,75
C _{20:1} (гондоїнова)	0,16	0,13
Поліненасичені, у тому числі	51,94	51,63
C _{18:2} (лінолева)	51,50	51,18
C _{18:3} (ліноленова)	0,44	0,45

Менш глибокими є зміни інших жирних кислот. Так, після ГТО зростає вміст низькомолекулярних кислот, дещо збільшується частка пальмітинової та стеаринової кислот. Отримані дані цілком узгоджуються з відомими роботами деяких вчених [15].

Висновки та перспективи подальшого розвитку.

Встановлено, що визначальний вплив на окислювальні процеси має температура та тривалість процесу кислотної екстракції.

ГТО раціонально проводити за температури не вище 60 °С протягом (120...150) × 60 с у розчині з рН 4.

Кислотне та пероксидне число при цьому не перевищує встановлених норм, а зміни жирнокислотного складу мають помірний характер.

Слід відмітити, що технологія емульсії на основі ядра соняшникового насіння передбачає внесення олії рафінованої дезодорованої у певній кількості, що обумовлює значне зниження величин досліджуваних показників за рахунок ефекту «розведення».

Список літератури: 1. *Осейко М.І.* Технологія рослинних олій / *М.І. Осейко*. – К.: Варта. – 2006. – 280 с. 2. *Толмачев В.* Подсолнух для кондитеров / *В. Толмачев, П. Лазер, Д. Бочковой* // *Зерно*. – 2010. – № 3. – С. 14 – 18. 3. *Щербаков В.Г.* Производство белковых продуктов из масличных семян / *В.Г. Щербаков, С.Б. Иваницкий*. – М.: Агропромиздат, 1987. – 153 с. 4. *Sergio Gonzalez Perez.* Physico-chemical and functional properties of sunflower proteins / *Sergio Gonzalez Perez*. – Wageningen: Ponsen & B.V. Looijen, 2003. – 160 p. 5. *Іхно М.П.* Науково-практичні основи отримання та використання харчового безлушпинного ядра соняшника: дис. ... доктора техн. наук: 05.18.06 / *Іхно Микола Петрович*. – Х., 2004. – 255 с. 6. *Sosulski F.W.* Diffusion extraction of chlorogenic acid from sunflower kernels / *F.W. Sosulski, C.W. McCleary, F.S. Soliman* // *Journal of Food Science*. – 1972. – Vol. 37, № 2. – Р. 253 – 256. 7. *Бідюк Д.О.* Особливості технології емульсії на основі ядра соняшникового насіння / *Д.О. Бідюк, Ф.В. Перцевой* // *Наукові здобутки молоді у вирішенні актуальних проблем виробництва та переробки сировини, стандартизації і безпеки продовольства: міжнар. наук.-практич. конф., 20-22 квітня 2011 р.: тези допов.* – К., 2011. – С. 236 – 237. 8. Ядро соняшникового насіння. Технічні умови: ДСТУ 4843:2007. – [Чинний від 2009-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2009. – 10 с. 9. Семена масличных культур. Промышленное сырье. Методы определения кислотного числа масла: ГОСТ 10858-77. – [Введен от 1978-07-01]. – М.: Госстандарт, 2010. – 6 с. 10. Масла растительные. Метод измерения перекисного числа: ГОСТ 26593-85. – [Введен от 1986-01-01]. – М.: Госстандарт, 2001 – 5 с. 11. Майонези. Загальні технічні умови: ДСТУ 4487:2005 [Чинний від 2006-10-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 17 с. 12. *Пивоваров П.П.* Теоретичні основи технології громадського харчування: навчальний посібник у 4 ч. / *П.П. Пивоваров*. – Х.: ХДАТОХ, 2002. – Ч. III: Ліпіди та їх значення у формуванні фізико-хімічних, органолептичних показників сировини та продукції громадського харчування. – 90 с. 13. *Щербаков В.Г.* Биохимия и товароведение масличного сырья / *В.Г. Щербаков*. – М.: Колос, 2003. – 360 с. 14. *Воскобойник А.К.* Исследование содержания олеиновой кислоты в масле семян гибридов подсолнечника / *А.К. Воскобойник, Н.И. Ткаченко* // *Научно-технический бюллетень ВНИИМК*. – 1987. – Вып. 4. – С. 23 – 25. 15. *Щербакова Е.В.* Теоретическое и экспериментальное обоснование и разработка ресурсосберегающей технологии переработки масличных семян с использованием биотехнологических методов. дис. ... доктора техн. наук: 05.18.06 / *Щербакова Елена Владимировна*. – Краснодар., 2006. – 409 с.

Поступила до редколегії 28.10.11

А.Г. ШУДРЕНКО, учитель биологии и химии I кат., ХООШ № 147,

Л.Г. ГАРМАШ, ученица 11 класса, ХООШ № 147, Харьков,

Н.А. КУРЯКИН, аспирант, НТУ «ХПИ»

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ И ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

У роботі пропонується огляд методів визначення кількості мангану в продуктах харчування і природних об'єктах. Обрано найбільш актуальний метод для дослідження, зроблено висновки щодо можливості його використання метода у галузях науки та техніки, пов'язаних з кількісними параметрами оцінки якості та токсичності продуктів масового вживання, фармпрепаратів, об'єктів навколишнього середовища.

В работе представлен обзор методов определения количества марганца в продуктах питания и природных объектах. Выбран наиболее актуальный метод для исследования, сделаны выводы о возможности его применения метода в отраслях науки и техники, связанных с количественными параметрами оценки качества и токсичности продуктов массового употребления, фармпреператов, объектов окружающей среды.

The review of determination methods of manganese quantity in the foodstuffs and natural objects is presented. The most actual method of investigation was chosen, conclusions of the possibility of using the method in the branches of science and engineering, connected with quantitative estimation parameters of quality and toxicity of consumer goods, pharmaceuticals, environment objects were made.

Введение. Практический опыт убедительно свидетельствует о том, что многие болезни связаны с дефектами питания и что даже самая обильная пища сама по себе ещё далеко не всегда гарантирует здоровье организма. Поэтому контроль качества продуктов очень важен и является одной из составляющих проблем здорового питания.

Большие дозы марганца поражают костную ткань с явлениями рахита. При хроническом отравлении марганца наблюдается марганцевая пневмония, поражение центральной нервной системы.

Марганец влияет на рост, формирование крови, функции половых желез. Предельно допустимая концентрация Мп – всего 0,2 мг/м³ [1, 2].

Марганец не входит в список первоочередно анализируемых по ГОСТу химических элементов, хотя этот элемент, входя в состав ферментов, гормонов, витаминов, влияет на функционирование внутренних органов.

Цель данной работы – определение количества аналита в объектах сложного химического состава и сравнение полученных данных с уровнем ПДК.

Задачами исследования были:

- подборка оптимального метода пробоподготовки анализируемых образцов;
- проведение атомно-абсорбционного определения марганца в продуктах питания и в природных объектах;
- сравнение полученных данных со значениями ПДК.

Экспериментальная часть. Существующие методы анализа для определения марганца включают [3]:

- гравиметрические,
- титриметрические,
- потенциометрические,
- амперометрические,
- фотометрические,
- люминесцентные,
- методы пламенной фотометрии,
- эмиссионный метод пламенной фотометрии,
- атомно-абсорбционный метод пламенной фотометрии.

На основе обработанного материала в качестве оптимального метода пробоподготовки был выбран метод атомной абсорбции.

Работу проводили на кафедре химической метрологии государственного университета им. Каразина с помощью атомно-абсорбционного спектрометра «Сатурн-2».

Атомно-абсорбционный метод основан на измерении абсорбции светового излучения марганца, образующегося при введении анализируемого раствора в пламя смеси воздух-пропан-бутан при длине волны $\lambda = 273,9$ нм.

Важным шагом является приготовление градуировочных растворов исходя из стандартного раствора марганца ($c = 0,1$ г/л)

Суть метода: анализируемый раствор с помощью сжатого воздуха и специального распылителя подают в виде аэрозоля в пламя горелки. Происходит термическая диссоциация молекул и ионов на свободные атомы, которые возбуждаются и излучают свет. Излучение элемента выделяется через монохроматор и попадет на фотомножитель, который преобразует энергию света в электрическую. Фототок усиливают и измеряют гальванометром.

Таким образом, по показаниям гальванометра можно судить о содержании элемента в растворе [4]. Используемый метод анализа отличается высокой чувствительностью, точностью и достаточной степенью валидации, что позволяет с высокой долей вероятности получать истинные значения содержания исследуемого элемента.

Выбранный метод также дает возможность эффективно проводить исследования без особых трудностей в пробоподготовке, не нуждается в маскировке других элементов.

Результаты и их обсуждение. На основании данных анализа всех проб на наличие марганца был построен градуировочный график (рисунок) для определения концентрации марганца в исследуемых объектах, наименования которых приведены в табл. 1. Как видно из приведенных в ней данных, содержание марганца превышает допустимое в пробах чая «Добрыня», «Гита», «Ахмад» и в почве, взятой возле школы ХООШ № 147.

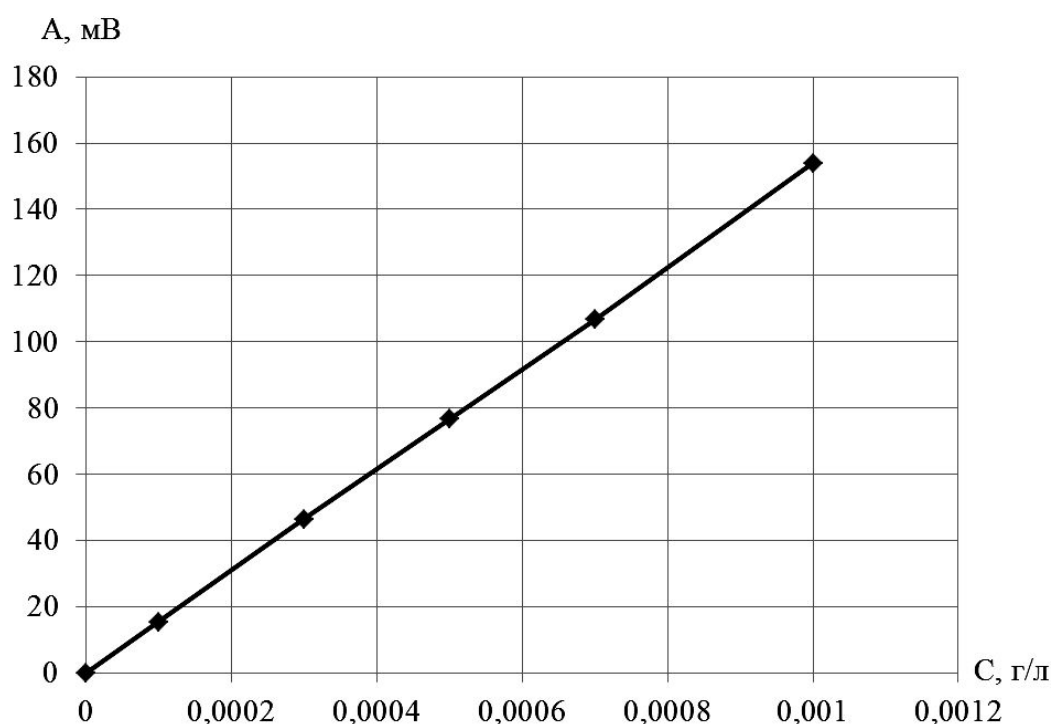


Рис. – Градуировочный график

В случае правильной техники проведения анализа оказывается возможным определение и других элементов в пробах.

Нами было использован атомно-абсорбционный анализ для определения свинца, никеля, железа и меди в ряде пищевых продуктов и было обнару-

жено, что в высушенном луке из «Мивины» и натуральном луке содержание свинца и меди превышает ПДК (табл. 2). В то же время концентрация железа и никеля в них находится в пределах нормы.

Таблица 1

Результаты анализа исследуемых объектов на содержание Mn

№	Объект исследования	Поглощение	Концентрация Mn, г/л	Отношение к ПДК
1	Чай «Добрыня»	750	0,004883	Превышает
2	Чай «Гита»	290	0,001889	Превышает
3	Высушенный лук из «Мивина»	171	0,001114	Норма
4	Пена для ванн	56,666(6)	0,0003889	Норма
5	Чай «Ахмад»	1300	0,008464	Превышает
6	Пиво «Оболонь» светлое	5,75	0,000037881	Норма
7	Яблочный сок	40	0,0002608	Норма
8	Кофе «Галка»	10	0,00006555	Норма
9	Почва	1200	0,007813	Превышает
10	Блеск для губ	0	–	–
11	Йогурт	0	–	–

Таблица 2

Содержание микроэлементов в исследуемых пробах

Объект исследования	Содержание элементов, мг/кг (ПДК)			
	Свинец	Никель	Железо	Медь
Высушенный лук из «Мивина»	0,725 (превышает)	0,288 (норма)	0,922 (норма)	0,750 (превышает)
Натуральный лук	0,796 (превышает)	0,225 (норма)	1,326 (норма)	0,742 (превышает)

Выводы.

Установлено, что атомно-абсорбционный метод анализа, выбранный на основе изучения литературных данных, является доступным и удобным методом определения марганца и других тяжелых металлов в продуктах питания и природных объектах.

Этот метод целесообразно использовать в различных отраслях науки и техники, связанных с количественными параметрами оценки качества и токсичности продуктов массового потребления, фармпреператов, объектов окружающей среды.

Список литературы: 1. Коломийцева М.Г. Микроэлементы в медицине / М.Г. Коломийцева, Р.Д. Габович. – М.: Медицина, 1979. – 288 с. 2. Большой Энциклопедический Словарь / под ред. Е.И. Лунина. – М.: научное издательство, 2000. – 792 с. 3. Семененко К.А. Аналитическая химия элементов. Марганец / К.А. Семененко, В.М. Иванов, Г.В. Прохорова. – М.: Наука, 1986. – 345 с. 4. Пешкова В.М. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии / В.М. Пешкова, М.И. Громова. – М.: Высшая школа, 1976. – 280 с.

Поступила в редколлегию 28.10.11

УДК 536:628.4.043/.045.002.8

О.Г. ЛЕВИЦЬКА, аспірант, ДДТУ, Дніпродзержинськ,
М.Д. ВОЛОШИН, докт. техн. наук, проф., ДДТУ, Дніпродзержинськ,
С.Х. АВРАМЕНКО, канд. техн. наук, доц., ДДТУ, Дніпродзержинськ

ТЕПЛОВІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСІВ ПЛАВЛЕННЯ-ОХОЛОДЖЕННЯ СИРОВИННОЇ СУМІШІ ІЗ ОСАДІВ СТІЧНИХ ВОД І ВІДХОДІВ ПЛАСТИКУ, ЩО УТИЛІЗУЄТЬСЯ

В роботі визначені основні теплові закономірності, значення температур плавлення, питомі теплоємності та питомі теплоти плавлення сумішей осадів стічних вод і відходів поліетилену для виготовлення будівельних матеріалів, складені математичні рівняння теплових процесів, що протікають при утилізації відходів.

В работе определены основные тепловые закономерности, значения температур плавления, удельные теплоёмкости и удельные теплоты плавления смесей осадков сточных вод и отходов полиэтилена для изготовления строительных материалов, составлены математические уравнения тепловых процессов, протекающих при утилизации отходов.

Basically thermal appropriateness, melting temperature, specific thermal capacity and specific heat of fusion accounts of mixture of sludge and polyethylene wastes for building materials production were estimated in work, mathematical equalizations of thermal processes leaking as a result of wastes utilization.

Вступ. Утилізація відходів промислових виробництв сьогодні є одним із найефективніших вирішень проблеми забруднення довкілля. Зокрема, сучасним економічно та екологічно вигідним методом є переробка відходів у будівельні матеріали.

Часто промислові шлами використовують в якості щебеню для формування бетонної суміші. У випадку утилізації дрібнофракційних шламів доці-

льно використовувати технологію із нагріванням відходів разом із зв'язуючим до температури плавлення останнього та наступним охолодженням отриманої в'язкої суміші.

Таким чином можна виготовляти заповнювач для формування бувельних матеріалів, стінові блоки.

Подібні технології описані в [1, 2].

В роботі розглянуті сировинні суміші, що містять осади стічних вод та відходи поліетилену в якості зв'язуючого.

Постановка задачі. Для контролю перебігу технологічного процесу нагрівання необхідно знати оптимальні теплові залежності: температур нагрівання, плавлення та випаровування сировинних сумішей від витрати теплоти та температур нагрівання, плавлення та охолодження суміші від часу. Визначення цих залежностей і стало задачею роботи. При цьому графічно перевіряються значення температур нагрівання, розм'якшення, плавлення та охолодження суміші, граничні величини витрати теплоти на розплавлення для запобігання процесу випаровування пластикових мас.

Результати роботи. В основі розглянутих технологій по утилізації осаду стічних вод і пластику лежить процес плавлення. При підведенні теплоти суміш розм'якшується, досягає температури плавлення та плавиться протягом декількох хвилин. Після закінчення процесу плавлення пластик починає випаровуватись. На рисунках 1, 2 наведені залежності температур від витрати теплоти, необхідної для нагрівання і плавлення сумішей масою 1 кг, для виготовлення стінових блоків і щебеню.

Експериментально встановлені залежності температурних показників від теплових витрат. Ці дані позначені на рисунках 1, 2.

На ділянках *ab* рисунків 1, 2 відбувається нагрівання сумішей для виготовлення блоків і щебеню до температури її плавлення.

Ділянками *bc* на рисунках 1, 2 позначений процес повного плавлення сумішей із витратами теплоти, але без зміни температури. На ділянках *cd* рисунків 1, 2 відбувається випарювання поліетилену.

Експериментально встановлено, що температура розм'якшення сумішей для виготовлення блоків і щебеню дорівнює 114 °С.

За даними рисунків 1, 2 встановлено, що на досягання цієї температури при нагріванні сумішей масою 1 кг для виготовлення блоків і щебеню необхідно затратити відповідно $Q_p = 170$ кДж та $Q_p = 160$ кДж теплоти, – це і є кількості теплоти розм'якшення.

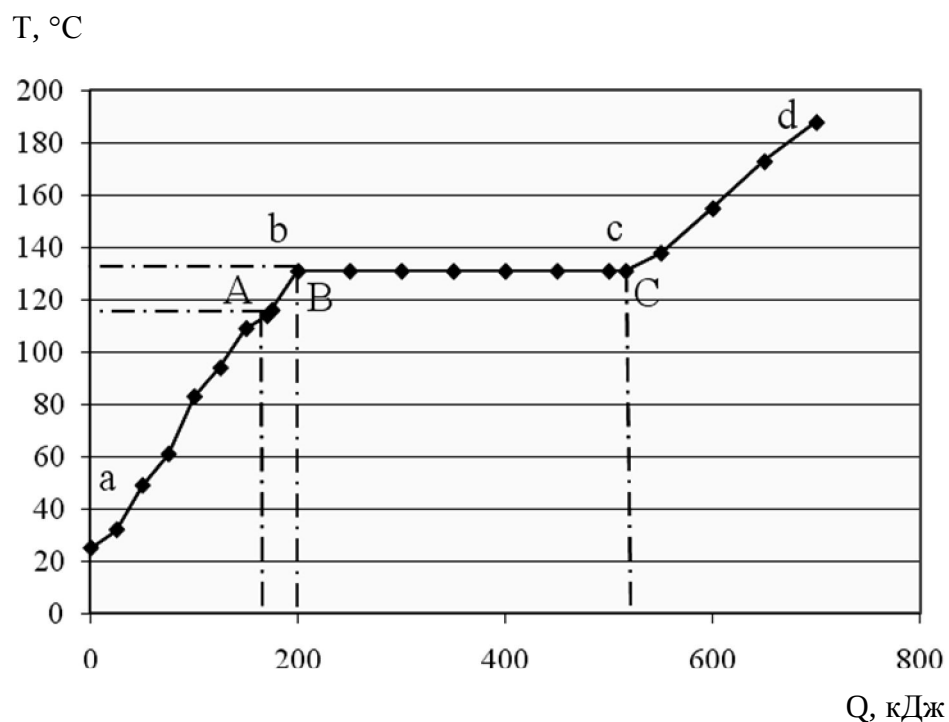


Рис. 1. Залежність температур від витрати теплоти, необхідної для нагрівання і плавлення суміші масою 1 кг, для виготовлення стінових блоків

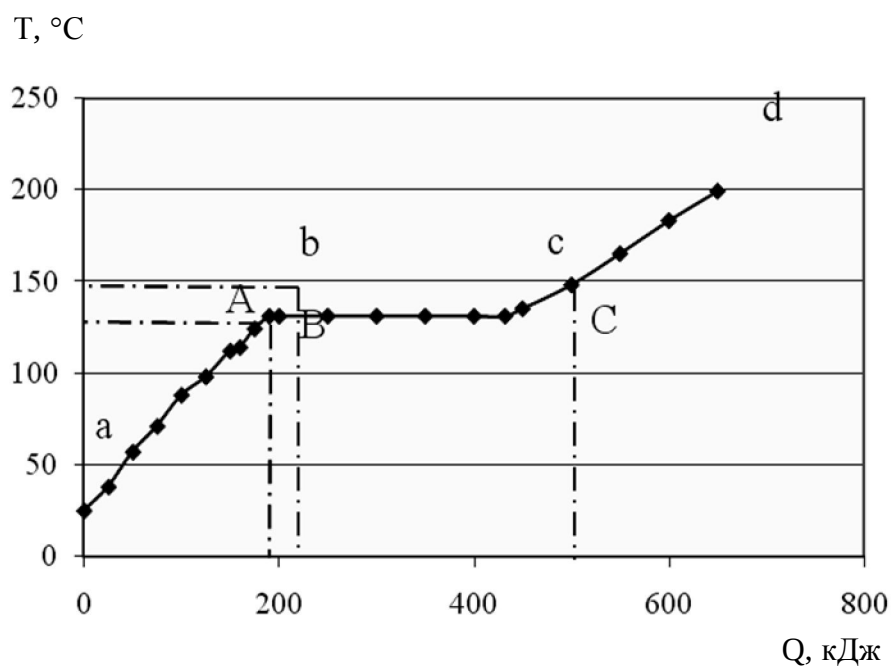


Рис. 2. Залежність температур від витрати теплоти, необхідної для нагрівання і плавлення суміші масою 1 кг для виготовлення щебеню.

Експериментально встановлено, що температура, при якій плавляться відходи поліетилену, дорівнює 131 °C. За даними рисунку 1 встановлено, що на досягання цієї температури при нагріванні сумішей для виготовлення бло-

ків і щебеню необхідно витратити відповідно $Q_n = 200$ кДж/кг та $Q_n = 190$ кДж/кг, – це і є кількості теплоти плавлення. Точки з координатами, що визначають температуру та теплоту плавлення, можна знайти при продовженні прямих ab та bc на рисунках 1, 2 і наступному визначенні їх точки перетину. Дані експериментальних та математичних визначень співпали, що свідчить про правильність проведення експерименту.

Точки із абсциссами, що позначають теплоту, необхідну для повного розплавлення 1 кг сумішей, визначаються шляхом продовження прямих bc та cd на рисунках 1, 2. Таким чином, загальна кількість теплоти, необхідна для розм'якшення, нагрівання і плавлення сумішей для виготовлення блоків і сумішей для виготовлення щебеню масою 1 кг, дорівнює відповідно $Q_{заг.} = 516$ кДж та $Q_{заг.} = 432$ кДж.

Питома теплоємність речовини визначається за формулою:

$$c = Q_n / [m(t_{пл} - t_0)]$$

У даному випадку $t_0 = 25$ °С. Після проведення розрахунків визначено, що питома теплоємності суміші для виготовлення блоків і суміші для виготовлення щебеню дорівнюють відповідно $c = 1,887$ кДж/кг·°С та $c = 1,792$ кДж/кг·°С.

Питома теплота плавлення у випадку, коли $m = 1$, визначається за формулою:

$$\lambda = Q_{заг.} - Q_n$$

Питома теплоти плавлення суміші для виготовлення блоків і суміші для виготовлення щебеню дорівнюють відповідно $\lambda = 316$ кДж/кг та $\lambda = 242$ кДж/кг.

При температурі 100 °С починає випарюватись вода, що міститься у осадах.

При перевищенні температури плавлення взятого виду пластику останній починає випаровуватись, що небезпечно, оскільки леткі сполуки, в тому числі діоксини, які є канцерогенами, надходять до навколишнього середовища. Для попередження цього визначають кількості теплоти, які необхідні для нагрівання та плавлення сумішей. Після розплавлення суміші джерело теплоти відключається.

Пара, що утвориться при нагріванні води, яка міститься у осадах стічних вод, містить значну кількість тепла, що тим більше, чим вища температура пари. Цю теплоту доцільно використати при подачі до плавильно- нагрівального апарату.

Розрахунок кількості пари, що утвориться протягом місяця при застосуванні технологій, що розглядаються, проводили, враховуючи місячну масову кількість осадів стічних вод, що в сучасних умовах виробництва вивантажуються на мулові карти та вологість цих осадів після механічного та природного зневоднення на мулових картах, що дорівнює 20 та 26,99 мас. % відповідно. За пропорцією визначали загальний вміст води у осадах при наведеній вологості та, враховуючи значення густини водяного пару, що дорівнює 0,597 кг/м³, розраховували вихід водяного пару, що склав 1688442,2 та 2278552,7 м³ для осаду, що зневоднюється механічним та природним шляхами відповідно. В таблиці 1 наведені рівняння процесів нагрівання, плавлення та випарювання сировинних сумішей та вірогідність апроксимації, отримані із графіків а, б рисунків 1, 2 за допомогою програми Microsoft Office Excel 2007.

Таблиця 1

Математичні рівняння кривих плавлення сировинних сумішей для виготовлення стінових блоків і щебеню та значення вірогідності апроксимації

Ділянка графіку	Тепловий процес	Математичне рівняння	Вірогідність апроксимації
Для суміші для виготовлення стінових блоків			
ab	нагрівання	$y = 2E - 7x^4 - 8E - 5x^3 + 0,0117x^2 + 0,0361x + 25,15$	0,9977
bc	плавлення	$y = 131$	-
cd	охолодження	$y = 3E - 8x^4 - 7E - 5x^3 + 0,0745x^2 - 32,432x + 5314,1$	0,9991
Для суміші для виготовлення щебеню			
ab	нагрівання	$y = E - 7x^4 - 5E - 5x^3 + 0,0048x^2 + 0,4792x + 24,723$	0,999
bc	плавлення	$y = 131$	-
cd	охолодження	$y = -E - 8x^4 + 2E - 5x^3 - 0,0133x^2 + 3,8495x - 306,38$	0,9916

На рисунках 3, 4 наведені графіки залежності температур нагрівання-охолодження сировинної суміші від часу.

На ділянках ab рисунків 3, 4 відбувається процес нагрівання та при досяганні температури 114 °С – розм'якшення суміші пластику і осадів стічних вод. При досяганні 131 °С – температури плавлення взятого поліетилену та протягом 16,5 хв. (рисунок 3) та 12,75 хв. (рис. 4) суміші плавляться.

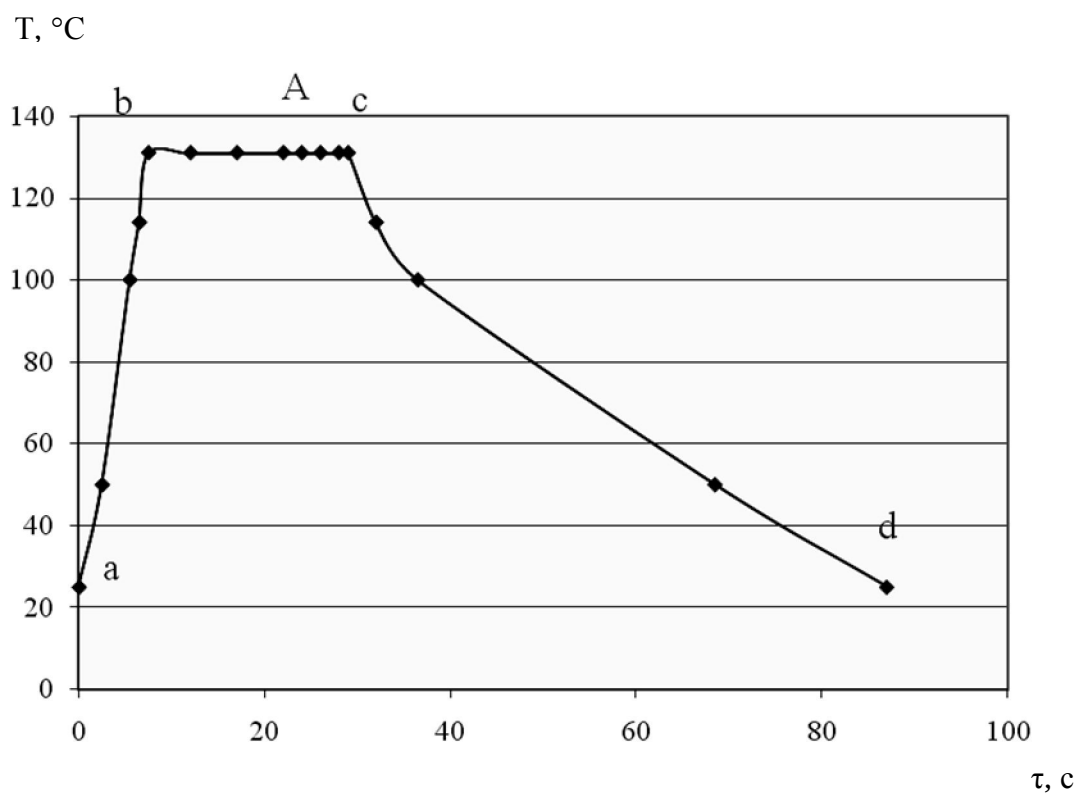


Рис. 3. Залежність температур нагрівання-охолодження сировинної суміші при виготовленні стінових блоків

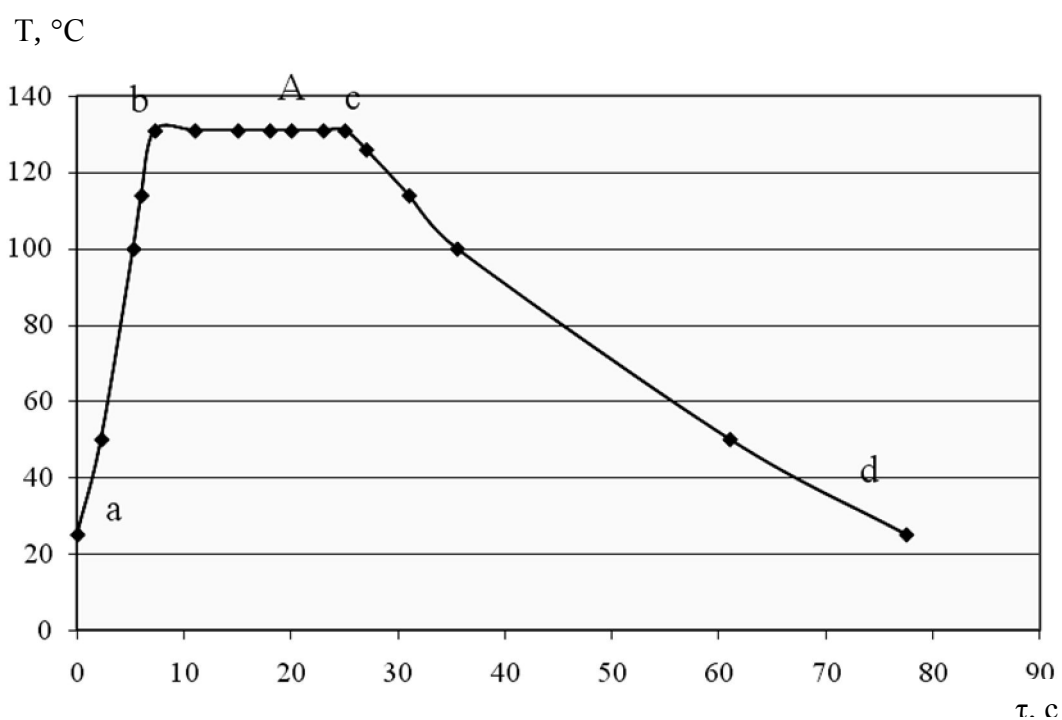


Рис. 4. Залежність температур нагрівання-охолодження сировинної суміші при виготовленні щебеню

При відключенні джерела теплоти – т. А – всередині в'язкої суміші утворюються первинні гранули. Центрами цих гранул слугують інерідні ато-

ми, пилинки та інші часточки, яких достатньо у даній суміші. Надлишкова кінетична енергія атомів рідини компенсує відвід теплоти, тому процес кристалізації відбувається при постійній температурі 131 °C (ділянки bc рисунків 3, 4). Після цього суміші охолоджуються до температури навколишнього середовища (ділянки cd рисунків 3, 4). В таблиці 2 наведені рівняння процесів нагрівання, плавлення-твердіння та охолодження сировинних сумішей та вірогідність апроксимації, отримані із графіків a,b рисунків 3, 4 за допомогою програми Microsoft Office Excel 2007.

Таблиця 2

Математичні рівняння кривих плавлення-охолодження сировинних сумішей для виготовлення стінових блоків і щебеню та значення вірогідності апроксимації

Ділянка графіку	Тепловий процес	Математичне рівняння	Вірогідність апроксимації
Для суміші для виготовлення стінових блоків			
ab	нагрівання	$y = 0,0963x^4 - 1,6856x^3 + 9,8573x^2 - 5,613x + 25$	0,9899
bc	плавлення-твердіння	$y = 131$	-
cd	охолодження	$y = 2E-6x^4 - 0,001x^3 + 0,179x^2 - 11,73x + 348,3$	0,9992
Для суміші для виготовлення щебеню			
ab	нагрівання	$y = -0,0725x^4 + 0,8917x^3 - 2,4064x^2 + 12,838x + 25$	0,9977
bc	плавлення-твердіння	$y = 131$	-
cd	охолодження	$y = -5E-5x^4 + 0,0093x^3 - 0,6073x^2 + 13,578x + 45,17$	0,9994

Висновки.

В ході роботи розглянуті залежності температур сумішей для виготовлення стінових блоків і сумішей для виготовлення щебеню від витрати теплоти та часу нагрівання-охолодження цих сумішей. Встановлені вперше питомі теплоємності та питомі теплоти плавлення, а також температури та кількості теплоти, необхідні для розм'якшення, плавлення та випаровування розглянутих сировинних сумішей.

За допомогою програми Microsoft Office Excel 2007 побудовані математичні рівняння розглянутих теплових процесів. Визначені значення вірогідності апроксимації рівнянь. Їх значення близькі до 1. Саме тому математичні рівняння процесів нагрівання, плавлення-твердіння та охолодження сировинних сумішей, складених за результатами експериментів, носять достовірний характер.

Список літератури: 1. *Левицька О.Г.* Розробка технології термічної обробки осадів стічних вод і відходів пластику / *О.Г. Левицька* // Актуальні проблеми енергетики і екології: XIV міжнар. наук.-техн. конф., 21-23 вересня 2011 р.: збірник статей. – Одеса: Одеська державна академія холоду. – 2011. – С. 24 – 25. 2. *Левицька О.Г.* Утилізація промислових і побутових відходів шляхом переробки їх у стінові блоки / *О.Г. Левицька, М.Д. Волошин* // Еколого-правові та економічні аспекти екологічної безпеки регіонів: VI міжнар. наук.-техн. конф. при участі молодих вчених, 19-21 жовтня 2011 р.: тези доп. – Х.: ХНАДУ. – 2011. – С. 46 – 47. 3. *Горбунов О.Д.* Теплотехніка. Розрахунки теплообмінних апаратів: навчальний посібник для студентів теплоенергетичних, металургійних і хімічних спеціальностей / *О.Д. Горбунов, М.Д. Волошин*. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2009. – 294 с.

Надійшла до редколегії 28.10.11

УДК 666.29

Я.А. ПОКРОЕВА, инж., НТУ «ХПИ»,
Л.Л. БРАГИНА, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОФРИТТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ШЛИКЕРОВ ИЗ СМЕСЕЙ RTU

У статті розглянуті й обґрунтовані переваги використання сухих композиційних сумішей Ready to Use (RTU) у шликерній технології емалювання сталевих виробів. Обґрунтовано вибір склакомпоненту й тугоплавких наповнювачів у композиції. Встановлено вплив тугоплавких наповнювачів на плавкісні характеристики сумішей і хімічну стійкість покриттів.

В статье рассмотрены и обоснованы преимущества использования сухих композиционных смесей Ready to Use (RTU) в шликерной технологии эмалирования стальных изделий. Обоснован выбор стеклокомпонента и тугоплавких наполнителей в композиции. Установлено влияние тугоплавких наполнителей на плавкостные характеристики смесей и химическую стойкость покрытий.

The paper considers the benefits of the dry composite mixtures Ready to Use (RTU) using in the slip enamelling technology of steel products. The choice of glass component and refractory fillers in the composition is justified. The influence of refractory fillers on melting characteristics of mixtures and chemical resistance of coatings are established.

Введение. Сухие композиционных смесей Ready to Use (RTU) получили большое распространение в шликерной технологии эмалирования благодаря гибкости технологического процесса производства эмалированных изделий при их использовании [1, 2]. По сравнению с традиционным мокрым помолом применение такого вида смесей на эмалировочных предприятиях позво-

ляет: исключить помольное отделение и затраты на техническое поддержание мельниц, что, в свою очередь, снижает затраты труда; значительно снизить потери шликера; быстро менять тип эмали для нанесения; длительно хранить смеси.

Благодаря указанным достоинствам смеси RTU широко используются при производстве внутренних баков газовых и электроводонагревателей. На предприятия Украины, выпускающие эту продукцию, смеси RTU поставляются из-за рубежа. В связи со значительной потребностью в указанных материалах и необходимостью отказа от импорта RTU разработка отечественных составов и технологии их получения является актуальной.

Смеси RTU представляют собой композиции, основным компонентом которых является фритта, вспомогательными компонентами – мельничные добавки: суспендирующие (глинистые), реологически-эффективные (электролиты) и тугоплавкие наполнители (песок, циркон и др.) [3].

Целью данной работы явился выбор конкретного состава стеклокомпонента и тугоплавких наполнителей разрабатываемых композиций сухих смесей для шликерного эмалирования внутренних баков электроводонагревателей (ЭВН).

Экспериментальная часть. При эксплуатации водонагревателей внутренний бак работает в агрессивных условиях при постоянном давлении воды и переменных температурах. Это обусловило необходимость использования для их защиты специальных составов стеклоэмалей, близких по составу к аппаратурным [4].

При выборе компонентов смесей RTU учитывали требования, предъявляемые к стеклопокрытиям рассматриваемого назначения [5]: температура обжига $t \leq 860$ °C; определенное сочетание ТКЛР стали и эмали; химическая устойчивость не ниже класса А к холодной 10 % HCl; отсутствие разрушений в покрытии после 5 термоциклов при температурах 20 – 180 – 20 °C, с охлаждением в воду; прочность сцепления – 5 баллов по ГОСТ 24405-80 [6].

Были исследованы 3 типа химически стойких стеклофритт, отличающихся не только составом и стоимостью, но и назначением и выполняемыми функциями: фритта А – безгрунтовая для защиты стальных пищевых емкостей; фритта В – покровная для защиты стальной крупногабаритной химической аппаратуры; фритта С – безгрунтовая для защиты труб горячего водоснабжения.

На основании полученных результатов в качестве стеклокомпонента бы-

ла выбрана безгрунтовая, малоборная, щелочеалюмосиликатная фритта C0 благодаря относительно низкой стоимости, отсутствию в ее составе дорогостоящих и дефицитных оксидов лития и никеля, относительно широкому интервалу размягчения ($\Delta t = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$) и смачивания ($140\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также ТКЛР, $\alpha = 107 \cdot 10^{-7}\text{ 1/K}$ и термостойкости более 5 циклов.

Тугоплавкие наполнители играют важную роль при формировании стекломалевых покрытий на стали.

Они снижают ТКЛР эмали, регулируют температуру и интервал обжига покрытий, увеличивают сопротивляемость эмалевых покрытий возникновению дефекта «рыбья чешуя», причем сочетание нескольких добавок действует эффективнее, чем отдельные вещества.

В работе в качестве тугоплавких наполнителей использовали кварцевый песок и циркон ZrSiO_4 .

Исследуемые композиции содержали следующее количество кварцевого песка: C1 – 5; C2 – 10; C3 – 15; C4 – 20 масс. ч. на 100 масс. ч. фритты.

Результаты и их обсуждение. На рис.1 приведены значения краевого угла смачивания (θ град.) стеклофритты (C0), выбранной в качестве стеклокомпонента разрабатываемых сухих смесей и композиций на ее основе с добавками песка (C1 – C4) – рис. 1.

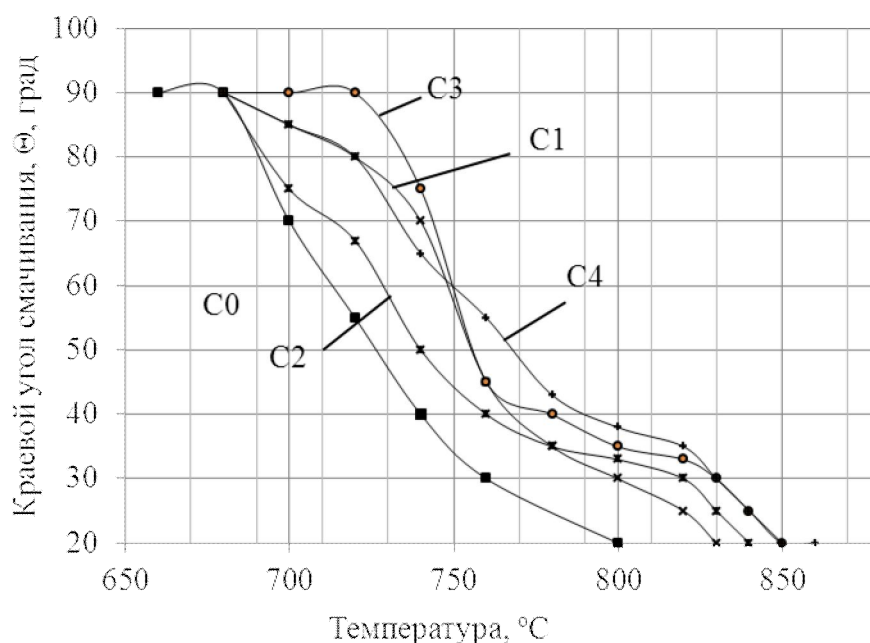


Рис. 1. Смачивающаяся способность исследуемых смесей

Установлено, что введение песка приводит к существенному увеличению температуры, при которой достигается требуемый угол $\theta = 20$ град. При

этом наблюдается расширение температурного интервала смачивания стали 06ФБЮАР расплавом композиционного покрытия от 140 °С (для исходной фритты) до 180 °С (для смеси с содержанием песка 20 масс. ч.), что важно для получения равномерного обожжённого бездефектного покрытия на крупногабаритных изделиях сложной конфигурации. Это также благоприятно скажется на газопроницаемости покрытия при обжиге покрытия и удалении через его слой соединений CO , CO_2 и H_2 из стали и формирующегося покрытия.

Было изучено также влияние песка на растекаемость расплава при нагреве экспериментальных композиций. Измерение растекаемости эмалей методом капли устанавливает важное для практики совместное влияние вязкости, поверхностного натяжения и плотности на поведение эмали при нагревании и обжиге.

По ГОСТ 24405-80 [6], длительность изотермической выдержки образцов при 860 °С составляет 2 минуты. При эмалировании внутренних баков водонагревателей длительность обжига составляет более 5 минут, поэтому растекаемость эмалей и влияние на нее тугоплавких наполнителей определяли при 5-ти минутной выдержки при температурах от 800 до 860 °С через каждые 20 °С. На основании результатов измерений построены кривые зависимости растекаемости в мм от температуры (рис. 2).

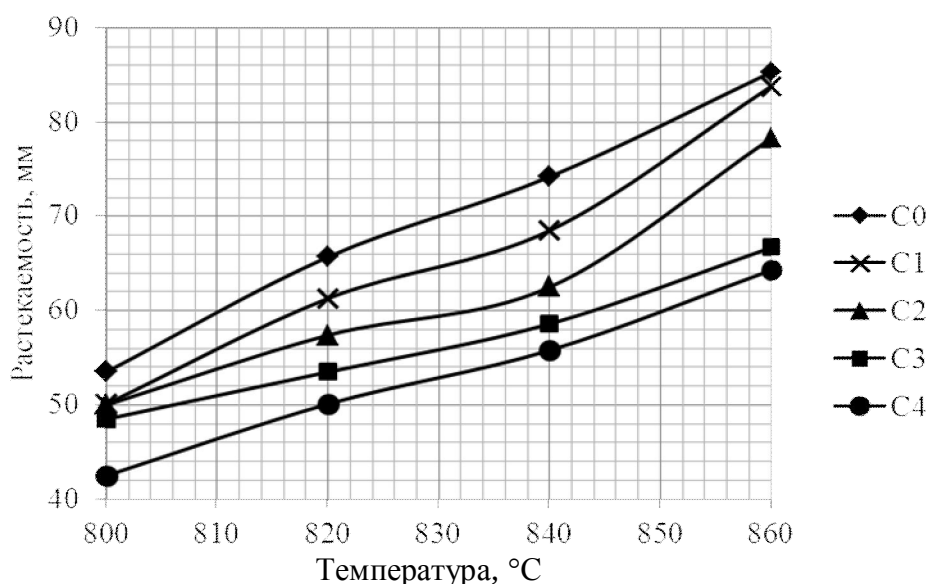


Рис. 2. Растекаемость смесей с различным содержанием песка

Установлено, что с повышением температуры значения этой характеристики композиции возрастают. При этом растекаемость смесей с введением

песка уменьшается, что приводит к увеличению температуры оплавления покрытий. Химическую стойкость определяли по потере массы исследуемых образцов после выдержки в течение 1 часа в холодной 10 % HCl. Как видно из диаграммы на рис. 3, увеличение содержания песка от 5 до 20 масс. ч. приводит к возрастанию химической стойкости покрытий.

Для дальнейшего увеличения химической стойкости покрытий в смесь С4 вводили дополнительно тугоплавкий наполнитель – циркон ($ZrSiO_4$) в соответствии с данными о его положительном влиянии на данное свойство эмалей [6], в количестве 5, 10, 15 масс. ч. (маркировка цирконсодержащих



Рис. 3. Химическая стойкость смесей с различным содержанием песка

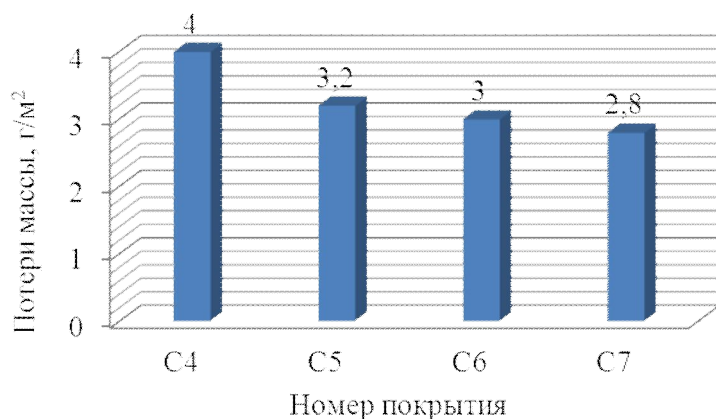


Рис. 4 Химическая стойкость покрытий, содержащих дополнительно циркон

смесей соответственно С5; С6; С7).

Результаты измерения химической стойкости приведены на рис. 4., из которого видно, что дополнительное введение циркона положительно влияет на химическую стойкость покрытия: потери массы покрытия С5 из смеси С0 + 20 масс. ч. песка + 5 масс. ч. циркона составляли всего 3,2 г/м².

Дальнейшее увеличение содержания $ZrSiO_4$ оказалось нецелесообразным, так как при этом значительно увеличивается температура начала и конца смачивания расплавом стали (рис. 5) и резко снижался

интервал их растекания (рис. 6). Это приводило к существенному увеличению тугоплавкости покрытия и способствовало меньшей его сплошности, что, в свою очередь, ухудшит условия образования равномерного проплавленного покрытия на крупном изделии сложной конфигурации, каким является внутренний бак ЭВН.

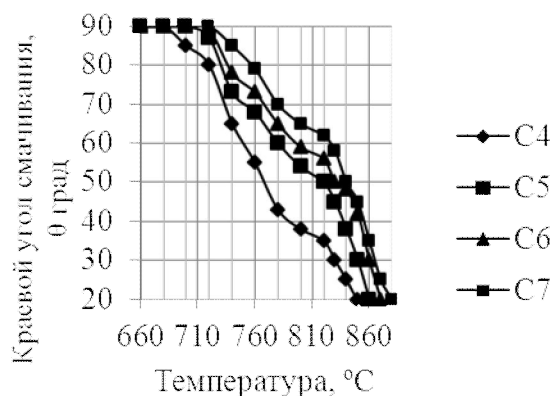


Рис. 5. Смачивающая способность смесей с различным содержанием циркона

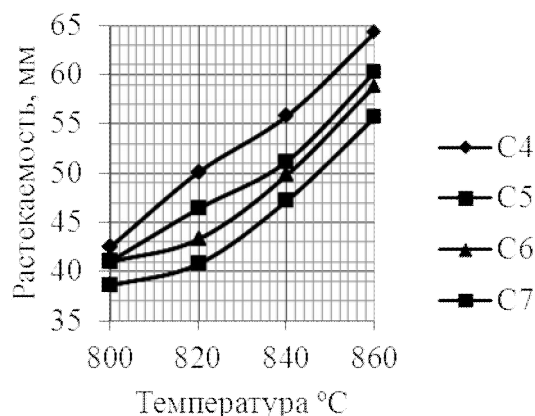


Рис. 6. Растекаемость смесей с различным содержанием циркона

Таким образом, в качестве основной дисперсной фазы шликеров для получения покрытия на внутреннюю поверхность баков электроводонагревателей была выбрана композиция С5 (масс. ч.) стеклофритта С0 – 100 + песок кварцевый – 20 + циркон – 5.

Выводы. На основании исследования влияния различных тугоплавких наполнителей на плавкостные характеристики и химстойкость покрытий из смеси стеклокомпонент – тугоплавкий наполнитель разработан состав дисперсной фазы шликерных композиций RTU для эмалирования стальных баков ЭВН.

Список литературы: 1. *Compagnoni A.* Special Vitreous Enamels “Ready & Easy” to Applicate, to Gain New Performances and New Market Shares / *A. Compagnoni* // 19-th Intern. Enamellers Congr., Venice, May 20-25 2001: proc. – Piacenza: Graphic Art, 2001. – P. 29 – 52. 2. *Fosse J.* Milling of Enamels and preparation of enamel slips / *J. Fosse* // Vitreous enameler. – 1998. – Vol. 49, № 4. – С. 124 – 151. 3. *Lynch Ann M.* Ready-to-use Wet Cover Coat Enamel System / *Ann M. Lynch* // Ceramic Engineering & Science Proceedings – 1992. – № 5 – 6(13). – P. 90 – 93. 4. *Thiele H.J.* Boiler Water Heater Inside Coating with Wet Enamel / *H.J. Thiele* // 20-th Intern. enamellers Congr., Istanbul, May 15-19. 2005: proc. – Istanbul: Tubitak, 2005. – P. 93 – 100. 5. Quality Requirements European Enamel Authority. – [2-nd ed.]. – Hagen: DEV. – 2004. – 138 p. 6. *Брагина Л.Л.* Технология эмали и защитных покрытий: учеб. пособие / [*Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин, Я.И. Белый и др.*]; под ред. *Л.Л. Брагиной, А.П. Зубехина.* – Х.: НТУ “ХПИ”; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. – 484 с.

Поступила в редколлегию 28.10.11

П.О. НЕКРАСОВ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХП»

ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОБІОЛОГІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ЖИРОВИХ СИСТЕМ, ЗБАГАЧЕНИХ ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНАМИ

В роботі досліджено стійкість до мікробіологічного псування маргаринів та майонезів функціонального призначення. Встановлено, що термін зберігання жирових систем, збагачених діацилгліцерином, в середньому на 20 % більше у порівнянні з аналогічними продуктами, виробленими на основі традиційних рецептур.

В работе исследована стойкость к микробиологической порче маргаринов и майонезов функционального назначения. Установлено, что срок хранения жировых систем, обогащенных диацилглицеринами, в среднем на 20 % больше по сравнению с аналогичными продуктами, произведенными на основе традиционных рецептур.

In presented work the resistance to microbial spoilage of functional margarines and mayonnaises was investigated. It is established that the shelf life of diacylglycerol-enriched fatty systems is, on average, 20 % more compared with similar products produced according to traditional recipes.

Найбільш раціональний підхід до створення функціональних жирових продуктів пов'язано з конструюванням багатокомпонентних дисперсних систем, а саме харчових емульсій, що містять різноманітні фізіологічно активні інгредієнти, склад яких забезпечує задані властивості продуктам харчування.

У теперішній час бракує інформації про стійкість до мікробіологічного псування нового покоління жирових продуктів, збагачених діацилгліцерином, що є важливим фактором для термінів їх зберігання. Забруднення жирових харчових систем сторонніми мікроорганізмами призводить до дефектів органолептичних, фізико-хімічних показників продукції, а також може бути джерелом інфекційних захворювань і харчових отруєнь.

У зв'язку із можливістю контамінації жирових систем у процесі їхнього виготовлення та зберігання актуальним було експериментальне вивчення мікробіологічних показників маргаринів та майонезів, збагачених діацилгліцерином.

Мікробіологічні характеристики вказаних продуктів оцінювали за наступними показниками: МАФМ (мезофільні аеробні і факультативно-анаеробні мікроорганізми), БГКП (бактерії групи кишкових паличок), дріжджі та плісняві гриби. За зразки зіставлення були взяті відповідні продукти,

що були отримані з використанням як жирової фази традиційних олій.

Визначення загальної кількості МАФАМ ґрунтувалось на кількісному підрахунку числа колоній мікроорганізмів, які вирости на щільному поживному середовищі за температури $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$ протягом 72 годин. Для посіву використовували такі розведення продукту, щоб на чашках вирости від 30 до 300 колоній. По 1 см^3 з кожного розведення переносили на дно двох стерильних чашок Петрі (два паралельних визначення). У чашки Петрі з посівним матеріалом доливали по 15 см^3 попередньо розтопленого і охолодженого до температури 40°C поживного середовища і потім перемішували при закритій кришці, щоб посівний матеріал рівномірно розподілився по всьому поживному середовищу. Після цього чашки з посівами залишали на горизонтальній поверхні до повного застигання поживного середовища. Після застигання середовища чашки Петрі інкубували у термостаті догори дном за температури 30°C протягом 72 годин. Потім здійснювали облік колоній мікроорганізмів, які вирости на чашках. Число колоній, які вирости на кожній чашці, перераховували на 1 г продукту з врахуванням розведення. Остаточним результатом було середнє арифметичне від результатів підрахунків колоній на окремих чашках одного розведення. Результати аналізів виражали у вигляді числа колоній утворюючих одиниць в 1 грамі продукту (КУО/г).

Визначення БГКП проводилось наступним чином. Жировий продукт в кількості 0,1 г висівали у середовище Кесслер з лактозою та поплавками. Посіви інкубували за температури 37°C протягом 48 годин. При відсутності газоутворення та помутніння в пробірках з середовищем робили висновок про відсутність колиформних бактерій (БГКП) в засіяному об'ємі та відповідність продукту нормативу.

Визначення дріжджів і пліснявих грибів виконувалось за наступною методикою. До наважки продукту масою 10 г, відібраної стерильно в колбу місткістю 250 см^3 , поступово додавали 90 см^3 пептонно-сольового розчину. Ретельно перемішували і вносили по 1 см^3 у дві чашки Петрі. Посіви заливали розплавленим на водяній бані та охолодженим до $(45 \pm 1)^\circ\text{C}$ живильним середовищем. Кришки чашок Петрі закривали і ретельно змішували живильне середовище із посівним матеріалом легким обертальним рухом чашки по поверхні стола, після чого чашки Петрі залишали на горизонтальній поверхні до застигання середовища. Паралельно заливали у чашку Петрі $15 - 20\text{ см}^3$ середовища для перевірки його на стерильність. Посіви на чашках Петрі термостатували при 24°C протягом 5 діб дном угору. Для вивчення морфологі-

чних характеристик дріжджів і пліснявих грибів здійснювали мікроскопічні дослідження. Для цього з окремих колоній готували препарати методом «роздавленої краплі». Результати мікроскопування оцінювали по кожній пробі окремо, користуючись довідковими характеристиками дріжджів і пліснявих грибів. Кількість дріжджів і пліснявих грибів X (в 1 г продукту) обчислювали за формулою:

$$X = \frac{\Sigma C \cdot 10^n}{n_1 + n_2 \cdot 0,1}, \quad (1)$$

де ΣC – сума всіх підрахованих колоній на чашках Петрі в двох послідовних десятикратних розведеннях за умови, що на кожній чашці виросло від 15 до 150 колоній; n_1 – кількість чашок Петрі, що підраховано для меншого розведення, тобто для більш концентрованого продукту; n_2 – кількість чашок Петрі, що підраховано для більшого розведення, тобто для менш концентрованого продукту; n – ступінь розведення продукту (для меншого розведення).

Результати проведених досліджень для маргаринів функціонального призначення в процесі їх зберігання (середні значення для 5 зразків) наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Мікробіологічні показники м'яких маргаринів функціонального призначення

Найменування показника	Маргарин на основі ТАГ олії (контроль)				Маргарин на основі ДАГ олії				Значення показника згідно ДСТУ 4330:2004
	Значення показника після зберігання при температурі +10 °С на протязі різного терміну, доби								
	15	30	45	60	15	30	45	60	
МАФАМ (мезофільні аеробні і факультативно-анаеробні мікроорганізми), КУО/г	180	560	1700	2100	140	420	1100	1600	Не більше ніж $5 \cdot 10^4$
БГКП (коліформи бактерій групи кишкових паличок) в 0,1 г продукту	Відсутні				Відсутні				Недопустимі
Дріжджі, КУО/г	Відсутні		130	280	Відсутні		76	125	Не більше ніж $1 \cdot 10^3$
Плісняві гриби, КУО/г	Відсутні		75	120	Відсутні		10	29	Не більше ніж $1 \cdot 10^2$

З наведених даних (табл. 1) видно, що в процесі зберігання у зразках маргаринів функціонального призначення ріст мезофільних аеробних і факультативно-анаеробних мікроорганізмів був незначний, коліформи бактерій групи кишкових паличок не були виявлені. За мікробіологічними показниками розроблені маргарини відповідають вимогам ДСТУ 4330:2004 «Маргарини м'які. Загальні технічні умови» [1]. Крім того, аналіз отриманих даних показує, що в партіях маргаринів функціонального призначення обсіменіння значно нижче в порівнянні з контрольними зразками. Враховуючи отримані результати, а також вимоги ДСТУ 4330:2004 рекомендований термін придатності маргаринів, збагачених діацилгліцеридами, при температурі зберігання до +10 °С (умови побутового холодильника) може бути продовжений у порівнянні із традиційними м'якими маргаринами не менш, ніж на 10 діб.

Результати досліджень низькожирних майонезів функціонального призначення (середні значення для 5 зразків) представлено у таблиці 2.

Таблиця 2

Мікробіологічні показники низькожирних майонезів функціонального призначення

Найменування показника	Майонез на основі ТАГ олії (контроль)				Майонез на основі ДАГ олії				Значення показника згідно ДСТУ 4487:2005
	Значення показника після зберігання при температурі +10 °С на протязі різного терміну, доби								
	10	20	30	40	10	20	30	40	
БГКП (коліформи бактерій групи кишкових паличок) в 0,1 г продукту	Відсутні				Відсутні				Недо- пустимі
Дріжджі, КУО/г	Відсутні		740	1300	Відсутні		230	480	Не більше ніж 1·10 ³
Плісняві гриби, КУО/г	Відсутні		70	110	Відсутні		15	40	Не більше ніж 1·10 ²

Наведені в табл. 2 дані свідчать, що в порівнянні з контрольними зразками низькожирні майонези функціонального призначення є більш стійкими до мікробіологічного псування при зберіганні і їх показники повною мірою відповідають ДСТУ 4487:2005 «Майонези. Загальні технічні умови» [2]. Результати проведених досліджень мікробіологічних показників майонезов, збагачених діацилгліцеридами, дозволяють зробити висновок, що термін їх

зберігання при температурі до +10 °С може становити на 7 діб більше, ніж для майонезів, виготовлених за традиційною рецептурою.

Відомо, що мікробіологічні процеси можуть протікати на поверхні жирових емульсійних систем і в частках дисперсної фази відносно великого розміру [3]. Раніше проведені нами дослідження показали, що жирові емульсії, збагачені діацилгліцеридами, мають високий ступінь дисперсності, зокрема їх фракційний склад на 80 % представлений частками з розмірами до 3 мкм [4]. Тому, підвищену стійкість до мікробіологічного псування маргаринів і майонезів, збагачених діацилгліцеридами, можна пояснити тим, що одержувані жирові емульсії є більш тонкодисперсними, що визначає несприятливі умови для розвитку мікроорганізмів: недостатньо живильних речовин, відсутність кисню, замкнений незначний об'єм середовища, що обмежує розмноження.

Таким чином, доведено, що маргарини і майонези, збагачені діацилгліцеридами, мають підвищену стійкість до мікробіологічного псування. Встановлено, що термін зберігання жирових систем, збагачених діацилгліцеридами, в середньому на 20 % більше у порівнянні з аналогічними продуктами, виробленими на основі традиційних рецептур.

Список літератури: 1. *Маргарини м'які*. Загальні технічні умови: ДСТУ 4330:2004. – [Чинний від 2005-08-17]. – К.: Держспоживстандарт України 2005. – 18 с. – (Національний стандарт України). 2. *Майонези*. Загальні технічні умови: ДСТУ 4487:2005. – [Чинний від 2006-10-01]. – К.: Держспоживстандарт України 2006. – 18 с. – (Національний стандарт України). 3. *Shahidi F. Bailey's Industrial Oil and Fat Products / F. Shahidi*. – [6-th ed.]. – Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons Inc., 2005. – 3616 p. 4. *Некрасов П.А.* Особенности микроструктуры функциональных майонезов, обогащенных диацилглицеринами / *П.А. Некрасов* // *Масложировая промышленность*. – 2009. – № 3. – С. 24 – 25.

Надійшла до редколегії 25.10.11

О.В. ШАЛЫГИНА, канд. техн. наук, научн. сотруду., НТУ «ХПІ»,
А.П. ОДИНЦОВА, бакалавр, НТУ «ХПІ»,
Л.Л. БРАГИНА, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРОВНЫХ СВЕТЛООКРАШЕННЫХ СТЕКЛОЭМАЛЕЙ ДЛЯ ПОРОШКОВОЙ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В статті повідомляється про розробку покривних світлозабарвлених склоемалей для нанесення їх за порошковою електростатичною технологією POESTA. Досліджено їх фізико-хімічні, електричні та плавкісні властивості. Встановлено техніко-експлуатаційні та естетико-декоративні характеристики готових покриттів.

В статье сообщается о разработке покровных светлоокрашенных стеклоэмалей для нанесения их по порошковой электростатической технологии POESTA. Исследованы их физико-химические, электрические и плавкостные свойства. Установлены технико-эксплуатационные и эстетико-декоративные характеристики готовых покрытий.

The article reports about the development of cover a light-colored enamel for applying them on electrostatic powder technology POESTA. Their physic-chemical, electrical and facibilitical properties are studied. The technical-operational and aesthetic and decorative characteristics of the finished coating are established.

Введение. В настоящее время в связи с нарастающей конкуренцией среди производителей различной бытовой техники, в частности эмалированных газовых и электрических плит, во многих странах мира большое внимание уделяется усовершенствованию технологий их производства и повышению уровня эксплуатационных, технологических и декоративных характеристик готовых стеклоэмалевых покрытий.

Цель данной работы заключалась в разработке составов покровных светлоокрашенных стеклоэмалей для их нанесения по энергоресурсосберегающей порошковой электростатической технологии, получившей международное название POESTA (Powder Electrostatic Application), на стальные детали бытовой техники, в частности на детали газовых и электрических плит и архитектурно-строительные элементы.

На сегодняшний день в Украине эмалирование бытовых газовых и электрических плит по технологии POESTA проводится на предприятиях ОАО

«Грета» (Дружковский завод газовой аппаратуры) и ОАО «ДЗГиЭБА» (Донецкий завод газовой и электрической аппаратуры, ПАО «Норд»), которые применяют покровные стеклоэмали импортного производства. Это вызвано отсутствием в Украине специальных марок стеклоэмалевых фритт, предназначенных для нанесения их по порошковой электростатической технологии.

POESTA – энергоресурсосберегающая технология электростатического нанесения тонкодисперсных стеклоэмалевых порошков, которая позволяет получать высококачественные покрытия для эффективной антикоррозионной защиты стальных деталей и обеспечения различных эксплуатационных и декоративных характеристик бытовой техники и оборудования: газовых и электроплит, микроволновых печей, баков водонагревателей, пластин теплообменников, архитектурно-строительных элементов и др. [1].

Преимущества технологии POESTA по сравнению с традиционной шликерной:

- практическая безотходность – полная рекуперация стеклоэмалевых порошков;
- уменьшение энергозатрат на 40 % за счет сокращения количества технологических операций;
- автоматизация производственных процессов;
- уменьшение в 2 – 3 раза производственных площадей;
- уменьшение брака готовых изделий с 7 до 1 – 2 %;
- высокий уровень экологичности процесса – отсутствие сточных вод.

Основные проблемы, которые возникают при реализации этой технологии и объясняют отказ многих предприятий от перехода к ней, заключаются в значительных затратах на специальное помольное оборудование для производства тонкодисперсных порошков с гидрофобными капсулянтами, сложные автоматизированные линии, применение фритт и порошков специальных составов [2, 3].

Требования к стеклоэмалевым фриттам, тонкодисперсным порошкам для технологии POESTA и покровным светлоокрашенным покрытиям из них:

- высокие значения собственного удельного электросопротивления порошка $\rho \geq 10^8$ Ом·м, что обусловлено особенностями технологии POESTA;
- легкоплавкость фритт – температура обжига покрытия $T = 820 - 830$ °С;
- химическая стойкость (класс А) и термостойкость покрытий – согласно ГОСТ 10798-90, EN 14483-1-9, ISO 28706-2 [4, 5];
- сочетание по плавкостным характеристикам и значениям поверхностного натяжения с грунтовой эмалью;

- постоянство заданных цветовых характеристик готовых покрытий.

Методика исследований. В соответствии с задачами нашей работы было выбрано следующее направление исследований:

- выбор фритт-аналогов известных составов и установление их физико-химических характеристик;
- разработка состава стекломатрицы-основы для синтеза светлоокрашенных покровных стеклоэмалей со значениями собственного удельного электросопротивления $\rho \geq 10^8$ Ом·м и $T_{\text{обжига}} = 820 - 830$ °С;
- выбор механизма окрашивания стеклоэмалевых покрытий, полученных по порошковой электростатической технологии;
- разработка составов окрашивающих комплексов для получения стеклоэмалевых покрытий, соответствующих показателям Международной классификации цветов RAL 1002, 1034 и 8024;
- получение по технологии POESTA экспериментальных составов покровных стеклоэмалей заданных цветов;
- исследование электрических свойств экспериментальных стеклоэмалевых порошков и плавкостных характеристик стеклофритт;
- выбор марки грунтовой эмали для получения двухслойного покрытия грунт + экспериментальная покровная стеклоэмаль по режиму 2С/2F;
- оценка качества и эксплуатационных свойств полученных экспериментальных покрытий.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. В качестве фритт-аналогов были выбраны покровные стеклоэмали отечественного производства ЭСП-117 (белого цвета) и ЭСП-140 (кремового), которые используют для эмалирования посудных изделий по традиционной шликерной технологии, а также импортные фритты для технологии POESTA: R1525 производства фирм «ЕмоFrite» (Словения) и ЕК180102 «Mefrit» (Чехия), составы которых неизвестны, так как являются коммерческой тайной. Из этих фритт были изготовлены тонкодисперсные порошки путем измельчения в фарфоровой ступке до прохождения через сито 063. Установление электрических свойств тонкодисперсных порошков фритт-аналогов проводилось в режиме нагрева-охлаждения 20 – 300 – 20 °С.

Электросопротивление составов R1525 и ЕК180102 находится в пределах $\rho = 10^9 - 10^{10}$ Ом·м, а ЭСП-140, покрытие из которого характеризуется требуемым цветовым оттенком, наименьшим значением $\rho = 1,35 \cdot 10^8$ Ом·м. Установлено, что в качестве основы целесообразно выбрать фритту ЭСП-117,

которая характеризуется значениями собственного удельного электросопротивления $\rho = 9,3 \cdot 10^9$ Ом·м.

Исследованы плавкостные свойства фритт-аналогов. Полное растекание эмалевого расплава ЭСП-117 происходит уже при 800 °С, о чем свидетельствует график зависимости угла смачивания от температуры. Температура обжига покрытий ЭСП-117 составляет 820 – 830 °С.

На основе выбранной фритты-основы были разработаны экспериментальные составы покровных стеклоэмалевых эмалей: ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3.

В экспериментальные фритты ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3 вводили окрашивающие комплексы сложных составов с целью получения покрытий с различными цветовыми характеристиками (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав экспериментальных составов

Компонент	Содержание, масс. %		
	ЭП-1	ЭП-2	ЭП-3
SiO ₂	40,9	41,6	39,0
B ₂ O ₃	16,0	16,0	15,0
Al ₂ O ₃	6,0	6,0	5,0
TiO ₂	16,5	16,5	15,0
Na ₂ O + K ₂ O	14,0-17,0	14,0-17,0	14,0-17,0
P ₂ O ₅	2,6	2,6	2,0
Окрашивающий комплекс Cr ₂ O ₃ +MnO ₂ +Fe ₂ O ₃ +CoO	1,0	0,3	12,0
F ₂ [*]	7,0	7,0	7,0
всего	107,0	107,0	107,0

* – сверх 100 %.

Компоненты шихты вводили следующими сырьевыми материалами: песок, борная кислота, технический глинозем, рутиловый концентрат, натриевая селитра, сода, калиевая селитра, триполифосфат натрия, бихромат калия, Cr₂O₃, MnO₂, Fe₂O₃.

Учитывая особенности порошковой электростатической технологии, окрашивание достигалось не введением пигментов на стадии приготовления шликеров, а применением ионного механизма окрашивания в процессе плавки стеклоэмалей. Разработаны окрашивающие комплексы, в состав которых входят оксиды и соли металлов переменной валентности K₂Cr₂O₇, Cr₂O₃,

MnO_2 и Fe_2O_3 с целью получения покрытий желто-бежевого, персикового и коричневого цветов, соответствующие значениям RAL 1002, 1034 и 8024.

Плавку экспериментальных стеклоэмалевых фритт проводили в корундовых тиглях в лабораторной электрической печи с карбидокремневыми нагревателями с максимальной температурой варки 1250 °С и изотермической выдержкой 20 – 30 минут. Готовый расплав гранулировали в воду и сушили полученную фритту при температуре 100 – 120 °С.

Тонкодисперсные порошки определенными порциями готовили в лабораторных шаровых мельницах. Помол проводили в течение 70 мин., с последующим добавлением смеси ГКЖ и катализатора, после чего помол продолжали продолжительностью 5 мин. Готовый тонкодисперсный порошок просеивали через сито 063.

По установленным в режиме нагрев-охлаждение 20 – 300 – 20 °С значениям собственного удельного электросопротивления тонкодисперсных порошков экспериментальных фритт ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3 сделан вывод о соответствии полученных стеклоэмалей требованиям технологии ROESTA. Значения собственного удельного электросопротивления тонкодисперсных стеклоэмалевых порошков ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3 до нагрева в среднем составляют 10^6 Ом·м, а после нагрева до 300 °С и охлаждению до комнатной температуры – повышаются до 10^{11} Ом·м.

Были исследованы плавкостные характеристики экспериментальных составов фритт ЭП-1, ЭП-2 и ЭП-3 (табл. 2).

Таблица 2

Свойства и характеристики экспериментальных составов

Состав	Цветовые характеристики готового покрытия	Соответствие RAL	Свойства экспериментальных составов		
			ρ , Ом·м (после нагрева)	Температура при $\Theta = 20^\circ$ (Θ – угол смачивания), °С	$T_{\text{обжига}}$ покрытия, °С
ЭП-1	желто-бежевый	1002	$11,3 \cdot 10^{11}$	810	820 – 830
ЭП-2	персиковый	1034	$1,25 \cdot 10^{11}$	800	820 – 830
ЭП-3	коричневый	8024	$2,187 \cdot 10^{11}$	810	820 – 830

Интервалы плавкости этих составов находятся в пределах T_n от 580 до 620 °С и T_k от 770 до 800 °С. Смачивающая способность показывает полное

растекание расплавов экспериментальных стеклоэмалей на стальной подложке при температуре 800 – 820 °С.

Экспериментальные покрытия получали на образцах тонколистовой малоуглеродистой стали ЕК-2, толщиной 0,7 мм, с предварительно нанесенной грунтовой эмалью.

Режим обжига – 820 – 830 °С в течение 4 минут. Были получены покрытия желто-бежевого, персикового и коричневого цветов, соответствующие значениям RAL 1002, 1034 и 8024.

Выводы.

Разработана фритта-основа для синтеза легкоплавких покровных стеклоэмалей, обладающими высокими значениями собственного удельного электросопротивления $\rho \geq 10^{10}$ Ом·м и $T_{\text{обжига}}$ готовых покрытий 820 – 830 °С. Обоснован выбор ионного механизма окрашивания стеклофритт для РОЕСТА. Разработан окрашивающий комплекс, позволяющий регулировать цвета готовых стеклоэмалевых покрытий путем изменения содержания красящих компонентов – оксидов и солей металлов переменной валентности $K_2Cr_2O_7$, Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 .

Установлено оптимальное сочетание экспериментальных покровных эмалей с разработанным ранее на кафедре технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей грунтом DM-59 с температурой обжига 830 – 840 °С.

Полученные экспериментальные покрытия с $T_{\text{обжига}} = 820 – 830$ °С и заданными цветовыми характеристиками отвечают всем эксплуатационным и декоративным требованиям, которые предъявляются для архитектурно-строительных панелей и деталей бытовых газовых и электрических плит.

Список литературы: 1. Шалыгина О.В. Проблемы получения покровных светлоокрашенных эмалей для технологии РОЕСТА / О.В. Шалыгина, А.П. Одинцова // Хімічні проблеми сьогодення: V Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених, 14-17 березня 2011 р.: тези доповідей. – Донецьк, 2011. – С. 254. 2. Петцольд А. Эмаль и эмалирование: справ. изд. / А. Петцольд, Г. Пешманн. – М.: Металлургия, 1990. – 516 с. 3. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин. – М.: Стройиздат, 1983. – 432с. 4. Плиты газовые бытовые. Межгосударственный стандарт: ГОСТ 10798-90. – [Введен 1994-01-07]. – М.: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1993. – 35 с. 5. Quality requirements of European enamel authority. – [2-nd ed.]. – Hagen: DEV, 2004. – 138 p.

Поступила в редколлегию 28.10.11

В.И. ВИННИЧЕНКО, докт. техн. наук, проф., **Д.В. ЛИСИН**, аспирант,
Н.Н. МОКРЕНКО, аспирант, **В.В. КУЗЕМСКИЙ**, студент,
Ю.А. БОНДАРЕНКО, студент, ХНУСА, Харьков

ПАРАМЕТРЫ УСТАНОВКИ ДЛЯ ТЕРМООБРАБОТКИ ТВЕРДОЙ ВЗВЕСИ ФОСФОГИПСА В ПОТОКЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ

Виконано теоретичний аналіз процесу дегідратації дигідрату сульфату кальцію при термічній обробці частинок фосфогіпсу у завислому стані в потоці теплоносія. Отримано нову математичну залежність для визначення гідравлічного діаметру дегідратору.

Выполнен теоретический анализ процесса дегидратации дигидрата сульфата кальция при термической обработке частиц фосфогипса во взвешенном состоянии в потоке теплоносителя. Получена новая математическая зависимость для определения гидравлического диаметра дегидратору.

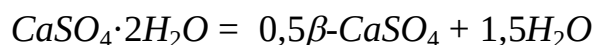
Theoretical analysis of the dehydration of calcium sulfate dihydrate in the thermal processing of particles in a suspension of phosphogypsum in the flow of coolant. A new mathematical relationship to determine the hydraulic diameter of the dehydrator.

Среди многотоннажных отходов промышленности значительный интерес представляет фосфогипс с точки зрения использования его в качестве сырья в производстве строительных материалов и изделий. Это позволит приостановить дальнейшее загрязнение почвы, водного и воздушного бассейнов в районах накопления, даст возможность начать процесс освобождения земли из под отвалов, а также снизить или даже остановить дальнейшую разработку и освоение карьеров по добыче природного гипсового сырья.

Вопросам утилизации фосфогипса уделяется значительное внимание во всех развитых странах мира. Проведены многочисленные исследования и предложены конкретные меры по утилизации фосфогипсовых отходов. Но несмотря на это фосфогипс продолжают сбрасывать в отвалы.

В настоящее время проводятся научные исследования, посвященные опробованию нового способа переработки фосфогипса в строительные материалы. Суть способа в том, что дигидрат сульфата кальция из которого состоит фосфогипс, превращается в полугидрат сульфата кальция во время пневмотранспортирования его твердой взвеси в потоке теплоносителя. Для осуществления этого превращения создан дегидратор, в котором обжиг фос-

фогипса осуществляется за несколько секунд. Частицы фосфогипса одновременно пневмотранспортируются, нагреваются и после нагрева протекает химическая реакция



Процессы, осуществляемые в короткий промежуток времени, очень сложны и теоретически проработаны недостаточно. Методики расчета параметров машины не существует и в данной статье предлагается попытка их теоретического обоснования. При протекании эндотермической реакции в частицах материала с выделением газообразного компонента во время пневмотранспортирования твердой взвеси частиц материала изменяется характеристика теплоносителя и материала. Изменяются не только плотность, температура и кинематическая вязкость, но и количество теплоносителя, проходящего через поперечное сечение газохода, поскольку газообразный продукт химической реакции становится компонентом теплоносителя.

Чтобы определить основные параметры установки для термической обработки, необходимо найти скорость витания частиц материала относительно газового потока и скорость газового потока. Причем, продолжительность пребывания частиц в установке должна быть максимально приближена к скорости протекания реакции и незначительно превышать ее. Скорость витания частиц дигидрата сульфата кальция в момент встречи с газовым потоком определяем по рекомендациям [1] с учётом критериальных зависимостей Архимеда (Ar) и Лященко (Ly)

$$Ar = \frac{d^3 \cdot g \cdot (\rho_m - \rho_g)}{v^2 \cdot \rho_g}$$

где d – максимальный диаметр частиц материала, м; ρ_m, ρ_g – соответственно, плотность материала и газа, кг/м³; v – кинематическая вязкость газа, м²/с.

Скорость витания, т.е. скорость частиц материала относительно теплоносителя

$$\omega_g = \sqrt[3]{\frac{L_y \cdot v \cdot \rho_m \cdot g}{\rho_g}}$$

Анализ материальных потоков выполняем на 1 кг конечного продукта – полугидрата сульфата кальция. Теоретическое потребление сухого сырья [2], кг/кг полугидрата

$$G_c^T = \frac{100}{100 - ППП^c}$$

где $ППП^c$ – потери при прокаливании сырья, % от массы сырья.

Практическое потребление сырья с учетом уноса пыли и остаточной влажности после сушилки, кг/кг полугидрата

$$G_c = \frac{G_c^T \cdot 100}{100 - a_{yn}} \cdot \frac{100}{100 - w_c}$$

где a_{yn} – общий унос пыли, % от массы сырья, w_c – влажность сырья, поступающего из сушилки, %.

При образовании 1 кг полугидрата выделяется паров влаги [2]

- гидратной

$$G_w^z = \frac{G_c^T \cdot M_{1,5H_2O} \cdot (CaSO_4 \cdot 2H_2O)}{M_{CaSO_4 \cdot 2H_2O} \cdot 100}$$

где M_{H_2O} , $M_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}$ – молекулярная масса, соответственно, выделившейся из кристаллов дигидрата сульфата кальция, воды и самого дигидрата сульфата кальция, кг, $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ – содержание дигидрата сульфата кальция в сырье, % – физической влаги сырья

- в массовых единицах

$$G_w^\phi = \frac{G_c \cdot W_c}{100 - W_c} = \frac{1.2 \cdot 1}{100 - 1} = 0,01$$

- в объёмных единицах

$$V_w^\phi = \frac{G_w^\phi}{\rho_{в.н}}$$

Общее количество тепла, которое теплоноситель должен передать материалу, определяется из формулы

$$Q_m = \alpha \cdot F \cdot \Delta t \cdot \tau$$

где Δt – разности температур теплоносителя и материала на входе и выходе из агрегата.

Количество тепла, получаемое материалом, расходуется на нагрев материала, испарение остаточной влаги и дегидратацию. Исходя из этого, примем следующие допущения:

- подсистемы (теплоноситель – твердое тело) могут обмениваться массой в результате химической реакции, а система в целом является закрытой;
- для упрощения рассуждений пренебрегаем потерями в окружающую среду;
- принимаем, что сумма массы материала и теплоносителя в начале тепловой обработки и в конце ее – величина постоянная;
- температура материала и температура теплоносителя на выходе из установки равны между собой.

Количество тепла передаваемое теплоносителем материалу складывается из:

- тепла, необходимого на нагрев материала и влаги в нем

$$Q_1 = m \cdot c(t - t_1) + m_w \cdot c_w(t_2 - t_1);$$

- тепла, расходуемого на испарение влаги

$$Q_2 = m_w \cdot r;$$

- теплового эффекта химической реакции дегидратации

$$Q_3 = m \cdot Q_t \cdot \beta;$$

Тогда уравнение теплового баланса принимает вид

$$\alpha F \Delta t \tau = Q$$

или

$$\alpha F \Delta t \tau = m \cdot c (t - t_1) + m_w c_w (t_2 - t_1) + m_w r + m Q_t \beta$$

где m – масса материала, кг; α – коэффициент теплоотдачи от теплоносителя к материалу, Вт/м² гр; F – тепловоспринимающая поверхность материала, м²/кг; Δt – разность температур между материалом и теплоносителем; τ – время, с; c – теплоемкость материала, Дж / кг гр; t , t_1 – соответственно температура материала на выходе из установки и на входе в установку; t_2 – температура испарения влаги; m_g – масса теплоносителя, кг; c_g – теплоемкость теплоносителя, Дж/ кг гр; m_w – масса влаги в материале, кг; r – удельная теплота парообразования, Дж / кг; Q_t – тепловой эффект реакции при температуре протекания реакции, Дж/кг; β – степень завершенности химической реакции.

Продолжительность обжига во взвешенном состоянии

$$\tau = \frac{Q}{F \cdot \alpha \cdot \Delta t},$$

где F – тепловоспринимающая поверхность материала, м²/с; α – коэффициент теплоотдачи между теплоносителем и материалом; Δt – среднелогарифмическая разность температур.

Тепловоспринимающая поверхность материала, м²/с

$$F = \frac{6 \cdot G}{d \cdot \rho_M};$$

где ρ_M – плотность материала, кг/м³, Δt – среднелогарифмическая разность температур между теплоносителем и материалом, °С [1];

$$\Delta t = \frac{\Delta t_B - \Delta t_M}{2,3 \lg \frac{\Delta t_B}{\Delta t_M}},$$

где Δt_B – наибольшая разность температур между газовым потоком и материалом, °С; Δt_M – наименьшая разность температур между газовым потоком и материалом, °С.

Наибольшая разность температур при прямотоке

$$\Delta t_B = t_n^{\Gamma} - t_n^M,$$

где $t_n^{\Gamma}; t_n^M$ – соответственно начальная температура газа и материала, °С.

Наименьшая разность температур при прямотоке

$$\Delta t_M = t_K^{\Gamma} - t_K^M.$$

где $t_K^{\Gamma}; t_K^M$ – соответственно конечная температура газа и материала.

Теоретическое определение коэффициента теплоотдачи осуществляем по [1]

$$\alpha = \frac{Nu \cdot \lambda}{d},$$

где λ – коэффициент теплопроводности теплоносителя, Вт/м·гр; d – диаметр частицы материала, м; Nu – критерий Нуссельта.

Внутренний гидравлический диаметр дегидратора в начале термообработки

$$D = \sqrt{\frac{4V}{\pi\omega}},$$

где V – секундный расход теплоносителя, м³/с; ω – действительная скорость движения газов, м/с.

Действительная скорость движения газов определяется по скорости витания наиболее крупных частиц материала. При этом, по мнению П.В. Левченко [3] она должна на (20 – 30) % превышать скорость витания, чтобы не создавать лишние аэродинамические сопротивления и не способствовать увеличению расхода энергии. Соколов [1] считает, что действительная скорость движения газов должна быть больше скорости витания взвешенных частиц в 1,5 – 2 раза.

Секундный расход теплоносителя на входе в обжиговую установку представляет собой произведение определённого заранее (из теплового баланса) удельного расхода теплоносителя на производительность обжиговой установки

$$V = V_{\varepsilon} \cdot P \cdot \frac{273+t}{273}$$

где P – производительность обжиговой установки по конечному продукту, кг/с.

На выходе из обжиговой установки к удельному объёму теплоносителя добавляется влага, выделившаяся при дегидратации

$$V = \left[V_{\varepsilon} \left(1 + \frac{t}{273} \right) + v_{H_2O}^m \right] P$$

где V_{ε} – количество теплоносителя, определяемое из уравнения теплового баланса.

Количество водяных паров, выделившихся при дегидратации дигидрата сульфата кальция до полуводного гипса

$$v_{H_2O}^m = \frac{G_c \cdot M_{1,5H_2O} \cdot (CaSO_4 \cdot 2H_2O)}{M_{CaSO_4 \cdot 2H_2O \cdot \rho_{6,n}} \cdot 100}$$

Гидравлический диаметр дегидратора на выходе из обжиговой установки, м

$$D = \sqrt{\frac{1,27 \cdot P \cdot \left(V_{\varepsilon} \frac{273+t}{273} + \frac{G_c \cdot M_{1,5H_2O} \cdot (CaSO_4 \cdot 2H_2O)}{M_{CaSO_4 \cdot 2H_2O \cdot \rho_{6,n}} \cdot 100} \right)}{\omega_{\varepsilon}}}$$

Широко известна формула определения длины пути прохождения частичками материала, который транспортируется газовым потоком

$$l = (\omega_{\Gamma} - \omega_{\text{в}}) \tau$$

Экспериментальные исследования траектории движения частиц фосфогипса при транспортировании их теплоносителем внутри вертикальной шахты – часть трубы сделана из кварцевого стекла – показали, что частицы материала движутся не прямолинейно, а по спирали.

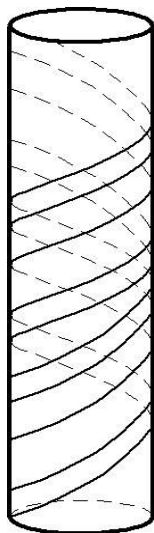


Рис. Путь движения частиц фосфогипса при транспортировании их теплоносителем.

Очевидно, что высота дегидрататора должна быть меньше пути движения частиц в случае, если при определении времени движения частиц учтен период, необходимый для завершения всех тепловых процессов, в том числе и химических реакций.

Тогда формула высоты дегидрататора принимает вид

$$H = k \cdot l,$$

где k – коэффициент, учитывающий непрямолинейность движения частиц материала и продолжения теплообмена в циклонах и соединительных трубах.

В настоящее время величина этого коэффициента уточняется.

Выводы.

Предложена математическая модель взаимосвязи между гидравлическим диаметром дегидрататора и основными параметрами теплоносителя и твердой взвеси в нем, которая позволяет при определении гидравлического диаметра учитывать не только характеристику теплоносителя, но и основные параметры частиц материала, взвешенных в газовом потоке.

Список литературы: 1. Соколов В.Н. Машины и аппараты химических производств / В.Н. Соколов. – Л.: Машиностроение, 1982. – 306 с. 2. Воробьев Х.С. Теплотехнические расчеты цементных печей и аппаратов / Х.С. Воробьев, Д.Я. Мазуров. – М.: Высшая школа, 1982. – 547 с. 3. Левченко П.В. Расчеты печей и сушил силикатной промышленности / П.В. Левченко. – М.: Высшая школа, 1968. – 368 с.

Содержание

1.	О.Л. СІНЧЕСКУЛ, А.М. БУТЕНКО, Є.О. МИХАЙЛОВА, В.О. ЛОБОЙКО ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КАТАЛІЗАТОРА СТК, ЯКИЙ НЕ МІСТИТЬ СПОЛУК СУЛЬФУРУ	3
2.	А.А. МАЙЗЕЛИС, Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, Л.В. ТРУБНИКОВА ВЛИЯНИЕ ИЗБЫТКА АММИАКА НА ВЫДЕЛЕНИЕ МЕДИ И НИКЕЛЯ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ	11
3.	В.В. ЄВЛАШ, М.І. ПОГОЖХ, В.О. АКМЕН, О.Г. ДЬЯКОВ ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ СОЛОДКИХ ПЛИТОК ЗБАГАЧЕНИХ ГЕМОВИМ ЗАЛІЗОМ	15
4.	В.К. ТИМЧЕНКО, Н.С. СИТНИК, Н.В. ЛИТВИНЕНКО МОЖЛИВІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ ДТА У ТЕХНОХІМКОНТРОЛІ ВИРОБНИЦТВА МИЛА	19
5.	С.Н. КОЗУБ, П.А. КОЗУБ, Г.И. ГРИНЬ, А.А. ЛАВРЕНКО, А.М. РЕЗНИЧЕНКО, Л.Н.БОНДАРЕНКО ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ КАДМИЕВЫХ ОТХОДОВ	25
6.	В.И. ЛАРИН, Л.М. ЕГОРОВА, Э.Б. ХОБОТОВА, М.А. ДОБРИЯН АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ СПЛАВА Л-62 В ВОДНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ	29
7.	О.О. СМЕРНОВ, Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, О.Ю. БРОВІН, А.М. БОРИСЕНКО КІНЕТИКА І ХІМІЗМ ВИДІЛЕННЯ ДІОКСИДА ХЛОРУ НА ОКСИДНОРУТЕНІЄВОМУ ТИТАНОВОМУ АНОДІ	37
8.	А.І. ПОСТОРОНКО ОЧИСТКА СТІЧНИХ ВОД ПІСЛЯ ПРОМИВКИ ЕЛЕКТРОФІЛЬТРІВ ВАПНЯНИХ ПЕЧЕЙ	42
9.	В.В. БРЕМ, В.Я. КОЖУХАР, І.В. ДМИТРЕНКО, С.П. БУГА ДОСЛІДЖЕННЯ ВОЛОГОПОГЛИНАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ КАРБОНІЗОВАНИХ ФЛЮСІВ	45
10.	Л.М. ЕРАЙЗЕР, Л.В. ІВАНЧЕНКО РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ ПОЛІМІНЕРАЛЬНИХ КАЛІЙНИХ РУД МЕТОДОМ СУЛЬФАТНОГО ВИЛУГОВУВАННЯ	57
11.	Е.В. СЕМКИНА, Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, Л.В. ЛЯШОК, О.В. БОРЗЕНКО СИНТЕЗ МЕДНЫХ НАНОВОЛОКОН В МАТРИЦЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	65
12.	В. ЛЯШОК, И.А. АФОНИНА, А.В. ВАСИЛЬЧЕНКО, Т.В. ОРЕХОВА ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПА _H -Pd-ЭЛЕКТРОДА	69
13.	О.В. АНТОНОВ ВПЛИВ СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АНОДУ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ПЛЮМБУМУ (IV)	74
14.	А.М. МАНУЙЛОВ, И.И. СТЕПАНОВА, Н.Н. КУКОВИЦКИЙ, А.В. МАРТЫНОВ, В.В. МАНЬКОВСКИЙ РАЗРАБОТКА ОСНОВНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ВОД ГОРОДСКИХ ФОНТАНОВ	80
15.	В.В. ЯКОВЛЄВ ІНЖЕНЕРНІ ЗАХОДИ ДЛЯ ПОКРАЩЕННЯ ЯКОСТІ КОЛОДЯЗНИХ ВОД	86

16.	Т.О. КУЗНЕЦОВА, М.Ф. ПЕРЦЕВИЙ, С.В. ЖУРАВЛЬОВ ДОСЛІДЖЕННЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ МОДЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ ХАРЧОВИХ РЕЧОВИН	93
17.	Е.А.БОГДАН, Л.А. ПИРОЖЕНКО, Д.В. НАКОНЕЧНЫЙ, А.А. ВЕРЕВКИН, Н.Е. ПОЛЯНСКИЙ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТРАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ВЫСОКООМНОГО CdZnTe В ЙОДСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ	98
18.	О.С. МИХАЙЛЮТА, В.В. КОЛЕДА, Є.В. АЛЕКСЄЄВ, Е.С. ЦИБУЛЬКО, Т.А. КОСТЕНКО КАОЛІНИ МАЙДАН-ВІЛЬСЬКОГО РОДОВИЩА – ПЕРСПЕКТИВНА СИРОВИНА ДЛЯ КЕРАМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ	104
19.	А.Б. ЦЕЛИЩЕВ, М.Г. ЛОРИЯ, И.И. ЗАХАРОВ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА	111
20.	П.В. ГУРСЬКИЙ, Д.О. БІДЮК, Ф.В. ПЕРЦЕВОЙ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІН ЛІПІДІВ ЯДРА СОНЯШНИКОГО НАСІННЯ ЗА ЙОГО ГІДРОТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ	124
21.	А.Г. ШУДРЕНКО, Л.Г. ГАРМАШ, Н.А. КУРЯКИН АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ И ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ	134
22.	О.Г. ЛЕВИЦЬКА, М.Д. ВОЛОШИН, С.Х. АВРАМЕНКО ТЕПЛОВІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСІВ ПЛАВЛЕННЯ-ОХОЛОДЖЕННЯ СИРОВИННОЇ СУМІШІ ІЗ ОСАДІВ СТІЧНИХ І ВІДХОДІВ ПЛАСТИКУ, ЩО УТИЛІЗУЄТЬСЯ	138
23.	Я.А. ПОКРОЕВА, Л.Л. БРАГИНА КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ СТЕКЛОФРИТТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ШЛИКЕРОВ ИЗ СМЕСЕЙ RTU	145
24.	П.О. НЕКРАСОВ ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОБІОЛОГІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ЖИРОВИХ СИСТЕМ, ЗБАГАЧЕНИХ ДІАЦИЛГЛІЦЕРИНАМИ	151
25.	О.В. ШАЛЫГИНА, А.П. ОДИНЦОВА, Л.Л. БРАГИНА ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРОВНЫХ СВЕТЛООКРАШЕННЫХ СТЕКЛОЭМАЛЕЙ ДЛЯ ПОРОШКОВОЙ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	156
26.	В.И. ВИННИЧЕНКО, Д.В. ЛИСИН, Н.Н. МОКРЕНКО, В.В. КУЗЕМСКИЙ, Ю.А. БОНДАРЕНКО ПАРАМЕТРЫ УСТАНОВКИ ДЛЯ ТЕРМООБРАБОТКИ ТВЕРДОЙ ВЗВЕСИ ФОСФОГИПСА В ПОТОКЕ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ	162

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Збірник наукових праць

Випуск № 65

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. № 159-11

Підп. до друку 09.11.2011 р. Формат 60х84 1/16. Папір офісний.
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 9,5. Обл.-вид. арк. 9,5.
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 030230. 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