

ISSN 2079-0821



ВІСНИК
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ
«ХПІ»

28'2014

Харків

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

ВІСНИК

**НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХПІ»**

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 28 (1071) 2014

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

Харків
НТУ «ХПІ», 2014

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – 180 с.

Державне видання

**Свідоцтво Держкомітету з інформаційної політики України
КВ № 5256 від 2 липня 2001 року**

Збірник виходить українською та російською мовами.

Вісник Національного технічного університету «ХПІ» внесено до «Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук», затвердженого Постановою президії ВАК України від 26 травня 2010 р., № 1 – 05/4 (Бюлетень ВАК України, № 6, 2010 р., с. 3, № 20).

Координаційна рада:

Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф. (**голова**);
К.О. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук, доц. (**секретар**);
А.П. МАРЧЕНКО, д-р техн. наук, проф.; Є.І. СОКОЛ, д-р техн. наук, чл.-кор. НАН України;
Є.Є. АЛЕКСАНДРОВ, д-р техн. наук, проф.; А.В. БОЙКО, д-р техн. наук, проф.;
Ф.Ф. ГЛАДКИЙ, д-р техн. наук, проф.; М.Д. ГОДЛЕВСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф.;
А.І. ГРАБЧЕНКО, д-р техн. наук, проф.; В.Г. ДАНЬКО, д-р техн. наук, проф.;
В.Д. ДМИТРИЄНКО, д-р техн. наук, проф.; І.Ф. ДОМНІН, д-р техн. наук, проф.;
В.В. СПІФАНОВ, канд. техн. наук, проф.; Ю.І. ЗАЙЦЕВ, канд. техн. наук, проф.;
П.О. КАЧАНОВ, д-р техн. наук, проф.; В.Б. КЛЕПІКОВ, д-р техн. наук, проф.;
С.І. КОНДРАШОВ, д-р техн. наук, проф.; В.М. КОШЕЛЬНИК, д-р техн. наук, проф.;
В.І. КРАВЧЕНКО, д-р техн. наук, проф.; Г.В. ЛІСАЧУК, д-р техн. наук, проф.;
В.І. НІКОЛАЄНКО, канд. іст. наук, проф.; П.Г. ПЕРЕРВА, д-р екон. наук, проф.;
В. А. ПУЛЯЄВ, д-р техн. наук, проф.; М.І. РИЩЕНКО, д-р техн. наук, проф.;
В.Б. САМОРОДОВ, д-р техн. наук, проф.; Г.М. СУЧКОВ, д-р техн. наук, проф.;
Ю.В. ТИМОФІЄВ, д-р техн. наук, проф.; М.А. ТКАЧУК, д-р техн. наук, проф.

Редакційна колегія серії:

Відповідальний редактор: М.І. Рищенко, д-р техн. наук, проф.

Відповідальний секретар: Г.М. Шабанова, д-р техн. наук, проф.

Члени редколегії: В.Л. Авраменко, канд. техн. наук, проф.;

Б.І. Байрачний, д-р техн. наук, проф.; Л.Л. Брагіна, д-р техн. наук, проф.;

Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.; Г.І. Гринь, д-р техн. наук, проф.;

А.М. Каратєєв, д-р хім. наук, проф.; М.Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф.;

О.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.; А.С. Савенков, д-р техн. наук, проф.;

Г.Д. Семченко, д-р техн. наук, проф.; С.О. Слобідський, д-р техн. наук, проф.;

Р.Д. Ситнік, д-р техн. наук, проф.; Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф.;

В.П. Шапорев, д-р техн. наук, проф.

У квітні 2013 р. Вісник Національного технічного університету «ХПІ», серія «Хімія, хімічна технологія та екологія» включений у довідник періодичних видань бази даних «Ulrich's Periodicals Directory» (New Jersey, USA).

З номеру 42'2012 Вісник НТУ «ХПІ» має власну подвійну нумерацію: № 42 (948).

Рекомендовано до друку Вченою радою НТУ «ХПІ».

Протокол № 5 від 30 травня 2014 р.

Зміст

О.В. АЛТУХОВА

Принципы формирования топологий схем тока сред в пластинчатых теплообменных аппаратах химических и других производств 3

Р. Д. АПОСТОЛОВА, Р. П. ПЕСКОВ, Е. М. ШЕМБЕЛЬ

Анализ температурной зависимости электрохимической активности композиций шпинели LiMn_2O_4 с углеродными нанотрубками в модельном литиевом аккумуляторе 11

Д.В. БЕКНАЗАРЯН, В.М. КОШЕЛЬНИК, А.А. ЛАРИН

Компьютерная диагностика температурного состояния и прогнозирование ресурса огнеупорной кладки варочной зоны стекловаренной печи с воздушным охлаждением 24

А.М. БУТЕНКО, В.О. ЛОБОЙКО, М.А. БЛІНКОВ, О.Л. СІНЧЕСКУЛ

Вплив тривалості обробки малополярних рідин на ступень їх зневоднення 32

І.Ю. ЄРМОЛЕНКО

Кінетика електрохімічного розчинення сплаву ВК8 у лужному дифосфатному електроліті 38

С.О. КИСЕЛЬОВА

Дослідження механізму гідратації вапна під впливом розчинів електролітів 45

Т.А. КОРОЛЮК, І.Г. РАДЗІЄВСЬКА, С.І. УСАТЮК, Є.Р. ЗАЄЦЬ

Стійкість горіхової олії при різних режимах окиснення 53

Д.Г. КОРОЛЯНЧУК, В.Г. НЕФЕДОВ, О.Г. СЕРЕДЮК, Н.Я. КУЗЬМЕНКО,

В.В. БУГРЫМ

Электролитическое получение оксибутилалкоголята титана 60

Л.В. КРИЧКОВСЬКА, В.С. МАРЧЕНКО, А.П. БЄЛІНСЬКА, В.В. АНАН'ЄВА

Дослідження протиопікової дії емульсійного косметичного засобу 66

Г.В. ЛИСАЧУК, Р.В. КРИВОБОК, А.В. ЗАХАРОВ, Е.Ю. ФЕДОРЕНКО,

Ю.Д. ТРУСОВА

Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники 72

Н.А. ЛЮБИМОВА

Активный контроль технологических нарушений при биохимической водоочистке коксохимзавода 80

М.О. МОРОЗ

Удосконалення абсорбційних процесів в технології нітратної кислоти за рахунок ефекту кавітації та перерозподілу газорідних потоків 88

Л. В. КРИЧКОВСКАЯ, АЛАЛИ МУСАНА	
Поиски сорбентов для утилизации загрязнений воды нефтепродуктами	92
А.Д. ОСИПОВ	
О зависимостях характеристик распределения примесей в некоторых системах, содержащих элементы IV – VI групп	98
П.Ф. ПЕТИК, І.П. ПЕТИК	
Розділення фаз при лужній нейтралізації жирів в системі полярних розчинників	103
О.П. РЫЖОВА, А.В. НОСЕНКО, М.А. ХОХЛОВ	
Исследование процессов, происходящих при обжиге эмалевых покрытий с селенокадмиевым красным пигментом	108
С.Ю. САЕНКО, В.А. ШКУРОПАТЕНКО, Р.В. ТАРАСОВ, С.А. САВИНА, Е.А. УЛЫБКИНА, Ф.В. БЕЛКИН, Д.А. КОЛЕСНИКОВ, М.Г. КОВАЛЕВА	
Получение фторапатита осаждением из водных растворов	117
Э.В. САНИН, А.И. НОВИКОВ, А.Д. РОШАЛЬ	
Производные 2-(3-кумароил)бензопирилия как перспективные флуоресцентные зонды для детектирования протеинов в водных растворах	128
О.Л. СМЕРНОВА, Ю.Л. КУТЕНКО, А.С. КОВАЛЬЧУК, О.Л. МАТРУНЧИК	
Электродные процессы на медном электроде в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах	135
И.А. ТОКАРЕВА, Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, Л.В. ЛЯШОК	
Электродные равновесия в системе ниобий – оксид – электролит	143
В.И. УБЕРМАН, Л.А. ВАСЬКОВЕЦ	
Показатели арбитражного эффекта экологического контроля	147
А.О. ФЕДОРЕНКО, В.С. КУБЛАНОВСКИЙ, Е.Д. ПЕРШИНА, О.М. ФЕДОРЕНКО	
Ніобієвий катод для електрохімічного синтезу титану(III) сульфату в технології титану (IV) оксиду	163
Д.С. СИДОРЕНКО, Г.Г. ТУЛЬСКИЙ, Н.С. ОПАЛЕВА, В.Д. КАЛУГИН	
Коррозионно–электрохимическое растворение в водно–неводных растворах сплавов алюминия в гидродинамическом режиме	171

О.В. АЛТУХОВА, асп., НТУ «ХПИ»

ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТОПОЛОГИЙ СХЕМ ТОКА СРЕД В ПЛАСТИНЧАТЫХ ТЕПЛООБМЕННЫХ АППАРАТАХ ХИМИЧЕСКИХ И ДРУГИХ ПРОИЗВОДСТВ

В статье представлен принципиально новый уточненный метод расчета пластинчатого теплообменного аппарата с учетом специфики схемы тока сред внутри аппарата. Описаны основные принципы формирования топологий схем тока сред как структурной основы при создании сменных модулей уточненных расчетов пластинчатых теплообменников для синтезаторов средств расчета и оптимизации теплообменного оборудования различного назначения и конструкций.

Ключевые слова: топология, схема тока сред, пластинчатые теплообменные аппараты, оптимизация, алгоритм.

Вступление. В настоящее время расчет пластинчатых теплообменных аппаратов (ПТА) проводится по общепринятым методикам, базирующимся в основном на эмпирических данных – результатах экспериментов. Такие методики описаны в [1 – 3]. Все они предполагают расчет ПТА как единой теплопередающей поверхности, т.е. при расчете учитывается только общая схема тока сред в аппарате (общий прямоток, противоток или перекрестный ток). На самом же деле внутри аппарата схема тока сред представляет собой сложный комплекс объединенных между собой прямоточных/противоточных элементов или элементов с перекрестным током сред. Иногда поправку на влияние их при стандартном методе расчета учитывают введением некоторых эмпирических коэффициентов, как, например, в [4].

При большом числе пластин в аппарате фактором влияния схемы тока сред действительно можно пренебречь. Однако в некоторых аппаратах количество пластин может быть настолько мало, что при расчете теплообмена следует учитывать влияние схем тока сред. Это вносит существенную неточность в результаты расчета.

Итак, проблема, существующая в настоящее время, состоит в отсутствии методики, позволяющей добиваться большей точности расчета ПТА. Как же повысить эту точность?

Решением может стать применение фрактального подхода, позволяющего проводить уточненный расчет поэтапно путем объединения элементов в

© О.В. Алтухова, 2014

пары, ряды и комплексы теплообменных поверхностей. Универсальная фрактальная классификация и способы определения функций эффективности элементов, пар, рядов и комплексов элементов подробно описаны в [5, 6].

Применение уточненной методики открывает следующие возможности:

1. Удешевление теплообменников и снижение энергозатрат при их эксплуатации за счет уменьшения необходимого коэффициента запаса. Введение этого запаса связано с необходимостью компенсации возможной погрешности расчета. Следовательно, с ее уменьшением возможно и уменьшение запаса, что значительно улучшит результаты оптимизации.

2. Проведение нестандартных расчетов, требующих поэлементного учета условий теплообмена, а также конструктивных параметров теплопередающих поверхностей. Так в [8] описан случай, требующий расчета аппарата, набранного из различных типов пластин.

3. Предотвращения попадания при расчете в зону нереальности работы аппарата (например, когда температура греющего теплоносителя оказывается ниже температуры нагреваемого).

4. Уход от введения эмпирических коэффициентов, возможность использования теоретических формул без поправок и ограничений.

Итак, **цель** создания уточненной методики: добиться учета специфики схемы тока сред, а также изменения условий теплообмена, при расчете ПТА чтобы повысить его точность.

Цель формирует **задачи**:

1. Разработать методику уточненного расчета теплопередачи в ПТА с учетом специфики схемы тока сред в них. Для этого потребуется адаптировать существующий метод фрактального расчета комплексов аппаратов для расчета отдельного аппарата как комплекса элементов, доработать необходимые, но отсутствующие компоненты.

2. Создать методику пригодной для реализации на ЭВМ – создать алгоритм, реализующий эту методику. Эта необходимость продиктована объемом вычислений при уточненном расчете, которые практически невозможно проводить вручную.

Итак, поставлена задача создания методики уточненного расчета ПТА с учетом специфики схемы тока сред в них, пригодной для компьютерного расчета.

Однозначно описать связи между элементами – значит задать **топологию схемы тока сред** в ПТА. Принцип формирования топологии теплооб-

менных комплексов описан в [6].

На рис. 1 приведен пример схемы тока сред в аппарате, в котором среда, отдающая тепло, (далее среда О) разбивается на 4 параллельных потока, а среда, воспринимающая тепло, (далее среда В) – на 3.

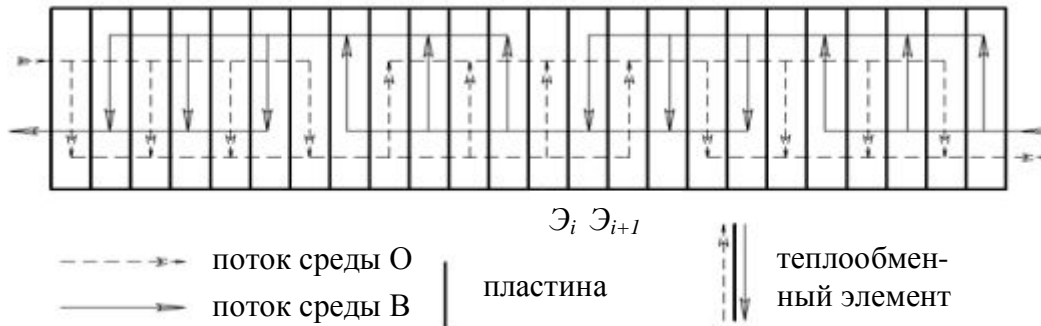


Рис. 1 – Пример схемы тока сред в ПТА, основные ее элементы

Теплообменный элемент (ТЭ) – это часть ТА, включающая пластину и части омывающих ее потоков сред О и В, причем они отделены таким образом, что через границы ТЭ передача тепла отсутствует.

Кроме того, для адаптации фрактального метода к уточненному расчету ПТА необходимо однозначное описание схемы тока сред в аппарате.

Схема тока сред (СТС) – взаимное направление движения сред в структурной единице (комплексе аппаратов, аппарате или его части).

К элементарным схемам тока сред относятся: параллельный ток (противоток и прямоток), перекрестный ток. Перечисленные схемы могут быть как общими схемами тока в аппарате, так и локальными схемами для элемента. Например, при общем противотоке в аппарате при уточненном рассмотрении схема может содержать несколько прямоточных и противоточных элементов, либо все ее элементы – перекрестный ток. Примеры приведены на рис. 2.



Рис. 2 – Примеры схем параллельного тока сред в ПТА

Исходя из определения топологии теплообменных комплексов, приведенного в [6], сформулируем следующее определение: **топология схемы тока сред в ПТА** – однозначное описание схемы тока сред в ПТА, определяющее порядок соединения ТЭ, их индекс противоточности и долю общего потока среды в элементе.

Топология будет зависеть не только от конструкции аппарата, но и от его температурного режима. Это связано с тем, что формирование ТЭ зависит от теплового потока – ось теплообмена будет иметь разное положение при различных температурных и гидравлических режимах аппарата той же конструкции.

Топология содержит информацию о:

а) соединении элементов в ПТА – порядке прохождения каждой из сред через элементы;

б) индексе противоточности каждого элемента;

в) *коэффициенте распределения сред* – доле от общего потока среды, проходящей через элемент.

Первые два элемента топологии однозначно задаются конструкцией аппарата. Сложность определения третьего элемента топологии состоит в том, что поток среды в элементе определяется путем итераций, включающих элементы как конструктивного, так и теплового расчетов. Т.к. невозможно изначально определить температуры сред в каждом элементе, то невозможно узнать и количество передаваемого в нем тепла. Ось теплообмена, являющаяся границей ТЭ, таким образом, в ходе итераций не имеет конкретного положения.

Методика теплового расчета с применением иерархического метода разработана и приведена в [6]. В разработке нуждаются только принципы формирования элементов топологии, а также принцип уточнения коэффициентов распределения сред.

Определим, в каких случаях имеет место упрощение СТС:

1. ПТА одноходовый по обеим средам: в этом случае схема соединения элементов упрощена – все они являются соединенными параллельно, а индекс противоточности каждого элемента одинаков с индексом противоточности аппарата. Коэффициенты распределения сред в каждом элементе равны 0,5. В таком случае уточненный расчет аппарата не имеет смысла и не проводится.

2. Перекрестный ток в элементах: в этом случае такая схема тока будет присутствовать в каждом элементе ПТА, однако при этом общая схема движения сред в ПТА может быть прямоточной или противоточной при ходовости аппарата больше 1.

3. Расчет проводится по принципу неизменности условий теплообмена в элементах ПТА. В этом случае коэффициент распределения сред

каждого элемента по каждой среде будет равен 0,5.

Описание топологии схемы тока сред обычно принято делать в виде *распределительных матриц смежности* для каждой из сред (О и В). Матрицы заполняются значениями коэффициентов распределения сред и отражают соединение элементов средами. Индексы противочности следует формировать отдельно.

Обозначим используемое далее понятие.

Число параллельных каналов по i -й среде – количество потоков, на которые дробится среда в ПТА.

Далее для обозначения СТС будем указывать 2 числа: количество каналов по среде О и В соответственно.

Принцип их заполнения приведен в [6].

Матрица является квадратной. В элементы матрицы (на пересечении столбцов и строк) матрицы записываются численные значения коэффициента распределения среды. Определение элемента матрицы $[a, b]$: a (горизонтальная строка) – номер ТЭ, в который входит среда; b (вертикальный столбец) – номер ТЭ, из которого выходит среда. В каждый элемент записывается значение коэффициента распределения сред для ТЭ, в который входит среда (по значению a). Если среда в аппарат не входит, элемент матрицы остается нулевым. Кроме номеров элементов в матрице существуют столбец и строка под номером 0. Они отражают вход в аппарат и выход из него. Для горизонтальной строки этот элемент является последним (выход из аппарата), для столбца – первым (вход в аппарат).

Особенности построения матриц:

1. Элементы, соединенные средой параллельно, (группы элементов) в распределительной матрице смежности находятся в одном горизонтальном ряду (сумма их коэффициентов распределения сред равна 1) и одном вертикальном столбце.

2. В построении групп участвуют только ненулевые элементы.

3. Горизонтальные строки в группе элементов будут одинаковые.

4. Порядок заполнения матриц зависит от общей схемы тока в аппарате (характер движения среды: от первого элемента к последнему или наоборот – от последнего к первому) и не зависит от характера ввода сред на первую пластину.

Подобные матрицы наглядно описывают топологию, применимы при ручном расчете комплексов с небольшим числом элементов.

В случае уточненного расчета ПТА они имеют ряд недостатков. В первую очередь это громоздкость.

При расчете ПТА количество элементов в нем, равное числу пластин в аппарате, может достигать 860 шт. Столько же элементов будет содержать матрица и в горизонтальном, и в вертикальном ряду. Причем значения в горизонтальных рядах фактически дублируются. Они отражают только, из каких элементов среда выходит. При компьютерном расчете матрицу придется хранить в оперативной памяти, что займет значительный ее объем, кроме того при формировании матрицы и при дальнейшем считывании данных будет производится огромное число запросов.

Следовательно, оптимально было бы перейти к другой форме записи топологии СТС, более компактной, однако отражающей те же данные, и полностью и однозначно описывающей топологию.

Предлагаем все данные, отражающие топологию СТС, вносить в единую сводную матрицу. Первая строка матрицы заполняется значениями индекса противоточности элементов. Заполняется один раз и в последующих итерациях не уточняется. Далее необходимо задать порядок прохождения сред через элементы.

Введем новое понятие.

Группа элементов – набор теплообменных элементов, при прохождении через которые поток среды в ТА разбивается на параллельные потоки.

Номера групп элементов – целые числа. Число групп элементов меньше или равно числу пластин в аппарате, участвующих в теплообмене (без крайних пластин).

Таким образом, мы фактически имеем те же данные, что и в распределительных матрицах смежности. Группы элементов нумеруются строго по порядку. Поэтому, если элемент находится, например, в группе 3, то поток среды пришел в него из элементов группы 2 и уйдет после него в элементы группы 4. Таким образом, порядок прохождения сред через элементы задается однозначно. Группы элементов формируются единоразово и в последующем не уточняются.

Последние строки матрицы – коэффициенты распределения сред О и В. Они зависят от условий теплообмена в элементе, поэтому их уточнение проводится итерационно с полным тепловым расчетом аппарата. Следовательно, последние 2 строки матрицы переформируются каждую итерацию.

Пример описанной матрицы топологии СТС приведен в таблице.

Таблица – Форма матрицы топологии СТС в ПТА

Наименование величины		Номер элемента				
		1	2	...	$i-1$	i
Эффективность элемента, $p \in [0; 1]$						
Группа элементов	по среде О, $N_{O_i} = 1, 2 \dots$					
	по среде В, $N_{B_i} = 1, 2 \dots$					
Коэффициент распределения	среды О, $\varphi_{O_i} \in [0; 1]$					
	среды В, $\varphi_{B_i} \in [0; 1]$					

В общем виде порядок поверочного расчета будет следующий:

1. Формирование индекса противоточности каждого ТЭ (строка 1 матрицы топологии СТС).

2. Формирование последовательности групп элементов, через которые проходят среды – задание порядка прохождения сред через элементы (строки 2 и 3 матрицы).

3. Формирование предварительных коэффициентов распределения сред: изначально принимаем равномерное распределение потоков сред между элементами (строки 4 и 5 матрицы).

4. Поэлементный тепловой расчет с применением иерархического метода. Уточнение реальных температур сред в элементах.

5. Уточнение коэффициентов распределения сред. Перезаполнение строк 4 и 5 матрицы.

6. Проверка сходимости коэффициентов распределения сред: при значении общей погрешности ниже заданной расчет считаем законченным, в противном случае производится повторный расчет для элементов, погрешность в которых превышает допустимую поэлементную погрешность (расчет повторяется с п.4).

Проектный расчет в свою структуру включает как элемент поверочный расчет.

Выводы.

Разработанный метод уточненного теплового расчета позволяет повысить точность вычисления, что повлечет за собой улучшение результатов оптимизации.

Список литературы: 1. Барановский Н.В. Пластинчатые и спиральные теплообменники / Н.В. Барановский, Л.М. Коваленко, А.Р. Ястребенецкий. – М.: «Машиностроение», 1973. – 288 с.
2. Пластинчатые теплообменные аппараты: каталог УкрНИИхиммаш // [сост. Л.М. Коваленко,

С.Л. Рудь]. – М.: Цинтихимнефтемаш, 1983. – 51 с. **3.** Теплообменники пластинчатые. Методы тепловых и гидромеханических расчетов: РД 26-01-107-86 / [состав. Л.М. Коваленко, С.И. Шуляк, К.М. Шаранова]. – Х.: УкрНИИХиммаш, 1987. – 106 с. – (Руководящий нормативный документ) **4.** Herwig H. Wärmeübertragung. Physikalische Grundlagen. Illustrierende Beispiele. Übungsaufgaben mit Musterlösungen / H. Herwig, A. Moschallski. – Berlin: Studium Technik, 2006. – 247 s. **5.** Каневец Г.Е. Обобщённые методы расчета теплообменников / Г.Е. Каневец. – К.: Наукова думка, 1979. – 352 с. **6.** Каневец Г.Е. Теплообменники и теплообменные системы / Г.Е. Каневец. – К.: Наукова думка, 1981. – 272 с. **7.** Каневец Г.Е. Введение в автоматизированное проектирование теплообменного оборудования / Г.Е. Каневец, И.Д. Зайцев, И.И. Головач. – К.: Наукова думка, 1985. – 232 с. **8.** Арсеньева О.П. Математическое моделирование и оптимизация разборных пластинчатых теплообменников / [О.П. Арсеньева, Л.Л. Товажнянский, П.А. Капустенко та ін.] // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2009. – № 2. – С. 17 – 25.

References: **1.** Baranovsky N.V. Plate and spiral heat exchangers / N.V. Baranowski, L.M. Kovalenko, A.R. Yastrebenetsky. – Moscow: Mashinostroenie, 1973. – 288 p. **2.** Plate heat exchangers: UkrNIHimMash directory // [comp. L.M. Kovalenko, S.L. Rud']. – M: Tsintihimneftemash, 1983. – 51 p. **3.** Plate heat exchangers. Methods of thermal and hydro-mechanical calculations: RD 26-01-107-86 / [comp. L.M. Kovalenko, S.I. Shuljak, K.M. Sharapova]. – Kharkov: UkrNIHimMash, 1987. – 106 p. – (Guiding normative document) **4.** Herwig H. Heat exchangers. Physical basis. Illustrated examples. Exercises with solutions samples / H. Herwig, A. Moschallski. – Berlin: Studium Technik, 2006. – 247 p. **5.** Kanevets G.E. Generalized methods of calculation of heat exchangers / G.E. Kanevets. – Kiev: Naukova Dumka, 1979. – 352 p. **6.** Kanevets G.E. Heat exchangers and heat exchanger systems / G.E. Kanevets. – K.: Naukova Dumka, 1981. – 272 p. **7.** Kanevets G.E. Introduction to computer-aided design of heat transfer equipment / G.E. Kanevets, I.D. Zaitsev, I.I. Holovatch. – K.: Naukova Dumka, 1985. – 232 p. **8.** Arsenyeva O.P. Mathematical modeling and optimization of gasketed plate heat exchangers / [O.P. Arsenyeva, L.L. Tovazhnyansky, P.A. Kapustenko et al] // Integrated technologies and energy saving. – 2009. – № 2. – P. 17 – 25.

Поступила в редакцію (Received by the editorial board) 22.05.14

УДК 621.565.94

Принципы формирования топологий схем тока сред в пластинчатых теплообменных аппаратах химических и других производств / О.В. АЛТУХОВА // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 3 – 11. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті представлено принципово новий метод розрахунку пластинчастого теплообмінного апарату з урахуванням специфіки схеми току середовищ всередині апарату. Описано основні принципи формування топологій схем току середовищ як структурної основи при створенні змінних модулів уточнених розрахунків пластинчастих теплообмінників для синтезаторів засобів розрахунку і оптимізації теплообмінного обладнання різноманітного призначення та конструкцій.

Ключові слова: топологія, схема току середовищ, пластинчасті теплообмінні апарати, оптимізація, алгоритм.

The principles of forming topologies of schemes of the current of the mediums in chemical plate heat exchangers and other industries / O.V. ALTUKHOVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 3 – 11. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

This article presents the fundamentally new method of the calculation of the plate heat exchanger taking into account the specifics of schemes of the current of the mediums inside the apparatus. The main principles of forming topologies of schemes of the current of the mediums as a structural basis in creating replaceable modules of the refined calculations of the plate heat exchangers for synthesizers the means of calculation and optimization of heat transfer equipment for different appointments and designs are described.

Keywords: topology, scheme of the current of the mediums, plate heat exchangers, optimization, algorithm.

УДК 541.136

Р. Д. АПОСТОЛОВА, ст. научн. сотр. ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
Р. П. ПЕСКОВ, асп. ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
Е. М. ШЕМБЕЛЬ, д-р хим. наук, проф., ХИТ ГВУЗ УГХТУ,
Днепропетровск

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИЙ ШПИНЕЛИ LiMn_2O_4 С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В МОДЕЛЬНОМ ЛИТИЕВОМ АККУМУЛЯТОРЕ

В статье проведен анализ снижения разрядных характеристик литиевого аккумулятора на основе перспективного электродного материала LiMn_2O_4 в композиции с многостенными углеродными нанотрубками при пониженной температуре. Выявлена роль сопротивления переноса зарядов через поверхность раздела композит/электролит, сопротивления переноса электронов в твердофазной составляющей композита и сопротивления миграции ионов лития в поверхностной пленке на композите в деградации зарядно-разрядных характеристик при температуре 259 и 271 К.

Ключевые слова: шпинель LiMn_2O_4 , углеродные нанотрубки, температурная зависимость, литиевый аккумулятор.

Вступление. Литий-ионные батареи (ЛИБ) широко используют в портативных электронных устройствах. Для масштабного применения их в более мощных и энергоемких устройствах таких, как электромобили, требуется

© Р.Д. Апостолова, Р.П. Песков, Е.М. Шембель, 2014

The principles of forming topologies of schemes of the current of the mediums in chemical plate heat exchangers and other industries / O.V. ALTUKHOVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 3 – 11. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

This article presents the fundamentally new method of the calculation of the plate heat exchanger taking into account the specifics of schemes of the current of the mediums inside the apparatus. The main principles of forming topologies of schemes of the current of the mediums as a structural basis in creating replaceable modules of the refined calculations of the plate heat exchangers for synthesizers the means of calculation and optimization of heat transfer equipment for different appointments and designs are described.

Keywords: topology, scheme of the current of the mediums, plate heat exchangers, optimization, algorithm.

УДК 541.136

Р. Д. АПОСТОЛОВА, ст. научн. сотр. ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
Р. П. ПЕСКОВ, асп. ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
Е. М. ШЕМБЕЛЬ, д-р хим. наук, проф., ХИТ ГВУЗ УГХТУ,
Днепропетровск

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИЙ ШПИНЕЛИ LiMn_2O_4 С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ В МОДЕЛЬНОМ ЛИТИЕВОМ АККУМУЛЯТОРЕ

В статье проведен анализ снижения разрядных характеристик литиевого аккумулятора на основе перспективного электродного материала LiMn_2O_4 в композиции с многостенными углеродными нанотрубками при пониженной температуре. Выявлена роль сопротивления переноса зарядов через поверхность раздела композит/электролит, сопротивления переноса электронов в твердофазной составляющей композита и сопротивления миграции ионов лития в поверхностной пленке на композите в деградации зарядно-разрядных характеристик при температуре 259 и 271 К.

Ключевые слова: шпинель LiMn_2O_4 , углеродные нанотрубки, температурная зависимость, литиевый аккумулятор.

Вступление. Литий-ионные батареи (ЛИБ) широко используют в портативных электронных устройствах. Для масштабного применения их в более мощных и энергоемких устройствах таких, как электромобили, требуется

© Р.Д. Апостолова, Р.П. Песков, Е.М. Шембель, 2014

снижение стоимости электродных материалов, являющейся значительной составляющей стоимости ЛИБ. Альтернативой дорогостоящему оксиду LiCoO_2 , используемому в коммерческих ЛИБ, может быть более дешевая шпинель LiMn_2O_4 . К числу недостатков шпинели LiMn_2O_4 относится низкая электронная проводимость. Чаще всего в коммерческих ЛИБ в качестве электропроводного наполнителя используют графит. В наших предыдущих исследованиях в модельном литиевом аккумуляторе показано, что скоростные и ресурсные характеристики механических смесей шпинели LiMn_2O_4 с природным графитом уступают таковым смесей шпинели с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) [1]. Используя мягкую алюминиевую фольгу как матрицу для композиций шпинели LiMn_2O_4 с углеродными нанотрубками, в тонкослойных электродах модельного литиевого аккумулятора удалось при длительном циклировании достигнуть стабильной разрядной емкости при высокой скорости разряда. Однако разрядная емкость композиций шпинели с МУНТ снижается при пониженной температуре.

В данной работе определена температурная зависимость электродных процессов композиций шпинели LiMn_2O_4 с углеродными нанотрубками, происходящих в редокс-реакции с литием в зависимости от температуры для выявления причин снижения разрядной емкости при пониженной температуре.

Методика эксперимента. Электрохимическое преобразование композиции шпинели LiMn_2O_4 с многостенными углеродными нанотрубками в редокс-реакции с литием исследовали в тонких пленках на алюминиевой основе. Тонкослойные электроды LiMn_2O_4 , МУНТ/Al получали механическим втиранием смеси шпинели (Merck) с МУНТ (10 масс. %) в алюминиевую матрицу толщиной 50 мкм по методу [2]. Использована алюминиевая фольга для конденсаторов, соответствующая ГОСТу 25905-83. Масса композиций в электроде составляет 0,20 – 0,50 мг·см⁻².

В качестве электропроводной добавки в композитных электродах использовали МУНТ с насыпной плотностью 25 – 30 г·дм⁻³, внешним диаметром нанотрубок 10 – 30 нм, удельной поверхностью 230 м²·г⁻¹, синтезированные каталитическим пиролизом этилена [3].

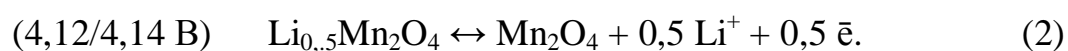
Электрохимические исследования проводили в 2-хэлектродном макетном дисковом литиевом источнике тока в габаритах 2325 при гальваностатическом зарядно-разрядном циклировании, а также в изолированной 3-х электродной ячейке с литиевым противоэлектродом и Li/Li^+ -электродом сравнения по методу электрохимической импедансной спектроскопии и цикличе-

ской вольтамперометрии с помощью аналитического радиометра VoltaLab PGZ 301.

Макетные аккумуляторы и экспериментальную ячейку заполняли электролитом состава этиленкарбонат (ЭК, Merck), диметилкарбонат (ДМК, Merck), 1 М LiClO₄ (Йодобром). Содержание воды в электролитах не превышало 0,006% по методу К. Фишера. Сборку макетов и ячеек производили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона.

Импедансные спектры (ИС) регистрировали и анализировали в частотном ряду 100 кГц – 0,01 Гц с помощью программ Zview, Zplot (Scribner Associates). ИС получены в ряду температур 259 – 327 К.

Результаты и их обсуждение. В макетном литиевом аккумуляторе исследовали композиты шпинели LiMn₂O₄, работающей в 4х-Вольтовой области потенциалов относительно Li/Li⁺-электрода, теоретическая удельная емкость которой 148 мАч·г⁻¹. Реакции (1, 2) представляют двухфазные процессы деинтеркаляции/интеркаляции ионов лития из/в тетраэдрических позиций/тетраэдрические позиции шпинельной структуры [4]:



разрядная емкость limn₂o₄, мунт/al-электрода в первых циклах составляет 112 – 120 мач·г⁻¹. получены высокие скоростные разрядные характеристики такого электрода. разрядная емкость достигает 98 – 100 мач·г⁻¹ при разрядной скорости 22,4 с и температуре 290 – 295 к. с – характеристика, имеющая размерность ма·г⁻¹, хс – значение тока, которым разряжается удельная емкость в течение (1·х⁻¹) ч. циклирование шпинельного композита при пониженной температуре приводит к снижению разрядной емкости (рис. 1), тогда как разрядная емкость поддерживается на уровне ≥ 100 мач·г⁻¹ на протяжении более 200 циклов при 290–295 к и токе разряда 1с.

Максимумы электрохимической активности композитного шпинельного электрода соответствуют потенциалам относительно Li/Li⁺-электрода, находящимся вблизи 4,14 и 4,05 В в деинтеркаляционном (зарядном) процессе и 4,12 и 3,96 В – в интеркаляционном (разрядном) процессе при комнатной температуре и выше таковой (рис. 2 а).

Они являются отражением фазовых переходов в шпинели с участием редокс-пар 4,05/3,96 В и 4,14/4,12 В.

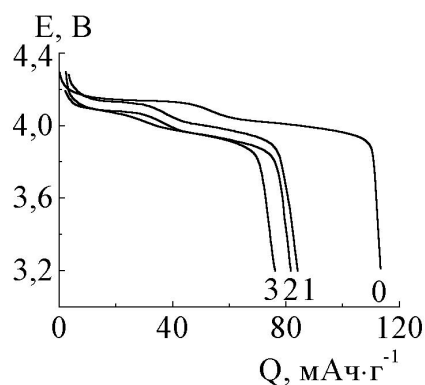


Рис. 1 – Зарядно-разрядные кривые LiMn_2O_4 , МУНТ/АІ в модельном аккумуляторе (1 – 3) после проведения 60 циклов при пониженной температуре (270 – 259 К). Скорость разряда, С: 1 – 0,3; 2 – 3,0; 3 – 9,0. Сравнительная кривая 0 получена при температуре 290 К и скорости 3С.

При повышении температуры от 293 до 327 К происходит незначительное смещение пиковых позиций тока и увеличение пиковых значений тока на циклических вольтамперограммах (рис. 2 а).

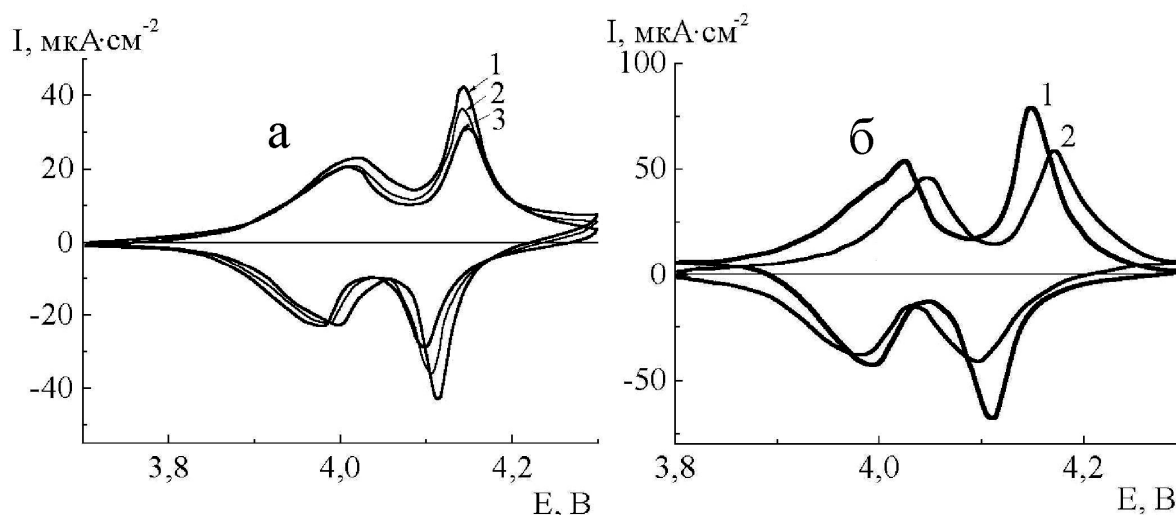


Рис. 2 – Циклические вольтамперограммы LiMn_2O_4 , МУНТ/АІ-электрода в зависимости от температуры, К: а – 293 (1), 307 (2), 327 (3); б – 271 (1) 293 (2).

С понижением температуры от 293 до 271 К разрядная емкость композита LiMn_2O_4 , МУНТ/АІ снижается на 12 % при скорости развертки потенциала $1 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, и положение пиков зарядного тока смещается в анодную сторону, достигая 20 – 25 мВ, разрядного – в катодном направлении на величину 10 – 12 мВ (рис. 2 б). Снижение пиковых значений тока с понижением температуры редокс-пары 4,14/4,12 В более существенное, чем редокс-пары 4,05/3,96 В и смещение положения пиков в деинтеркаляции больше, чем в интеркаляции.

В циклической вольтамперометрии токовый ответ как функция потенциала зависит от скорости реакции переноса электронов, электрохимической

активности электроактивных частиц, транспортных процессов в электролите и твердой фазе. Эти факторы температурнозависимы. Чтобы понять какой из них является ключевым в снижении разрядных характеристик шпинели с температурой, мы проанализировали температурную зависимость ряда параметров с помощью спектроскопии импеданса.

Сделано сопоставление параметров ИС LiMn_2O_4 , МУНТ/Al-электродов в контакте с электролитом, а также электропроводности спрессованной шпинели, электропроводности ее спрессованной композиции с МУНТ и электропроводности объемного электролита 1 М LiClO_4 , ЭК, ДМК в зависимости от температуры.

В импедансных спектрах шпинели LiMn_2O_4 в контакте с электролитом наблюдаются две сжатые полуокружности (дуги), которые зачастую относят к процессам миграции ионов в поверхностной пленке (высокочастотная область) и переноса зарядов через поверхность раздела электрод/электролит (среднечастотная область); линейный участок в низкочастотной области ИС характеризует диффузию ионов лития в объеме активной массы [5].

При низких температурах обнаружена третья полуокружность, отнесенная к процессу переноса электронов в интеркаляционном материале [6].

Известно, что в спектроскопии импеданса степень разрешения релаксационных процессов зависит от толщины (массы) активного материала электрода. Показано, что в годографах импеданса ультратонкого, тонкого и толстого графитовых электродов в контакте с электролитом в частотном ряду 100 кГц – 5 мГц количество полуокружностей растет от 1 до 3 с ростом толщины графита [7]. В работах авторов [6], обнаруживших три полуокружности в ИС шпинели в контакте с электролитом, мы не нашли данных о толщине (массе) шпинели в исследуемых ими электродах. Поэтому провели сравнительную оценку годографов импеданса шпинельных композиций с МУНТ в зависимости от массы и температуры.

В импедансных спектрах тонкослойной шпинели и композиций шпинели с МУНТ массой $0,3 - 0,6 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ в контакте с электролитом в частотном ряду 100 кГц – 10 мГц мы выявили дугу в высокочастотной области, полуокружность в среднечастотной области и линейный шлейф в низкочастотной области при температурах 290 – 323 К [1].

В данной работе мы проанализировали высоко- и среднечастотную области ИС в зависимости от массы шпинельного композита и температуры. Годографы импеданса шпинельного композита с МУНТ в контакте с элек-

тролитом сравнили в максимуме электрохимической активности редокс-пары 4,14/4,12 В в деинтеркаляции ($E = 4,14$ В).

Они имеют следующие особенности. Годограф импеданса системы “толстого” (масса $5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$) композита при низкой температуре 260 К включает три дуги и отсутствие линейного шлейфа в низкочастотной области (рис. 3 а); при 290 К этот шлейф ущербный при наличии двух дуг (рис. 3 б).

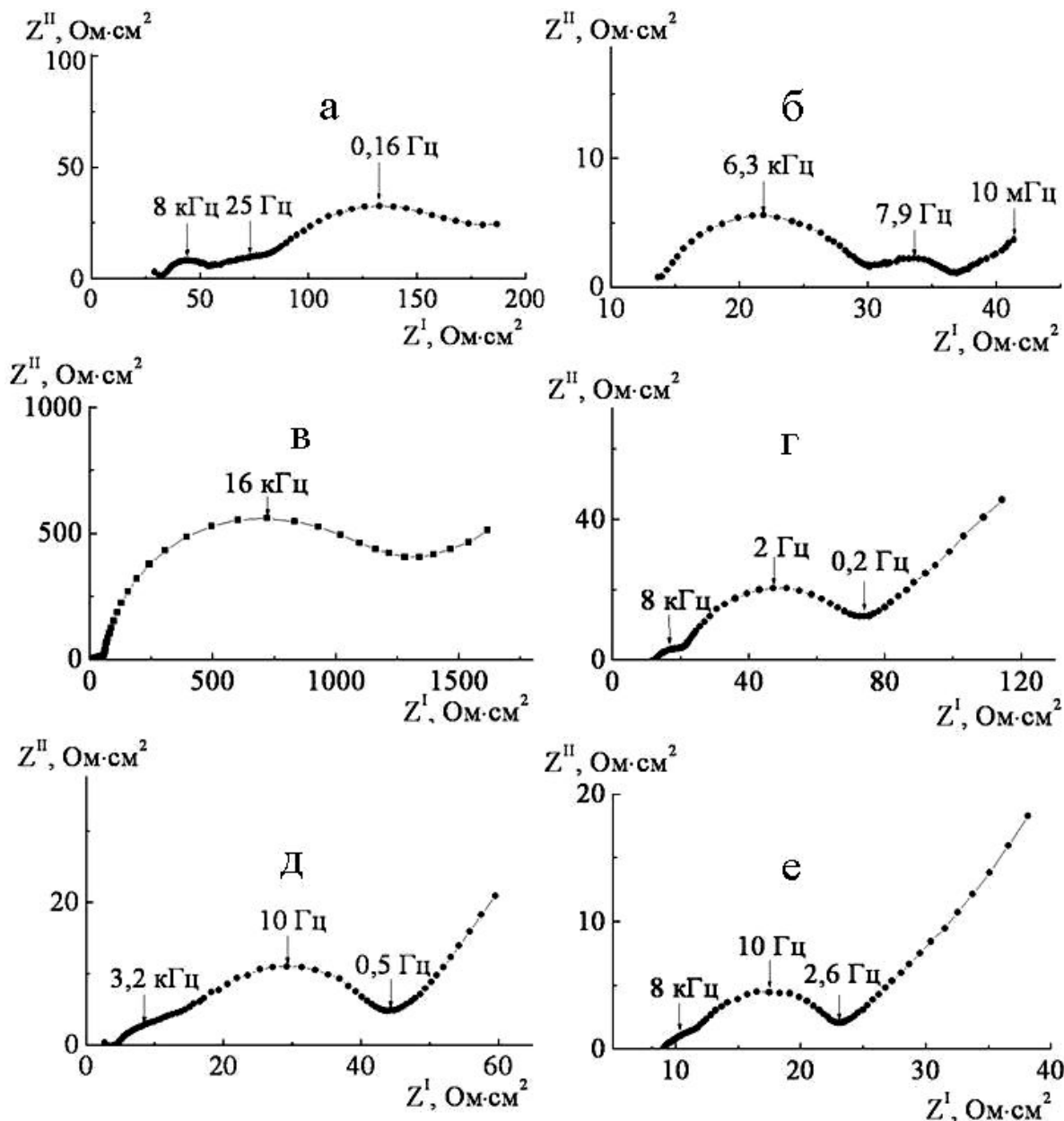


Рис. 3 – Годографы импеданса системы LiMn_2O_4 , МУНТ/Al/ЭК, ДМК, 1 М LiClO_4 в частотном ряду 100кГц – 10 мГц, полученные при температурах, К: а, в – 260, б, г – 286, д – 308, е – 327. Масса шпинельного композита, $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$: а, б – 5,00; в, е – 0,23.

В годографе тонкого электрода ($0,2 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$) при низкой температуре 260 К содержится дуга, полуокружность и короткий линейный участок (рис. 3 в).

По мере повышения температуры от 260 до 327 К линейный участок в ИС тонкослойного электрода возрастает (рис. 3 г, д, е). Как видно, низкочастотная полуокружность годографа импеданса толстого электрода формируется за счет перекрывания среднечастотной области Варбурговской составляющей.

В работе [6] годографы импеданса, представленные при потенциале 4,14 В, аналогичны годографам толстого электрода (рис. 3 а). Можно предположить, авторы работы исследовали толстые электроды, что усложняет анализ релаксационных процессов.

Лишь одна дуга и полуокружность в ИС тонкослойного электрода были выявлены нами при пониженной температуре (259 К). Об этом свидетельствуют приведенные на рисунках экспериментальные и модельные ИС, соответствующие представленной эквивалентной электрической схеме (рис. 4).

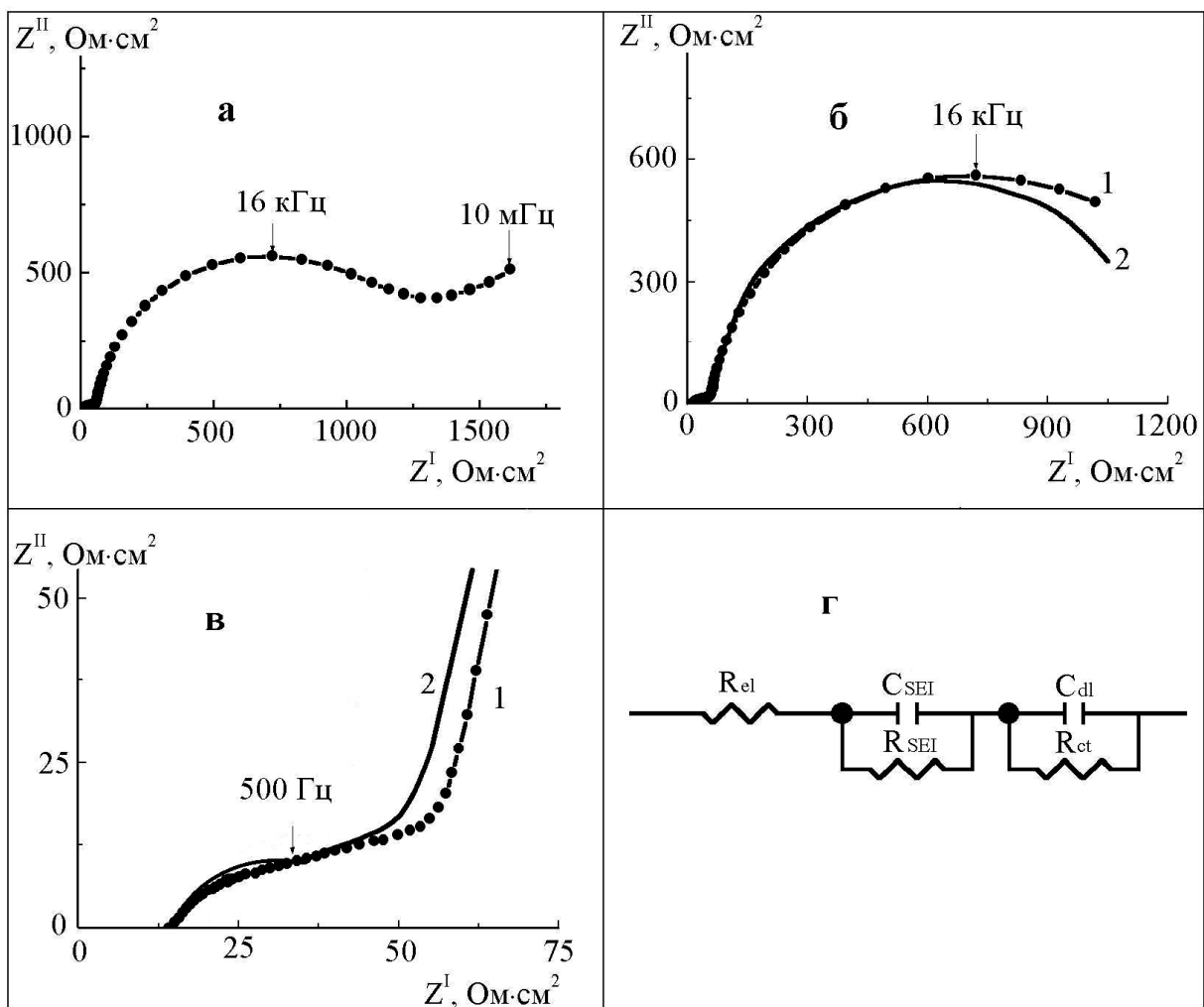


Рис. 4 – Экспериментальные (1) и модельные (2) данные импедансных исследований системы (LiMn₂O₄, МУНТ/Al/1M LiClO₄, ЭК, ДМК) при температуре 259 К. Годографы импеданса в частотном ряду: а – 100 кГц – 10 мГц, б – 100 кГц – 80 мГц, в – высокочастотная область, г – эквивалентная электрическая схема ИС.

Параметры элементов модельных годографов импеданса при температуре 259 К показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры элементов эквивалентной электрической схемы ИС LiMn₂O₄, МУНТ/Al/электролит при температуре 259 К

Параметры	Значение	Ошибка %
$R_{el}, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	19,88	3,07
$C_{SEI}, \text{ Ф}\cdot\text{см}^{-2}$	$8,81\cdot 10^{-6}$	7,46
$R_{SEI}, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	32,33	4,38
$C_{dl}, \text{ Ф}\cdot\text{см}^{-2}$	$6,20\cdot 10^{-4}$	3,32
$R_{ct}, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	1070	4,91

Высокочастотная дуга в годографе импеданса системы LiMn₂O₄, МУНТ/Al/электролит отнесена к миграции ионов лития в поверхностной пленке (SEI), представленной элементом схемы $R_{SEI}C_{SEI}$, в котором R_{SEI} – сопротивление миграции ионов лития в пленке, шунтированное емкостью геометрической поверхности пленки C_{SEI} . Полуокружность в среднечастотной области годографа импеданса отражает перенос зарядов через поверхность раздела композит/электролит.

В соответствии с моделью поверхностной твердоэлектролитной пленки (SEI) миграция ионов в пленке под воздействием внешнего электрического поля описывается линейным взаимоотношением сопротивления миграции ионов в пленке ($\ln R_{SEI}$) с температурой ($1/T$) [8].

Упрощенно это взаимоотношение можно представить уравнением (1):

$$\ln R_{SEI} = \ln (A) + E_{SEI}/RT, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, E_{SEI} – энергия активации миграции ионов в пленке, A – сводный параметр.

Величина R_{SEI} приравнивается диаметру полуокружности, выделенной в высокочастотной дуге ИС. Из линейного наклона ($\ln R_{SEI}$) – ($1/T$), установленного при 293, 307, 323 К, определена энергия активации миграции ионов лития в пленке, образованной на поверхности композиции шпинель LiMn₂O₄, МУНТ/Al в электролите 1 М LiClO₄, ЭК, ДМК, равная 20,6 кДж·моль⁻¹. Эта величина соизмерима с энергией активации миграции ионов в объемном электролите 15,36 кДж·моль⁻¹. По данным [9] для шпинельного электрода в растворе 1 М LiPF₆, ЭК, ДЭК (диэтилкарбонат) определено близкое значение энергии миграции ионов лития в пленке 15,49 кДж·моль⁻¹.

Годографы импеданса спрессованной шпинели и таковой в композиции с МУНТ при 293 и 271 К показаны на рис. 5.

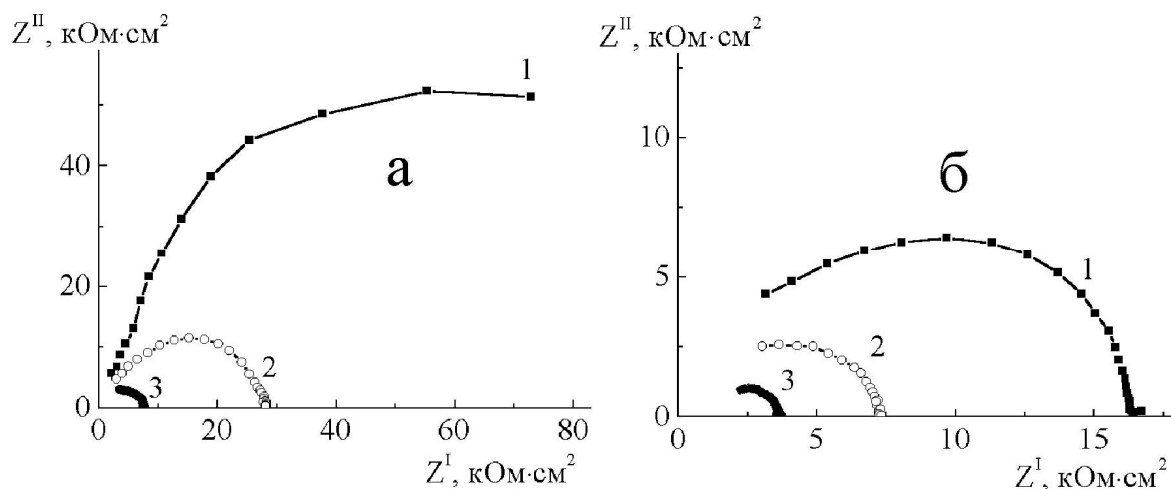


Рис. 5 – Годографы импеданса спрессованных таблеток: а – шпинели, б – композита шпинель, МУНТ. Температура, К: 1 – 260, 2 – 271, 3 – 287.

Электропроводность спрессованного образца шпинели LiMn_2O_4 без углеродного наполнителя при 290 К, определенная по методу спектроскопии импеданса, оценивается нами величиной $0,97 \cdot 10^{-5} \text{ С} \cdot \text{см}^{-1}$, а энергия активации переноса электронов – $28,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ($0,29 \text{ eV}$).

Эти данные хорошо согласуются со значениями энергии активации электронной проводимости $0,16 \text{ eV}$ и электропроводности шпинели $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ С} \cdot \text{см}^{-1}$, установленными в [10].

Величины электропроводности шпинели по данным разных авторов варьируют в литературе в широком интервале значений в зависимости от способа изготовления шпинели, степени литирования шпинели, температуры, способа измерения и расчета электропроводности.

Ее значение для шпинели $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 1$) находится в ряду порядков 10^{-4} – $10^{-6} \text{ С} \cdot \text{см}^{-1}$ [11].

Значения электропроводности спрессованной шпинельной композиции с

Нам не удалось выделить в ИС шпинельного композита полуокружность, характеризующую электронный перенос, но определена зависимость электропроводности спрессованной композиции шпинели LiMn_2O_4 с МУНТ от температуры (в таблице 2).

Повышение электропроводности шпинели в композиции с МУНТ происходит за счет более низкого удельного сопротивления МУНТ, которое в спрессованных таблетках составляет $0,08$ – $0,40 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [12].

Таблица 2 – Зависимость электропроводности спрессованной композиции шпинели LiMn_2O_4 с МУНТ от температуры, установленная по методу спектроскопии импеданса

Т, К	Электропроводность $10^4 \text{ С}\cdot\text{см}^{-1}$
259	0,19
271	0,40
287	1,23
309	4,90

При температуре 259 К меняется механизм электронной проводимости композита, судя по тому, что Аррениусовский наклон, установленный при 293, 307, 323 К, нарушается.

Среднечастотная полуокружность годографа импеданса исследуемой композитной системы характеризуется элементом схемы $R_{ct}C_{el}$, представляющим сопротивление переноса зарядов через поверхность раздела шпинельный композит/электролит R_{ct} , шунтированное емкостью двойного электрического слоя C_{el} .

Для определения энергии активации E_{ct} этого процесса рассчитывали ток обмена (i_0) в зависимости от температуры (Т) в соответствии с законом Butler-Volmer (2), исходя из значения сопротивления переноса зарядов (R_{ct}), принятого равным диаметру среднечастотной полуокружности ИС:

$$R_{ct} = \frac{RT}{Fi_0nS} \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $8,31 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ К}$; F – число Фарадея, $96487 \text{ к}\cdot\text{моль}^{-1}$; n – число молей, участвующих в электрохимической реакции, S – геометрическая площадь электрода (1 см^2).

По наклону $\frac{d \ln i_0}{d(1/T)}$, установленному из зависимости $\ln i_0 - 1/T$, согласно уравнению Аррениуса (3) рассчитана энергия активации процесса переноса зарядов E_{ct} , равная $38,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ в максимуме зарядного процесса для редокс-пары 4,14/4,12 В, в начальных циклах, когда разрядная емкость составляет $98 - 100 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$:

$$\left(\frac{d \ln i_0}{dT} \right)_E = \frac{E_{ct}}{RT^2} \quad (3)$$

Ток обмена $i_0 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ и при 290 К снижается до $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ при 259 К.

Полученные данные показывают, что сопротивление переноса зарядов исследуемой композитной шпинельной системы при снижении температуры от 290 до 271 К возрастает в ряду параметров R_{SEI} (в 1,7 раза) $\ll R_{ct}$ (в 3,0 – 4,5 раза).

Увеличение R_{SEI} со снижением температуры коррелирует с температурным снижением электропроводности объемного электролита 1 М LiClO₄, ЭК, ДМК (в 1,7 раза).

В спрессованном композите LiMn₂O₄, МУНТ электропроводность снижается (в 2,5 раза) соответственно.

Это говорит о важности электронной проводимости шпинельного композита для его эффективного преобразования при понижении температуры. Ключевая роль в снижении разрядных характеристик шпинельного композита с МУНТ при понижении температуры отводится переносу зарядов через поверхность раздела шпинельный композит/электролит, сопротивление которого возрастает с понижением температуры в наибольшей мере.

Выводы.

В статье проведен анализ снижения разрядных характеристик композиции шпинели LiMn₂O₄ с углеродными нанотрубками в редокс-реакции с литием при пониженной температуре.

Результаты анализа показывают определенную роль миграции ионов лития в поверхностной пленке, электронного переноса в твердофазном материале композита и ключевую роль переноса зарядов через поверхность раздела композит/электролит в процессе деинтеркаляции лития в шпинельный композит с МУНТ при пониженной температуре (271 и 259 К).

Дальнейшие усилия по совершенствованию исследуемого шпинельного композита – перспективного электродного материала для высокоэнергоемких литий-ионных батарей, следует направить на повышение электропроводности композита, в частности, использовать для этого допирование композита кобальтом, дающее желаемый эффект в самой шпинели [11].

Важно найти возможность снижения сопротивления переноса зарядов через поверхность раздела композит/электролит; продолжить исследования [1] по определению роли твердофазной диффузии ионов лития в преобразовании композита в редокс-реакции с литием.

Список литературы: 1. Апостолова Р. Сравнительное преобразование композиций шпинели LiMn_2O_4 с углеродными нанотрубками и графитом в литиевом макетном аккумуляторе [Электронный Ресурс] / Р. Апостолова, Р. Песков, Е. Шембель // Электрохим. тверд. тела. – Режим доступа к журн.: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10008-013-2350-6>. 2. Ковачева Д. Электрохимическое поведение электродов, содержащих микро- и нано-размерные частицы $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: Сравнительное исследование / [Д. Ковачева, Б. Марковский, Г. Салитра и др.] // Электрохим. Акта. – 2006. – Т. 50, № 28. – С. 5553 – 5560. 3. Мележик А.В. Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосаженных металлоксидных катализаторах / А.В. Мележик, Ю.И. Семенов, В.В. Янченко // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т. 78. – С. 938 – 944. 4. Хванг Б.Ж. Характеристика наночастиц LiMn_2O_4 , синтезированных по методу золь-гелеобразования с лимонной кислотой / Б.Ж. Хванг, Р. Сантанам, Д.Г. Лю // Источники тока. – 2001. – Т. 97 – 98. – С. 443 – 446. 5. Орбах Д. Исследование поверхностных процессов при электрохимической интеркаляции в Li_xMO_y материалы (M = Ni, Mn) / [Д. Орбах, К. Гамольски, Б. Марковский и др.] // Ж. Электрохим. Общества. – 2000 – Т. 147, № 4. – С. 1322 – 1331. 6. Занг Куан-Шао. Импедансное исследование электрон-транспортных свойств шпинели LiMn_2O_4 / [Куан-Шао Занг, Тао Вэй, Ли-Ли Ду и др.] // Ж. Физ. Хим. С. – 2010. – Т. 114. – С. 8614 – 8621. 7. Орбах Д. Поведение литированных графитовых электродов, содержащих связующее на основе кремния / [Д. Орбах, М.Д. Лэви, Е. Лэви и др.] // Ж. Прикл. Хим. – 1998. – Т. 28, № 1. – С. 1051 – 1059. 8. Пелед Е. Электрохимическое поведение щелочных и щелочно-земельных металлов в неводных литиевых батареях – Модель твердоэлектролитной поверхности раздела / Е. Пелед // Ж. Электрохим. Общ. – 1979. – Т. 126, № 12. – С. 2047 – 2051. 9. Вэй Т. Влияние температуры на процессы интеркаляции / деинтеркаляции литиевых ионов в шпинель LiMn_2O_4 / [Т. Вэй, С. Занг, С. Ву и др.] // Акта Хим. Синика, – 2010. – Т. 68, № 15. – С. 1481 – 1486. 10. Шитра С. Физические свойства шпинели LiMn_2O_4 , приготовленной при средней температуре / [С. Шитра, П. Кальяни, Т. Мохан и др.] // Ионика. – 1998. – Т. 4, № 1 – 2. – С. 8 – 15. 11. Парк М. Обзор процессов проводимости в литий-ионных батареях / [М. Парк, Х. Занг, М. Чунг и др.] // Источники тока. – 2010. – № 195. – С. 7904 – 7929. 12. Данилов М.О. Углеродные наноструктуры в качестве водородсорбирующего материала химического источника тока / М.О. Данилов, А.В. Мележик // Журн. прикл. химии. – 2004. – Т. 77, № 12. – С. 1980 – 1984.

References: 1. Apostolova R. Comparative performance of LiMn_2O_4 spinel compositions with carbon nanotubes and graphite in Li prototype battery [Electronic Resource] / R. Apostolova, R. Peskov, E. Shem-bel // Solid State Electrochem. – Mode of access to the J.: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10008-013-2350-6>. 2. Kovacheva D. Electrochemical behavior of electrodes comprising micro- and nano-sized particles of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: A comparative study / [D. Kovacheva, B. Markovsky, G. Salitra at all] // Electrochim. Acta. – 2006. – Vol. 50, № 28. – P. 5553 – 5560. 3. Melezhhik A.V. Synthesis of thin carbon nanotubes on a co-precipitated metal oxide catalysts / A.V. Melezhhik, Yu.I. Sementsov, V.V. Yanchenko // J. Applied Chem. – 2005. – V. 78. – P. 938 – 944. 4. Hwang B.J. Characterization of nanoparticles of LiMn_2O_4 synthesized by citric acid sol-gel method / B.J. Hwang, R. Santhanam, D.G. Liu // J. Power Sources. – 2001. – Vol. 97 – 98. – P. 443 – 446. 5. Aurbach D. The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into Li_xMO_y Host Materials (M = Ni, Mn) / [D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky at all] // J. Electrochem. Soc. – 2000. – Vol. 147, № 4. – P. 1322 – 1331. 6. Zhuang Quan-Chao. An Electrochemical impedance spectroscopic study of the electronic transport properties of spinel LiMn_2O_4 / [Quan-Chao Zhuang, Tao Wei, Li-Li Du at all] // J. Phys Chem. C. – 2010. – Vol. 114. – P. 8614 – 8621. 7. Aurbach D. Behavior of lithiated graphite electrodes comprising silica based binder / [D. Aurbach, M.D. Levi, O. Lev at all] // J. Appl. Chemistry. – 1998. – Vol. 28 – P. 1051 – 1059. 8. Peled E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Met-

als in Nonaqueous Battery Systems – The Solid Electrolyte Interphase Model / *E. Peled* // J. Electrochem. Soc. – 1979. – Vol. 126, № 12. – P. 2047–2051. **9.** *Wei T.* Effects of Temperature on the Intercalation-Deintercalation Process of Lithium Ion in the Spinel LiMn_2O_4 / [*T. Wei, Q.C. Zhuang, C. Wu at all*] // Acta Chim. Sinica. – 2010. – Vol. 68, № 15. – P. 1481 – 1486. **10.** *Chitra S.* Physical properties of LiMn_2O_4 spinel prepared at moderate temperature / [*S. Chitra, P. Kalyani, T. Mo-han at all*] // Ionics. – 1998. – Vol. 4, № 1 – 2. – P. 8 – 15. **11.** *Park M.* A review of conduction phenomena in Li-ion batteries / [*M. Park, X. Zhang, M. Chung at all*] // J. Power Sources. – 2010. – № 195. – P. 7904 – 7929. **12.** *Danilov M.O.* Carbon nanostructures as hydrogen adsorbing material for the anode of the electrochemical power sources / *M.O. Danilov, A.V. Melezhik* // J. Applied Chem. – 2004. – Vol. 77, № 12. – P. 1980 – 1984.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 23.04.2014

УДК 541.136

Анализ температурной зависимости электрохимической активности композиций шпинели LiMn_2O_4 с углеродными нанотрубками в модельном литиевом аккумуляторе / Р. Д. АПОСТОЛОВА, Р. П. ПЕСКОВ, Е. М. ШЕМБЕЛЬ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 11 – 23. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті проведений аналіз зниження розрядних характеристик літійового акумулятора на основі перспективного електродного матеріалу LiMn_2O_4 в композиції з багатостінними углеродними нанотрубками при зниженій температурі. Виявлена роль опору перенесення зарядів через поверхню розділу композит/електроліт, опору перенесення електронів в твердофазній складовій композиту і опору міграції іонів літію в поверхневій плівці на композиті в деградації зарядно-розрядних характеристик при температурі 271 і 259 К.

Ключові слова: шпинель LiMn_2O_4 , вуглецеві нанотрубки, температурна залежність, літійовий акумулятор.

UDC 541.136

Analysis of temperature dependence of electrochemical activity of spinel LiMn_2O_4 composition with carbon nanotubes in lithium accumulator prototype / R.D. APOSTOLOVA, R.P. PESKOV, E.M. SHEMBEL // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 11 – 23. – Bibliogr.: 12 names. – ISSN 2079-0821.

In the paper the analysis of discharge characteristics falling of lithium accumulator on the base of perspective electrode material of LiMn_2O_4 with multiwall carbon nanotubes at low temperature was provided. The role of charge transport resistance through spinel composite/electrolyte interface, those of electron transport in solid state electrode volume and resistance of the lithium ion migration into surface film at the composition in degradation of discharge-charge characteristics of spinel composition at 271 and 259 K was revealed.

Keywords: spinel LiMn_2O_4 , carbon nanotubes, temperature, dependence, lithium accumulator.

Д.В. БЕКНАЗАРЯН, асс., НТУ «ХПИ»,

В.М. КОШЕЛЬНИК, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

А.А. ЛАРИН, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

КОМПЬЮТЕРНАЯ ДИАГНОСТИКА ТЕМПЕРАТУРНОГО СОСТОЯНИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РЕСУРСА ОГНЕУПОРНОЙ КЛАДКИ ВАРОЧНОЙ ЗОНЫ СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ С ВОЗДУШНЫМ ОХЛАЖДЕНИЕМ

Проведены расчёты температурных полей по сечению огнеупорного бруса и теплоизоляционных конструкций. Установлено влияние изменения температуры расплава стекломассы на уровне пода печи относительно зеркала и изменения положения соплового аппарата системы принудительного воздушного охлаждения на длительность кампании стекловаренной печи.

Ключевые слова: стекловаренная печь, боковое ограждение, температурное поле, коррозия огнеупоров, продолжительность работы

Введение.

Процессы коррозионного износа огнеупорных материалов в ваннах пламенных стекловаренных печах под действием агрессивного высокотемпературного расплава наиболее активно протекают на линии зеркала стекломассы для стеновых брусьев варочного бассейна и «потолочных» горизонтальных поверхностях в районе протока [1, 2]. Эти процессы, как известно, непосредственно влияют на продолжительность кампании печи.

Как известно, безопасность её эксплуатации в большинстве случаев зависит от свойств и срока службы огнеупорных материалов бокового ограждения варочного бассейна.

Постановка задачи в общем виде.

В качестве расчётного элемента выбрано поперечное сечение бокового ограждения печи в зоне варки стекломассы, где имеет место максимальный уровень температуры стекломассы и продуктов сгорания, что вызывает максимальную интенсивность разрушения огнеупорных брусьев под воздействием коррозии.

В соответствии с исходными данными, представленными в работе [3], рассчитывается длительность кампании печи при наличии принудительного

© Д.В. Бекназарян, В.М. Кошельник, А.А. Ларин, 2014

воздушного охлаждения на уровне зеркала стекломассы.

На рисунке 1 представлено поперечное сечение варочного бассейна ванной стекловаренной печи непрерывного действия: I – зона пламенного пространства печи, II – расплав стекломассы, 1 – главный свод, 2 – боковое ограждение варочной зоны; 3 – многослойный под печи.

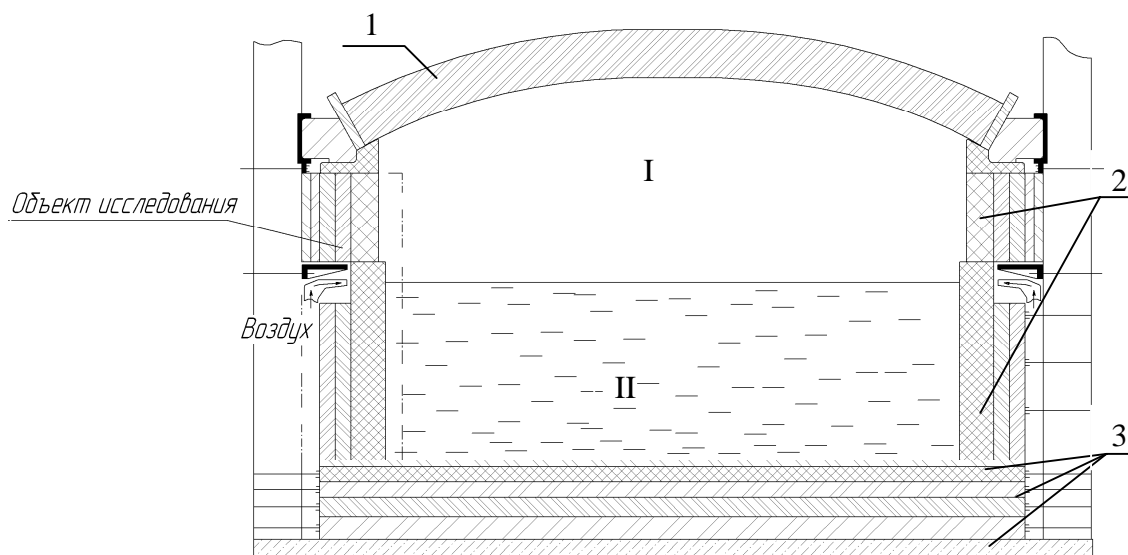


Рис. 1 – Схема поперечного сечения варочного бассейна ванной стекловаренной печи непрерывного действия: I – зона пламенного пространства печи, II – расплав стекломассы, 1 – главный свод, 2 – боковое ограждение варочной зоны; 3 – многослойный под печи.

Как видно, наружная изоляция поверхности огнеупорного бруса выполнена в виде многослойной панели. Основные теплофизические свойства огнеупорных и теплоизоляционных материалов, используемых при моделировании работы бокового ограждения, приведены в таблице 1, причём материалы нумеруются в той последовательности, в которой они монтируются на внешнюю поверхность огнеупорного бруса. Характер многослойной теплоизоляционной конструкции ограждения зоны пламенного пространства и варочной зоны приведены в таблице 2.

Нами предложен расчётный комплекс, возможности которого позволяют определять температурное состояние и время эксплуатации бокового ограждения стекловаренной печи.

Имеется возможность в параметрической форме задавать геометрические характеристики ограждения, граничные условия 1-го рода, граничные условия 3-го рода, теплофизические характеристики используемых материалов, интенсивность теплообмена при использовании принудительного воздушного охлаждения, указывать расположение соплового аппарата по отно-

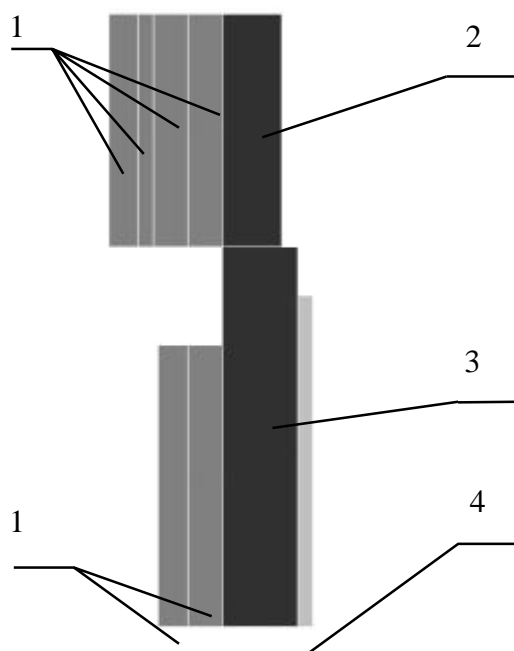


Рис. 2 – Поперечное сечение бокового ограждения варочного бассейна: 1 – теплоизоляционные панели зоны пламенного пространства и варочной зоны, 2 – огнеупорный брус зоны пламенного пространства (бакор-33); 3 – огнеупорный брус варочной зоны (бакор-41); 4 – пристенный слой расплава стекломассы.

Таблица 1 – Характеристики огнеупорных и теплоизоляционных изделий [4]

№ п/п	Марка огнеупора	Максимальная температура применения, (не более), $t_{\text{прим}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Расчётная формула для определения коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м К)	Предел прочности огнеупора при сжатии, МПа
1.	AZS-36 (41), ZWS: $\rho = 3,7$ (3,8) т/м^3	1700	$6 - 5,63 \cdot 10^{-3}t + 3,86 \cdot 10^{-6}t^2$	350
2.	AZS-33, WS: $\rho = 3,65 \text{ т/м}^3$	1700	$6 - 5,628 \cdot 10^{-3}t + 4,015 \cdot 10^{-6} \cdot t^2$	350
3.	Мертель AZS 0,5 L	1700	5,0	–
4.	МЛС-62; ГОСТ 24704–94	1450	$1,12 + 0,444 \cdot 10^{-3}t$	25
5.	BN-40 (40% Al_2O_3 , $\rho = 2,25 \text{ т/м}^3$)	1450	$1,32 + 0,437 \cdot 10^{-3}t + 0,141 \cdot 10^{-6}t^2$	50
6.	ШЛ-0,9; ГОСТ 5040-96	1270	$0,29 + 0,23 \cdot 10^{-3}t$	2,5
7.	ШТЛ-0,6; ГОСТ 5040-96	1150	$0,13 + 0,23 \cdot 10^{-3}t$	2,5
8.	ШЛ-0,4; ГОСТ 5040-96	1150	$0,1 + 0,21 \cdot 10^{-3}t$	1,0
9.	КЛ-1,1; ГОСТ 5040-96	1550	0,55	2,5
10.	КПД 400-И ТУ 5764-002-25310144-99	950*	$0,0747 + 0,1 \cdot 10^{-3}t$	1,7*
11.	КПД 500-И ТУ 5764-002-25310144-99	950*	$0,096 + 0,08 \cdot 10^{-3}t + 0,04 \cdot 10^{-6}t^2$	2,3*

*Уточнённые показатели – по данным ООО «Диатомитовый комбинат»

шению к зеркалу стекломассы, учитывать многослойность теплоизоляционных панелей в которых применяются разнообразные материалы.

Таблица 2 – Характеристики изоляционных материалов ограждения варочного бассейна [5]

№ п/п	Наименование изоляционного материала	Толщина слоя, мм
Область пламенного пространства		
1.	Легковес муллитокорундовый КЛ-1.1	114
2.	Шамот легковесный ШЛ-0.9	114
3.	Шамот легковесный ШЛ-0.4	65
4.	Кирпич пенидиатомитовый КПД-400	114
Область варочного пространства		
1.	Легковес муллитокорундовый КЛ-1.1	114
2	Кирпич пенидиатомитовый КПД-400	65

Изложение основного материала.

Результатами вычислений, полученных с помощью программного комплекса являются данные о двумерном температурном поле по сечению огнеупорного материала и теплоизоляционных панелей, динамика изменения конфигурации (толщины) корродирующего огнеупорного материала варочной зоны в процессе эксплуатации стекловаренной печи.

Нами проведено моделирование длительности кампании печи в зависимости от разности температур расплава по глубине бассейна между зеркалом стекломассы и уровнем пода варочной зоны в диапазоне от 150 до 90 °С с интервалом 30 °С [4, 5].

На основании полученных результатов получена графическая зависимость длительности кампании печи от $\Delta t_{ст}$, которая представлена на рисунке 3. Как видно, в случае снижения уровня тепловых потерь через под печи, приводящих к уменьшению разности температур по глубине бассейна, длительность кампании может сокращаться на 36 % (при $\Delta t_{ст} = 90$ и $\Delta t_{ст} = 150$ °С)

Температурное поле в продольном сечении ограждения, а так же конфигурация огнеупорного бруса на различных этапах работы печи представлены на рисунке 4. Как видно, коррозия огнеупора при температуре зеркала стекломассы 1400 °С, изменение температур по глубине бассейна 90 °С на линии зеркала стекломассы и на глубине бассейна 550 – 600 мм носят сходный характер.

Это связано с резким увеличением температуры огнеупорного бруса в зоне теплоизоляционных панелей при отсутствии принудительного охлаждения.

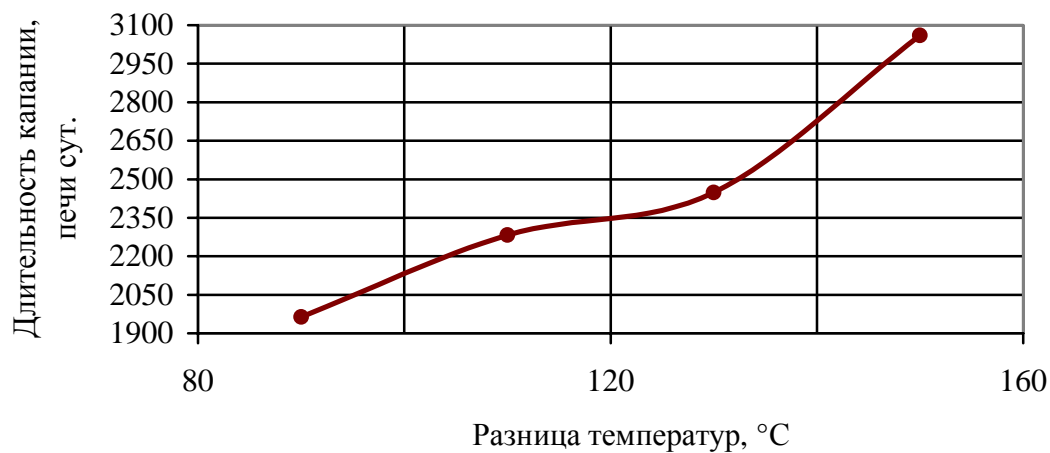


Рис. 3 – Зависимость длительности кампании печи от разницы температур по глубине бассейна с расплавом стекломассы

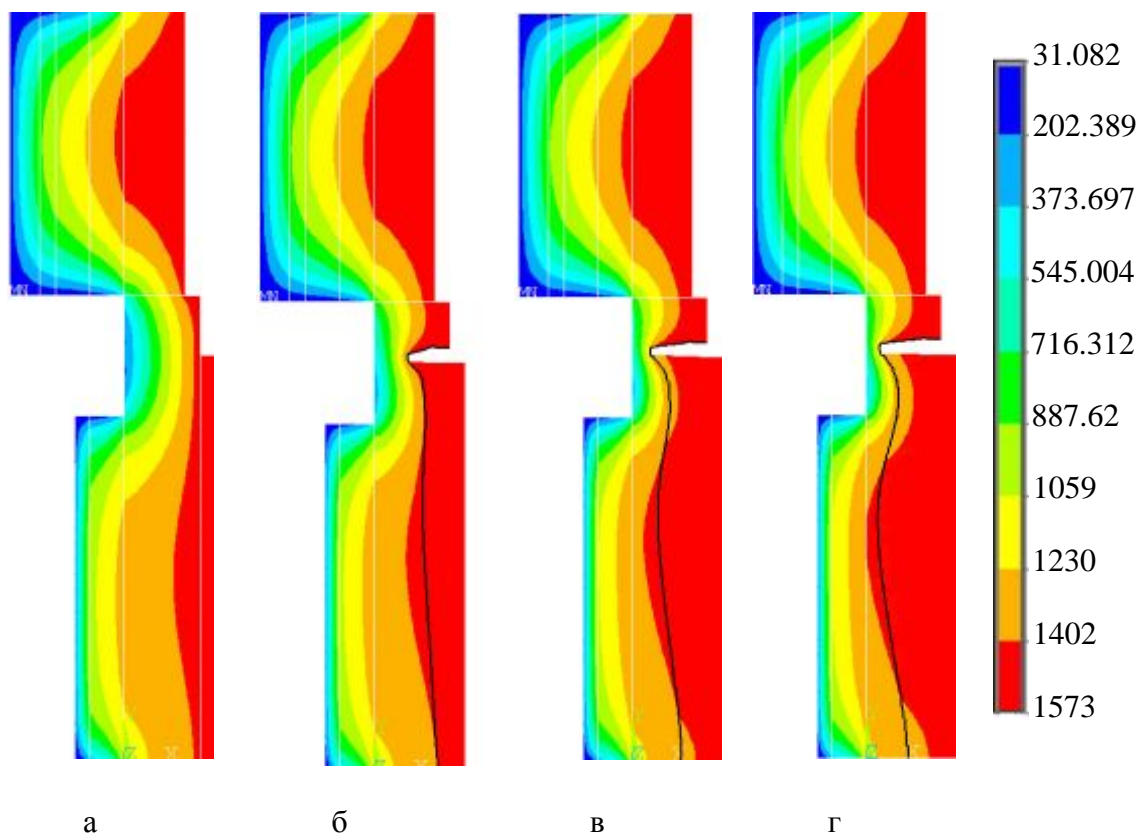


Рис. 4 – Распределение температуры по сечению бокового ограждения на различных этапах с момента пуска печи (граница огнеупора обозначена сплошной жирной линией): а – исходная конфигурация, б – 153 дня, в – 306 суток, г – 417 суток.

Конфигурация огнеупорного бруса варочной части бассейна в зависимости от перепада температуры по глубине бассейна представлена на рисунке 5. Для анализа взяты два крайних значения из рассматриваемого ряда значений $\Delta t_{ст}$.

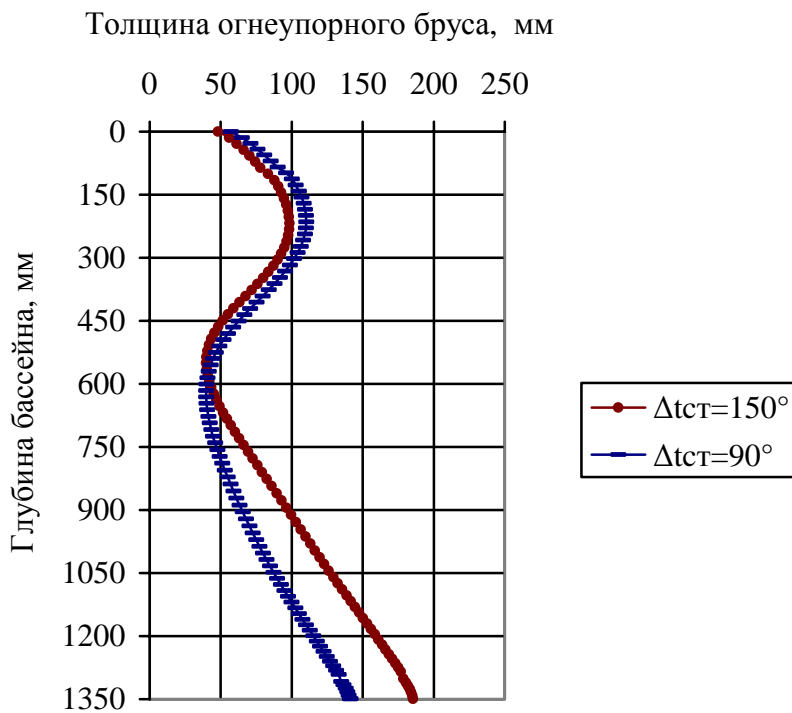


Рис. 5 – Изменение толщины огнеупорного бруса по глубине бассейна в зоне варки стекломассы в зависимости от величины перепада температуры $\Delta t_{ст}$

В случае перепада температур равного 150 и 90 °С минимальная толщина огнеупорного материала, равная 40 мм, устанавливается на глубине 536 мм и 616 мм соответственно. При этом на линии зеркала стекломассы толщина огнеупора составляет 48,17 и 57,2 мм, соответственно.

Отметим, что высокий уровень теплоизоляции варочного пространства приводит к увеличению скорости коррозии и сокращению длительности кампании печи.

Снижения скорости коррозии можно добиться общим понижением температуры пламенного пространства и варки стекломассы, уменьшением толщины теплоизоляционных панелей для локального снижения температуры огнеупорного бруса варочного пространства в зонах максимальных температур, а именно в зоне варки и осветления стекломассы, установкой в зоне максимальной скорости коррозии дополнительного локального воздушного охлаждения.

Установлено, что перемещение соплового аппарата системы принудительного воздушного охлаждения на 50 и 100 мм ниже относительно уровня стекломассы не оказывает влияния на продолжительность кампании, так как в этих случаях опасный участок находится на глубине 500 – 600 мм.

Смещение соплового аппарата на 200 мм ниже уровня стекломассы приводит к уменьшению срока работы огнеупоров стенового бруса до 275 суток, что связано с увеличением скорости коррозии на линии зеркала стекломассы ввиду отсутствия достаточной интенсивности охлаждения данной области.

Выводы.

Разработанный программный комплекс позволяет осуществлять прогнозирование и диагностику условий работы и температурного режима бокового ограждения стекловаренной печи при наличии теплоизоляционных панелей и принудительного воздушного охлаждения.

Установлено, что при уменьшении разности температур между зеркалом стекломассы и подом печи длительность кампании печи может сокращаться на 36 %.

При этом опасная зона, в которой достигается минимальная толщина огнеупора перемещается ближе к поду печи.

Кроме того, программный комплекс позволяет также оценить влияние вертикального перемещения соплового аппарата системы принудительного воздушного охлаждения на распределение температур в теплоизоляционных материалах и огнеупорном бруске в зоне охлаждения.

Это даёт возможность решать задачи управления и оптимизации.

Список литературы: 1. *Кучерявый М.Н.* Кинетика коррозии огнеупоров расплавом многощелочного тарного стекла / *М.Н. Кучерявый* // *Стекло и керамика.* – 1985. – № 3. – С. 22 – 27. 2. *Товажнянский Л.Л.* Интегрированные энергосберегающие теплотехнологии в стекольном производстве: монография / [Л.Л. Товажнянский, В.М. Кошельник, В.В. Соловей, А.В. Кошельник] Под ред. В.М. Кошельника. – Х.: НТУ «ХПИ», 2008. – 628 с. 3. *Кошельник В.М.* Прогнозирование температурного состояния и срока службы ограждения ванной стекловаренной печи / *В.М. Кошельник, Д.В. Бекназарян, Е.В. Хавин* // *Вісник НТУ „ХПІ”.* – 2012. – № 8. – С. 178 – 183. 4. *Дзюзер В.Я.* Конструирование огнеупорной кладки варочного бассейна высокопроизводительных стекловаренных печей / *В.Я. Дзюзер* // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2007. – № 8. – С. 14 – 22. 5. *Дзюзер В.Я.* Энергоэффективные печные ограждения высокотемпературной стекловаренной печи / *В.Я. Дзюзер* // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2009. – № 7-8. – С. 48 – 54.

References: *Kucheryavij M.N.* Kinetics of corrosion of refractory materials by multialkali glass melt of container glass / *M.N. Kucheryavij* // *Glass and ceramics.* – 1985. – № 3. – P. 22 – 27. 2. *Tovagnyanskiy L.L.* Integrate energy-saving heat-technology in glasswork: monograph / [L.L. Tovagnyanskiy,

V.M. Koshelnik, V.V. Solovej, A.V. Koshelnik]; edited by V.M. Koshelnik. – Kharkov: NTU «KhPI», 2008. – 628 p. **3.** Koshelnik V.M. Prognostication of thermal state and working life of enclosure of bath glass furnace / V.M. Koshelnik, D.V. Becknazaryan, E.V. Havin // Visnyk NTU «KhPI». – 2012. – № 8. – P. 178 – 183. **4.** Dzuzer V.J. Design of refractory masonry of melting chamber of high-production glass furnaces / V.J. Dzuzer // Refractories and industrial ceramics. – 2007. – № 8. – P. 24 – 22. **5.** Dzuzer V.J. Power-efficient furnace enclosure of high-temperature glass furnace / V.J. Dzuzer // Refractories and industrial ceramics. – 2009. – № 7-8. – P. 48 – 54.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 16.05.2014

УДК 004.891.3:666.1.031.2

Компьютерная диагностика температурного состояния и прогнозирование ресурса огнеупорной кладки варочной зоны стекловаренной печи с воздушным охлаждением / Д.В. БЕКНАЗАРЯН, В.М. КОШЕЛЬНИК, А.А. ЛАРИН // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 24 – 31. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Виконані розрахунки температурних полів по перетину вогнетривкого бруса та теплоізоляційних конструкцій. Встановлено вплив зміни температури розплаву скломаси на рівні пода печі відносно дзеркала та зміни положення соплового апарату системи примусового повітряного охолодження на тривалість кампанії скловарної печі.

Ключові слова: скловарна піч, бокове огороження, температурне поле, корозія вогнетривів, тривалість роботи.

UDC 004.891.3:666.1.031.2

Computer diagnostics of temperature condition and forecast of working life of refractory masonry of melting zone of glass furnace with forced air cooling / D.V. BECKNAZARYAN, V.M. KOSHELNIK, A.A. LARIN // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 24 – 31. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The calculations of temperature fields of cross-section of refractory materials and insulation constructions of glass furnace was realized. Influence of temperature change of glass melt on backstone and mirror level and change of position of nozzle block of forced air cooling system for duration of glass campaign was ascertained.

Keywords: glass furnace, side enclosure, temperature field, corrosion of refractories, working life.

А.М. БУТЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
В.О. ЛОБОЙКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,
М.А. БЛІНКОВ, студ., ХНУ ім. В.Н. Каразіна, Харків,
О.Л. СІНЧЕСКУЛ, канд. техн. наук, ас., НТУ «ХПІ»

ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ ОБРОБКИ МАЛОПОЛЯРНИХ РІДИН НА СТУПЕНЬ ЇХ ЗНЕВОДНЕННЯ

Стаття містить аналіз процесу утворення кристалогідратів, у результаті якого сіль зневоджує етанол. Доведена залежність швидкості утворення кристалогідратів від концентрації води в етанолі. Пропонується для зневоднення етанолу використовувати такі солі, які практично не зазнають гідролізу, і не розчиняються в ньому.

Ключові слова: адсорбент, етанол, кристалогідрат, вода, обробка.

Вступ. У теперішній час у зв'язку із загостренням питання щодо вартості моторного палива неабиякої актуальності набувають роботи, спрямовані на пошук альтернативних енергоносіїв. Одним з таких напрямків є заміна суто вуглеводневого палива на частково оксигенатне, тобто паливо, яке поряд з вуглеводнями містять і спирти, найчастіше – етанол. Останній нерідко називають біопаливом, оскільки C_2H_5OH , на відміну від вуглеводнів, є поновлюваним видом палива [1]. Однак існують певні труднощі стосовно його використання, які пов'язані з тим, що етанол містить воду з об'ємною часткою не менше 4 %. У зв'язку з цим стає неможливим утворення істинних розчинів спирту з вуглеводневою складовою палива, особливо за низьких температур.

Аналіз літературних джерел вказує на те, що для вирішення цієї проблеми по зневодненню етанолу застосовують декілька заходів, а саме: використання молекулярних сит, азеотропну перегонку з бензолом, випаровування води крізь мембрану, яка не пропускає молекули спирту, або застосування вакууму, а також використання твердих адсорбентів, таких як CaO , K_2CO_3 , та ін [2, 3, 4].

Однак при взаємодії зазначених реагентів з водою можливе забруднення етанолу такими продуктами, як наприклад, $Ca(OH)_2$, KOH . Наявність вказаних сполук у паливі спричиняє корозію внутрішньої поверхні елементів паливної системи та головки блоку циліндрів двигуна. Крім того наведені вище гідроксиди сприяють утворенню нагару в камері згорання.

© А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко, М.А. Блінков, О.Л. Сінческул, 2014

Тому метою цієї роботи є розробка складу таких твердих реагентів, що дозволяють скоротити число технологічних операцій і звести до мінімуму забруднення етанолу, а отже, і палива, отриманого на його основі, речовинами, що утворюють нагар.

Зневоднення твердими адсорбентами, які не забруднюють етанол лугом, можливо солями, здатними утворювати кристалогідрати з водою, але без утворення лугів внаслідок їх гідролізу. Слід відмітити, що деякі з них ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) при подальшому гідролізі можуть утворювати кислоти, які також легко розчиняються в етанолі. А їх наявність в паливі неминуче призведе до корозії елементів двигуна, тому подібні реагенти є неприйнятними.

Як відомо, кристалогідрати утворюються в тих випадках, коли енергія зв'язку катіона в сполуці більша, ніж зв'язок в ній з аніоном, тому появі кристалогідратів сприяє катіон. При контакті зневодненої солі з молекулами води, зв'язок з яким у катіона сильніший, ніж з аніоном, утворюється нова кристалічна ґратка, в яку вже включені кристалізаційні молекули H_2O . При цьому виділяється енергія, що дорівнює різниці утворення нових зв'язків у кристалі мінус різниця розриву зв'язку між катіоном і аніоном [5]. З цієї причини реакція утворення кристалогідрату завжди екзотермічна і перебігає самовільно. Швидкість утворення кристалогідрату в ідеальних умовах дорівнює швидкості утворення центрів кристалізації, тобто фактично швидкості самої хімічної реакції [6]. В умовах же, які відрізняються від ідеальних, процес утворення кристалогідрату буде протікати з іншою швидкістю, крім того, відомі адсорбенти здатні утворювати декілька кристалогідратів з різним числом молекул води. Таким чином, вивчення залежності часу обробки водовмісного етанолу з метою його зневоднення безводними солями є актуальним.

Аналіз літературних даних і постановка проблеми. Відомо, що багато кристалічних речовин, зокрема, натрієвих солей ортофосфорної кислоти здатні утворювати кілька кристалогідратів різних складів. Так, натрій дигідроортофосфат утворює кристалогідрат з одним або двома молями води, натрій гідроортофосфат, в свою чергу дає кристалогідрати з двома, сімома або дванадцятьма молекулами води, натрій ортофосфат може утворити кристалогідрат з вісьмома, десятьма або дванадцятьма молями води. Отже процес може відбуватися з утворенням кристалогідратів різних складів, з більшою або меншою кількістю кристалізаційної води [7].

Що стосується термічного розкладання, або зневоднення кристалогідратів, то це багатостадійний та послідовний процес.

При цьому кількість стадій відокремлення молекул води відповідає кількості стадій його утворення [8].

Аналіз літературних даних, зокрема, дослідження появи кристалогідратів натрій ортофосфатов різним рівнем заміщення йонів натрію, показує, що утворенню кристаллогідратів завжди передують утворення їх перенасиченого розчину. Склад і кристалічна будова кристаллогідратів залежить від ступеня пересичення розчину. Важливим є вплив і інших чинників: так, зниження температури розчину дозволяє збільшити його в'язкість, підвищити гідратну спроможність рівноважних з розчином кристалогідратов із одночасним зменшенням допустимого пересичення розчину.

Отже, існує можливість підібрати такі умови зневоднення етанолу, за яких зв'язується різна кількість води в кристалогідрати з різним числом молекул води. Якщо етанол сильно розведений, то його зневоднення твердими адсорбентами стає неактуальним, внаслідок того, що простою перегонкою можна довести його концентрацію до 95,6 % (азеотропний етанол) [9, 10].

Подальше ж зневоднення твердими адсорбентами може дати різні результати, залежно від того, який адсорбент використовується, і кристалогідрати якого складу утворюються. Таким чином, завданням даного дослідження є визначення впливу часу і концентрації етанолу на процес утворення кристалогідратів та встановлення числа зв'язаних молекул води.

Цілі і завдання дослідження. У зв'язку із зазначеними вище проблемами, метою даної роботи був підбір оптимальних умов для зневоднення етанолу для утворення такого кристалогідрату, який би мав максимальну кількість молекул води в собі. Найважливішим завданням було дослідження взаємозв'язку тривалості з кінцевою концентрацією етанолу. Через те, що в різних умовах можливе утворення кристалогідратів різних складів.

Експериментальні дані та їх обробка. Серед широко відомих твердих адсорбентів для зневоднення етилового спирту, як вже було зазначено раніше, найбільш відомі такі речовини як кальцій оксид або калій карбонат [11]. Кальцій оксид при взаємодії з водою утворює луг, а не кристалогідрат. А калій карбонат утворює два кристалогідрата, зв'язуючи 1,5 або 2 моль води. Якщо вони утворюються поетапно то експериментально їх розрізнити, ґрунтуючись на концентрації отриманого етанолу, вельми проблематично.

Тому при експерименті був здійснений пошук адсорбенту, здатного поетапно утворювати кілька кристалогідратів з досить великою різницею приєднаних молекул води. Був обраний натрій гідроортофосфат, здатний утво-

рювати дигідрат, гептагідрат і додекагідрат послідовно. Для зневоднення використовували етанол з об'ємною часткою спирту 80 %.

Для визначення отриманої об'ємної частки етанолу застосовували метод кулонометричного титрування, тобто метод К. Фішера, за допомогою якого здійснювали оцінку залишку в ньому об'ємної частки води. Зневоднення дослідного зразка проводили використовуючи безводний натрій гідроортофосфат.

Для кожного вимірювання брали 50 см³ етанолу і 15 г зневодненого натрій гідроортофосфату. Зазначена маса адсорбенту теоретично достатня для повного зневоднення зразка внаслідок утворення гепта- або додекагідрату. Утворений при цьому дигідрат натрій гідроортофосфату призводить до неповного зневоднення етанолу. Температуру при проведенні експерименту підтримували на рівні в 20 °С, щоб уникнути зміни густини етанолу, яка може призвести до помилкових результатів експерименту.

Результати залежності концентрації етилового спирту від часу зображені на рис. 1.

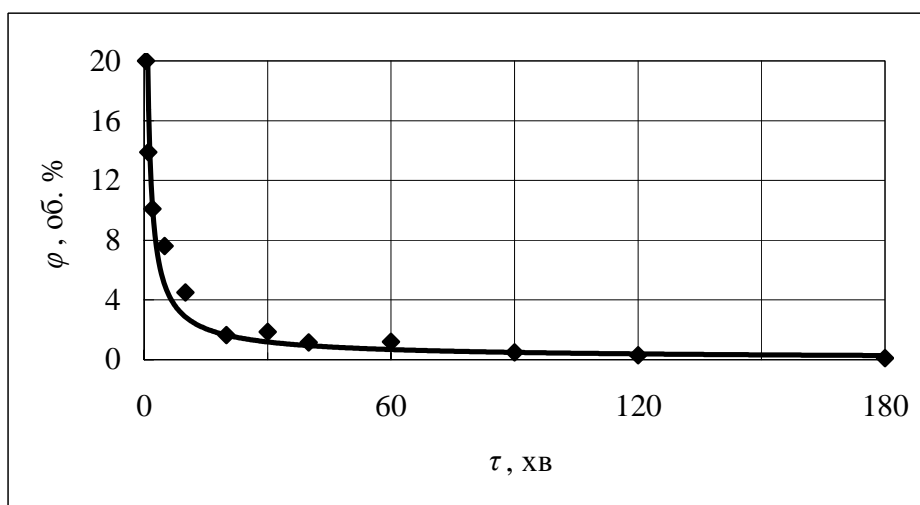


Рисунок – Залежність об'ємної частки етилового спирту від часу обробки

Математична обробка експериментальних даних дозволила встановити аналітичну вигляд наведеної кривої з величиною достовірності 0,92:

$$\varphi = A \cdot \tau^{-b},$$

де φ – об'ємна частка етилового спирту, %; τ – тривалість обробки, хв; A – константа, яка залежить від природи адсорбенту і дорівнює 18,4; b – константа, яка залежить від температури проведення процесу і дорівнює 0,8.

Оскільки натрій гідроортофосфат в етанолі не розчиняється, і не здатний з ним взаємодіяти, то весь адсорбент утворює з водою спочатку пересичений розчин, а потім і кристалогідрати. Зміна об'ємної залишкової частки води вказує на склад утвореного кристалогідрату та на послідовність процесу зневоднення.

Після початку експерименту було проведено безперервний аналіз залишкового вмісту води. Результати показали, що швидкість зневоднення, згідно з наведеним графіком не носить лінійний характер, і у перші десять хвилин процес триває з великою швидкістю і далі поступово уповільнюється, асимптотично наближуючись до нульового значення об'ємної частки. Через три години густина етанолу склала $0,79 \text{ г/см}^3$, що відповідає об'ємній частці $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ понад 99,9 %.

Висновки.

За допомогою проведених експериментів встановлено, що в процесі зневоднення етанолу перебігає послідовне утворення кристалогідратів різного ступеня насиченості водою, тому при зневодненні етанолу спостерігається три «хвили», протягом яких ступінь зневоднення збільшується, що відповідає утворенню кристалогідратів з більшим числом молей води.

Список літератури: 1. Поконова Ю.В. Альтернативные топлива (заменители нефтяных топлив, биогаз) / Ю.В. Поконова. – С.-Пб.: Радуга, 2011. – 32 с. 2. Стабников В.Н. Перегонка и ректификация этилового спирта / В.Н. Стабников. – М.: Пищевая промышленность, 1969. – 116 с. 3. Яровенко В.Л. Технология спирта / [В.Л. Яровенко, В.А. Маринченко, В.А. Смирнов и др.]. – М.: Колос, 1999. – 464 с. 4. Wang Y.A. Sclerotherapy of voluminous venous malformation in head and neck with absolute ethanol under digital subtraction angiography guidance / [Y.A. Wang, J.W. Zheng, H.G. Zhu et al.] // Phlebology. – 2010. – № 25. – P. 138 – 144. 5. Золотов Ю.А. Школьная энциклопедия. Химия / Ю.А. Золотов – М.: Дрофа, 2003. – 175 с. 6. Яблонский Г.С. Кинетические модели каталитических реакций / Г.С. Яблонский, В.И. Быков, А.Н. Горбань. – Новосибирск: Наука (Сиб. отделение), 1983. – 255 с. 7. Трифонов Д.Н. Энциклопедический словарь юного химика / Д.Н. Трифонов. – М.: Педагогика-Пресс, 1999. – 76 с. 8. Никандров М.И. Исследование кристаллизации одно- двух- и трёхзамещённых фосфатов натрия / М.И. Никандров, И.С. Никандров, Ю.В. Краснов // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2010. – С. 249 – 254. 9. Птицина О.А. Лабораторные работы по органическому синтезу / [О.А. Птицина, Н.В. Куплетская, В.К. Тимофеева и тд.]. – М.: Просвещение, 1979. – 256 с. 10. Волынский Н.П. Абсолютирование этилового спирта / Н.П. Волынский, С.Е. Шевченко, А.И. Нехаев // Журнал общей химии. – 2009. – № 79. – С. 336 – 337. 11. Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии / И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – К.: Наукова думка, 1987. – 132 с.

References: 1. Pokonova Y.V. Alternative fuels (substitutes of petroleum fuels, biogas) / Y.V. Pokonova. – St.-Pbiterburg: Raduga, 2011. – 32 p. 2. Stabnikov V.N. Ethanol distillation and rectification / V.N. Stabnikov. – Moscow: Food industry, 1969. – 116 p. 3. Yarovenko V.L. Ethanol manufacturing /

[V.L. Yarovenko, B.A. Marinchenko, B.A. Smirnov et al.]. – Moscow: Kolos, 1999. – 464 p. **4.** Wang Y.A. Sclerotherapy of voluminous venous malformation in head and neck with absolute ethanol under digital subtraction angiography guidance / [Y.A. Wang, J.W. Zheng, H.G. Zhu et al.] // Phlebology. – 2010. – № 25. – P. 138 – 144. **5.** Zolotov Y.A. School encyclopaedia. Chemistry / Y.A. Zolotov. – Moscow: Drofa, 2003. – 175 p. **6.** Yablonsky G.S. Kinetic models of catalytic reactions / G.S. Yablonsky, V.I. Bykov, A.N. Gorban. – Novosibirsk: Nauka (Sib. department), 1983. – 255 p. **7.** Trifonov D.N. Encyclopaedic dictionary of young chemist / D.N. Trifonov. – Moscow: Pedagogica-Press, 1999. – 76 p. **8.** Nikandrov M.I. Crystallization research of mono-, bi-, triple-substituted sodium phosphates / M.I. Nikandrov, I.S. Nikandrov, Y.V. Krasnov // Scientific works NSTU named after R.E. Alexeev. – 2010. – P. 249 – 254. **9.** Ptytsina O.A. Laboratory works of organic synthesis / [O.A. Ptytsina, H.V. Kupletsky, V.K. Timofeeva et al.]. – Moscow: Prosveschenie, 1979. – 256 p. **10.** Volynsky N.P. Ethanol dehydrating / N.P. Volynsky, S.E. Shevchenko, A.I. Nehaev // Magazine of general chemistry. – 2009. – № 79. – P. 336 – 337. **11.** Horonovsky I.T. Short reference book on chemistry / I.T. Horonovsky, Y.P. Nazarenko, E.F. Nekryach. – Kiev.: Naukova dumka, 1987. – 132 p.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 23.05.2014

УДК 661.635

Вплив тривалості обробки малополярних рідин на ступень їх зневоднення / А.М. БУТЕНКО, В.О. ЛОБОЙКО, М.А. БЛІНКОВ, А.Л. СИНЧЕСКУЛ // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 32 – 37. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.

Стаття содержит анализ процесса образования кристаллогидратов, в результате которого соль обезвоживает этанол. Показана зависимость скорости образования кристаллогидратов от концентрации воды в этаноле. Предлагается для обезвоживания этанола использовать такие соли, которые практически не подвергаются гидролизу и не растворяются в нём.

Ключевые слова: адсорбент, этанол, кристаллогидрат, вода, обработка.

UDC 661.635

A duration treatment influence of low-polarity liquids on their dehydration degree / А.М. БУТЕНКО, В.О. ЛОБОЙКО, М.А. БЛІНКОВ, А.Л. СИНЧЕСКУЛ // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 32 – 37. – Bibliogr.: 11 names. – ISSN 2079-0821.

This article contains an analysis of the crystalline hydrates formation, in which salt dehydrate ethanol. The dependence of the crystalline hydrates formation velocity on water concentration in ethanol is shown. It is proposed to use such salts to dehydrate ethanol which are not subjected to hydrolyze and do not dissolve in ethanol.

Keywords: adsorbent, ethanol, crystalline hydrate, water, treatment.

І.Ю. ЄРМОЛЕНКО, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., НТУ "ХПІ"

КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО РОЗЧИНЕННЯ СПЛАВУ ВК8 У ЛУЖНОМУ ДИФОСФАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

Методом лінійної вольтамперометрії досліджено анодну поведінку вольфраму, кобальту та псевдосплаву ВК8 у лужному електроліті за присутності калію дифосфату. Встановлено кінетичні закономірності, стадійність та механізм процесу у розчинах з варійованим вмістом ліганду.

Ключові слова: анодна поведінка, дифосфат, вольфрам, кінетика, ліганд, лужний електроліт, псевдосплав.

Вступ. Останнім часом пильну увагу дослідників привертають електрохімічні методи переробки твердих сплавів, зокрема псевдосплавів марки ВК, оскільки дозволяють здійснити селективне розділення компонентів сплаву при низьких витратах енергії та використанні досить нескладного серійного обладнання. Відомо, що наявність у складі псевдосплавів одночасно карбиду вольфраму і кобальту, зумовлюють схильність цих матеріалів до пасивації, що значно ускладнює їх переробку. Застосування кислот, окиснювачів і депасиваторів, зокрема хлоридів, є корозійно та екологічно небезпечним.

На нашу думку, вирішення питання інтенсифікації процесу можливо шляхом введення до електроліту нетоксичних дифосфат-іонів, які у лужному середовищі існують переважно у депротонованій формі $P_2O_7^{4-}$ [1]. Підвищений рівень рН (> 9) розчину підтримується внаслідок гідролізу дифосфату і створює умови для розчинення вольфраму, окиснення якого у лужному середовищі відбувається з утворенням оксоаніонів. Крім цього, дифосфат-іони є спорідненими до кобальту лігандами ($pK [CoP_2O_7]^{2-} = 6,1$). Підґрунтям для оптимізації складу електроліту і режимів електролізу є визначення кінетичних закономірностей і механізму електрохімічного окиснення псевдосплаву ВК8 у лужному електроліті за присутності калію дифосфату. Мета роботи полягає саме у визначенні особливостей анодного процесу окиснення ВК8 у розчинах дифосфатів.

Методика експерименту. Дослідження анодних процесів проводили на спеціально виготовлених електродах з робочою поверхнею вольфраму – $0,1 \text{ см}^2$, кобальту – $0,9 \text{ см}^2$ і сплаву ВК8 – $0,4 \text{ см}^2$. Як робочий використовували розчин калію дифосфату варійованої концентрації ($0,1 \dots 0,01 \text{ моль/дм}^3$) на

© І.Ю. Єрмоленко, 2014

фоні 1М Na₂SO₄. Величину рН корегували додаванням натрію гідроксиду. Дослідження проводили у скляній комірці за трьохелектродною схемою з використанням хлоридсрібного електроду порівняння ЕВ-1М1. Як допоміжний використовували платиновий сітчастий електрод.

Потенціометричні вимірювання проводили із застосуванням потенціостату ПІ-50-1.1 з програматором ПР-8. Швидкість розгортки потенціалу варіювали в інтервалі $2 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1}$ В/с. Реєстрацію вихідних параметрів проводили за спеціально розробленою програмою "Поляризація" на ЕОМ. Елементний склад визначали рентгенівським флуоресцентним методом з використанням портативного рентгенівського універсального технічного спектрометра «Спрут».

Результати та їх обговорення. Грунтовна інтерпретація процесу потребує насамперед дослідження анодної поведінки окремих складових псевдосплаву. Відомо, що домінуючою складовою псевдосплаву ВК8 є вольфраму карбід, але окиснення карбону у лужному середовищі відбувається без ускладнень [2], тому увагу зосередимо на електрохімічній поведінці вольфраму і кобальту, які саме і відповідають за пасивацію аноду. Анодні поляризаційні залежності, одержані при поляризації вольфраму у розчині калію дифосфату, мають класичну форму, яка відбиває перехід від активного розчинення металу в діапазоні потенціалів $-0,1 \dots +0,6$ В до активно-пасивного стану в межах $+0,6 \dots +0,9$ В і наступну пасивацію (рис. 1).

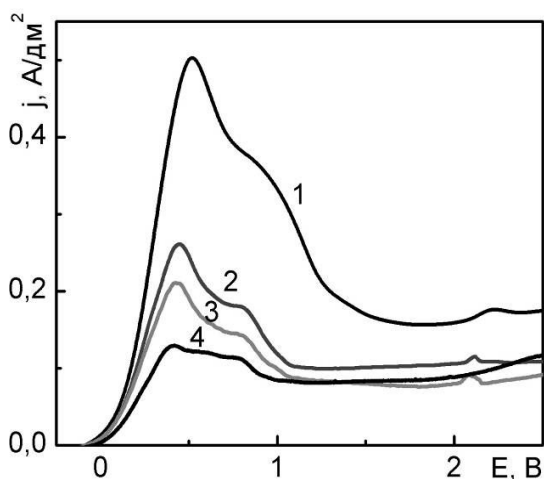
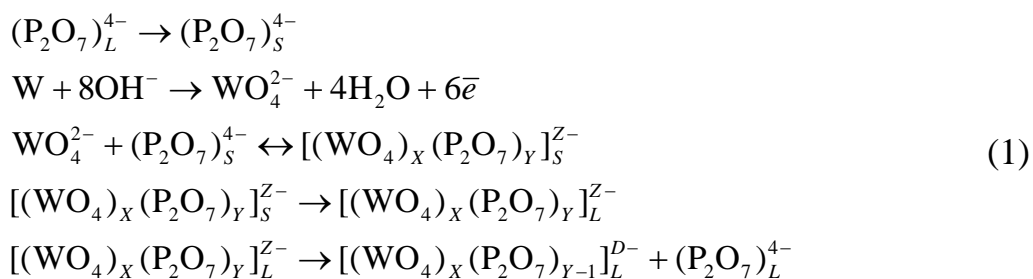


Рис. 1 – Анодні поляризаційні залежності вольфраму у розчині 1 моль/дм³ Na₂SO₄, 0,05 моль/дм³ K₄P₂O₇; швидкість розгортки потенціалу s , В/с: $1 \cdot 10^{-1}$ (1), $2 \cdot 10^{-2}$ (2), $1 \cdot 10^{-2}$ (3), $2 \cdot 10^{-3}$ (4).

Пасивація вольфраму обумовлена утворенням важкорозчинних оксидів змінної валентності при потенціалах $+0,9 \dots +2,0$ В. Підвищення концентрації дифосфат-іонів в електроліті забезпечує зростання густини струму в інтервалі потенціалів активного розчинення металу. Втім, струм у стані пасивності практично не залежить від концентрації дифосфату в електроліті, що є природним, оскільки згадані аніони не беруть участі у формуванні пасивної плівки на поверхні металу, а лише впливають на процес окиснення в активній області. Така поведінка пояснюється утворенням розчинних гетерополіс-

полук вольфраму та фосфору $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ внаслідок дезоксигенації і дегідратації та залучення оксоаніонів вольфраму (VI) до внутрішньої сфери (крім того, вольфрам має вільні орбіталі для координації з іншими донорними сполуками) [3].

Величина критерію Семерано X_s при концентрації калію дифосфату $0,05 \text{ моль/дм}^3$ дорівнює $0,35$, що свідчить про уповільнену стадію перенесення заряду. Уявний порядок реакції за дифосфат-іонами p_i становить 1 , що свідчить про хімічну стадію формування згаданих сполук. Концентрація OH^- -іонів на межі електрод/електроліт знижується внаслідок перебігу електродної реакції, отже кислотність в об'ємі розчину буде більша за рН у прианодному просторі, а гетерополісполукам, як відомо, притаманна схильність до розпаду у лужному середовищі [4]. Таким чином, окиснення вольфраму у розчині калію дифосфату можна представити у вигляді послідовних реакцій:



Аналіз вольтамперограм анодного окиснення кобальту (рис. 2) у розчині

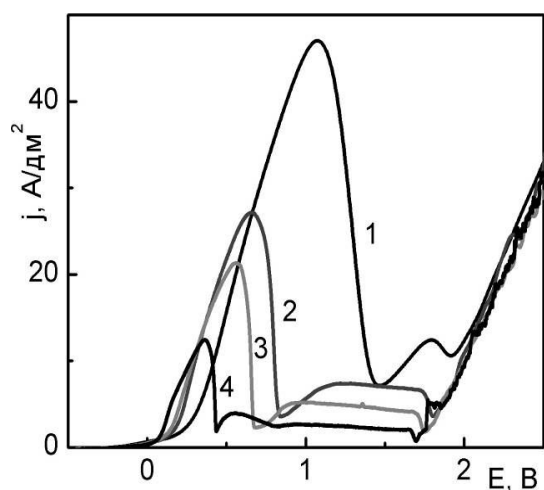
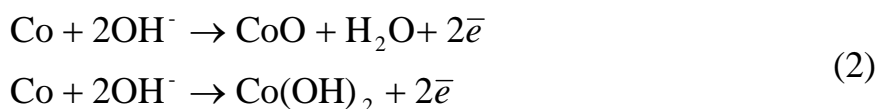


Рис. 2 – Анодні поляризаційні залежності кобальту у розчині $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ при додаванні $0,05 \text{ моль/дм}^3 \text{ K}_4\text{P}_2\text{O}_7$; швидкість розгортки потенціалу s , В/с: $1 \cdot 10^{-1}$ (1), $2 \cdot 10^{-2}$ (2), $1 \cdot 10^{-2}$ (3), $2 \cdot 10^{-3}$ (4).

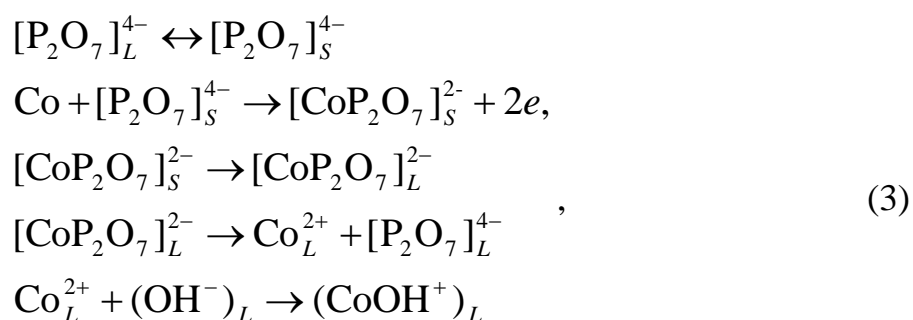
калію дифосфату на фоні 1 М натрію сульфату свідчить про активне розчинення металу в інтервалі потенціалів $+0,3 \dots +1,0 \text{ В}$. При подальшій анодній поляризації відбувається різке падіння густини струму, наступне незначне підвищення і пасивація кобальту. Зменшення швидкості розгортки потенціалу s приводить до розширення області пасивації, а густина струму пасивації та струм у пасивному стані зменшуються. Це відбувається досить закономірно, оскільки кобальту взагалі не притаманне активне розчинення у лужному середовищі – оксиди і гідроксиди $Co(II)$, які і

входять до складу пасивних поверхневих шарів, виявляють основні властивості. Отже, утворення на поверхні аноду нерозчинних сполук кобальту за реакціями:



суттєво знижує швидкість процесу розчинення. При потенціалах, позитивніших за +1,7 В спостерігається значне підвищення густини струму, яке обумовлено перебігом реакції виділення кисню. Критерій Семерано X_s , розрахований для реакції окиснення кобальту за присутності дифосфат-іонів незалежно від їх концентрації, становить 0,35 і свідчить про гальмування стадії іонізації. Підвищення концентрації іонів $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ у розчині викликає зниження швидкості розчинення, а порядок реакції за дифосфат-іонами наближається до -1,0. Отже анодне розчинення кобальту перебігає через послідовні стадії адсорбції лігандів, іонізації, утворення поверхневих комплексів, причому цей процес більш інтенсивний при надлишку лігандів порівняно з концентрацією гідроксид-іонів.

Таким чином, за присутності дифосфатів з вищенаведеними реакціями (2) конкурує процес утворення розчинних комплексних сполук кобальту за схемою:



де індекси S і L відповідають іонам на поверхні електроду та в об'ємі електроліту. Підвищення струму в стані повної пасивності при зростанні концентрації дифосфат-іонів підтверджує їх участь в анодному процесі та депасивуючу дію.

На відміну від вольтамперограм розчинення окремих складових анодні поляризаційні залежності псевдосплаву ВК8 у розчині калію дифосфату характеризуються наявністю двох піків в інтервалі потенціалів +0,3...+0,7 В та +1,9...+3,3 В, які, відображають внесок окремих компонентів у загальний

процес (рис. 3). Пік при потенціалі +0,32 В відповідає процесу окиснення

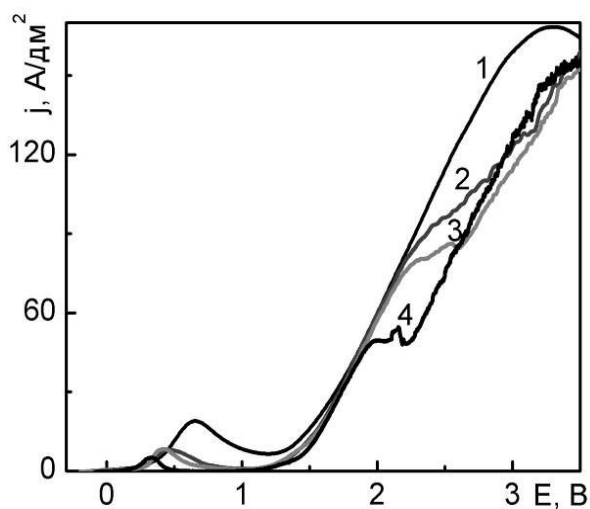


Рис. 3 – Поляризаційні залежності анодного розчинення сплаву ВК8 у розчині 0,05 моль/дм³ K₄P₂O₇ на фоні 1 моль/дм³ Na₂SO₄; швидкість розгортки потенціалу s, В/с: 1·10⁻¹(1), 2·10⁻²(2), 1·10⁻²(3), 2·10⁻³(4).

першої хвилі вольтамперограми, як і зростання густини струму в області низьких концентрацій при збільшенні швидкості розгортки потенціалу, вказу-

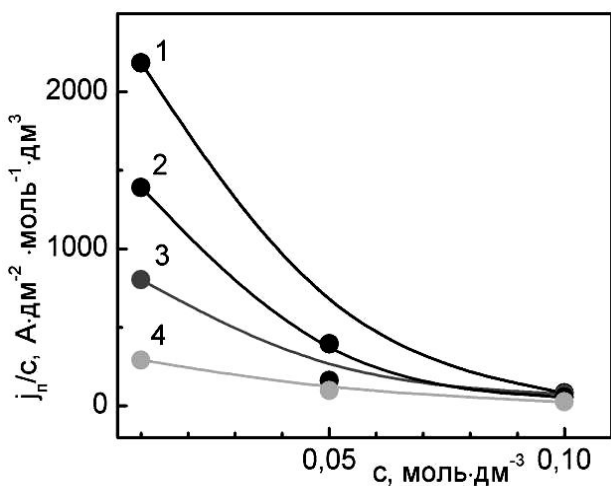


Рис. 4 – Залежність характеристичного критерію j_p / c першої хвилі анодної поляризаційної залежності псевдосплаву ВК8 від концентрації K₄P₂O₇ у розчині на фоні 1М Na₂SO₄; швидкість розгортки потенціалу s, В/с: 1·10⁻¹(1), 2·10⁻²(2), 1·10⁻²(3), 2·10⁻³(4).

кобальту, який супроводжується утворенням нерозчинних оксидів і гідроксидів, при цьому величина густини струму $j_{п1}$ корелює з вмістом кобальту в сплавi. При подальшому зростанні потенціалу на вольтамперограмі з'являється друга хвиля при потенціалах +1,9 ... +2,8 В, яка відбиває процес окиснення поверхневої пасивної плівки з утворенням розчинних комплексів [CoP₂O₇]²⁻ і оксовольфраматів (WO₄)²⁻. Уточнення механізму електродних процесів проведено за алгоритмом аналізу поляризаційних залежностей [5], що базується на визначенні низки характеристичних критеріїв. Так, зростання j_p при збільшенні s, лінійний характер залежності $j_p - \sqrt{s}$ для

першої хвилі вольтамперограми, як і зростання густини струму в області низьких концентрацій при збільшенні швидкості розгортки потенціалу, вказують на кінетичний контроль процесу зі значним внеском адсорбції реагентів та наступною хімічною реакцією. Отже можна зробити висновок, що на поверхні аноду адсорбуються ліганди, а наступною хімічною реакцією є утворення комплексів кобальту [CoP₂O₇]²⁻.

Наявність адсорбційних ускладнень анодного процесу підтверджується і характером залежності $j_p / c - c$ в області низьких концентрацій дифосфату (рис. 4).

Величина критерію Семерано X_s, розрахована для першої хвилі, яка віддзеркалює процес окиснення

кобальтової складової, становить 0,4. Лінійний характер залежності $E_{\text{п}} - \sqrt{s}$, особливо за низьких концентрацій дифосфат-іонів, вказує на утворення фазових оксидів на поверхні аноду. Можна зробити висновок, що за недостатньої концентрації ліганду в електроліті та прианодному просторі зберігається імовірність пасивації сплаву.

Критерій Семерано X_s другої хвилі вольтамперограми, яка відповідає окисненню вольфрам-вмісної складової, становить 0,35, що свідчить про ускладнення процесу розчинення адсорбцією дифосфат-іонів і продуктів електро-хімічної реакції та гальмуванням їх відведення з прианодного шару. Лінеаризація залежності $j_{\text{п}} - \sqrt{s}$ (рис. 5) вказує на наступну реакцію комплексоутворення, причому при зростанні концентрації дифосфату у розчині вклад

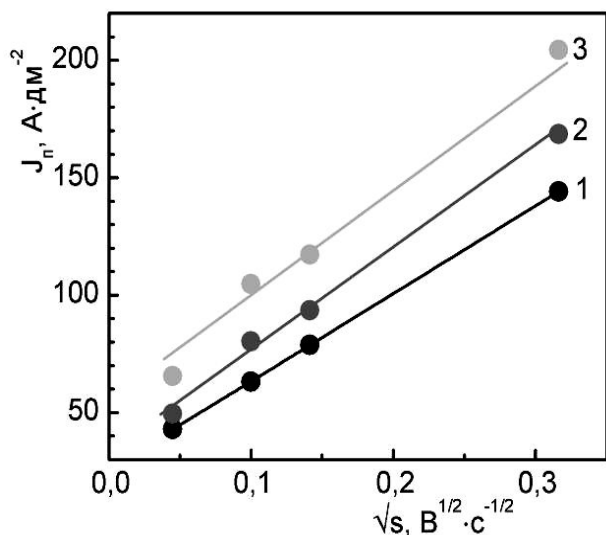


Рис. 5 – Залежність густини струму піку другої хвилі анодної поляризаційної залежності псевдосплаву ВК8 на фоні 1М Na_2SO_4 від швидкості розгортки потенціалу; концентрація $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, моль/дм³: 0,1 (1), 0,05 (2), 0,01 (3).

хімічної стадії в анодний процес зменшується.

Підвищення концентрації дифосфат-іонів до 0,1 моль/дм³ приводить до лінеаризації $E_{\text{п}} - \lg s$ залежності другої хвилі вольтамперограм, що вказує на паралельну адсорбцію ліганду на поверхні аноду.

Зменшення густини струму піку при підвищенні концентрації дифосфату, як і зростання $j_{\text{п}} / s$ в інтервалі низьких концентрацій дифосфат-іонів при прискоренні сканування потенціалу цілком логічно і підтверджує факт утворення поверхневих гетерополікомплексів за (1).

Висновки. За результатами досліджень встановлено, що електрохімічне розчинення псевдосплаву ВК8 у лужному електроліті за присутності калію дифосфату лімітується стадією перенесення заряду. Процес відбувається стадійно з утворенням розчинних комплексів $[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$, які в об'ємі електроліту руйнуються з вивільненням ліганду, що інтенсифікує окиснення кобальтової складової. Окиснення карбиду вольфраму відбувається з утворенням карбону оксиду (IV) та формуванням гетерополікомплексів вольфраму з дифосфатами з подальшим розпадом останніх в об'ємі електроліту на оксоаніони вольфраму (VI) і дифосфат-іони.

Список літератури: 1. Єрмоленко І.Ю. Обґрунтування чинників інтенсифікації електрохімічного розчинення сплавів на основі вольфраму / [М.В. Ведь, І.Ю. Єрмоленко, М.Д. Сахненко, Д.І. Любимов] // Молодіжний електрохімічний форум: наук.-техн. конф., 21-24 вер. 2010 р.: тези доп. – Х., 2010. – С. 93 – 94. 2. Левчук О.М. Электрохимическое окисление отходов редких тугоплавких металлов под действием переменного тока: автореф. дис. на соискание уч. степ. канд. техн. наук: 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов» / О.М. Левчук. – М., 2011. – 17 с. 3. Сахаров Г. Особенности динамического поведения оксиматных комплексов молибдена (VI) и вольфрама (VI) / Г. Сахаров, Н.А. Овчинникова, Ю.А. Буслаев // Доклады АН. – 1995. – Т. 344, № 5. – С. 642 – 645. 4. Желиговская Н.Н. Химия комплексных соединений / Н.Н. Желиговская, И.И. Черняев. – М.: «Высшая школа», 1966. – 388 с. 5. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, 2001. – 624 с.

References: 1. Yermolenko I.Yu. Justification of the reasons for electrochemical dissolution of tungsten alloys / [M.V. Ved', I.Yu. Yermolenko, M.D. Sakhnenko, D.I. Lyubimov] / Youth electrochemistry forum: scien.-tech. conf., 21-24 aug. 2010 y.: abstracts. – Kharkov, 2010. – P. 93 – 94. 2. Levchuk O.M. Electrochemical oxidation of rare refractory metals scrap under alternating current: abstract of the thesis on Cand. Teck. Sci. degree: 05.16.02 «Metalurgy of ferrous, nonferrous and rare metals / O.M. Levchuk. – Moscow, 2011. – 17 p. 3. Sakharov H. Peculiarity of dynamic oximate complex of molybdenum (VI) and tungsten (VI) behavior / H. Sakharov, N.A. Ovchynnykova, Yu.A. Buslaev // Reports RAS. – 1995. – Т. 344, № 5. – P. 642 – 645. 4. Zhelyhovskaya N.N. Chemistry of complex compound / N.N. Zhelyhovskaya, Y.Y. Chernyaev. – Moscow: «Higher school», 1966. – 388 s. 5. Damaskyn B.B. Electrochemistry / B.B. Damaskyn, O.A. Petryu, H.A. Tsyrylyna. – Moscow: Chemistry, 2001. – 624 p.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 15.04.14

УДК 621.35

Кінетика електрохімічного розчинення сплаву ВК8 у лужному дифосфатному електроліті / І.Ю. ЄРМОЛЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 38 – 44. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Методом линейной вольтамперометрии исследовано анодное поведение вольфрама, кобальта и псевдосплава ВК8 в щелочном электролите в присутствии калия дифосфата. Установлены кинетические закономерности, стадийность и механизм процесса в растворах с варьированным содержанием лиганда.

Ключевые слова: анодное поведение, дифосфат, вольфрам, кинетика, лиганд, щелочной электролит, псевдосплав.

UDC 621.35

Kinetics of electrochemical dissolution alloy VK8 in alkaline electrolyte diphosphate / I.YU. YERMOLENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 38 – 44. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Anodic behavior of tungsten, cobalt and VK8 alloy investigated by linear voltammetry in an alkaline electrolyte in the presence of potassium diphosphate. Kinetic laws, staging process and mechanism were fined in solutions containing ligand of varying concentration.

Keywords: anodic behavior, diphosphate, tungsten, kinetics, ligand, alkaline electrolyte, alloy.

С.О. КИСЕЛЬОВА, канд. техн. наук, доц., УкрДАЗТ, Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ГІДРАТАЦІЇ ВАПНА ПІД ВПЛИВОМ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

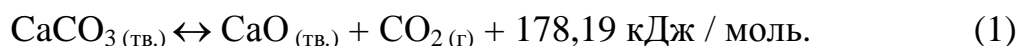
У статті досліджуються особливості процесів гідратації модифікованого вапна в системі $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$. З метою встановлення механізмів дії розчинів електролітів на особливості процесів гідратації вапна досліджено вплив на параметри гасіння вапна електролітів з різною природою катіонної та аніонної складових. Аналіз результатів досліджень виконано на підставі уявлень про процеси, які відбуваються в колоїдних системах. Запропоновано хімізм реакцій, які відбуваються в системі. Встановлено механізм дії електролітів на процеси гідратації вапна. Визначено, що на їх кінетику впливає зміна рН дисперсійного середовища, яка обумовлена введенням до системи розчинів електролітів та супроводжується утворенням нових сполук при взаємодії вапна з водою. Також на процес гідратації вапна впливають розчинність новоутворених сполук та коагулююча дія іонів, що складають молекулу електроліту.

Ключові слова: вапно, гідратація, колоїдна система, електроліт, температура гасіння, час гасіння, добуток розчинності, коагуляція.

Вступ. При створенні сучасних будівельних матеріалів на основі в'язучих матеріалів важливе значення має уявлення про закономірності перебігу процесів в двохкомпонентній системі $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$.

Вапно є поширеним в'язучим матеріалом, тому актуальною стає така модифікація системи $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$, яка дозволить регулювати кінетику процесів гідратації з метою створення будівельних матеріалів з прогнозованими експлуатаційними властивостями. Одним з напрямів модифікації системи $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ є введення до її складу розчинів неорганічних добавок-електролітів.

Аналіз досліджень. Вапно отримують шляхом випалу карбонатної сировини (вапняк, крейда, мармур та ін.) при температурі від 900 до 950 °С, дисоціація кальцій карбонату відбувається по схемі:



Кристалічна решітка кальцій оксиду відноситься до кубічної сингонії, спайність – досконала по кубу, тип кристалічної решітки – кубічна гранецентрована, параметр $a = 0,4807$ нм, показник переломлення $N = 1,836$, твердість за шкалою Мооса 3,5, питома густина 3320 кг/м^3 [1, 2].

© С.О. Кисельова, 2014

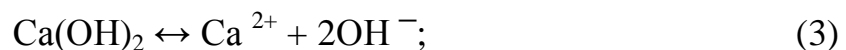
Взаємодія меленого вапна з водою з утворенням кальцій гідроксиду є складним процесом, в якому виділяють декілька стадій:

- Взаємодія вапна з водою з утворенням метастабільного кристалогідрату – оксигідрату кальцію $\text{CaO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, на даному етапі вапняний порошок ущільнюється;

- Самовільне розкладання оксигідрату кальцію з виділенням великої кількості тепла та утворенням порошкоподібного продукту – гідратованого вапна, процес відбувається за схемою:



- Утворений на поверхні часток вапна малорозчинний кальцій гідроксид дисоціює по схемі:



- Катіони кальцію Ca^{2+} і гідроксид-іони OH^- в процесі дифузії переходять з поверхні часток вапна в розчин.

Гідратоване вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$ кристалізується в гексагональній кристалічній системі (рисунок) [2 – 4].

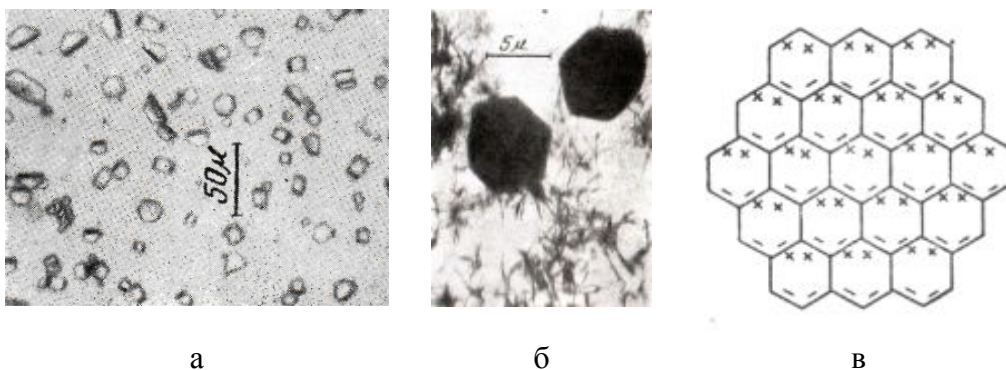


Рисунок – Особливості кристалічної структури кальцій гідроксиду: а – кристали $\text{Ca}(\text{OH})_2$, б – електронна мікрофотографія кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в – схема утворення пластівців гідратованого вапна за рахунок взаємного тяжіння різнойменних ділянок окремих кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

В процесі гасіння вапна при використанні надлишку води утворюється суспензія кальцій гідроксиду з частками колоїдних розмірів (від 20 до 500 нм).

При низькому водно-вапняному відношенні гідратацію, в основному, обумовлює вода, що механічно утримується сіткою гелю $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [2, 5, 6].

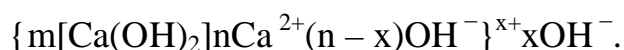
На поверхні часток дисперсної фази адсорбуються молекули води з утворенням міцел:

1 – з кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється ядро міцели;

2 – молекули $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на поверхні ядра дисоціюють на іони Ca^{2+} та OH^- ;

3 – навколо ядра утворюється адсорбційний шар із споріднених з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ потенціалвизначальних катіонів Ca^{2+} , які притягують компенсуючи гідроксид-іони OH^- ; 4 – за адсорбційним шаром утворюється дифузійний шар з протиіонів OH^- .

Будову міцели можна записати у вигляді:



Утворена міцела є носієм позитивного заряду і здатна взаємодіяти з частками, що несуть негативний заряд поверхні (наприклад, з частками кремнезему). Якщо до води додати речовину-електроліт, коагуляція колоїдної системи прискорюється [7, 8].

На кінетику процесу гідратації вапна та властивості утворених гідратів впливає багато факторів, таких як температура, рН розчину, а також наявність іонів електролітів [2, 5, 8].

Процес гідратації вапна можна прискорити добавками:

1 – які утворюють більш розчинні, порівняно з $\text{Ca}(\text{OH})_2$, сполуки;

2 – електролітами з одновалентними аніонами (KCl , CaCl_2 , KNO_3 та ін.);

3 – добавками кремнезему та глинозему.

Уповільнюють процес гідратації добавки, що утворюють на поверхні часток вапна малорозчинні оболонки; наприклад, електроліти з багатовалентними аніонами (CaSO_4 , K_2CO_3 , Na_2SiO_3 та ін.) [2 – 6, 9].

Метою даного дослідження є встановлення механізму дії електролітів з катіонною та аніонною складовою різної природи на процес гідратації вапна, що надасть змогу спрямованого регулювання процесів гідратації в системі $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$.

Для досягнення мети досліджено вплив неорганічних добавок електролітів на параметри гасіння вапна.

Результати досліджень. У роботі використано мелене грудкове вапно, дисперсність якого відповідала проходу крізь сито 900 отв/см² (ТОВ «Завод ЗЖК» корпорації «Харківські будівельні матеріали») та добавки 2 % розчинів K_2CO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 (з перерахуванням на безводні сполуки). Швидкість і температура гасіння вапна встановлювалась за методиками [10].

Під час перебігу реакцій між вапном та водою в присутності розчинів електролітів, крім $\text{Ca}(\text{OH})_2$, можуть утворюватись інші малодисоціюючі речовини, коефіцієнт розчинності яких залежить від будови їх молекул, міцності зв'язків в них, від температури та ін. [11]. Обрані для аналізу значення величин добутку розчинності сполук, що утворюються в розчині при взаємодії вапна з добавками електролітів, а також результати досліджень параметрів гасіння вапна надано в таблиці.

Таблиця – Залежність параметрів гасіння вапна від виду добавки-електроліту

Вид добавки-електроліту	Сполуки, що утворюються	Величина добутку розчинності, ДР	Джерело	Параметри гасіння вапна	
				температура, °С	час, хв
H_2O	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	[12]	96	2,0
NaOH	NaOH	–	–	64	9,5
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	[12]		
K_2CO_3	CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$	[12]	77	5,5
	KOH	–			
MgCl_2	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	[13]	72	2,0
	CaCl_2	–	–		
CaCl_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	[12]	85	1,0
	CaCl_2	–	–		
BaCl_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	[12]	84	2,0
	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	[14]		
	CaCl_2	–	–		
AlCl_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	[15]	92	1,5
	CaCl_2	–	–		
MgSO_4	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	[13]	60	10,5
	CaSO_4	$6,1 \cdot 10^{-5}$	[12]		
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	CaSO_4	$6,1 \cdot 10^{-5}$	[12]	88	2,5
	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$6,0 \cdot 10^{-13}$	[15]		

З наведених даних видно, що введення до води всіх добавок, що розглядаються, призвело до зменшення температури гасіння вапна порівняно з температурою гасіння водою без добавок (96 °С).

Уповільнили процеси гідратації вапна такі речовини як MgSO_4 , NaOH , K_2CO_3 .

Мінімальні значення параметрів гасіння спостерігаються при використанні розчину магній сульфату (60 °С, 10,5 хв). Продуктами взаємодії малорозчинного кальцій гідроксиду ($DP_{Ca(OH)_2} = 3,1 \cdot 10^{-5}$) з магній сульфатом є малодисоціюючі сполуки – кальцій сульфат ($DP_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$) та магній гідроксид з найменшим значенням добутку розчинності ($DP_{Mg(OH)_2} = 1,2 \cdot 10^{-11}$). Тому, в першу чергу, зв'язуються катіони Mg^{2+} з утворенням $Mg(OH)_2$, потім в кальцій сульфат зв'язуються катіони Ca^{2+} , з утворенням плівки на поверхні зерен вапна, що запобігає процесу дифузії катіонів Ca^{2+} в розчин.

Зміна параметрів гасіння при застосуванні розчину натрій гідроксиду (64 °С, 9,5 хв) пояснюється тим, що збільшення концентрації гідроксид-іонів нерозривно сполучене зі зменшенням концентрації катіонів Ca^{2+} , так як величина добутку розчинності $Ca(OH)_2$ є константою, що уповільнює процес гідратації вапна.

Розглянемо вплив на гідратацію вапна розчину калій карбонату (параметри гасіння 77 °С, 5,5 хв). У зв'язку з тим, що величина добутку розчинності кальцій карбонату ($DP_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$) набагато менша від величини добутку розчинності кальцій гідроксиду ($DP_{Ca(OH)_2} = 3,1 \cdot 10^{-5}$), іони Ca^{2+} зв'язуються в карбонат. Концентрація гідроксидних іонів збільшується як внаслідок гідролізу солі K_2CO_3 так і, більшою мірою, внаслідок утворення КОН, що веде до зростання рН розчину та, відповідно до уповільнення процесу гідратації вапна.

При застосуванні розчину алюміній сульфату (параметри гасіння – 88 °С, 2,5 хв), процес гідратації вапна декілька прискорюється. Крім $Ca(OH)_2$ при взаємодії вапна з водою також утворюється кальцій сульфат та алюміній гідроксид. Аналіз добутків розчинності $DP_{Ca(OH)_2} = 3,1 \cdot 10^{-5}$, $DP_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$ та $DP_{Al(OH)_3} = 6,0 \cdot 10^{-13}$ свідчить, що спочатку відбувається зв'язування гідроксид-іонів OH^- в $Al(OH)_3$, що веде до зменшення рН розчину, зростанню швидкості процесу дисоціації $Ca(OH)_2$ і, відповідно, дифузії іонів Ca^{2+} в розчин.

Кінетика гідратації вапна під впливом розчинів хлоридів двохвалентних металів не змінюється: час гасіння вапна при використанні води, а також розчинів $MgCl_2$ і $BaCl_2$ складає 2 хв. Виключенням є час гідратації вапна розчином $CaCl_2$ – 1 хв. При застосуванні розчину $AlCl_3$ з трьохвалентним катіоном час гідратації склав 1,5 хв.

Аналіз впливу розчинів хлоридів на температуру гасіння вапна показав, що всі обрані хлориди можна розмістити в порядку збільшення температури гасіння в такий ряд: найменша температура спостерігається при використанні розчину MgCl_2 (72 °C), приблизно рівні температури – при використанні BaCl_2 (84 °C) та CaCl_2 (85 °C) і найвища – при застосуванні розчину AlCl_3 (92 °C).

Механізм дії розчину MgCl_2 пояснюється зв'язуванням гідроксид-іонів в малорозчинний $\text{Mg}(\text{OH})_2$, що веде до зниження лужності середовища та сприяє розчиненню $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Негативно заряджені хлорид-аніони (так саме, як і сульфат-аніони в розчині MgSO_4) оказують коагулюючу дію на позитивно заряджені частки вапна, але, на відміну від сульфат-аніонів, їх коагулююча дія набагато менша, до того ж, аніони Cl^- можуть утворювати оксихлориди кальцію, більш розчинні порівняно з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [2, 5, 8].

Стосовно дії розчину BaCl_2 , то при його використанні не утворюється сполук менш розчинних порівняно з $\text{Ca}(\text{OH})_2$: добуток розчинності барій гідроксиду $\text{ДР}_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ набагато перевищує значення $\text{ДР}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 3,1 \cdot 10^{-5}$, тому склад твердої фази залишається без змін.

Механізм дії розчину CaCl_2 полягає в тому, що збільшення концентрації катіонів Ca^{2+} веде до зв'язування гідроксид-іонів OH^- та зміщує рівновагу реакції взаємодії вапна з водою (реакція 4) в бік утворення $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Хлорид-аніон утворює з катіонами Ca^{2+} більш розчинні, порівняно з $\text{Ca}(\text{OH})_2$, оксихлориди.

Таким чином, розчиненню кальцій гідроксиду сприяють як катіон Ca^{2+} , так і хлорид-аніон, що пояснює найвищу температуру гідратації вапна серед розчинів з двохвалентними катіонами [2, 7].

Дія розчину AlCl_3 обумовлюється тим, що катіон алюмінію спочатку зв'язує гідроксид-іони в малорозчинний амфотерний алюміній гідроксид, з подальшим утворенням в лужному середовищі комплексного іону тетрагідроксоалюміната $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, який не є спільним з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та не змінює величину іонного добутку $C_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C_{\text{OH}^-}$ і, до того ж, додатково зв'язує OH^- , що сприяє розчиненню гідратованого вапна.

Висновки.

В ході виконаних досліджень, на основі уявлень про процеси, які відбуваються в колоїдних системах, розглянуто вплив добавок розчинів електролі-

тів на процеси, що перебігають в системі $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ та запропоновано хімізм реакцій, які відбуваються в системі.

Розроблено механізм дії електролітів на процеси гідратації вапна.

Встановлено, що параметри гасіння вапна залежать від: зміни рН дисперсійного середовища, яка обумовлена введенням електролітів та супроводжується утворенням нових сполук; від розчинності новоутворених сполук та від коагулюючої дії іонів, які складають молекулу електроліту.

Список літератури: 1. Табуничиков Н.П. Производство извести / Н.П. Табуничиков. – М.: Химия, 1974. – 240 с. 2. Бутт Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Раишквич. – М.: Госстройиздат, 1961. – 232 с. 3. Якімечко Я.Б. Кінетичні параметри гідратації CaO в розчинах електролітів / Я.Б. Якімечко, В.А. Волошинець // Технології та дизайн. – 2012. – № 1 (2). – С. 1 – 11. 4. Ведь Е.И. Физико-химические основы технологии автоклавных строительных материалов / Е.И. Ведь, Г.М. Бакланов, Е.Ф. Жаров. – К.: Будівельник, 1966. – 212 с. 5. Нестерова Л.Л. Микроструктура цементного камня / Л.Л. Нестерова, И.Г. Лугинина, Л.Д. Шахова. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2010. – 103 с. 6. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества: для студ. вузов / А.В. Волженский. – [4-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с. 7. Медведев П.И. Физическая и коллоидная химия / П.И. Медведев. – М.: гос. изд-во сельхозлитературы, 1954. – 272 с. 8. Плагин А.Н. Коллоидно-химические основы прочности и долговечности бетона и конструкций / А.Н. Плагин, А.А. Плагин // Строительные материалы. – 2007. – № 7 (631). – С. 68 – 71. 9. Ратинов В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с. 10. Будников П.П. Определение активности извести и ускорение ее гашения / П.П. Будников, Л.Г. Гулинова, М.И. Гершман // Строительные материалы. – 1956. – № 7. – С. 16 – 25. 11. Фролов В.В. Химия: учеб. пособие для втузов / В.В. Фролов. – М.: Высшая школа, 1975. – 544 с. 12. Алексеев В.Н. Количественный анализ / В.Н. Алексеев. – М.: Госхимиздат, 1963. – 568 с. 13. Надеинский Б.П. Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии / Б.П. Надеинский. – М.: Высшая школа, 1959. – 444 с. 14. Годовская К.И. Технический анализ / [К.И. Годовская, Л.В. Рябина, Г.Ю. Новик, М.М. Гернер]. – [2-е изд.]. – М.: Высшая школа, 1972. – 488 с. 15. Киреев В.А. Курс физической химии: учебн. для хим. спец. вузов / Киреев В.А. – М.: Госхимиздат, 1955. – 832 с.

References: 1. Tabunshchikov N.P. Lime production / N.P. Tabunshchikov. – Moscow: Khimia, 1974. – 240 p. 2. Butt U.M. Hardening of binder at enhanceable temperature / U.M. Butt, L.N. Rashkovich. – Moscow: Gosstroyizdat, 1961. – 232 p. 3. Yakimechko Y.B. Kinetic parameters of CaO gydratation in electrolyte solutions / Y.B. Yakimechko, V.A. Voloshinets // Tekhnology ta dizayn. – 2012. – № 1 (2). – P. 1 – 11. 4. Ved' E.I. Physic and chemical foundation of technology of autoclave building materials / E.I. Ved', G.M. Baklanov, E.F. Zharov. – Kyiv: Budivel'nyk, 1966. – 212 p. 5. Nesterova L.L. Microstructure of cement stone / L.L. Nesterova, I.G. Luginina, L.D. Shakhova. – Moscow: Izdatelstvo Assotsiatsiy stroitelnykh vuzov, 2010. – 103 p. 6. Volzhenskiy A.V. Mineral binding substance: by students of higher education institutions / A.V. Volzhenskiy. – [4-th ed., remaking and complete]. – Moscow: Sroyizdat, 1986. – 464 p. 7. Medvedev P.I. Physic and colloid chemistry / P.I. Medvedev. – Moscow: gos. izd-vo selkhozliteratury, 1954. – 272 p. 8. Plugin A.N. Colloid and chemical bases of durability and longevity of concrete and constructions / A.N. Plugin, A.A. Plugin // Stroitelnye materialy. – 2007. – № 7 (631). – P. 68 – 71. 9. Ratinov V.B. Additions to concrete / V.B. Ratinov, T.I. Rozenberg. – Moscow: Sroyizdat, 1989. – 188 p. 10. Budnikov P.P. Determination of lime activity and its acceleration slaking / P.P. Budnikov, L.G. Gulanova, M.I. Gershman // Stroitelnye materialy. – 1956. – № 7. – P.16 – 25. 11. Frolov V.V. Chemistry: by students of higher technical education institutes / V.V. Frolov. – Moscow: Vyshaya shkola, 1975. – 544 p. 12. Alexeev V.N. The quantitative

analysis / V.N. Alexeev. – Moscow: Goskhimizdat, 1963. – 568 p. **13.** Nadeinskiy B.P. Theoretical bases and calculation in analytical chemistry / B.P. Nadeinskiy. – Moscow: Vyshaya shkola, 1959. – 444 p. **14.** Godovskaya K.I. Technical analysis / [K.I. Godovskaya, L.V. Ryabina, G.U. Novik, M.M. Gerner]. – Moscow: Vyshaya shkola, 1972. – 488 p. **15.** Kireev V.A. Course of physical chemistry: the textbook for chemistry specialties of higher education institutions / V.A. Kireev. – Moscow: Goskhimizdat, 1955. – 832 p.

Надійшла до редакції (Received by the editorial board) 24.05.14

УДК 666.9.015.42:666.971.3

Дослідження механізму гідратації вапна під впливом розчинів електролітів / С.О. КИСЕЛЬОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 45 – 52. – Бібліогр.: 15 назв. – ISSN 2079-0821.

В статье исследованы особенности процессов гидратации модифицированной извести, протекающих в системе CaO – H₂O. Чтобы выявить механизм действия добавок растворов электролитов на особенности процессов гидратации извести, исследовано влияние на параметры гашения извести электролитов с катионной и анионной составляющими разной природы. Анализ результатов исследований базируется на представлении о процессах, протекающих в коллоидных системах. Рассмотрен химизм реакций, протекающих в модифицированной системе CaO – H₂O. Установлен механизм влияния растворов электролитов на процессы гидратации извести. Установлено, что процессы гидратации зависят от изменения pH дисперсионной среды, обусловленного добавками растворов электролитов, что сопровождается образованием новых соединений при взаимодействии извести и воды. На процессы гидратации также влияют растворимость новообразований и коагулирующая способность ионов, входящих в состав молекулы электролита.

Ключевые слова: известь, гидратация, коллоидная система, электролит, температура гашения, время гашения, произведение растворимости, коагуляция.

UDC 666.9.015.42:666.971.3

Investigation of lime hydration mechanism under influence of electrolyte solution / S.O. KISELEVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 45 – 52. – Bibliogr.: 15 names. – ISSN 2079-0821.

In this article the features of modified lime hydration processes in the system CaO – H₂O are researched. To determine the effect mechanism of electrolyte solutions on lime hydration process the influence of electrolytes with different as cation as anion nature compounds on the lime slaking parameters are investigated. The analysis of researches results on the basis ideas about processes which take place in the colloid systems is fulfilled. Chemistry of reactions proceeding in the system CaO – H₂O is proposed. Mechanism of electrolytes solutions actions on the lime hydration processes is developed. It is ascertained that dispersive medium influences on its kinetics, and it depends on electrolyte solutions addition in the system as well as leads to new compounds formation as a result of lime and water interaction. besides, solubility of new formed compounds and coagulating action of ions, from which electrolyte molecular consists of, influence on lime hydration processes.

Keyboards: lime, hydration, colloid system, electrolyte, slaking temperature, slaking time, solubility product, coagulation.

Т.А. КОРОЛЮК, ст. наук. співроб., НУХТ, Київ,

І.Г. РАДЗІЄВСЬКА, канд. техн. наук, доц., НУХТ, Київ,

С.І. УСАТЮК, канд. техн. наук, доц., НУХТ, Київ,

Є.Р. ЗАЄЦЬ, мол. наук. співроб., ДУ «Інститут медицини праці», Київ

СТІЙКІСТЬ ГОРІХОВОЇ ОЛІЇ ПРИ РІЗНИХ РЕЖИМАХ ОКИСНЕННЯ

Горіхову олію піддавали окисненню за різних технологічних режимів. Обрано режим нагрівання олії в полі надвисокочастотного випромінювання, що мінімізує явище утворення гідропероксидів та транс-ізомеризованих жирних кислот. Результати одержано при дослідженні потужності поля 400, 720 та 900 Вт, а також конвективного нагрівання за температури від 130 до 300 °С при тривалості експеримента від 2 до 16 хвилин. Встановлено, що обробка олії за потужності поля 900 Вт протягом 6 хв. підвищує температуру продукту до 135 °С та не призводить до погіршення показників якості фритюрного жиру.

Ключові слова: окиснення, НВЧ-поле, горіхова олія, фритюр, якість.

Вступ.

Останнім часом особливу увагу в технології рослинних олій приділяють фізичним методам оброблення сировини і готової продукції, в тому числі і оброблення у надвисокочастотному (НВЧ) полі.

Нині мікрохвильове нагрівання широко застосовується як для приготування харчових продуктів, так і для їх розігрівання. Метод мікрохвильового нагрівання більш енергоефективний та потребує менших витрат часу у порівнянні із традиційним нагріванням. Недостатня кількість інформації з проблематики мікрохвильового нагріву та впливу такої обробки на хімічний склад і якісні показники оброблюваного продукту вказує на актуальність досліджень з розглядуваної тематики.

Аналіз літературних даних і постановка проблеми.

Горіх волоський *Juglans regia* є пріоритетною культурою сучасного садівництва України. На частку України припадає 22,5 % валових зборів горіхів в Європі, частка експорту у вітчизняному виробництві досягла 30 %. Однак споживання горіхів в Україні є недостатнім: 12 – 31 % від загальноновизнаного стандарту 3,6 кг на людину в рік. Сортові рослини відрізняються високою врожайністю – 122 кг з дерева, значним вмістом ядра – 53 – 47,1 %, масою

© Т.А. Королюк, І.Г. Радзієвська, С.І. Усатюк, Є.Р. Заєць, 2014

плоду – 17,6 – 10,8 г, легкістю виділення ядра зі шкаралупи і стійкістю до ураження плодів і листя хворобами.

Олію волоського горіха отримують шляхом холодного пресування ядер олійних сортів. Зняті з дерева горіхи витримуються близько 3 – 4 місяців, щоб зменшити вміст в них молочного соку, який скорочує термін зберігання готового продукту. Отримана таким способом нерафінована олія майже безбарвна, із зеленуватий або бурштиновим відтінком, з ароматом і насиченим горіховим смаком. Дієтологи рекомендують вживати волоські горіхи та олію з них людям розумової праці та тим, хто працює на важких фізичних роботах.

Мета роботи – виявити можливість використання олії волоського горіха в якості фритюрного жиру при обсмажуванні продуктів за допомогою поля надвисоких частот; вивчити вплив мікрохвильового нагріву на хімічні характеристики горіхової олії та зміни її жирнокислотного складу.

Експериментальні дані та їх обробка.

Для дослідження використовували зразки, що відповідають ТУ У 15.4-32448339-001:2007 “Олія грецького горіха”, гігієнічний висновок № 31.07.2009-04/47052, сертифікат відповідності від 07.06.2010 р.

Фізико-хімічні показники якості олій визначали за стандартними методиками; планування експерименту та оптимізацію технологічних процесів здійснювали експериментально-статистичним методом на основі програмного пакету *Pascal*; жирнокислотний склад жирів визначали методом газової хроматографії. Для обробки експериментальних даних застосовували математичні методи з використанням програмного пакету *MathLab*.

В Україні олію волоського горіха виробляють Іванофранківська компанія «Елітфіто», ПП Мирослав (м. Київ), ПП «Пицца богатырей» (м. Вінниця), ПП Вілісов (Симферополь).

Якість її повинна відповідати ТУ У 15.4-32448339-001:2007 (табл. 1).

Таблиця 1 – Органолептичні показники олії грецького горіха

Найменування показника	Норма	Методи випробувань
Прозорість	Після відстоювання олія над осадом прозора	ГОСТ 5472-50
Запах і смак	Запах і смак відповідають олії грецького горіха без сторонніх запахів і присмаків	ГОСТ 5472-50
Колір	Жовтий різної інтенсивності	ГОСТ 5472-50

В таблиці 2 наведені показники якості нативної олії грецького горіха до

проведення температурної обробки.

Таблиця 2 – Фізико-хімічні показники олії грецького горіха

Найменування показника	Норма
Йодне число, г/100г	140 – 162
Масова частка неомилюваних речовин, %, не більше	1,0
Число омилення, мгКОН/г	192 – 200
Колірне число, мгI ₂ , не більше	45
Кислотне число, мгКОН/г, не більше	2,0
Масова частка нежирових домішок, %, не більше	0,05
Масова частка фосфоровмісних речовин, %, в перерахунку на стеароолеолецетин, не більше	0,40
Масова частка вологи і летких речовин, %, не більше	0,15
Коефіцієнт заломлення при 20 °С	1,478 – 1,485
Густина при 15 °С, г/см ³	0,925 – 0,930
Пероксидне число, ммоль ¹ / ₂ O/кг, не більше	10,0

Процес глибокого смаження із використанням жиру є однією із найбільш часто застосовуваних процедур для підготовки та виробництва харчових продуктів. При обсмажуванні у фритюрі необхідно дотримуватись співвідношення жиру і обжарюваного в ньому продукту – 4 : 1, температура нагрівання жиру від 130 до 180 °С. Для фритюру застосовують жири з мінімальним вмістом вологи, які здатні розігріватися до високої температури, не змінюючи свого смаку, не пригоряють і не димлять. Крім того, жир фритюру повинен відповідати смаковим особливостям обсмажуваного продукту. Найкраще використовувати рослинну олію: арахісову, кукурудзяну, бавовняну, соєву, пальмову, соняшникову. На практиці жир фритюру нагрівається до 300 °С у присутності атмосферного кисню, тому неможливо уникнути його окиснення, полімеризації та розпаду. За таких умов відбувається трансізомеризація жирних кислот у структурі жиру та накопичення цих небажаних сполук до рівнів, що перевищують рекомендовані.

В наших дослідженнях в якості фритюрного жиру використано олію грецького горіха, яку піддавали різним видам обробки – це нагрівання у полі надвисоких частот та конвективне теплове нагрівання. НВЧ-обробку проводили у апараті МС-7643Д при наступних режимах випромінювання: 400, 720 та 900 Вт. В іншій серії дослідів олію нагрівали конвективно протягом 4, 8 та 16 хв.; протягом цього часу температура жиру зростала до 130, 250 та 300 °С відповідно.

Основними контрольованими показниками зміни якості олії були пероксидне (ПЧ) та кислотне (КЧ) числа. Додатково було визначено ступінь вторинного псування олії за величиною анідінового числа (АЧ). Результати порівняльного експерименту наведено в таблицях 3 і 4.

Таблиця 3 – Окисненість горіхової олії при нагріванні у полі надвисоких частот

Потужність поля, Вт	Нагрів у полі надвисоких частот, тривалість, хв.		
	2	4	6
400	ПЧ = 1,6; КЧ = 0,35	ПЧ = 1,6	ПЧ = 1,6
720	ПЧ = 1,7	ПЧ = 1,7; КЧ = 0,36	ПЧ = 1,8
900	ПЧ = 1,8	ПЧ = 1,8; КЧ = 0,56	ПЧ = 1,8; КЧ = 0,56

Таблиця 4 – Окисненість горіхової олії при конвективному нагріванні

Температура, °С	Конвективне нагрівання, тривалість, хв.		
	4	8	16
130	ПЧ = 11,0; АЧ = 5,4	—	—
250	—	ПЧ = 5,2	—
300	—	—	ПЧ = 4,3; КЧ = 0,34; АЧ = 22,2

Одиниці вимірювання: ПЧ – ммоль $^{1/2}$ О/кг, КЧ – мг КОН/г, АЧ – у. о.

З результатів таблиць 3 і 4 видно, що нагрівання олії у НВЧ-полі призводить до зростання величини пероксидного числа від 1,6 до 1,8 ммоль $^{1/2}$ О/кг при підвищенні потужності опромінення від 400 до 900 Вт. При чому збільшення тривалості НВЧ-обробки від 2 до 6 хв. не впливає на величину ПЧ, однак поступово підвищує температуру в середовищі олії. На рисунку наведено зміну температури олії при опроміненні її у полі потужністю 900 Вт.

Конвективне нагрівання більш інтенсивно впливає на окисненість олії. Встановлено, що пероксидні числа лінійно знижуються від 11,0 до 4,3 ммоль $^{1/2}$ О/кг при трьох періодах нагрівання. Явище зниження величини ПЧ можна пояснити перетворенням гідрпероксидів на альдегіди та кетони під дією підвищеної температури та кисню повітря. Це припущення підтверджується за величиною АЧ, що зростає від 5,4 до 22,2 у. о.

Останнім часом інтенсивно вивчається токсичність і антиаліментарний вплив транс-ізомерів жирних кислот, умови їх утворення і вміст у різних модифікованих жирах [1]. Як свідчать результати багаторічних досліджень,

проведених в Італії, Великобританії та США, транс-ізомери ненасичених жирних кислот можуть провокувати серцево-судинні захворювання [2, 3].

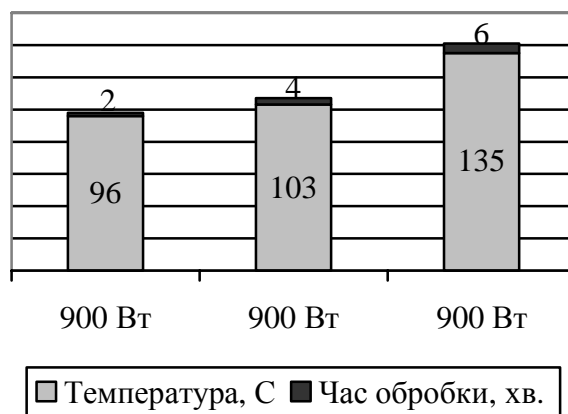


Рисунок – Зміна температури олії при різній тривалості опромінення

Це підтверджується результатами сучасних досліджень, які довели, що транс-мононенасичені жирні кислоти викликають накопичення холестеролу в ліпопротеїдах високої щільності [4]. Тому зразок олії, прогрітий у НВЧ-полі потужністю 900 Вт протягом 6 хв. аналізували на вміст жирних кислот у структурі тригліцеролів. Застосований метод газової хроматографії метилових ефірів жирних кислот дозволяє ідентифікувати 32 піки від $C_{14:0}$ до $C_{24:1}$ при паралельному визначенні вмісту транс-ізомеризованих жирних кислот. Результати аналізу жирнокислотного складу наведено у таблиці 4.

Таблиця 4 – Склад жирних кислот горіхової олії після НВЧ-обробки

№ п/п	Жирна кислота	Вміст, %
1	$C_{14:0}$	0,02
2	$C_{16:0}$	6,06
3	c9- $C_{16:1}$	0,1
4	$C_{18:0}$	2,02
5	$C_{18:1}w11c$ Petroselaidic	16,56
6	$C_{18:2}$ Linoleic	61,36
7	$C_{20:0}$	0,08
8	$C_{20:1}$	0,18
9	$C_{18:3}$ α -Linolenic	13,60
10	$C_{22:0}$	0,02
	Разом	100,0

Аналіз складу жирних кислот показав вміст: НЖК 8,20 %, МЖК 16,84 %, ω -6 ПНЖК 61,36 %, ω -3 ПНЖК 13,60 %. В найбільшій кількості го-

ріхова олія містить лінолеву кислоту $C_{18:2}$, її вміст становить 61,36 %. Широко поширені в природі мононенасичені жирні кислоти з одним подвійним зв'язком представлені петрозелаїною кислотою $C_{18:1\omega11c}$ у кількості 16,56 %. Вміст поліненасиченої ліноленової кислоти $C_{18:3}$ ω -3 становить 13,60 %. Вміст транс-ізомерів жирних кислот у харчових продуктах значно коливається і залежить, в першу чергу, від рівня використання гідрованих жирів для обсмажування харчових продуктів. Жир, який використовували для обсмажування харчових продуктів протягом 24 годин, містить 32,5 % транс-ізомерів жирних кислот. Добове надходження їх з жирами становить в середньому 7 г [5]. У наших дослідженнях (табл. 4) не виявлено вмісту основного транс-ізомеру – елаїдинової кислоти $C_{18:1-trans}$ у горіховій олії після короткотривалого НВЧ-оброблення.

Висновки.

Вивчено можливість застосування олії грецького горіха в якості фритюрного жиру при нагріванні її у полі надвисоких частот.

Встановлено, що обробка олії протягом 6 хв. при потужності поля 900 Вт не прискорює окисних процесів у жирі, що підтверджено за величиною пероксидних чисел.

При короткотермінових режимах мікрохвильове нагрівання ніяк не впливає на вміст транс-ізомеризованих жирних кислот в олії.

Планується продовження досліджень щодо перебігу окиснення та накопичення транс-жирних кислот при довготривалих режимах НВЧ-оброблення.

Список літератури: 1. Dietary Guidelines for Americans 2005 [Electronic resource] / US Department of Agriculture and US Department of Health and Human Services. – Available from: <http://www.health.gov/dietaryguidelines/dga2005/document/pdf/DGA2005.pdf>. 2. The American Council on Science and Health [Electronic resource]. – Available from: http://www.acsh.org/publications/pubID.1415/pub_detail.asp. 3. Duarte T. Fatty acid composition of Portuguese spreadable fats with emphasis on trans isomers / T. Duarte, S. Casal, M.B. Olivera // European food research & technology. – 2002. – Vol. 214, № 2. – P. 108 – 111. 4. Meister K. Food and nutrition board, institute of medicine of the national academies Dietary Reference Intakes for Energy, Carbohydrate, Fiber, Fat, Fatty Acids, Cholesterol, Protein, and Amino Acids (Macronutrients) / K. Meister // National Academies Press. – 2012. – № 14. – P. 423 – 441. 5. Паронян В.Х. Анализ влияния различных факторов на качество жиров / В.Х. Паронян, О.С. Восканян // Масложировая промышленность. – 2004. – № 2. – С. 10 – 11.

References: 1. Dietary Guidelines for Americans 2005 [Electronic resource] / US Department of Agriculture and US Department of Health and Human Services. – Available from: <http://www.health.gov/dietaryguidelines/dga2005/document/pdf/DGA2005.pdf>. 2. The American Council on Science and Health [Electronic resource]. – Available from: http://www.acsh.org/publications/pubID.1415/pub_detail.asp.

pub_detail.asp. 3. Duarte T. Fatty acid composition of Portuguese spreadable fats with emphasis on trans isomers / T. Duarte, S. Casal, M.B. Olivera // European food research & technology. – 2002. – Vol. 214, № 2. – P. 108 – 111. 4. Meister K. Food and nutrition board, institute of medicine of the national academies Dietary Reference Intakes for Energy, Carbohydrate, Fiber, Fat, Fatty Acids, Cholesterol, Protein, and Amino Acids (Macronutrients) / K. Meister // National Academies Press. – 2012. – № 14. – P. 423 – 441. 5. Paronian V.H. Analysis of the influence of various factors on the quality of fats / V.H. Paronian, O.S. Voskanyan // Fat and Oil Industry. – 2004. – № 2. – P. 10 – 11.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 17.05.14

УДК 665.12

Стійкість горіхової олії при різних режимах окиснення / Т.А. КОРОЛЮК, І.Г. РАДЗІЄВСЬКА, С.І. УСАТЮК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014.– № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 53 – 59. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Ореховое масло подвергали окислению при различных технологических режимах. Выбран режим нагрева масла в поле СВЧ излучения, который минимизирует явление образования гидропероксидов и трансизомеризованных жирных кислот. Результаты получены при исследовании мощности поля 400, 720 и 900 Вт, а также конвективного нагрева при температуре от 130 до 300 °С при продолжительности эксперимента от 2 до 16 минут. Установлено, что обработка масла при мощности поля 900 Вт в течение 6 мин. повышает температуру продукта до 135 °С и не влечет ухудшения показателей качества фритюрного жира.

Ключевые слова: окисление, СВЧ-поле, ореховое масло, фритюр, качество.

UDC 665.12

Stability peanut oil at different modes oxidation / T.A. KOROLIUK, I.G. RADZIEVSKA, S.I. USATYUK // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 53 – 59. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Peanut oil is subjected to oxidation under different technological regimes. The mode of heating oil in the field of microwave radiation, which minimizes the phenomenon of formation of hydroperoxides and trans- fatty acids. The results obtained in the study of the field capacity of 400 , 720 and 900 W, and convective heating at a temperature of 130 to 300 °C for the duration of the experiment from 2 to 16 minutes. Established that processing power for oil field 900 W for 6 min. product increases the temperature to 135 °C and does not lead to deterioration of the quality of Frying fat.

Keywords: oxidation, of the microwave field, nut oil, deep-fry, quality.

Д.Г. КОРОЛЯНЧУК, мл. научн. сотр., ГВНЗ "УГХТУ", Днепропетровск,
В.Г. НЕФЕДОВ, д-р техн. наук, проф., ГВНЗ "УГХТУ", Днепропетровск,
О.Г. СЕРЕДЮК, студ., ГВНЗ "УГХТУ", Днепропетровск,
Н.Я. КУЗЬМЕНКО, д-р техн. наук, проф., ГВНЗ "УГХТУ", Днепропетровск,
В.В. БУГРЫМ, асс. ГВНЗ "УГХТУ", Днепропетровск,

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИБУТИЛАЛКОГОЛЯТА ТИТАНА

Описана технология получения оксиалкильных соединений на примере оксибутилалкоголята титана. Исследовано влияние состава электролита, температуры и плотности тока на выход по току оксибутилалкоголята титана. Произведен выбор оптимальных условий электролиза, состава электролита. Определен выход по току при различных условиях электролиза.

Ключевые слова: оксибутилалкоголят титана, титан, электропроводность электролита.

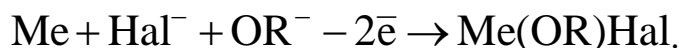
Химически чистые порошки оксидов металлов нашли широкое применение в производстве катализаторов и адсорбентов с высокоразвитой поверхностью (до 200 – 500 м²/г), керамики, моно- или поликристаллических диэлектрических и защитных пленок для электроники и оптоэлектроники, жаропрочных стекол и ионообменных материалов [1, 2]. Одним из самых перспективных методов получения порошков с размером зерна от 60 до 600 нм и минимальными энергозатратами является термолиз, окисление или гидролиз алкоголятов металлов Me(OR)_n [3, 4]. При n > 3 алкоголяты отличаются летучестью и растворимостью в органических растворителях, что позволяет отделять их от других металлов и получать только летучие продукты, не содержащие посторонних веществ [5, 6].

Алкоголяты металлов можно получать двумя методами. В первом из них синтез базируется на обменных реакциях MeX_n (X = Hal, R, H, NR₂ и др.) с алкоксилирующими агентами. Метод многостадийный, сопровождающийся большим количеством побочных процессов, что снижает выход и чистоту конечных продуктов [7, 8].

Второй метод заключается в прямом электрохимическом растворении металла в абсолютном спирте при использовании LiCl, NaBr или LiClO₄ в качестве фонового электролита [9]. Механизмы реакций до конца не изучены.

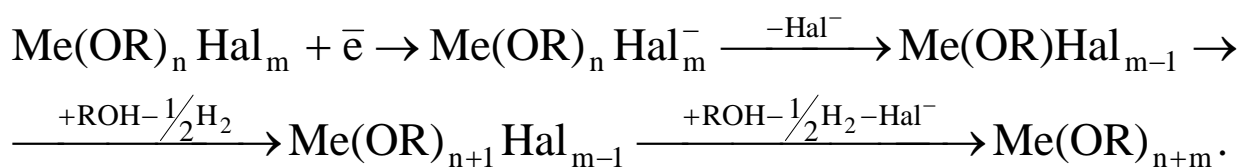
По одним представлениям, катион металла, образовавшийся при анод-

ном растворении, взаимодействует с продуктом диссоциации спирта RO^- , а протон восстанавливается на катоде. Отмечается, что этой схеме противоречит низкая диссоциация спирта. По другой схеме предполагается, что основной реакцией на аноде является:



Для титана, проявляющего валентность 2, 3 и 4 реакция идет в несколько стадий с образованием конечного продукта $Me(OR)_nHal_m$.

На катоде также протекает многоступенчатая реакция по схеме:



В качестве побочных процессов может быть осаждение растворившегося металла на катоде и выделение водорода. Отмечается, что анод может пассивироваться, что приводит к росту его потенциала и дегидратации спиртов.

Схема ячейки для получения оксибутилалкоголя титана приведена на рис.1.

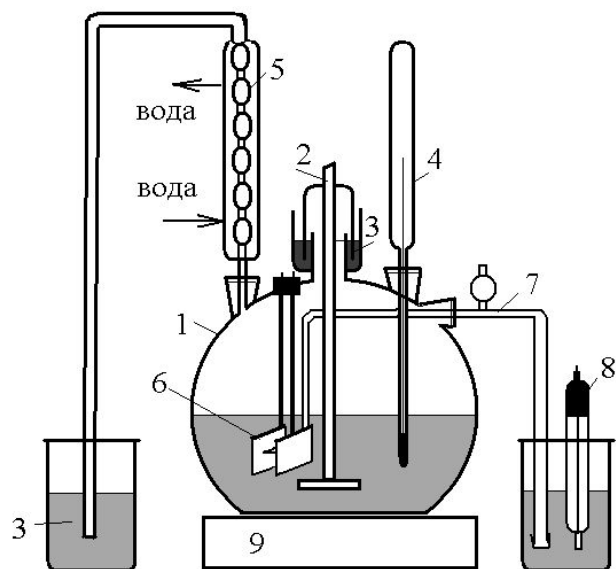


Рис. 1 – Схема электролизера для синтеза алкоголей титана. 1 – корпус ячейки; 2 – мешалка, 3 – гидрозатворы; 4 – термометр; 5 – холодильник; 6 – рабочие электроды; 7 – капилляр Лuggина; 8 – электрод сравнения; 9 – электропечь.

Поскольку оксибутилалкоголят титана гигроскопичен, ячейка сделана герметичной, с мешалкой введенной в электролизер через гидрозатвор, заполненный глицерином. Для уменьшения потери бутилового спирта при нагреве электролита, электролизер снабжен обратным холодильником, также с гидрозатвором. Для нагрева электролита использовалась печь. Контроль температуры осуществлялся ртутным термометром. Электроды титановые, размером 22×23 мм, установлены на расстоянии 4 мм. Для измерения потенциала электродов в ячейке вводился поворотный электролитический ключ с капилляром Лuggина.

Для приготовления электролитов использовался бутиловый спирт квалификации «ЧДА». Как показали эксперименты, в нем, не смотря на квалификацию, содержалось большое количество воды, поэтому в дальнейшем спирт подвергался дополнительной перегонке. В работе использовались два электролита состава, приведенные в табл. 1. Реагенты растворялись в электролите при комнатной температуре в течение 72 часов.

Таблица 1 – Составы электролитов для получения оксибутилалкоголята титана

Электролит № 1	Электролит № 2
Бутиловый спирт – 500 мл, Перекристаллизованный хлорид лития – 15 г,	Перекристаллизованный хлорид лития – 1 г, Высушенный хлорид аммония – 10 г, Ацетонитрил – 50 мл, Бутиловый спирт – до 500 мл

Измерение электропроводности электролитов осуществлялось при помощи реостатной мостовой схемы в термостатированной ячейке для слабых электролитов.

Для питания электролиза использовалась реостатная напряженостатированная схема, измерение потенциала электродов осуществлялось цифровым вольтметром В7-16А. Выход по току определялся с использованием медного кулонометра. Для подтверждения наличия оксибутилалкоголята титана в электролите использовался метод инфракрасной спектроскопии [10].

Наблюдения за процессом электролиза показали, что на катоде мог накапливаться белый осадок, что приводило к частичному экранированию поверхности, росту потенциала анода и снижению тока. Этим осадком является гидроксид титана, образующийся в результате гидролиза оксибутилалкоголята титана. Это указывает, что даже после перегонки бутилового спирта и перекристаллизации реактивов полностью избавиться от примесей воды нам не удалось. После примерно 8 часов электролиза накопление гидроксида титана прекращалось, что, по-видимому, обусловлено полным (или почти полным) связыванием воды в гидроксиде титана. После выхода электролиза на стационарный режим, были оценены основные параметры электролиза.

Поляризационные кривые анодного и катодного процессов на титановых электродах в электролитах № 1 и № 2 приведены на рис. 2а и рис. 2б. Из рисунка следует, что в электролите № 1 скорость как анодного, так и катодного процесса значительно выше, чем в электролите № 2. При этом можно отметить, что форма кривых близка к прямой линии, что указывает на высокое

омическое сопротивление системы. Сравнивая состав электролитов можно предположить, что меньшая активность титанового анода в электролите № 2 обусловлена меньшей концентрацией хлоридов (11 вместо 15 г в 500 мл).

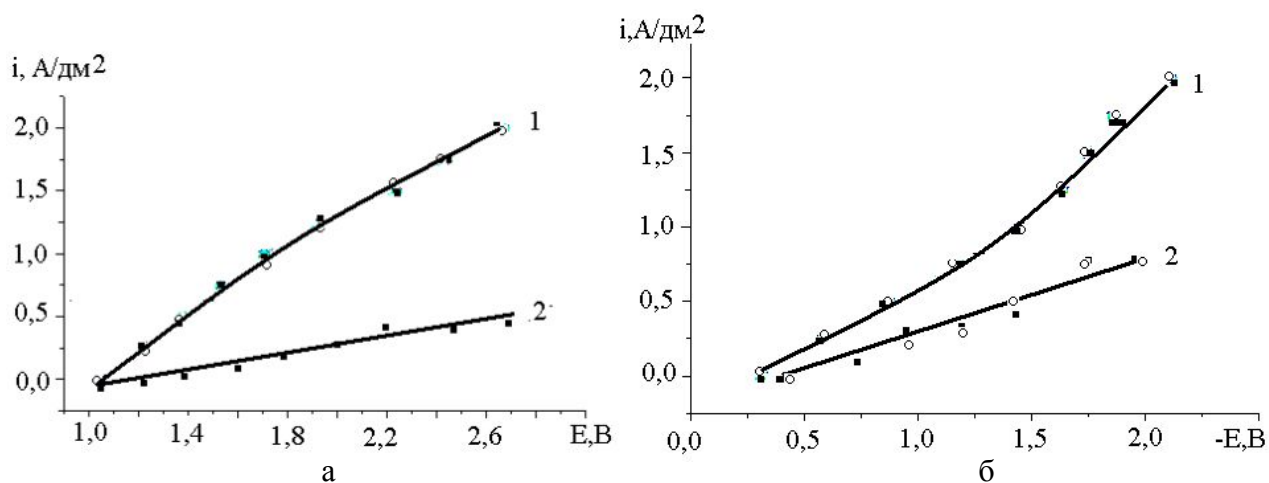


Рис. 2 – Поляризационные кривые: а – анодного и б – катодного процессов на титановых электродах. Температура 85 °С. 1 – электролит № 1; 2 – электролит № 2.

Зависимость электропроводности электролитов 1 и 2 от температуры приведена на рис. 3. Можно отметить относительно небольшую электропроводность электролита, которая в значительной мере определяет ход вольт-амперных кривых, и практически прямолинейную ее зависимость от температуры. Так как электропроводность второго раствора значительно ниже чем у первого, то все дальнейшие исследования проводили на растворе № 1.

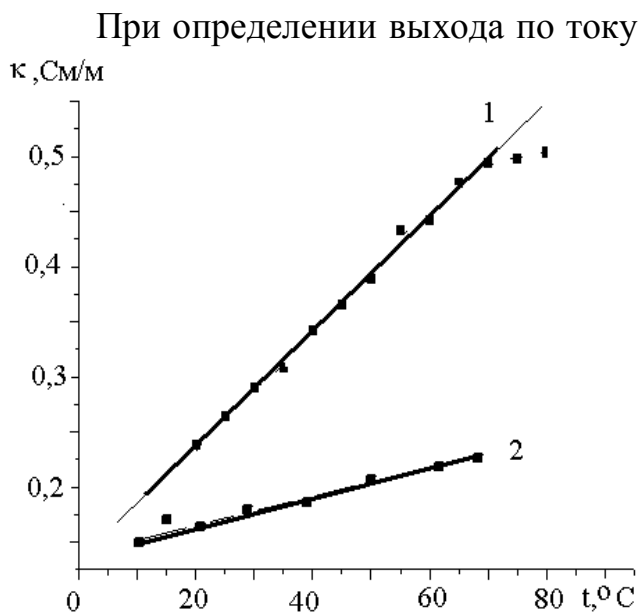


Рис. 3 – Зависимость удельной электропроводности электролитов от температуры. Электролиты: 1 – № 1, 2 – № 2.

При определении выхода по току процесса растворения титана оценивались зависимости этого параметра от времени, температуры и плотности тока. При определении величины выхода по току, через каждые 3 – 4 часа анод извлекался из электролизера и взвешивался.

По потере массы анода и количеству прошедшего электричества, определенного с помощью медного кулонометра, определялся выход по току, приведенный в таблице 2.

Можно отметить, что величина выхода по току для обоих электроли-

тов примерно постоянна во времени, но у электролита № 1 она почти в два раза больше. Зависимости выхода по току от температуры и плотности тока показаны на рис. 4. Инфракрасные спектры подтверждают наличие оксибутилалкоголята в электролите после электролиза (рис. 5).

Таблица 2 – Изменение выхода по току растворения титана в электролитах № 1 и № 2

Показатель	Выход по току, %					
	4	7	10	13	16	20
Время, час	4	7	10	13	16	20
Электролит № 1	41	42	42,7	43	42	40
Электролит № 2	23	27	28	27	23	

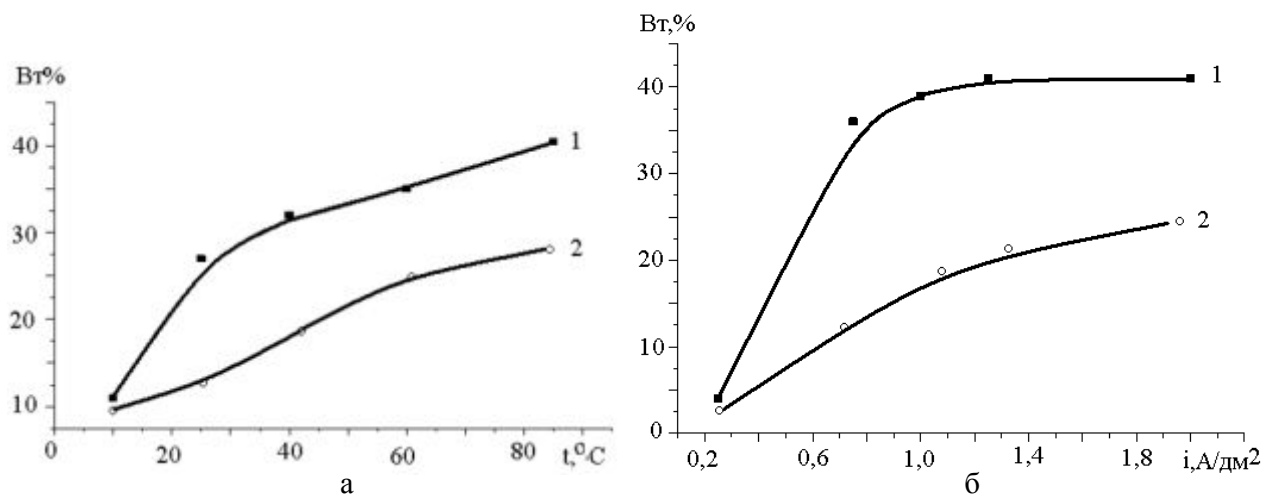


Рис. 4 – Зависимость выхода по току растворения анода при температуре 85 °С: а – температуры, б – плотности тока.

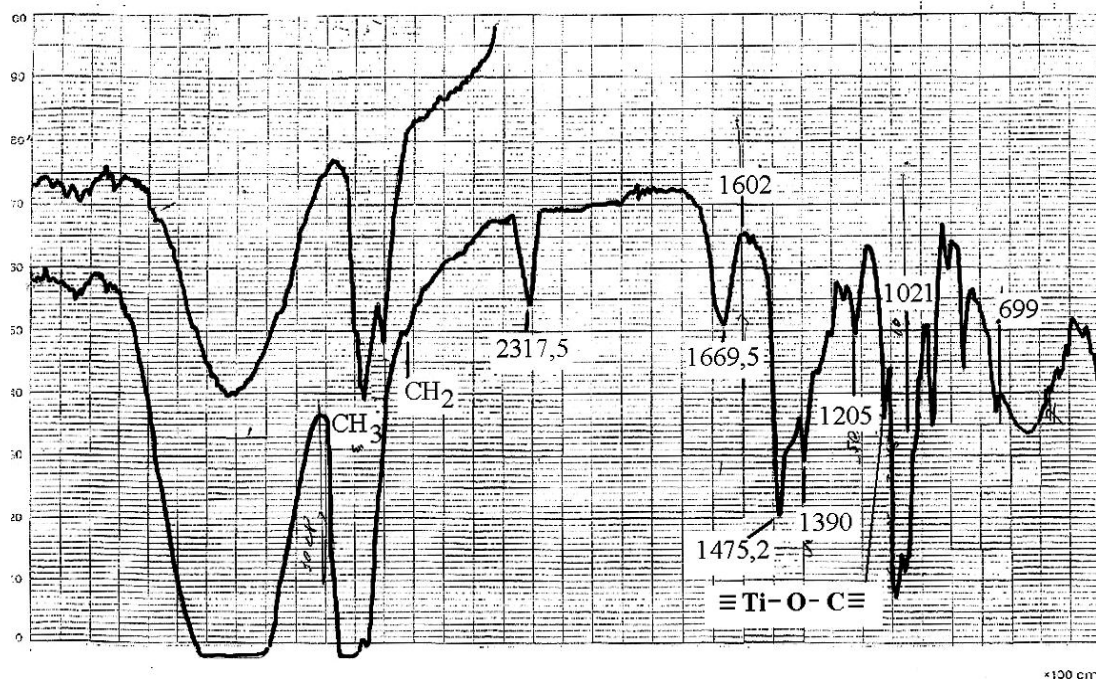


Рис. 5 – Инфракрасный спектр электролита № 1

На спектре четко просматривается пик, соответствующий оксибутилалкоголяту титана [10].

Выводы

Оценена возможность получения оксибутилалкоголята титана электрохимическим растворением титановых электродов.

Исследовано влияние состава электролита, температуры и плотности тока на выход по току оксибутилалкоголята титана, который может достигать 40 – 45 % .

Определены факторы, влияющие на протекание побочных процессов и подобраны оптимальные условия электросинтеза.

Список литературы: 1. Яновская М.И. Прозрачная керамика (Pb, La)(Zr, Ti)O₃, полученная с помощью алкоксотехнологии / М.И. Яновская, Е.П. Туревская, Н.Я. Турова // Известия АН СССР. – 1987. – Т. 23. – № 4. – С. 658 – 661. 2. Туревская Е.П. Применение алкоксотехнологии для получения порошков и пленок YBa₂Cu₃O₇ / Е.П. Туревская, Н.И. Козлова, Н.Я. Турова // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1989. – Т. 2, – № 9. – С. 30 – 37. 3. Несмеянова А.Н. Методы элементоорганической химии / А.Н. Несмеянова. – М.: Наука, 1963. – 978 с. 4. Коттон Ф. Основы неорганической химии / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1979. – 636 с. 5. Практические работы по органической химии. Оксидные материалы на основе алкоксидов металлов / Под ред. Ю.К. Юрьев, Н.Я. Турова, М.И. Яновская. – М.: Издат. Моск. Ун-та, 1983. – 706 с. 6. Бредли Д.С. Алкооксиды металлов / Д.С. Бредли. – М.: Мир. – 1978. – 219 с. 7. Робертс Дж. Основы органической химии / Дж. Робертс. – М.: Мир. – 1978. – 843 с. 8. Бредли Д. Синтез неорганических соединений / Д. Бредли. – М.: Мир, – 1967. – 226 с. 9. Шрейдер В.А. Прямой электрохимический синтез алкоксидов металлов / [В.А. Шрейдер, Е.П. Туревская, Н.И. Козлова, Н.Я. Турова] // Известия АН СССР – 1981. – № 8. – (Серия: Химическая). – С. 1687 – 1692. 10. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

References. 1. Yanovskaya M.I. Transparent ceramic (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ obtained by using alkoxotehnologi / M.I. Yanovskaya, E.P. Turevskaya, N.Ya. Turova // USSR Chemical Bulletin. – 1987. – Vol. 23. – P. 658 – 661. 2. Turevskaya E.P. Application alkoxotehnologii for powders and films of YBa₂Cu₃O₇ / E.P. Turevskaya, N.I. Kozlova N.Ya. Turova // Superconductivity: physics, chemistry, engineering. – 1989. – Vol. 2. – P. 30 – 37. 3. Nesmiyanov A. N. Methods of elementorganic chemistry. – Moscow: Nayka, 1963. – 978 p. 4. Cotton F. Basic Inorganic Chemistry / F. Cotton, G. Wilkinson. – Moscow: Mir, 1979. – 636 p. 5. Practical working in organic chemistry. Oxide materials based on metal alkoxides / by ed. Y.K. Yur'ev, N.Ya. Turova, M.I. Yanovskaya. – Moscow: Mosk. Univers., 1983. – 706 p. 6. Bredly D. Alkooxides of metals / D. Bredly. – Moscow: Mir, 1978. – 219 p. 7. Roberts D. Basic organic Chemistry / D. Roberts. – Moscow: Mir, 1978. – 843 p. 8. Bredly D. Synthesis of inorganic compounds / D. Bredly. – Moscow: Mir, 1967. – 226 p. 9. Sreider V.A. Direct electrochemical synthesis of metal alkoxides / V.A. Sreider, E.P. Turevskaya, N.I. Kozlova // USSR Chemical Bulletin. – 1981. – № 8. – P. 1687 – 1682. 10. Nakamoto K. IR and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds / K. Nakamoto. – Moscow: Mir, 1991. – 536 p.

Надійшла в редколегію (Received by the editorial board) 20.05.14

Електролітичне одержання оксибутилалкоголяту титану / Д.Г. КОРОЛЯНЧУК, В.Г. НЕФЕДОВ, О.Г. СЕРЕДЮК, Н.Я. КУЗЬМЕНКО, В.В. БУГРИМ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія).– С. 60 – 66. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Описано технологію одержання оксиалкільних сполук на прикладі оксибутилалкоголяту титану. Досліджено вплив складу електроліту, температури і густини струму на вихід за струмом оксибутилалкоголяту титану. Вибрано оптимальні умови електролізу та склад електроліту. Визначено вихід за струмом при різних умовах електролізу.

Ключові слова: оксибутилалкоголят титану, титан, електропровідність електроліту.

Electrowinning oksibutilalkogolyata titanium / D.G. KOROLYNCHUK, V.G. NEFEDOV, O.G. CEREDUK, N.Y. KUZMENKO, V.V. BUGRIM // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 60 – 66. – Bibliogr.: 10 names. – ISSN 2079-0821.

The technology of producing hydroxyalkyl compounds example oksibutilalkogolyata titanium. The influence of electrolyte composition, temperature and current density on the current efficiency oksibutilalkogolyata titanium. Made the choice of optimal conditions of electrolysis, the electrolyte composition. Defined current output under various conditions of electrolysis.

Keywords: oksibutilalkogolyat titanium, titanium, electrical conductivity of the electrolyte.

Л.В. КРИЧКОВСЬКА, д-р біол. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
В.С. МАРЧЕНКО, асп., НТУ «ХПІ»,
А.П. БЕЛІНСЬКА, канд. техн. наук., ст. викл., НТУ «ХПІ»,
В.В. АНАН'ЄВА, ас., НТУ «ХПІ»

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТИОПІКОВОЇ ДІЇ ЕМУЛЬСІЙНОГО КОСМЕТИЧНОГО ЗАСОБУ

У роботі проведено дослідження протиопікової дії емульсійного косметичного крему, до складу якого входять природні антиоксиданти сезамом, сезамін та β -каротин. За допомогою оцінки стану шкірного покриву добровольців після опромінення ультрафіолетовим опроміненням доведено синергічну дію даних антиоксидантів у складі косметичного засобу.

Ключові слова: ультрафіолет, фільтри, антиоксиданти, сезамом, сезамін, β -каротин, косметичний крем, еритема шкіри.

Електролітичне одержання оксибутилалкоголяту титану / Д.Г. КОРОЛЯНЧУК, В.Г. НЕФЕДОВ, О.Г. СЕРЕДЮК, Н.Я. КУЗЬМЕНКО, В.В. БУГРИМ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія).– С. 60 – 66. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Описано технологію одержання оксиалкільних сполук на прикладі оксибутилалкоголяту титану. Досліджено вплив складу електроліту, температури і густини струму на вихід за струмом оксибутилалкоголяту титану. Вибрано оптимальні умови електролізу та склад електроліту. Визначено вихід за струмом при різних умовах електролізу.

Ключові слова: оксибутилалкоголят титану, титан, електропровідність електроліту.

Electrowinning oksibutilalkogolyata titanium / D.G. KOROLYNCHUK, V.G. NEFEDOV, O.G. CEREDUK, N.Y. KUZMENKO, V.V. BUGRIM // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 60 – 66. – Bibliogr.: 10 names. – ISSN 2079-0821.

The technology of producing hydroxyalkyl compounds example oksibutilalkogolyata titanium. The influence of electrolyte composition, temperature and current density on the current efficiency oksibutilalkogolyata titanium. Made the choice of optimal conditions of electrolysis, the electrolyte composition. Defined current output under various conditions of electrolysis.

Keywords: oksibutilalkogolyat titanium, titanium, electrical conductivity of the electrolyte.

Л.В. КРИЧКОВСЬКА, д-р біол. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
В.С. МАРЧЕНКО, асп., НТУ «ХПІ»,
А.П. БЕЛІНСЬКА, канд. техн. наук., ст. викл., НТУ «ХПІ»,
В.В. АНАН'ЄВА, ас., НТУ «ХПІ»

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТИОПІКОВОЇ ДІЇ ЕМУЛЬСІЙНОГО КОСМЕТИЧНОГО ЗАСОБУ

У роботі проведено дослідження протиопікової дії емульсійного косметичного крему, до складу якого входять природні антиоксиданти сезамом, сезамін та β -каротин. За допомогою оцінки стану шкірного покриву добровольців після опромінення ультрафіолетовим опроміненням доведено синергічну дію даних антиоксидантів у складі косметичного засобу.

Ключові слова: ультрафіолет, фільтри, антиоксиданти, сезамом, сезамін, β -каротин, косметичний крем, еритема шкіри.

Вступ.

Відомо, що епідерміс людини під дією світла з довжиною хвилі від 280 нм до 400 нм покривається засмагою. Але світлові промені з довжиною хвилі приблизно від 280 до 320 нм, відомі як промені ультрафіолету В (УФ-В), при надлишковому впливі можуть також викликати опіки шкіри та еритеми, які згубно впливають на стан шкірного покриву. УФ-А промені з довжиною хвилі приблизно від 320 до 400 нм при тривалому впливі на шкіру можуть індукувати патологічні зміни, особливо у випадку чутливої шкіри.

Більшість сонцезахисних композицій, як правило, виготовляються у вигляді емульсії типу «олія в воді» і містять у різних концентраціях один або більш традиційних ліпофільних і/або гідрофільних органічних захисних агентів, які здатні селективно поглинати шкідливе УФ-випромінювання. Ці агенти (також і їх кількості) вибирають як функцію бажаної величини сонцезахисного фактора, який математично виражається як коефіцієнт відношення часу опромінення, необхідного для досягнення порогу утворення еритеми при використанні даного УФ-екрануючого агента, до часу, необхідного для досягнення порогу освіти еритеми без УФ-екрануючого агента.

Аналіз літературних даних і постановка проблеми.

В даний час в галузі косметики запропоновано безліч органічних сонячних фільтрів, здатних більш-менш вибірково поглинати УФ-А та/або УФ-В промені. Відома косметична композиція [1], що має підвищений фактор УФ-захисту. Ця композиція містить в емульсії типу «олія в воді» комбінацію двох фільтрів синтетичного походження: похідне бензтріазолу і похідне біс-резорцінілтріазину. В якості фільтрів використовуються також похідні бензіліденкамфори і похідні дібензоілметана та/або похідні триазину [2].

У розробці [3] в якості фотозахисного фільтру використовується оксид титану. Для зменшення побічного ефекту фотопосиніння шкіри від титанооксидного пігменту на нього наносять покриття з оксидів заліза, цинку, алюмінію, цирконію та ін., що, однак, є недостатньо ефективним і дорогим.

Відомі рідкі дисперсійні композиції, створені з використанням водорозчинних полімерів або полімерів, що набухають [4]. В якості полімеру використовується поліакрилова кислота. Однак подібні композиції з використанням органічних сонячних фільтрів мають ряд недоліків: недостатня стійкість до води, а також вираженість небажаних побічних ефектів в організмі навіть при невеликій концентрації синтетичних органічних сонячних фільтрів, що застосовуються.

Сучасні вимоги, пропонувані до «ідеального» фотозахисного засобу, включають багато параметрів. Багато дослідників підкреслюють, що важливіше використовувати хімічні фільтри та антиоксиданти, ніж фізичні [5].

Мета дослідження.

В основу даного дослідження покладена задача розробки і апробації косметичного засобу, який би поглинав ультрафіолетове випромінювання, що шкідливо впливає на шкіру, і включав в себе більш ефективний, доступний і натуральний фільтр ультрафіолету.

Експериментальні дані та їх обробка.

Поставлена задача вирішується шляхом створення спеціального крему, який містить у своєму складі антиоксиданти кунжутної олії – сезамол і сезамін, а також β -каротин мікробіологічного походження, – ендогенні фотопротектори, які беруть участь у реакціях обриву ланцюгів вільнорадикальних процесів, що перетікають в клітинах шкіри, і сприяють процесам регенерації в них.

β -каротин є природним фотопротектором, він гальмує процеси фотостаріння шкіри, виконує ряд життєво важливих функцій, будучи провітаміном ретинолу (вітаміну А), діє як антиоксидант, тобто захищає клітини організму від хімічних токсикантів, опромінення і стресорних впливів, знижує ризик онкологічних захворювань, підтримує стабільність геному [6].

Сезамол (3,4-метілендіоксіфенол) і його похідне сезамін – специфічні фенольні антиоксиданти кунжутної олії, що обумовлюють її високу фотопротекторну властивість, а також стабільність до окисного псування [7]. Запропонований фотозахисний засіб є новим і істотно відмінним в порівнянні з аналогами за рахунок використання антиоксидантів – β -каротину, сезамолу і сезаміну у природній біологічно доступній формі. Присутність сезамолу і сезаміну підсилює антиоксидантну дію β -каротину, оберігає його від окиснювального руйнування [8, 9].

Каротин мікробіологічного походження в олії являє собою 0,2 %-вий розчин β -каротину в рафінованій дезодорованій соняшниковій олії. Сезамол і сезамін входять до складу нерафінованої кунжутної олії.

Пропонований фотозахисний засіб містить олійно-водну основу, що включає воду, органічні розчинники – низькомолекулярні спирти, гліколі, консерванти і жирову фазу, що містить віск, стеарин, кунжутну олію, β -каротин, загущувач. Нижче (табл. 1) наводиться склад олійно-водної основи: фаза А – водонерозчинна, фаза В – водорозчинна.

Таблиця 1 – Склад ряду фотозахисних засобів і контрольного зразка

Вміст, %	Зразки			
	№ 1	№2	№ 3	№ 4
Фаза А				
оксиетильований спирт	3,0	3,0	3,0	3,0
масло вазелінове	6,0	6,0	6,0	6,0
олія кунжутна	20,0	–	10,0	–
0,2 %-вий олійний розчин β -каротину мікробіологічного	–	7,5	5	–
стеарин косметичний	2,0	2,0	2,0	2,0
віск емульсійний	1,5	1,5	1,5	1,5
суміш токоферолів	0,25	0,25	0,25	0,25
диметикон	0,5	0,5	0,5	0,5
Фаза Б				
пропіленгліколь	3,0	3,0	3,0	3,0
триетаноламін	0,5	0,5	0,5	0,5
гліцерин	6,0	6,0	6,0	6,0
консервант	0,05	0,05	0,05	0,05
запашка	0,2	0,2	0,2	0,2
вода	до 100	до 100	до 100	до 100

Косметичний крем отримують таким чином: фази А і В нагрівають до 75 – 80 °С і поєднують. Суміш гомогенізують при постійному нагріванні і перемішуванні протягом 30 хвилин з використанням мішалки з числом обертів до 1500 хв⁻¹. Не припиняючи перемішування суміш охолоджують. Отримують гомогенний, стійкий крем світло-оранжевого кольору, який добре розподіляється по шкірі.

Приготовлені зразки крему (зразок № 1 – «кунжутний»; зразок № 2 – «каротиновий»; зразок №3 – «комплексний»; зразок № 4 – «контрольний») були апробовані на ефективність протиопікової дії на шкіру після опромінення УФ на групі з 20 добровольців з різними типами шкіри – так званих «кельтського» (1 тип), «нордичного» (2 тип), «змішаного» (3 тип) і «середземноморського» (4 тип). Опромінення проводилося під дією сонячного випромінювання в літній період на території чорноморського узбережжя з субтропічним кліматом. Стан шкірного покриву добровольців оцінювався за різницею між часом появи еритеми з застосуванням зроблених зразків косметичного крему і без нього (хв.); ступенем зволоженості і загальним станом шкірного покриву. Останній оцінювався за допомогою індикатора зволоженості і візуально, за зовнішнім виглядом оброблених ділянок шкіри після

впливу на них сонячного випромінювання після закінчення 60 хв. Результати випробування зведено в табл. 2.

Таблиця 2 – Дослідження впливу УФ на стан шкіри в залежності від вмісту антиоксидантів в зразках крему

Показники, що досліджуються	Зразки косметичного крему			
	1 (кунжутний)	2 (каротиновий)	3 (комплекс)	4 (контроль)
вміст кунжутної олії, %	20	–	10	–
вміст β -каротину, %	–	8	4	–
час до почервоніння шкіри (хв.)	20 – 30	25 – 30	40 – 45	8 – 15
різниця між часом до почервоніння шкіри, обробленої кремом з антиоксидантом і контрольним зразком, (хв.)	12 – 15	17 – 15	30 – 32	0
терміни загоєння опіків при лікуванні кремом, діб	2 – 4	1 – 3	1 – 3	5 – 7

Діапазон отриманих результатів залежить від типів шкіри добровольців. Застосування косметичних кремів при сонячних опіках сприяло більш ранньому загоєнню опіків в порівнянні з контрольними групами, які використовували контрольний зразок крему. При порівнянні даних табл. 2 видно, що кращу протиопікову властивість має косметичний засіб, що містить кунжутну олію 10 % і олійний розчин β -каротину 5 %.

Висновки.

Встановлено, що фотозахисні властивості крему залежать від одночасного введення синергистів – сезамолу, сезаміну кунжутної олії і β -каротину, це забезпечує підвищений сонцезахисний фактор крему. Розроблений косметичний крем сприяє більш ефективному загоєнню опіків за рахунок скорочення стадії запалення, прискорення епітелізації, зростання грануляційної тканини. Косметичний засіб однорідний, стабільний відповідно до ГОСТ 29189-91 «Кремы косметические. Общие технические условия».

Список літератури: 1. Пат. RU 0047176 Российская Федерация, МПК А61К8/98. Косметическое средство для защиты кожи от ультрафиолетового излучения / В.А. Исаев, А.И. Белогорохов; заявитель и патентообладатель *Закрытое Акционерное Общество "Научно-производственное предприятие "Тринита"*. – № 2004136008/15; заявл. 09.12.04; опубл. 20.06.06, Бюл. № 18. 2. Пат. RU 2144350 Российская Федерация, МПК А61К7/40, А61Р17/16. Композиция для защиты кожи и/или волос от ультрафиолетового излучения, средство для повышения фактора защиты от ультрафиолетового излучения / М. Жоссо,

С. Мерисс; заявитель и патентообладатель *L'OREAL*. – № 2001103684/14; заявл. 07.02.01; опубл. 27.05.03, Бюл. № 34. **3.** Пат. RU 2297826 Российская Федерация, МПК А61К 8/25; А61Q 17/00. Фотозащитное средство от УФ-излучения / *А.И. Белогорохов, И.А. Тугорский*; заявитель и патентообладатель *П.А. Стороженко, А.И. Белогорохов*. – № 2006111110/15; заявл. 06.04.06; опубл. 27.04.07, Бюл. № 3. **4.** Пат. RU 2204992 Российская Федерация, МПК А61К7/40, А61P17/16. Композиция для защиты кожи и/или волос от ультрафиолетового излучения, средство для повышения фактора защиты от ультрафиолетового излучения / *М. Жоссо, С. Мерисс*; заявитель и патентообладатель *L'OREAL*. – № 2001103684/14; заявл. 07.02.01; опубл. 27.05.03, Бюл. № 11. **5.** *Утц С.Р.* Фотозащита кожи в ультрафиолетовом и видимом диапазонах длин волн / *С.Р. Утц, В.И. Кочубей, О.Д. Одоевская* // Вестник дерматологии. – 1994. – № 2. – С. 13 – 16. **6.** *Карноухов В.Н.* Биологические функции каротиноидов / *В.Н. Карноухов*. – М.: 1988. – 153 с. **7.** *Canfield L.* Sesame seed is a rich source of dietary lignans / *L. Canfield* // J. Amer. Oil Chem. Soc. – 2006. – № 83. – P. 718 – 723. **8.** *Белінська А.П.* Технологія купажованої олії підвищеної біологічної цінності: дис. ... кандидата техн. наук: 05.18.06 / *Белінська Анна Павлівна*. – Х., 2011. – 230 с.

References: **1.** Pat. RU 0047176 Russian Federation, IPC A61K8/98. Cosmetic for skin protection against UV / *V.A. Isaev, A.I. Belogorokhov*; applicant and patentee *Closed Joint Stock Company "Scientific Production Enterprise "Trinita"*. – № 2004136008/15; appl. 09.12.04, publ. 20.06.06, Bul. № 18. **2.** Pat. RU 2144350 Russian Federation, IPC A61K7/40, A61P17/16. Composition for protecting the skin and / or hair against ultraviolet radiation, means for increasing factor ultraviolet radiation protection / *M. Josse, S. Meriss*; applicant and patentee *L'OREAL*. – № 2001103684/14; appl. 07.02.01; publ. 27.05.03, Bul. № 34. **3.** Pat. RU 2297826 Russian Federation, IPC A61K 8/25; A61Q17/00. Photoprotective agent UV / *A.I. Belogorokhov; I.A. Tutorsky*, applicant patentee *P.A. Storozhenko; A.I. Belogorokhov* – № 2006111110/15; appl. 06.04.06, publ. 27.04.07, Bul. № 3. **4.** Pat. RU 2204992 Russian Federation, IPC A61K7/40, A61P17/16. Composition for protecting the skin and / or hair against ultraviolet radiation, means for increasing factor ultravioletovogo radiation protection / *M. Josse, S. Meriss*; applicant and patentee *L'OREAL*. – № 2001103684 /14; appl. 07.02.01; publ. 27.05.03, Bul. № 11. **5.** *Utz S.R.* Photoprotection of the skin in the ultraviolet and visible wavelengths / *S.R. Utz, V.I. Kotchoubey, O.D. Odoevskoye* // Journal of Dermatology. – 1994. – № 2. – P. 13 – 16. **6.** *Warner W.* Therapeutical potential of beta-carotenes / *W. Warner, A. Gilles, A. Kornhauser* // Nurt. Rep. int. – 1985. – Vol. 32. – № 2. – P. 295 – 301. **7.** *Canfield L.* Sesame seed is a rich source of dietary lignans / *L. Canfield* // J. Amer. Oil Chem. Soc. – 2006. – № 83. – P. 718 – 723. **8.** *Belinskaya A.P.* Technology blended oils increased biological value: thesis for the degree of PhD: 05.18.06 / *Belinskaya Anna Pavlovna*. – Kharkov, 2011. – 230 p.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 17.05.14

УДК 615.26

Дослідження протиопікової дії емульсійного косметичного засобу / Л.В. КРИЧКОВСЬКА, В.С. МАРЧЕНКО, А.П. БЕЛІНСЬКА // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 66 – 72. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

В работе проведено исследование противоожогового действия эмульсионного косметического крема, в состав которого входят природные антиоксиданты сезамол, сезамин и β -каротин. С помощью оценки состояния кожного покрова добровольцев после облучения ультрафиолетовым облучением доказано синергитическое действие данных антиоксидантов в составе косметического средства.

Ключевые слова: ультрафиолет, фильтры, антиоксиданты, сезамол, сезамин, β -каротин, косметический крем, эритема кожи.

Study of burn action emulsion cosmetic product / L.V. KRICHKOVSKAYA, V.S. MARCHENKO, A.P. BELINSKAYA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 66 – 72. – Bibliogr.: 8 names. – ISSN 2079-0821.

In this paper a study of burn action emulsion cosmetic cream, which is composed of natural antioxidants sesamol, sesamin, and β -carotene. With the assessment of the state of the skin of volunteers after irradiation with ultraviolet irradiation demonstrated a synergistic effect of these antioxidants in the cosmetic composition.

Keywords: UV-filters, antioxidants, sesamol, sesamin, β -carotene, cosmetic cream, skin erythema.

УДК 666.651.2

Г.В. ЛИСАЧУК, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

Р.В. КРИВОБОК, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,

А.В. ЗАХАРОВ, асп., НТУ «ХПИ»,

Е.Ю. ФЕДОРЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

Ю.Д. ТРУСОВА, ст. научн. сотр, НТУ «ХПИ»

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАДИОПРОЗРАЧНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РАКЕТНОЙ И КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

В статье рассмотрены основные направления создания радиопрозрачных керамических материалов, применяемых для ракетной и космической техники. На основании проведенных исследований определены состав и технологические параметры получения цельзиановой и Sr – анортитовой керамики. Изучено влияние минерализирующих добавок на физико-механические свойства цельзиановой и Sr – анортиовой керамики. Установлен фазовый состав продуктов обжига.

Ключевые слова: радиопрозрачная керамика, цельзиан, Sr – анортит, минерализатор

Керамические радиопрозрачные материалы рассматриваются как перспективный материал для ракетной и космической техники [1 – 3] Основными показателями их свойств являются малые диэлектрические потери в интервале рабочих температур ($\operatorname{tg} \delta 10^{-2}..10^{-5}$, $\epsilon < 10$) и низкие значения коэффициента отражения радиоволн.

Одним из перспективных направлений в специальной керамике – является разработка радиопрозрачных материалов.

© Г.В. Лисачук, Р.В. Кривобок, А.В. Захаров, Е.Ю. Федоренко, Ю.Д. Трусова 2014

Study of burn action emulsion cosmetic product / L.V. KRICHKOVSKAYA, V.S. MARCHENKO, A.P. BELINSKAYA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 66 – 72. – Bibliogr.: 8 names. – ISSN 2079-0821.

In this paper a study of burn action emulsion cosmetic cream, which is composed of natural antioxidants sesamol, sesamin, and β -carotene. With the assessment of the state of the skin of volunteers after irradiation with ultraviolet irradiation demonstrated a synergistic effect of these antioxidants in the cosmetic composition.

Keywords: UV-filters, antioxidants, sesamol, sesamin, β -carotene, cosmetic cream, skin erythema.

УДК 666.651.2

Г.В. ЛИСАЧУК, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

Р.В. КРИВОБОК, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,

А.В. ЗАХАРОВ, асп., НТУ «ХПИ»,

Е.Ю. ФЕДОРЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

Ю.Д. ТРУСОВА, ст. научн. сотр, НТУ «ХПИ»

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАДИОПРОЗРАЧНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РАКЕТНОЙ И КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

В статье рассмотрены основные направления создания радиопрозрачных керамических материалов, применяемых для ракетной и космической техники. На основании проведенных исследований определены состав и технологические параметры получения цельзиановой и Sr – анортитовой керамики. Изучено влияние минерализирующих добавок на физико-механические свойства цельзиановой и Sr – анортитовой керамики. Установлен фазовый состав продуктов обжига.

Ключевые слова: радиопрозрачная керамика, цельзиан, Sr – анортит, минерализатор

Керамические радиопрозрачные материалы рассматриваются как перспективный материал для ракетной и космической техники [1 – 3] Основными показателями их свойств являются малые диэлектрические потери в интервале рабочих температур ($\operatorname{tg} \delta 10^{-2}..10^{-5}$, $\epsilon < 10$) и низкие значения коэффициента отражения радиоволн.

Одним из перспективных направлений в специальной керамике – является разработка радиопрозрачных материалов.

© Г.В. Лисачук, Р.В. Кривобок, А.В. Захаров, Е.Ю. Федоренко, Ю.Д. Трусова 2014

К составным элементам ракетных и летательных аппаратов, которые изготавливаются из керамики, относятся: передние кромки, головные части ракет (носовые конусы), обтекатели антенн, сопла и втулки ракетных двигателей, радиопрозрачные окна. Внешний вид обтекателя антенны летательного аппарата приведен на рис. 1.

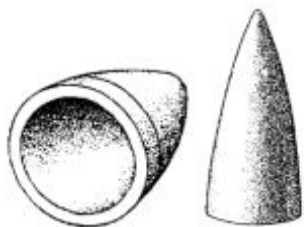


Рис. 1 – Внешний вид антенного обтекателя

К радиопрозрачным обтекателям помимо высоких радиотехнических характеристик (низкого значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь) предъявляется ряд требований: высокое значение термостойкости и огнеупорности, низкое значение температурного коэффициента линейного расширения и одновременно осуществление защиты

от внешних воздействий находящихся под ними антенн и радиолокационного оборудования.

В настоящее время в мировой практике в качестве радиопрозрачных материалов используют большое количество материалов, которые можно разделить по составу на органические и неорганические (рис. 2).



Рис. 2 – Классификация радиопрозрачных материалов

Основными недостатками радиопрозрачных материалов на органической основе являются низкая термостойкость (при максимальной температуре 400 – 500 °С выдерживают не более 2 – 3 мин.), а также значительное изменение диэлектрических свойств с ростом температуры. Радиопрозрачные материалы на основе органических соединений, изготавливаемые в основном из стеклопластиков, находили свое применение до 1970 годов, они обладают хорошими механическими и радиотехническими свойствами, и технологичностью. Одним из основных недостатков стеклопластиков являются, как и для всех других органических соединений, низкие значения температур эксплуата-

ции 300 – 400 °С.

Наиболее перспективным направлением создания радиопрозрачных материалов являются неорганические материалы, которые характеризуются высокой изотропностью свойств, термостойкостью и радиопрозрачностью в широком частотном диапазоне радиочастот. Существенная роль отводится керамическим материалам для решения проблемы термостойкости при высоких температурах. С особой остротой эта проблема встала в связи с необходимостью возвращения космических объектов на землю, входящих в земную атмосферу с огромной скоростью. В плотных слоях атмосферы их поверхность нагревается до температур, превышающих 2000 °С.

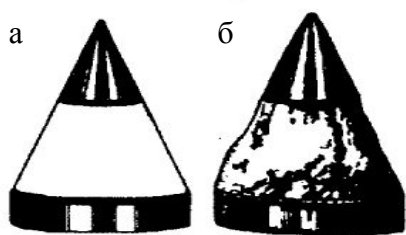


Рис. 3 – Внешний вид головного обтекателя: а – до испытаний, б – после испытаний.

Например, на рис. 3 приведен внешний вид головных обтекателей, изготовленных на основе SiO_2 . В настоящее время для создания радиопрозрачных материалов широко используются керамические материалы на основе кварцевой, высокоглиноземистой и муллитовой керамики, нитридов кремния и бора и др. В табл. 1 приведены основные

преимущества и недостатки керамических радиопрозрачных материалов.

Таблица 1 – Радиопрозрачные керамические материалы

Название материала	Преимущества	Недостатки
Кварцевая керамика	Высокая термостойкость, стабильность диэлектрических характеристик в широком интервале температур	Высокая температура плавления, малая механическая прочность, верхняя граница рабочих температур 1000 °С
Высокоглиноземистая керамика	Высокие прочностные свойства, устойчивость к воздействию агрессивных сред	Высокая температура спекания, низкая устойчивость к термоудару – не выше 200 °С
Керамика на основе нитрида кремния	Высокие прочностные характеристики при высоких температурах (1500 °С), хорошо противостоит окислению и термическим воздействиям	Высокая температура спекания, сложный технологические процесс получения
Керамика на основе нитрида бора	Обладает наилучшими диэлектрическими характеристиками в области температур до 2000 °С	

На основании проведенного литературного обзора было выбрано направление создания радиопрозрачных керамических материалов на основе электротехнической керамики. Физико-технические и химические свойства кристаллов, составляющих основу электротехнических материалов, приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Свойства кристаллов, составляющих основу радиопрозрачной керамики

Соединение	Сингония	Диэлектрическая проницаемость ϵ	Тангенс угла диэлектрических потерь $10^4 \text{ tg}\delta$, 1МГц
<i>Анортит</i> $\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	Моноклинная	6,2 – 6,8	11 – 50
Анортит $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	Триклинная	6 – 7	2 – 3
Волластонит $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Триклинная	5	3
Кварц $\beta\text{-SiO}_2$	Тригональная	4,5	3
Клиноэнстатит $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	Моноклинная	7	3
Корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Тригональная	9,9 – 10,5	1 – 2
Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	Ромбическая	7	5 – 10
Нитрид бора BN	Гексагональная	4,2	2
Нитрид кремния Si_3N_4	Гексагональная	8	2,4
Периклаз MgO	Кубическая	–	3
Сподумен $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	Тетрагональная	7,4	70 – 155
Форстерит $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	Ромбическая	7	1 – 3
<i>Цельзиан</i> $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	Моноклинная	6,5 – 7	1 – 2
Циркон $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$	Тетрагональная	12,5 – 12,6	5 – 100
Шпинель $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Кубическая	8	3

Из табл. 2 видно, что все кристаллические фазы имеют пониженные значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

Для дальнейшего исследования возможности создания радиопрозрачных материалов для обтекателей ракет, были выбраны цельзиановая ($\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) и Sr – анортитовая ($\text{SrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) керамика.

Эти два керамических материала являются перспективными вследствие их практически постоянных значений диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при высоких температурах и высоких частотах (35 ГГц) рис. 4.

Для создания радиопрозрачных керамических материалов используют кристаллическую фазу цельзиана и Sr – анортита моноклинной модификации (сингонии), которая по сравнению с гексагональной имеет более высокую температуру плавления, пониженный коэффициент термического расшире-

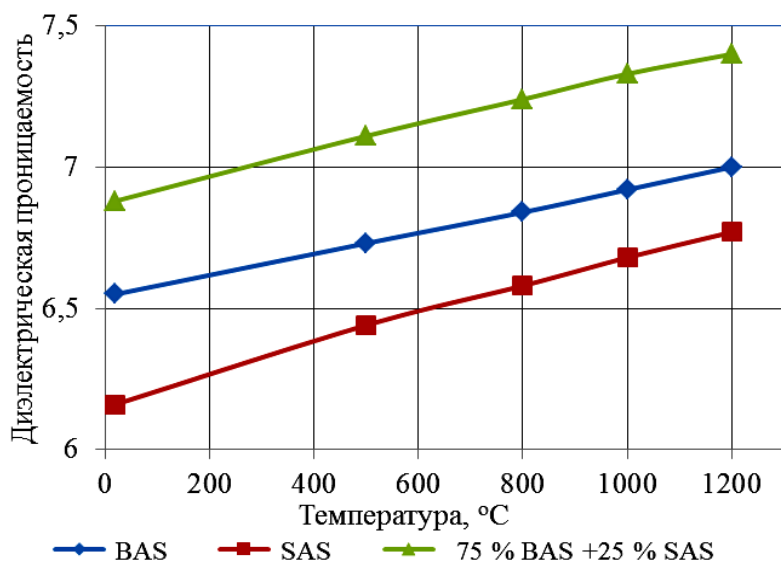


Рис. 4 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики

тем.

Составы смесей, используемые для синтеза радиопрозрачных материалов, отвечали стехиометрическому соотношению фазообразующих оксидов в составе цельзиана и Sr – анортита (табл. 3).

Таблица 3 – Химический состав исследуемых образцов

Шифр составов	Содержание оксидов, масс. %						
	SrO	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃
SAS	31,73	–	36,8	31,37	0,01	0,08	0,01
BAS	–	40,75	31,93	27,23	0,01	0,07	0,01
SAS+BAS	14,74	21,82	34,2	29,15	0,01	0,07	0,01

Задача исследований на данном этапе состояла получение керамического материала с максимальным содержанием заданной кристаллической фазы за счет использования минерализующих добавок.

В качестве минерализующих добавок, были выбраны следующие: циркон, NaF, TiO₂, CaF₂, MgO, B₂O₃, которые вводились в составы керамических масс в количестве 3 масс. %.

Приготовление керамических образцов проводили по следующей технологии.

Для приготовления керамической массы сырьевые компоненты вместе с минерализующей добавкой смешивали в фарфоровой мельнице до остатка 4 – 6 % на сите 10000 отв./см².

ния, низкое значение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в широком температурном и частотном диапазоне [4]. Выбор составов и температуры синтеза цельзианой и Sr – анортитовой керамики проводили на основании диаграмм состояния соответствующих трехкомпонентных систем.

Прессование образцов проводили на гидравлическом прессе П-125 при удельном давлении 20 МПа.

Отпрессованные образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 110 °С в течении 3 часов.

Продолжительность термообработки при максимальной температуре обжига 1350 °С составляла 5 часов.

Зависимости водопоглощения образцов керамики от вида минерализующей добавки приведены на рис. 5.

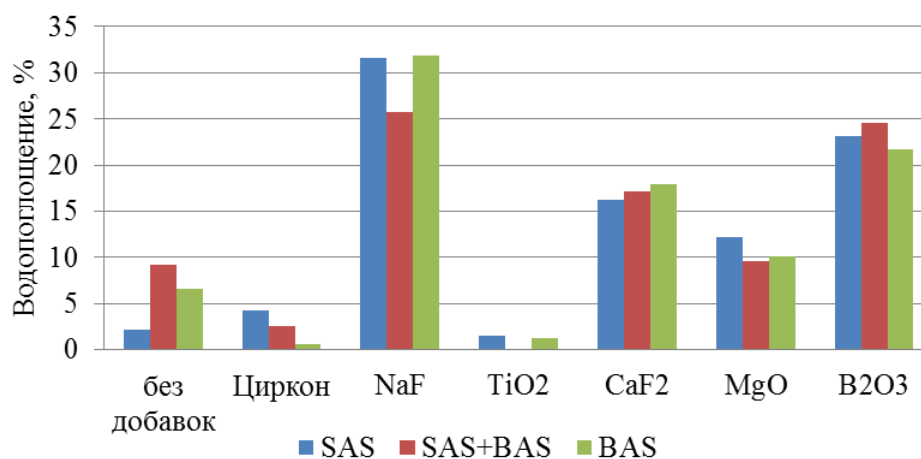


Рис. 5 – Влияние минерализующих добавок на водопоглощение керамики

Из данных рис. 5 следует, что наилучшее влияние на степень спекания оказывает добавка TiO_2 для серии SAS+BAS, которая снижает этот показатель до нулевого значения.

Остальные минерализаторы практически не способствуют образованию нужного количества кристаллической фазы (цельзиан и Sr – анортит) в исследуемой керамике.

Поэтому наши дальнейшие исследования проводились с минерализатором TiO_2 для серии керамики SAS+BAS.

Находящийся в составе керамики TiO_2 положительно влияет на образование в составе керамики твердых растворов цельзиана и Sr – анортита, тем самым, улучшая прочностные свойства керамического материала. Это подтверждается данными исследования прочностных характеристик и рентгенофазового анализа. Предел прочности при сжатии керамики состава SAS+BAS с минерализатором TiO_2 составляет 97,1 МПа. Дифрактограмма продуктов синтеза приведена на рис. 6.

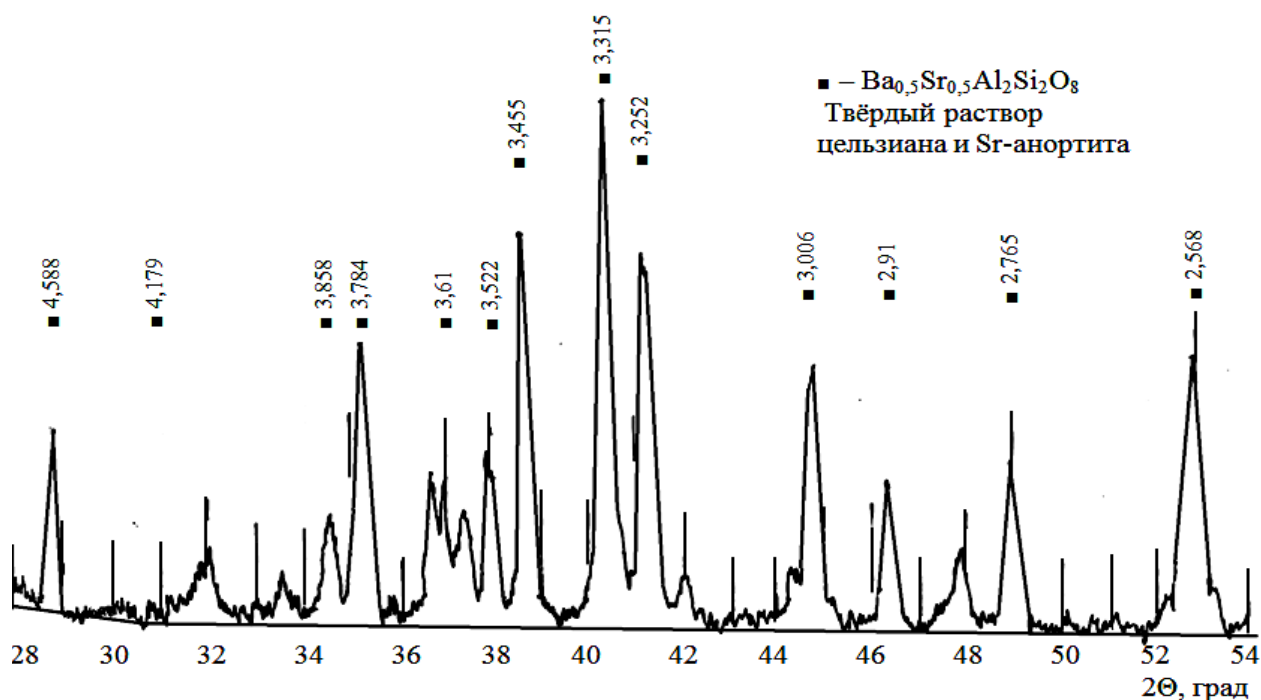


Рис. 6 – Дифрактограмма продуктов синтеза керамики

Выводы

Установлено, что введение в состав керамики серии SAS+BAS минерализатора TiO_2 в количестве 3 масс. % обеспечивает синтез заданной кристаллической фазы – цельзиана и Sr – апортита, получение нулевого водопоглощения и увеличение прочностных характеристик исследуемой керамики (предел прочности при сжатии составляет 97,1 МПа).

Список литературы: 1. Саркисов П.Д. Современные достижения в области создания высокотемпературных радиопрозрачных материалов / [П.Д. Саркисов, Д.В. Гращенков, Л.А. Орлова и др.] // Техника и технология силикатов. – 2009. – № 1. – С. 2 – 10. **2.** Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов. Проектирование, конструкционные материалы, технология производства, испытания: учеб. пособие / [А.Г. Ромашин, В.Е. Гайдачук, Я.С. Карпов, М.Ю. Русин]. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т «Харьк. авиац. ин-т», 2003. – 239 с. **3.** Михеев С.В. Керамические и композиционные материалы в авиационной технике / С.В. Михеев, Г.Б. Строганов, А.Г. Ромашин. – М.: «Альтекс», 2002. – 275 с. **4.** Лисачук Г.В. Перспективы создания керамических радиопрозрачных материалов / [Г.В. Лисачук, Р.В. Кривобок, А.В. Захаров, Е.Ю. Федоренко] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики: Междунар. конф., 29-30 апр. 2014 г.: тезисы докл. – Х., 2014. – С. 50.

References: 1. Sarkisov P.D. Recent advances in the field of high-temperature materials radiotransparent / [P.D. Sarkisov, D.V. Grashhenkov, L.A. Orlova et all] // Technique and technology of silicates. – 2009. – № 1. – P. 2 – 10. **2.** Radioparent aircraft radomes. Design, construction materials, production technology, testing: textb. allowance / [A.G. Romashin, V.E. Gajdachuk, Ja.S. Karpov, M.Ju. Rusin]. – Kharkov:

Нас. аерокосм. ун-т «Khark. aviac. in-t», 2003. – 239 p. **3.** *Miheev S.V.* Ceramic and composite materials in aircraft engineering / *S.V. Miheev, G.B. Stroganov, A.G. Romashin.* – Moscow: «Al'teks », 2002. – 275 p. **4.** *Lisachuk G.V.* Prospects for the creation of ceramic materials radiotransparent / [*G.V. Lisachuk, R.V. Krivobok, A.V. Zakharov, E.Ju. Fedorenko*] // Technology and application of refractories and technical ceramics: Internat. conf., 29-30 apr. 2014.: abstracts. – Kharkov, 2014. – P. 50.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 22.05.14

УДК 666.651.2

Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники / Г.В. ЛИСАЧУК, Р.В. КРИВОБОК, А.В. ЗАХАРОВ, Е.Ю. ФЕДОРЕНКО, Ю.Д. ТРУСОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 72 – 79. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

В статті розглянуті основні напрямки створення радіопрозорих керамічних матеріалів, що використовуються для ракетної та космічної техніки. На основі проведених досліджень визначені склад та технологічні параметри отримання цельзіанової та Sr – анортитової кераміки. Вивчено вплив мінералізуючих добавок на фізико-механічні властивості цельзіанової та Sr – анортитової кераміки. Встановлено фазовий склад продуктів випалу.

Ключові слова: радіопрозора кераміка, цельзіан, Sr – анортит, мінералізатор

UDC 666.651.2

Prospective radiotransparent ceramic materials for rocket and space technology / G.V. LISACHUK, R.V. KRIVOBOK, A.V. ZAKHAROV, E.Ju. FEDORENKO, Yu.D. TRUSOVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 72 – 72. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

Basic directions of creation of the radiotransparent ceramic materials applied for a rocket and space technique are considered in the article. On the basis of undertaken studies composition and technological parameters (of receipt of celsian and Sr – anorthite ceramics are certain. Influence of mineralizing additions is studied on physical and chemical properties of celsian ceramics. Phase composition of products of burning is set.

Keywords: radiotransparent ceramics, celsian, Sr – anorthite, mineralizer

Н.А. ЛЮБИМОВА, канд. техн. наук, доц., ХНАУ им. В.В. Докучаева,
Харьков

АКТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ НАРУШЕНИЙ ПРИ БИОХИМИЧЕСКОЙ ВОДООЧИСТКЕ КОКСОХИМЗАВОДА

В статье предлагается использование активного контроля в процессе биохимической водоочистки сточных вод коксохимзавода. Полученные данные позволяют оценить особенности типичных реализаций на примере концентрации в сточных водах фенола. Рассмотрены базовые показатели и контрольные точки процедуры, предлагается план последовательного контроля на примере данной выборки. Описанное использование математических моделей контроля позволило выявлять параметрические нарушения в функционировании БХУ.

Ключевые слова: активный контроль, коксохимзавод, водоочистка,

Очистка сточных вод на коксохимическом предприятии осуществляется в промышленных масштабах на базе цеха биохимической очистки с помощью биохимических установок. Биохимическая установка (БХУ) предназначена для очистки сточных вод от смол, масел, фенолов, цианидов и других растворенных органических веществ с целью использования очищенных сточных вод для мокрого тушения кокса, пополнения оборотных систем водяного охлаждения и совместной доочистки с хозяйственно-бытовыми стоками на городских очистных сооружениях.

Сущность биохимической очистки сточных вод заключается в способности микроорганизмов использовать в качестве питательных веществ органические и некоторые неорганические загрязнения сточных вод путем их биохимического окисления.

В процессе очистки часть окисляемых микроорганизмами загрязнений расходуется на образование биомассы, а вторая превращается в безвредные продукты: углекислый газ (CO_2) и (H_2O). Применение биохимического способа позволяет осуществить наиболее полную очистку от растворимых органических загрязнений до (95 – 98) %. Процесс очистки сточных вод происходит в аэротенках при помощи активного ила [1 – 3].

На рис. 1 представлена упрощенная структура цеха биохимической очистки коксохимзавода.

На сооружениях БХУ производится: механическая очистка сточной воды

© Н.А. Любимова, 2014

на фильтрах с загрузкой коксовой мелочью; отстаивание в усреднителе – отстойнике; биохимическая очистка – в аэротенках и механическая доочистка на фильтрах с песчаной загрузкой. Контрольные точки [4], определяющие места расположения первичных источников информации о контролируемых параметрах водного загрязнения соответствуют следующим элементам структурной схемы рис. 1.: аммонийная колонна, усреднители 1, 2, 3, аэротенки 1, 2, водосборник.

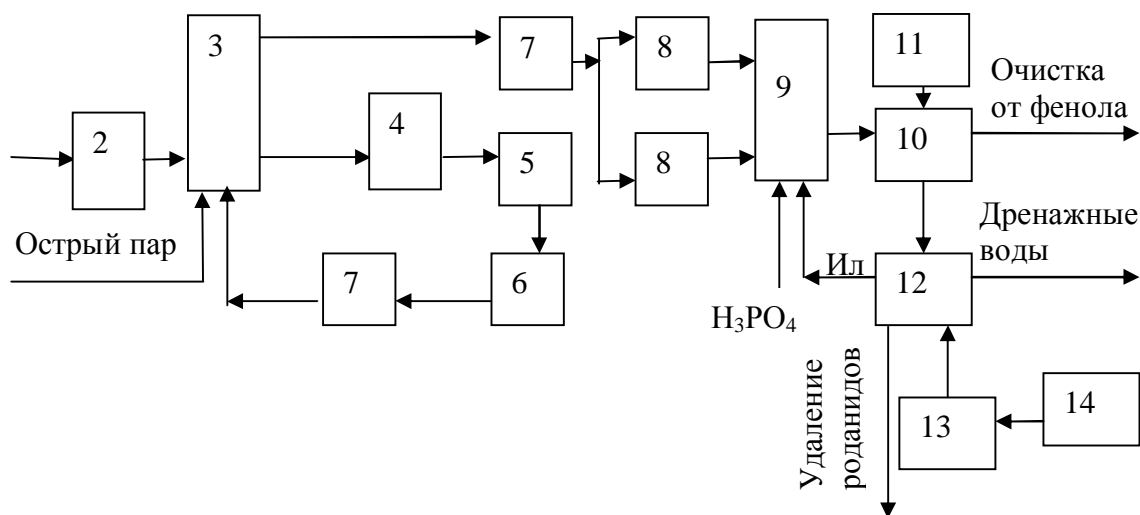


Рис. 1 – Упрощенная структурная схема цеха биохимической очистки коксохимзавода: 1 – хранилище избыточной надсмольной воды, 2 – фильтры с коксовой мелочью, (очистка от смолы), 3 – аммиачная колонна ($t = 102 - 106 \text{ }^\circ\text{C}$), 4 – вертикальный отстойник смолы, 5 – водосборник, 6 – первичный теплообменник, 7 – вторичный теплообменник, 8 – усреднитель-отстойник (1, 2, 3), 9 – биологическая очистка и глубокая доочистка (аэротенки), 10 – глубокая аэрация, 11 – аэраторы СПФА, 12 – зона отстоя, 13 – эрлифты, 14 – компрессор эрлифтов.

Предельно допустимые значения верхних границ допусковых интервалов на контролируемые показатели загрязнений сточных вод представлены в табл. 1.

Базовыми показателями контроля БХУ являются следующие биохимические показатели: фенолы, аммиак летучий, роданиды, водородный показатель, фосфаты, смолы, хлориды, рН и другие...

Граничные реализации типичных процессов водного загрязнения в контрольных точках БХУ представлены на рис. 2. Анализ данных проводился по картам контроля коксохимзавода за год. Планирование активного контроля в рамках последовательного анализа случайного потока загрязняющих фенольных сбросов должно учитывать корреляционные свойства таких потоков в контрольных точках биохимической установки (структурная схема рис. 1).

Таблица 1 – Верхние границы допусковых интервалов на показатели водного загрязнения

Элемент структурной схемы	Показатель контроля	Верхняя граница
Аммиачная колонна (сточная вода на выходе)	Водородный показатель	6,0
	фенолы, мг/дм ³	2000
	роданиды, мг/дм ³	2000
	аммиак летучий мг/л	250
Усреднитель (сточная вода)	Водородный показатель	8,4
	фенолы, мг/дм ³	700
	роданиды, мг/дм ³	700
	аммиак летучий мг/л	250

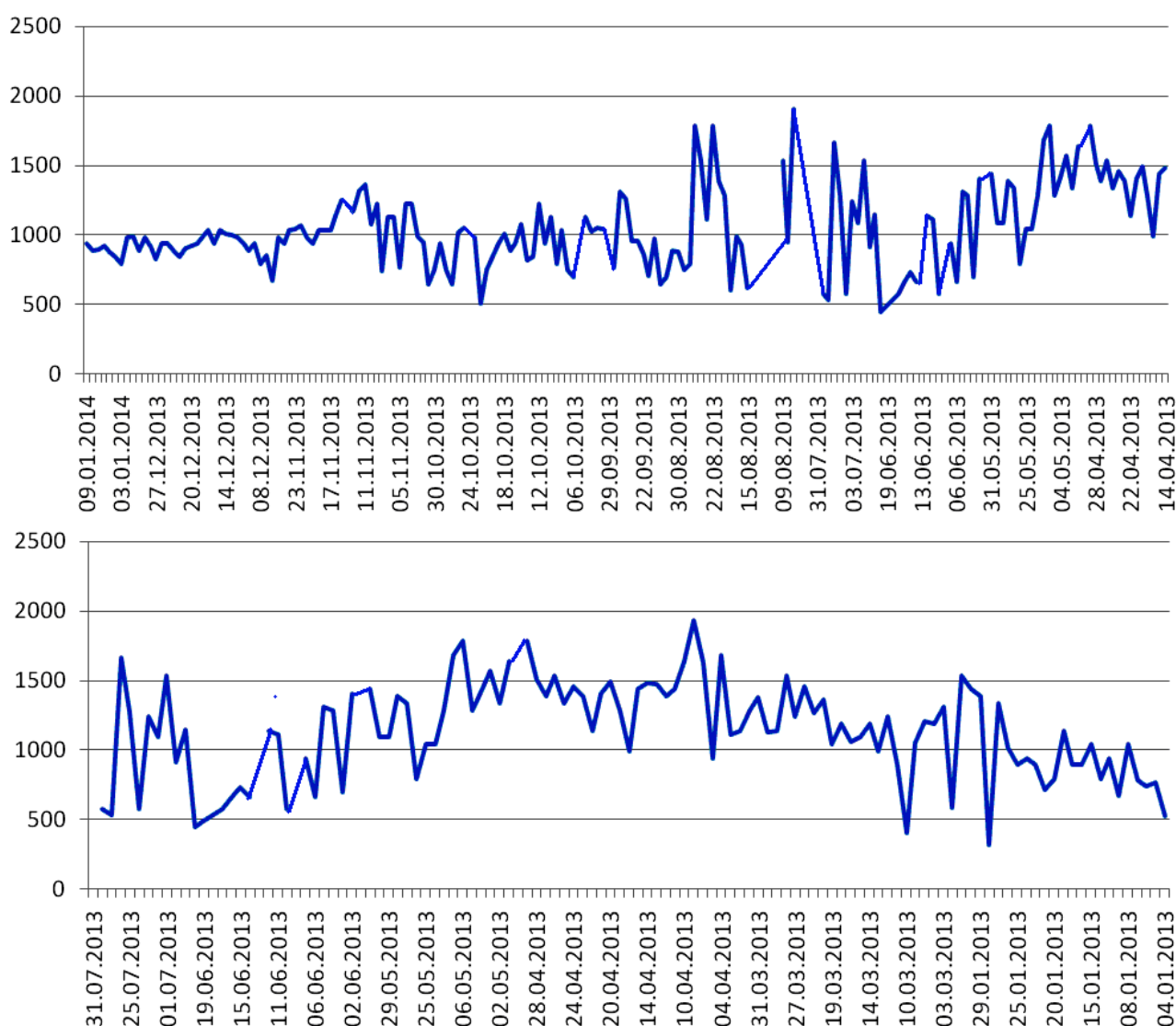


Рис. 2 – Граничные реализации концентрации фенола в БХУ коксохимзавода

В первую очередь, необходимо контролировать нарушение стационарности потока выбросов в точке, для которой поток выбросов имеет макси-

мальную корреляцию с выбросами процесса, регистрируемых в других контрольных точках. В таблице 2 представлена матрица нормированных парных коэффициентов корреляции между потоками сбросов в заданных контрольных точках и указаны сводные коэффициенты корреляции [5] для каждой из контрольных точек, определяющие корреляцию между потоком выбросов для данной точки и потоками загрязняющих выбросов для всех остальных точек. Все коэффициенты корреляции рассчитаны по выборкам, объемом 218 результатов измерений, полученных в течение года на БХУ коксохимзавода.

Таблица 2 – Нормированные коэффициенты парной корреляции между потоками загрязняющих выбросов в точках контроля БХУ

	Аммонийная колонна	Усреднитель 1	Усреднитель 2	Усреднитель 3	Аэротенк 1	Аэротенк 2	Водосборник
Аммонийная колонна	1	0,49212	0,47983	0,3259	0,21336	0,16568	0,08902
Усреднитель 1		1	0,74374	0,30008	0,12430	0,33612	0,20612
Усреднитель 2			1	0,34509	0,36618	0,20662	0,34795
Усреднитель 3				1	0,24149	0,32953	0,24254
Аэротенк № 1					1	0,18951	0,25841
Аэротенк № 2						1	0,06485
Сборник							1
Сводный коэффициент корреляции	0,39111	0,37862	0,32076	0,32821	0,29900	0,23028	0,19972

Из табл. 2 видно, что максимальную корреляцию с потоками выбросов имеет поток на выходе аммонийной колонны (сводный коэффициент корреляции – максимален). Контроль этого потока выбросов позволяет получить максимум информации о вероятных нарушениях в технологии очистки для всех элементов БХУ.

Расчет параметров плана последовательного контроля фенольного загрязнения сточных вод осуществлялся в два этапа [4 – 6]:

1. определялась норма λ_1 для нарушения стационарности, как линейная функция отношения процентных точек χ^2 – распределения с $2K$ степенями свободы (где K – число событий в потоке за время T):

$$\lambda_1 = \lambda_0 \frac{\chi_{K,1-\beta}^2}{\chi_{K,\alpha}^2}, \quad (1)$$

при заданной норме $\lambda_0 = 0.324$ (сутки⁻¹), заданных рисках контроля 1-го (α) и 2-го (β) рода и объеме выборки K по контролируемым выбросам;

2. Рассчитывались коэффициенты: приемочной – $K_{Пр}$ и браковочной – $K_{Бр}$ прямых, как линейно функциональных границ зоны допуска (решение γ_0), критической зоны (решение γ_1) и промежуточной зоны неопределенности (решение γ_{01}) [4].

$$K_{Пр} = T \cdot a - b, \quad (2)$$

$$K_{Бр} = T \cdot a + c, \quad (3)$$

где:

$$a = \frac{\gamma_1 - \gamma_0}{\ln(\gamma_1 / \gamma_0)}, \quad (4)$$

$$b = \frac{\ln[(1 - \alpha) / \beta]}{\ln(\gamma_1 / \gamma_0)}, \quad (5)$$

$$c = \frac{\ln[(1 - \beta) / \alpha]}{\ln(\gamma_1 / \gamma_0)}. \quad (6)$$

С учетом выражений (2) – (6) неравенства (7) могут быть представлены в более простом виде с заменой K на суммарное X число обнаруженных за время наблюдения T выбросов:

$$\begin{cases} \gamma_1 : K \leq K_{Пр} \\ \gamma_1 : K \geq K_{Бр} \\ \gamma_{01} : K_{Пр} < K < K_{Бр} \end{cases} \quad (7)$$

Результаты расчета для первого этапа при заданных рисках контроля $\alpha = \beta = 0,1$ и объеме выборки $K = 5$:

$$\chi^2_{10;1-\beta} = 15,99, \chi^2_{10;\alpha} = 4,87, \lambda_1 = 1,0638 \quad (\text{сутки}^{-1})$$

Результаты расчета параметров для второго этапа:

$$\alpha = 0,622; \beta = c = 1,848$$

Контрольно-предупредительная граница x_0 была выбрана в соответствии с моделью [5]:

$$x_0 = m + \Delta,$$

где $m=11662$; Δ – параметр нестационарности потока фенольного загрязнения.

Результат расчета: $\Delta = 15,02$; значение контрольно-предупредительной границы $x_0 = 1182,22$.

В табл. 3 представлены результаты последовательного предупредительного контроля фенольных выбросов на выходе аммиачной (аммонийной) колонны.

Таблица 3 Результаты последовательного контроля фенола в сточных водах БХУ ($\alpha = \beta = 0,1$)

№ наблюдаемой выборки (цикл наблюдений)	Число измерений в выборке	Общая длительность наблюдений (сутки)	Число обнаруженных выбросов (К) в выборке	Границы зоны неопределенности		Решение
				$K_{Гр}$	$K_{Бр}$	
с 1 по 14	3	42	0	0,018		γ_0 ($K \leq K_{Гр}$)
15	5	5	1	1,262		
16	7	7	2	2,506		
17	7	7	2	2,506		
с 18 по 22	3	15	0	0,018		
23	5	5	1	1,262		
с 24 по 25	3	6	0	0,018		
26	7	7	2	2,506		
с 27 по 28	3	6	0	0,018		
29	12	12	5	5,616		
30	7	7	2	2,506		
31	10	10	4	4,372		
с 32 по 34	3	9	0	0,018		
35	14	14	6	6,860		
36	5	5	5		4,958	
37	5	5	5		4,958	
38	8	8	7		6,824	
39	8	8	7		6,824	
40	24	24	13	13,081		γ_0 ($K \leq K_{Гр}$)
41	16	16	7	8,104		
С 42 по 45	3	12	0	0,018		

Выбор решений $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_{01}$ проводился по правилам, определенных неравенствами [6]:

$$\begin{cases} \gamma_1 : K \leq T \cdot 0,622 - 1,848; \\ \gamma_1 : K \geq T \cdot 0,622 + 1,848; \\ \gamma_{01} : T \cdot 0,622 - 1,848 < K < T \cdot 0,622 + 1,848. \end{cases}$$

Следует отметить, что максимальное значение фенольного выброса (1931 мг/дм³) наблюдалось в цикле наблюдения № 39.

Использование контрольно-предупредительного интервала ($x_0 = 1182$ мг/дм³) позволило принять решение γ_1 уже на трех предыдущих циклах наблюдений (№ 36, № 37, № 38), что резко уменьшило риск контроля 2-го рода и повысило фактическую достоверность контроля с 0,9 до значения 0,925.

Вывод.

Описанное практическое использование математических моделей последовательного предупредительного контроля позволило выявлять с опережением на срок от 1 до 3 суток, параметрические нарушения в функционировании БХУ, предупреждая предаварийную ситуацию в отдельных элементах данной промышленной установки, повысить достоверность контроля и снизить риски 2-го рода.

Список литературы: 1. Рихтер Л.А. Охрана водного и воздушного бассейнов от выбросов ТЭС / Л.А. Рихтер, Э.П. Волков. – М.: Стройиздат, 1985. – 528 с. 2. Примиский В.Ф. Система экологического мониторинга коксохимического производства / [В.Ф. Примиский, Е.А. Федченко, М.Г. Шаталов и др.] // Экология и промышленность. – 2007. – № 3. – С. 75 – 80. 3. Артюх С.Ф. Контроль и управление технологией воздухоочистки предприятий электротехнической промышленности / С.Ф. Артюх, Н.А. Любимова // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 59 (1032). – С. 3 – 12. 4. Любимова Н.А. Процесс очистки сточных вод предприятий электротехнической промышленности / Н.А. Любимова // Башкирский экологический вестник. – 2013. – № 2 (35). – С. 59 – 63. 5. Справочник по теории вероятностей и математической статистике / под ред. В.С. Королюка. – К.: Наукова думка, 1978. – 584 с. 6. Поллард Дж. Справочник по вычислительным методам статистики / Пер. с англ. В.С. Занадворова; под ред. Е.М. Четыркина. – М.: Финансы и статистика, 1982. – 344 с.

References: 1. Rixter L. A. Guard water and air pools from the extrass of TES / L.A. Rixter, E.P. Volkov. – Moscow.: Strojizdat, 1985. – 528 p. 2. Primiskij V.F. System of the ecological monitoring of kokso-production / [V.F. Primiskij, E.A. Fedchenko, M.G. Shatalov et all] // Ecolodgy and production. – 2007. – № 3. – P. 75 – 80. 3. Artuyh S. F. Control and management by technology of air enterprises of electrical engineering industry / S.F. Artuyh, N.A. Lyubimova // Visnyk NTU «KhPI». – 2013. – № 59 (1032). – P. 3 – 12. 4. N.A. Lyubimova. Process of cleaning of effluents of enterprises of electrical engineering

industry / *N.A. Lyubimova* // Bashcorstan ecolodgy vestnic. – 2013. – № 2 (35). – P. 59 – 63. **5.** Reference book on the theory of chances and mathematical statistics / red. *V.S. Koroluk*. – Kiev: Scientific thought, 1978. – 584 p. **6.** *Pollard Dg.* Reference book on the calculable methods of statistics / Tr. from eng. *V.S. Zanadvorov*; by edition *Ye.M. Chetyrkin*. – Moscow: Finance and statistics, 1982. – 344 p.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 27.05.14

УДК 658.562

Активный контроль технологических нарушений при биохимической водоочистке коксохимзавода / *Н.А. ЛЮБИМОВА* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 80 – 87. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті запропоноване використання активного контролю в процесі біохімічної водоочистки стічних вод коксохімзаводу. Отримані дані дозволяють оцінити особливості типових реалізацій на прикладі концентрації в стічних водах фенолу. Розглянуті базові показники і контрольні точки процедури, запропонований план послідовного контролю на прикладі виборки. Розглянуте використання математичних моделей контролю дозволило виявити параметричні порушення в функціонуванні БХУ.

Ключові слова: активний контроль, коксохімзавод, водоочистка

UDC 658.562

Active control of technological violations at biochemical waste water treatment of kokso-production / *N.A. LYUBIMOVA* // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 80 – 87. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

In the article the use of active control is offered in the process of biochemical waste water treatment of effluents of kokso-production. The obtained data allow to estimate the features of typical realization on the example of concentration in the effluents of phenol. Base indexes and control points of procedure are considered, the plan of successive control is offered on the example of this selection. The described use of mathematical models of control allowed to expose self-reactance violations in functioning of BKU.

Keywords: active control, kokso-production, waste water treatment,

М.О. МОРОЗ, канд. техн. наук, доц., УкрДАЗТ, Харків

УДОСКОНАЛЕННЯ АБСОРБЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В ТЕХНОЛОГІЇ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ ЗА РАХУНОК ЕФЕКТУ КАВІТАЦІЇ ТА ПЕРЕРОЗПОДІЛУ ГАЗОРІДИННИХ ПОТОКІВ

Наведено дослідження з інтенсифікації абсорбційних процесів NO_x розчинами HNO_3 з використанням гідродинамічної кавітації та перерозподілу газорідинних потоків у виробництві нітратної кислоти. Показано позитивний вплив вказаних процесів на кислотоутворення в газовій і рідинній фазах. Видано рекомендації щодо впровадження одержаних результатів у виробництво.

Ключові слова: нітратна кислота, оксиди азоту, абсорбція, кавітація, кислотоутворення.

Вступ. Одним з основних видів мінеральних добрив є азотні, які визначають розвиток аграрного комплексу України. Ефективне їх виробництво неможливе без удосконалення технології нітратної кислоти, яку виробляють у системах під єдиним тиском 0,716 МПа. Технологічна схема має певні резерви щодо покращення її показників особливо зі збільшення ступеня переробки NO_x в абсорбційній колоні. Разом зі створенням нових технологій актуальним є модернізація існуючих технологій, яка дозволить знизити собівартість продукції, що виробляється, зменшити викиди шкідливих речовин за рахунок збільшення ступеня переробки NO_x в HNO_3 та підвищити концентрацію продукційної нітратної кислоти.

Експериментальна частина. Для аналізу ролі кожної зі стадій процесу кислотоутворення, особливо тих, що проходять у рідинній фазі, проведено оцінювання ефективності процесу по висоті абсорбційної колони на основі систематизації даних обстеження на низці підприємств об'єднання «Азот». Виходячи із складу газової й рідинної фаз, було отримано величини кислотоутворення по висоті колони, а також виявлено, що після десятої масообмінної тарілки починається різке зниження інтенсивності кислотоутворення, й спостерігається це до двадцятої тарілки. Порівнюючи цю залежність із змінами концентрацій HNO_3 по висоті абсорбційної колони, можна встановити інтервал концентрацій кислот, у якому різко зменшується інтенсивність кислотоутворення. Це явище стосується концентрацій HNO_3 від 10 до 40 мас %.

Зміну концентрації HNO_3 по висоті абсорбційної колони подано на рис. 2 (залежність 1).

© М.О. Мороз, 2014

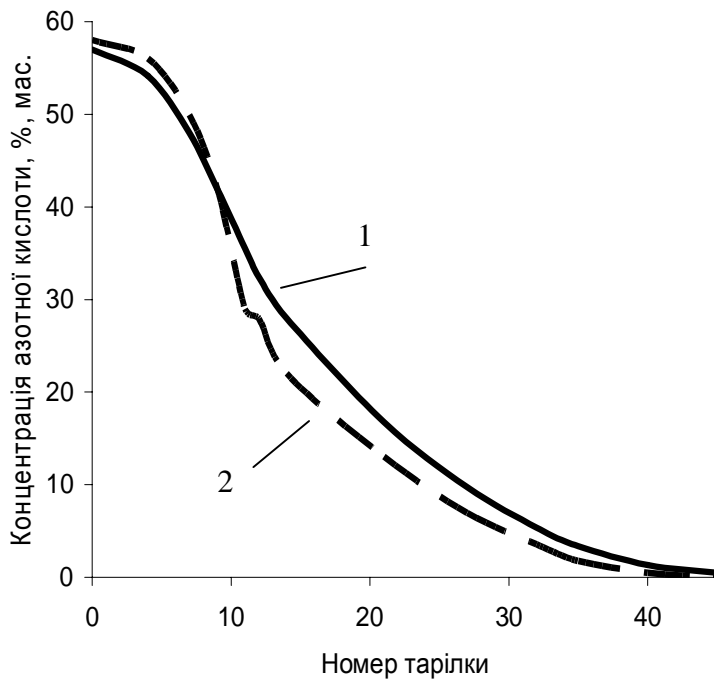


Рис. 1 – Зміна концентрації нітратної кислоти по тарілках абсорбційної колони: 1 – стаціонарний режим роботи; 2 – режим з перерозподілом потоків.

квів газової і рідинної фаз у відділенні абсорбції виробництва нітратної кислоти. Критеріями ефективності запропонованого рішення є концентрація HNO_3 по тарілках, концентрація продукційної HNO_3 та вміст NO_x в газах після абсорбційної колони.

Для розв'язання поставленого завдання подавали глибокознесолену воду на зрошення абсорбційної колони і таким чином – на верхню тарілку від 60 до 70 % від загальної кількості, у середню зону на 18-ту та 12-ту тарілки – від 40 до 30 %. Після проведених досліджень встановлено раціональне місце подачі глибокознесоленої води – 15 % на 18-ту тарілку, 15 % на 12-ту тарілку й 70 % до верхньої зони абсорбційної колони. При цьому спостерігається зміна складу рідинної фази в зоні 5 – 25-ої тарілок, і, зрозуміло, це впливає на весь хід процесу по колоні. Після перерозподілу потоків при значному зростанні навантаження абсорбційної колони по NO_x у зв'язку із збільшенням кількості NH_3 з 5100 до 5400 $\text{м}^3/\text{год}$. вміст NO_x в газах, що відходять, зменшився на 10 %, а концентрація HNO_3 збільшилася на 0,5 мас. % [1].

Використання впливу різних факторів на абсорбційну здатність водних розчинів HNO_3 представляє особливий інтерес.

Один з можливих напрямків – це використання гідродинамічної кавітації з метою підготовки води для подачі в абсорбційну колону. застосування ефе-

Як видно із наведеної залежності, найбільш різке погіршення процесу кислотоутворення спостерігається орієнтовно з 7-ої по 17-ту тарілку, що відповідає діапазону концентрацій кислот 45 – 20 мас. %.

За результатами проведених досліджень щодо процесу кислотоутворення по висоті абсорбційної колони, зроблено висновки про не обхідність впливу на цей процес в зоні 10 – 20 абсорбційних тарілок. Це можливо досягти шляхом перерозподілу пото-

кту кавітації сприяє зміні структури води з появою вільних водневих зв'язків, і це має перспективу для вдосконалення та інтенсифікації технологічних процесів. Вплив кавітації на деякі фізико-хімічні властивості води відомий з літературних джерел. Цей активний стан води може бути цікавим для розв'язання проблемних питань щодо абсорбції NO_x . Наявність озону, кисню, перекису водню, безумовно, здатна вплинути на процес кислотоутворення.

Експериментальні дані з впливу активованої води на кислотоутворення стали основою для проведення промислових випробувань на діючій абсорбційній колоні. Випробування здійснювались з метою фіксації основних показників роботи абсорбційної колони як з подачею звичайної води на зрошення, так і після кавітаційної обробки. З огляду на це був розроблений і виготовлений кавітатор, який забезпечував кавітацію в межах $0,6 - 0,7 \text{ м}^3/\text{год.}$, що дозволило частково кавітувати подану до абсорбційної колони глибокознесоле-ну воду. При цьому подача кавітованої води здійснювалася при різних співвідношеннях до верху колони й до середньої зони [2, 3].

Як видно з рис. 2, подача частково кавітованої води на 12-ту і 18-ту тарілки значно поліпшує процес кислотоутворення в зоні з 18-ої по 5-ту тарілки, а також це дало змогу підвищити концентрацію продукційної кислоти.

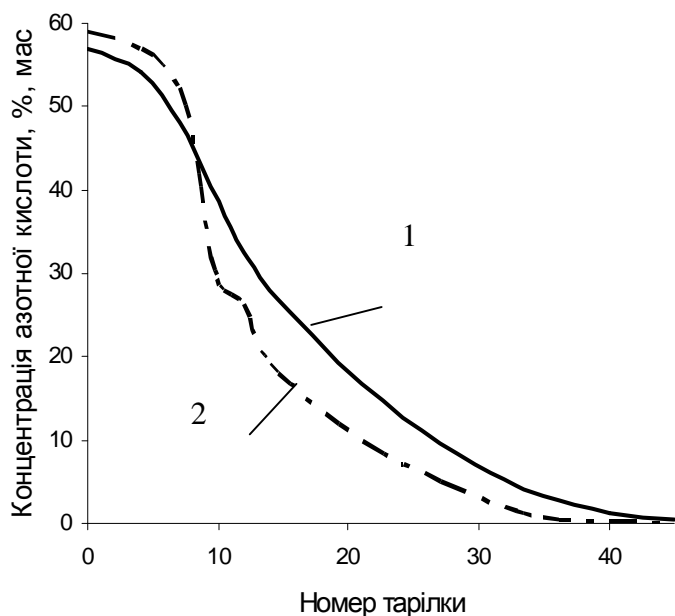


Рис. 2 – Залежність приросту концентрації нітратної кислоти по висоті абсорбційної колони з кавітацією та без: 1 – звичайний режим роботи; 2 – з подачею кавітованої води.

підвищити до 60 – 61 мас. %.

Безумовно, активована частина води, що подається по ходу від 18-ої тарілки до куба абсорбційної колони, витрачається на утворення HNO_3 , і її кількість зменшується, а в зоні 5-ої тарілки – куб відбувається часткове окиснення NO початкового газу розчинами HNO_3 , а це не дає можливості значно підвищити концентрацію продукційної нітратної кислоти, але при поліпшенні підготовки газу до абсорбції (при збільшенні вмісту NO_2 у початковому газі до 90 – 95 мас. %) концентрацію продукційної кислоти можна

Висновки.

На основі експериментальних досліджень запропонована схема перерозподілу газорідних потоків у вузлі абсорбції агрегату виробництва нітратної кислоти, що дозволило при збільшенні потужності агрегату на 15 – 18 % забезпечити стійку концентрацію продукційної кислоти 58 – 59 мас. % при концентрації газів абсорбції, що відходять, 0,08 – 0,1 об. %. Розроблено технологічне рішення, яке впроваджено на підприємстві ЗАТ «Северодонецьке об'єднання «Азот» з економічним ефектом 2,3 млн. грн.

Проведено промислове випробування з використанням на зрошення абсорбційної колони активованої води (після проходження кавітаційного пристрою), що дозволило інтенсифікувати процес в абсорбційній колоні й частково знизити концентрацію NO_x у відхідних газах абсорбції. Технічне рішення перебуває в стадії впровадження на підприємстві ЗАТ «Северодонецьке об'єднання «Азот».

Список літератури: 1. Мороз Н.А. К вопросу о совершенствовании технологии производства азотной кислоты / [Н.А. Мороз, Б.К. Гармаш, М.И. Ворожбян и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2010. – № 13. – С. 52 – 58. 2. Мороз Н.А. Абсорбция оксидов азота водой, активированной посредством эффекта кавитации / [Н.А. Мороз, М.И. Ворожбян, А.Я. Лобойко и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2010. – № 52. – С. 90 – 94. 3. Мороз М.О. Агрегати відділення абсорбції виробництва нітратної кислоти (УКЛ). Шляхи підвищення ефективності роботи / М.О. Мороз, М.І. Ворожбян, В.С. Багдасарян // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 2. – С. 41 – 45.

References: 1. Moroz N.A. To a question of nitric acid processing improving / [N.A. Moroz, B.K. Garmash, M.I. Vorozhbiyan et all] // Visnyk NTU «KhPI». – 2010. – № 13. – P. 52 – 58. 2. Moroz N.A. Nitrogen oxides absorption by water activated by cavitation / [N.A. Moroz, M.I. Vorozhbiyan, A.J. Loboiko et all] // Visnyk NTU «KhPI». – 2010. – № 52. – P. 90 – 94. 3. Moroz M.O. Units of absorption department of nitric acid processing (UAL). Ways of improving the efficiency of work / M.O. Moroz, M.I. Vorozhbiyan, V.S. Bagdasaryan // Chemical Industry of Ukraine. – 2011. – № 2. – p. 41 – 45.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 14.05.14

УДК 66.097.004.18-66

Удосконалення абсорбційних процесів в технології нітратної кислоти за рахунок ефекту кавітації та перерозподілу газорідних потоків / М.О. МОРОЗ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 88 – 92. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Представлены исследования по интенсификации абсорбционных процессов NO_x растворами HNO_3 с использованием гидродинамической кавитации и распределения газожидкостных потоков в производстве азотной кислоты. Показано позитивное влияние указанных процессов на кислотообразо-

вание в газовой и жидкостной фазах. Даны рекомендации для внедрения полученных результатов в производство.

Ключевые слова: азотная кислота, оксиды азота, абсорбция, кавитация, кислотообразование.

UDC 66.097.004.18-66

The improvement of absorption processes in nitric acid production due to cavitation and gas flows redistribution / M.O. MOROZ // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 88 – 92. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

The research of NO_x absorption processes intensification by HNO_3 solutions using hydrodynamic cavitation and the distribution of gas-liquid flows in nitric acid processing is presented. A positive effect of these processes on the acid production in gas and liquid phases is shown. Recommendations to implement the results into nitric acid processing are given.

Keywords: nitric acid, nitrogen oxides, absorption, cavitation, acid production.

УДК 504.4.054.001.5

Л. В. КРИЧКОВСКАЯ, д-р биол. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
АЛАЛИ МУСАНА, асп., НТУ «ХПИ»

ПОИСКИ СОРБЕНТОВ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОДЫ НЕФТЕПРОДУКТАМИ

В статье рассмотрена возможность использования углеродсодержащих материалов в качестве катализаторов и сорбентов. Например, сорбент, полученный в результате соединения нанотрубок и шелухи сельхозкультур, может использоваться как носитель нефтедеструкторов и применяться для очистки не только вод, но и почв.

Ключевые слова: нанотрубки, сорбенты, катализаторы.

Вступление. В последнее время при сорбционной очистке и доочистке воды от органических примесей дорогостоящие, механически и термически недостаточно устойчивые активированные угли и другие синтетические сорбенты в значительной степени начинают вытесняться природными углеродными и минеральными материалами (термоугли, торфы, высокозольные сланцы и др.).

Анализ литературы. В настоящее время существует большой выбор материалов для очистки сточных вод как природного, так и искусственного происхождения. При извлечении нефтепродуктов сорбционный метод очистки позволяет уловить все формы нефти в воде.

© Л.В. Кричковская, Алали Мусана, 2014

вание в газовой и жидкостной фазах. Даны рекомендации для внедрения полученных результатов в производство.

Ключевые слова: азотная кислота, оксиды азота, абсорбция, кавитация, кислотообразование.

UDC 66.097.004.18-66

The improvement of absorption processes in nitric acid production due to cavitation and gas flows redistribution / M.O. MOROZ // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 88 – 92. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

The research of NO_x absorption processes intensification by HNO_3 solutions using hydrodynamic cavitation and the distribution of gas-liquid flows in nitric acid processing is presented. A positive effect of these processes on the acid production in gas and liquid phases is shown. Recommendations to implement the results into nitric acid processing are given.

Keywords: nitric acid, nitrogen oxides, absorption, cavitation, acid production.

УДК 504.4.054.001.5

Л. В. КРИЧКОВСКАЯ, д-р биол. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
АЛАЛИ МУСАНА, асп., НТУ «ХПИ»

ПОИСКИ СОРБЕНТОВ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОДЫ НЕФТЕПРОДУКТАМИ

В статье рассмотрена возможность использования углеродсодержащих материалов в качестве катализаторов и сорбентов. Например, сорбент, полученный в результате соединения нанотрубок и шелухи сельхозкультур, может использоваться как носитель нефтеструктуров и применяться для очистки не только вод, но и почв.

Ключевые слова: нанотрубки, сорбенты, катализаторы.

Вступление. В последнее время при сорбционной очистке и доочистке воды от органических примесей дорогостоящие, механически и термически недостаточно устойчивые активированные угли и другие синтетические сорбенты в значительной степени начинают вытесняться природными углеродными и минеральными материалами (термоугли, торфы, высокозольные сланцы и др.).

Анализ литературы. В настоящее время существует большой выбор материалов для очистки сточных вод как природного, так и искусственного происхождения. При извлечении нефтепродуктов сорбционный метод очистки позволяет уловить все формы нефти в воде.

© Л.В. Кричковская, Алали Мусана, 2014

Применение природных сорбентов в процессах локализации и обезвреживания негативных техногенных воздействий часто требует специфичных подходов в разработке технологий и технических средств эффективной замены синтетических аналогов. Необходимость экономии и рационального использования природных ресурсов ставит задачу повышения сорбционной активности и разработки процессов регенерации природных сорбентов для возможности многократного использования.

Наиболее широко распространенными загрязнителями сточных вод являются нефтепродукты – не идентифицированная группа углеводородов нефти, мазута, керосина, масел и их смесей. Нефтепродукты могут находиться в растворах в эмульгированном или растворенном виде, образовывать на поверхности плавающий слой и обычно являются основной составляющей подавляющего большинства производственных и поверхностных сточных вод [1].

При высоком уровне загрязнения очистка сточных вод включает несколько стадий: предварительную механическую, физико-химическую очистку с получением осветлённых вод. Первая стадия, включает в себя механическую очистку на решетках и песколовках. Вторая стадия, в зависимости от типа сточных вод может включать процессы нейтрализации, окисления или восстановления, дегазации или отгонки, которые проводят в отстойниках, осветлителях с взвешенным слоем осадка или во флотаторах. При жестких требованиях к очищаемой воде используется третья стадия доочистки. Среди различных физико-химических методов доочистки сточных вод от нефтепродуктов (озонирование, окисление, коагуляция, сорбция) наиболее эффективна сорбционная очистка [2].

Введение углеродных сорбентов взамен традиционно применяемого кварцевого песка для очистки питьевой и сточной воды в 3 – 4 раза повышает степень очистки. Однако во всех странах проблема состоит в выборе дешевых и механически прочных сорбционных материалов, близких по сорбционной емкости к лучшим маркам активных углей. Например, углеродные сорбенты, позволяют сорбировать не только тяжелые металлы, но и являются отличным сорбентом нефтепродуктов (НП) [3, 4].

Экспериментальная часть. Для получения водных растворов моторного масла в более широком, чем обычно, исследуемом диапазоне концентраций было применено смешивание воды с предварительно приготовленной бензиново-масляной смесью. Контрольный образец масла представлял собой

слив разных сортов моторных масел. Соотношение бензина и масла в смеси перед растворением в воде составляло 27,5 частей к 1 части. Такие растворы достаточно точно моделируют сточные воды, например, автозаправочных станций.

Смешивание масляно-бензиновой смеси с водой проводили в специальном реакторе лабораторной сорбционной установки. Полученную эмульсию отстаивали в течение 24 часов, а затем переводили в стеклянный отстойник, где визуально контролировали качество полученного раствора, после чего выдерживали ещё в течение 12 часов.

После этого раствор поступал на динамическую сорбционную колонку. Интервал концентраций в полученных на установке модельных растворах составлял от 30 до 90 мг/дм³ (табл.1).

Таблица 1 – Зависимость концентрации компонентов бензина в воде от времени экстракции

Время контакта бензина с водой, час.	Концентрация в воде компонентов бензина, мг/дм ³	
	Алифатические и алициклические соединения	Ароматические соединения
0,5	3,42	11,3
1	3,61	10,1
3	5,32	16,3
6	12,52	54,0

Максимальная концентрация НП в воде = 90 мг/дм³ достигалась при соотношении – вода : бензин : моторное масло – 5000 : 25 : 1. Для проведения экспериментов с меньшими концентрациями НП модельные растворы разбавляли водопроводной водой.

В таблице 2 приведен состав части полиароматических углеводородов согласно ИК-спектру реальных сточных поверхностных вод городской ливневой канализации, которые отбирали на очистных сооружениях.

Представленные данные свидетельствуют о сложном составе и высоком общем содержании ароматических углеводородов в реальных стоках.

При выборе способа очистки сточной воды от тяжелых металлов и нефтепродуктов решающим является не только эффективность очистки, но и стоимость сорбирующего материала.

В этом случае изготовление сорбентов из отходов производств позволяет решить сразу две проблемы: очистка воды и утилизация отходов.

Таблица 2 – Неполный состав органических компонентов реальных сточных вод

Компоненты Ед. измер.	3,4-бенз- пирен	1,2-бенз- пирен	перилен	хри- зен	фен- антрен	пирен	антрацен
мкг / кг	1,6	4,4	5,8	9,1	13,5	8,3	310,3

Нами испытывались сорбционные свойства продукта, полученного из шелухи подсолнечника. Для получения фитосорбента из шелухи вызревших семечек подсолнечника её измельчали в муку, затем гидролизовали в растворе соляной кислоты в соотношении 1 : 10 по весу в течение 40 дней при комнатной температуре, после чего промывали дистиллированной водой. Можно проводить дополнительную обработку сорбента перед сушкой этиловым спиртом, в результате этого образуется черный порошок без вкуса и запаха, нерастворимый в воде, щелочах и кислотах.

Полученный продукт имеет следующий состав: углерод – 54,6 – 55,6 %; водород – 5,2 – 5,4 %; азот – 0,82 – 1,50 %; кислород – 37,2 – 39,0 %; сера – не более 0,3 %.

Шелуху можно также использовать как наполнитель для загрязненной почвы, что способствует интенсивному окислению нефтепродуктов кислородом воздуха.

Углерод сорбента может проявлять свойства активированного угля. Активированная шелуха представляет собой чешуйки черного цвета размерами 1 – 5 мм, нерастворимые в воде, не горючие и не взрывоопасные.

Отход сельскохозяйственного производства – шелуху подсолнечника мы также испытывали комплексно с нанотрубками и фуллеренами, полученными при пиролизе кокса. Композиционный материал часто применяют для сбора нефти, нефтепродуктов и масел. Введение в продукт, содержащий нанотрубки и фуллерены до 45 % от веса шелухи, позволяет получить сорбент с гидрофобными и олеофильными характеристиками в табл. 3.

Таблица 3 – Сравнительная характеристика сорбционной емкости отходов, используемых для изготовления сорбентов

Название материала	Сорбционная емкость, мг/г					
	Cd ⁺³	Cr ⁺³	Cr ⁺⁶	Hg ⁺²	Pb ⁺²	Zn ⁺²
опилки	–	–	16,0	–	–	–
шелуха подсолнечника	20,2	–	–	66,6	–	–

Исследования проводились в динамических и статических условиях. В динамических условиях модельный раствор протекал через сорбент со скоро-

стью 20 л/мин, общий объем пропущенной жидкости составил 30 л. Сорбционная емкость для ионов кобальта и цинка составила от 37 до 15,01 мг/г, тогда как ионы никеля практически не удерживаются сорбентом.

В ходе эксперимента по изучению статической и динамической емкости была выявлена тенденция к росту нефтеемкости при сопоставлении размера гранул сорбента и толщины нефтяной пленки.

При толщине пленки 0,2 – 2,0 мм сорбция идет лучше при величине гранул в этом же диапазоне или выше.

В результате соединения нанотрубок, полученных при пиролизе, с наполнителем из отходов сельского хозяйства удается получить сорбционный материал с высоким уровнем нефтеемкости (5 – 16 мг/г). Изучение кинетических процессов показывает, что наибольшая степень поглощения достигается за 20 – 30 минут, в дальнейшем процесс протекает с небольшой скоростью.

С понижением температуры сорбционная способность увеличивается за счет повышения вязкости. В таблице 4 приведена сравнительная характеристика сорбентов по отношению к нефтепродуктам, которые используются в других странах. В таблице 4 представлены сравнительные данные по сорбционной емкости, водопоглощению, плавучести сорбента, полученного нами на основе шелухи подсолнечника и нанотрубок в сравнении с другими сорбционными материалами.

Таблица 4 – Сравнительная таблица сорбционной емкости для различных видов сорбционных материалов

Сорбент	Сорбционная емкость, мг/г		Водопоглощение, г/г	Плавучесть
	статическая	динамическая		
американские сорбенты				
Адсорбент W	2,35 / 12,03	- / 4,08	2,52	плавает
сорбенты				
Писчая бумага	4,62 / 1,88	4,17 / 12,98	2,93	плавает
Шелуха подсолнечника	6,06 / 4,85	-1 / -	-	плавает
Смесь нанотрубок и шелухи	5,41 / 1,33	-1 / -	-	плавает

Выводы.

Сорбент, полученный в результате соединения нанотрубок и шелухи сельхозкультур, может использоваться как носитель нефтедеструкторов и применяться для очистки не только вод, но и почв.

Степень очистки сточных вод от нефтепродуктов с помощью сорбентов достигает 99 %.

Суммарная остаточная концентрация нефтепродуктов после очистки составляет 0,03 мг/дм³.

Список литературы: 1. Горштейн А.Е. Искусственные сорбенты на основе шунгитов, и их адсорбционные свойства / А.Е. Горштейн, Н.О. Барон, М.Л. Сыркина // Коллоид. журн. – 1980. – Т. 13, № 3. – С. 542 – 546. 2. Понькина Н.А. Сорбционная активность шунгитов / Н. А. Понькина, Е.Ф. Дюкиев // Минеральное сырье Карелии. – 1977. – С. 147 – 158. 3. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг; под ред. К.В. Чмутова. – М.: Мир, 1984. – 306 с. 4. Nisha J. Adsorption and catalytic properties of single-wall carbon nanohorns / J. Nisha // J. Chem. phys. Lett. – 2000. – Vol. 328. – P. 381 – 386.

References: 1. Gorshteyn A.E. Artificial sorbents on the basis of schungite and their adsorption properties / A.E. Gorshteyn, N.O. Baron, M.L. Syrkin // Colloidal journal. – 1980. – Vol. 13, № 3. – P. 542 – 546. 2. Ponkina N.A. Sorption activity of schungites / N.A. Ponkina, E.F. Dyukiev // Mineral raw materials of Karelia – 1977. – P. 147 – 158. 3. Gregg S. Adsorption, surface area, porosity/ S. Gregg, K. Sing / Edited by K.V. Chmutov. – Moscow: Mir, 1984. – 306 p. 4. Nisha J. Adsorption and catalytic properties of single-wall carbon nanohorns / J. Nisha // J. Chem. phys. Lett. – 2000. – Vol. 328. – P. 381 – 386.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 24.05.14

УДК 504.4.054.001.5

Поиски сорбентов для утилизации загрязнений воды нефтепродуктами / Л. В. КРИЧКОВСКАЯ, АЛАЛИ МУСАНА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 92 – 97. – Библиогр.: 4 наим. – ISSN 2079-0821.

У статті розглянута можливість використання вуглецевмісних матеріалів у якості каталізаторів та сорбентів. Наприклад, сорбент, отриманий в результаті з'єднання нанотрубок і лушпиння сільгозкультур, може використовуватися як носій нафтодеструкторів і застосовуватися для очищення не тільки вод, а і ґрунтів.

Ключові слова: нанотрубки, сорбенти, каталізатори.

UDC 504.4.054.001.5

Searching of sorbents for utilization oil pollution of water / L.V. KRICHKOVSKAYA, ALALI MUSAN // Visnyk NTU “KhPI”. – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 92 – 97. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

This paper presents an opportunity of using carbon-bearing materials as catalysts and sorbents. For instance, sorbent, which was obtained consequently by connecting nanotubules and husks of agricultural planting, can be used as a carrier of petroleum decomposers and can be employed not only for sewage treatment, but also for grounds treatment.

Keywords: nanotubes, sorbents, catalysts.

А.Д. ОСИПОВ, науч. сотруд., ННЦ ХФТИ, Харьков

О ЗАВИСИМОСТЯХ ХАРАКТЕРИСТИК РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В НЕКОТОРЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ IV – VI ГРУПП

Показано, что равновесные коэффициенты распределения примесей у ряда систем, содержащих элементы IV – VI групп, в значительной мере определяются комплектами функции эффективных потенциалов, включающих характерные значения зарядовых чисел и потенциалов ионизации атомов.

Ключевые слова: характеристики распределения примесей, элементы IV – VI групп, эффективные потенциалы.

Вступление. При получении материалов высокой чистоты, изучении влияния на их свойства термомеханических воздействий, облучения необходимо учитывать много факторов, в частности, связанных с растворимостью различных примесей, их распределением, выделениями на границах зерен и др. [1].

Установлены разные зависимости, полуэмпирические соотношения для характеристик распределения примесей, связей их с атомными величинами, температурами плавления и другие [2 – 4].

Для ряда систем «металл А – примесь В» установлены корреляции между равновесными коэффициентами распределения K_{0B}^A и максимальной растворимостью примесей $\chi_{S \max}^\alpha$.

Отмечается, что при изучении растворимости примесей могут быть привлечены такие параметры, как радиусы элементов, значения энтальпий возгонки, электронные потенциалы, диаметры ионов, валентность, атомный номер и другие [2]. У ряда систем «металл А – примесь В» предельные равновесные коэффициенты распределения примесей определяются выражениями, которые имеют вид [2]:

$$K_{0\lim B}^A = K_{01} \exp(C_B T_{MB}) \quad (1)$$

где K_{01} , C_B – постоянные для данного металла-растворителя; T_{MB} – температуры плавления примесей В.

© А.Д. Осипов, 2014

Для многих примесей используются гипотетические температуры плавления T_{MB}^G , которые могут сильно отличаться от фактических температур плавления T_{MB} . При этом в ряде случаев выбор величин T_{MB}^G не имеет достаточных обоснований.

Отмечается также необходимость учета напряжений, деформации кристаллической решетки, связанной с различием размеров объемов примесей и решетки [4].

Из ряда зависимостей величин во многих случаях трудно установить основные, и необходимо выделить наиболее существенные факторы для данных систем с примесями.

При изучении температур сильного изменения напряжений течения T_m , у некоторых соединений элементов IV–VI групп, связей с температурами плавления T_m , в работе [5] и других, использованы соотношения приближенного метода эффективных потенциалов (ЭП), в которых учитываются комплекты функционалов атомных величин.

Математическая модель. Использование зависимостей, отмеченных и аналогичных работе [5], позволяет определить также характеристики распределения примесей, связи их с T_m .

Целью данной работы является установление связей между коэффициентами распределения примесей у ряда систем, включающих элементы IV – VI групп и комплектами функций атомно-электронных величин.

При этом применяются определяющие функционалы, в частности, модельные, зарядовые и энергоимпульсные.

Используются основные величины для данных характеристик, степени их влияния, характерные значения. Используя комплекты функций, аналогичных применяемым в работах [1 – 5] и других, расчетные температуры плавления T_m^t , у многих элементов можно оценить из упрощенного выражения:

$$T_m^t = T_{ml} C_{ml} V_{ml} + \Delta T \quad (2)$$

где T_{ml} – постоянная, К; $V_m = V_d \cdot V_z \cdot V_p \cdot V_e$, $V_d = d_0/d_e$, где d_e – межатомные расстояния, нм [6]; $d_0 = 0,1$ нм; $V_z = \sum_i C_{zi} V_{zi}$; $V_{z1} = C_{za} Z_a^\alpha$; $V_{z2} = C_{z2} Z_b$;

Z_a, Z_b – зарядовые числа и числа электронов связи атомов; $\alpha \approx 0,7$; $C_{ml}, C_{za}, C_{zb}, C_{li}$ – функции, учитывающие степени влияния соответствующих величин; $V_p = \sum_i C_{li} I_{vi} / I_{ki}$, $I_{vi} \approx I_i$, I_i – i -ый потенциал ионизации атомов; eV , I_{ki} – величина, аналогичная I_{vi} ; $\Delta T_m, V_e$, – дополнительные составляющие.

При вычислениях T_m^t по (2) использованы значения величин, в основном такие же, как и в работе [5].

Для металлов IV – VI групп $I_i = I_7$, Z_b соответствуют электронным конфигурациям элементов. При этом для указанных элементов T_m^t отличается от известных T_m [6], в основном, в пределах $\sim 20\%$.

Следует отметить, что использование функций величин в выражении (2) позволяет оценить также некоторые другие характеристики веществ, в частности, температуры сильного изменения напряжения течения, влияющих на хрупко-вязкий переход и другие температурные особенности, связанные с хрупким разрушением.

Зависимости эффективных потенциалов, аналогичные применяемым в (2), определяют также равновесные коэффициенты распределения примесей у ряда систем.

Выделяя основные величины, расчетные значения ${}^t K_{OB}^A$ у многих систем А – В можно оценить из выражения:

$${}^t K_{OB}^A = K_{O1} C_{II} V_{II}^{AB} / V_{II}^A + K_{O2} \quad (3)$$

где K_{O1} – постоянная; $V_{II}^{AB} = (V_{II}^A \cdot V_{II}^B)^{0,5} \cdot V_d$. Функции V_{II}^A, V_{II}^B, V_d содержат величины такие же или близкие к использованным в (2), относящиеся к атомам А и В.

В табл. 1 приведены вычисленные по формуле (3) ${}^t K_{OB}^A$ и известные [2, 3] равновесные коэффициенты распределения примесей в вольфраме. K_{O2} – малая величина, $K_{O1} = 1$.

В табл. 2 приведены расчетные (3) и известные [2, 3] равновесные коэффициенты распределения примесей в кремнии K_{OB}^{Si} . При вычислениях использованы значения величин, в основном, такие же, как и в работах [5, 6].

Таблица 1 – Расчетные (3) и известные [2, 3] равновесные коэффициенты распределения примесей в вольфраме

Материал	${}^t K_{0B}^W$ (1)	K_{0B}^W [2 – 3]	δ , %
Ti	0,43	0,388	+10
Zr	0,21	0,249	-19
Hf	0,25	0,335	-32
V	0,59	0,588	~1
Nb	0,71	0,817	-15
Ta	0,73	0,808	-14
Cr	0,75	0,623	+20
Mo	0,84	0,881	-5
W	1	1	0

Таблица 2 – Расчетные (${}^t K_{0B}^{Si}$) и известные [2, 3] равновесные коэффициенты распределения примесей в кремнии

Материал	${}^t K_{0B}^{Si}$ (3)	K_{0B}^{Si} [2, 3]	δ , %	Материал	${}^t K_{0B}^{Si}$ (3)	K_{0B}^{Si} [2, 3]	δ , %
B	0,61	0,80	-31	Al	0,018	0,015 – 0,019	+20; -6
C	0,07	0,07	~1	P	0,44	0,35	+26
O	1,3	1,25	+4	Ge	0,33	0,33 – 0,39	~1; -18
F	1,3	1,4	-8	–	–	–	–

Как видно из табл. 1 и 2, имеются определенные корреляции для равновесных коэффициентов распределения многих примесей у ряда систем металл-примесь.

Выводы.

Полученные соотношения могут свидетельствовать о том, что использованные величины эффективных потенциалов, комплекты их функций в значительной мере определяют коэффициенты распределения примесей у рассмотренных систем.

При этом не используются гипотетические температуры плавления.

Предложенные выражения позволяют определять характеристики распределения примесей также у ряда других систем.

Список литературы: 1. Зеленский В.Ф. Радиационные дефекты и набухание металлов / В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Т.П. Черняева. – К.: Наук. думка, 1988. – 549 с. 2. Бартел И. Кристаллизация из расплава: справочник / [И. Бартел, Э. Буринг, К. Хайн, Л. Кухарж]; [пер. с нем. Е.К. Бухмана] – М.: Металлургия, 1987. – 320 с. 3. Дранала Я. Периодическая зависимость коэффициентов распределения приме-

сей в металлах от атомного номера примеси / Я. Дранала, Л. Кухарж, Г.С. Бурханов // Неорганические материалы. – 1998. – Т. 34, № 2. – С. 165 – 178. **4.** Машаров С.И. Растворимость атомов замещения в однородно деформированных ферромагнитных сплавах / С.И. Машаров // Известия ВУЗов. Физика. – 2011. – № 4. – С. 39 – 44. **5.** Осипов А.Д. Хрупкопластичный переход у силицидов тугоплавких металлов / А.Д. Осипов // Порошковая металлургия. – 1992. – № 9. – С. 88 – 91. **6.** Свойства элементов: справочник в 2-х ч. / Под ред. Г.В. Самсонова. – [2-е изд., доп. и перераб.]. – М.: Металлургия, 1976. – Ч. 1: Физические свойства. – 1976. – 600 с.

References: **1.** Zelenskii V.F. Irradiation-induced defects and metal swelling / V.F. Zelenskii, I.M. Nekliudov, T.P. Cherniaeva. – Kyiv: Naukova dumka, 1988. – 498 p. **2.** Bartel I. Kristallisation aus Schmelzen: handbuch / [I. Bartel, E. Buhrig, K. Hein, L. Kucharz]; [aus d. Deutsch. von E.K. Buchmann übersetzt]. – Moscow: Metallurgii, 1987. – 320 p. **3.** Drapala I. Periodic dependence of distribution coefficients of admixtures in metals on atomic number of admixture / I. Drapala, L. Kucharz, G.S. Burkhanov // Neorganicheskie materialy. – 1998. – Vol. 34, № 2. – P. 165 – 178. **4.** Masharov S.I. Resolvalubility of substitutional atoms into uniformly deformed ferromagnetic alloys / S.I. Masharov // Izvestiia VUZov. Physics. – 2011. – № 4. – P. 39 – 44. **5.** Osipov A.D. Embrittle-ductile transition in silicides of refractory metals / A.D. Osipov // Powder metallurgy. – 1992. – № 9. – P. 88 – 91. **6.** Properties of elements: ref. book: in 2 parts / Ed. by G.V. Samsonov. – [2nd ed., enlarged and corr.] – Moscow: Metallurgii, 1976. – Part 1. Physical properties – 1976. – 600 p.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 23.05.14

УДК 536.548

О зависимостях характеристик распределения примесей в некоторых системах, содержащих элементы IV – VI групп / О.Д. ОСИПОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 98 – 102. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Показано, що рівноважні коефіцієнти розподілу домішок у низці систем, що містять елементи IV – VI груп, значною мірою визначаються комплектами ефективних потенціалів, що включають характерні значення зарядових чисел та потенціалів іонізації атомів.

Ключові слова: характеристики розподілу домішок, елементи IV – VI груп, ефективні потенціали.

UDC 536.548

On dependancy of impurity distribution characteristics in some systems containing elements of IV – VI groups / A.D. OSIPOV // Visnyk NTU “KhPI”. – 2014. – № 28 (1071). – (Seriya: Khimiya, khimichna tekhnologiya ta ekologiya). – P. 98 – 102. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

It is shown that equilibrium coefficients of impurities distribution in the systems containing elements of IV – VI groups are mainly determined by complete series of effective potentials including characteristics values of charges and energies of atoms ionization.

Key words: characteristics of impurity distribution, elements of the IV – VI groups, effective potentials.

П.Ф. ПЕТИК, канд. техн. наук, УкрНДІОЖ НААН України, Харків,
І.П. ПЕТИК, канд. техн. наук, УкрНДІОЖ НААН України, Харків

РОЗДІЛЕННЯ ФАЗ ПРИ ЛУЖНІЙ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ЖИРІВ В СИСТЕМІ ПОЛЯРНИХ РОЗЧИННИКІВ

В статті розглянуто результати дослідження процесу розділення емульсії «нейтралізуючий розчин:олія» за різних співвідношеннях компонентів системи полярних розчинників під час лужної нейтралізації жирів.

Ключові слова: нейтралізація, жирні кислоти, гліцерин, етанол, емульсія.

Вступ.

Олійно-жирова галузь у нашій країні працює в умовах зростання вартості сировинних та енергетичних ресурсів. Сформовані ринкові умови практично виключають реалізацію нерафінованих олій і жирів, тому актуальною є розробка пропозицій по інтенсифікації процесів рафінації [1].

Однією зі стадій рафінації олій та жирів є нейтралізація – спеціальна технологічна обробка з метою зниження вмісту в них вільних жирних кислот. Нейтралізація олій і жирів заснована на виборчій здатності вільних жирних кислот взаємодіяти з лугами і утворювати солі жирних кислот – мила [2].

Аналіз літературних даних і постановка проблеми.

В промисловості поширена і вважається ефективною рафінація олій та жирів у мильно-лужному середовищі. Сутність даного способу рафінації полягає в тому, що олія, яка нейтралізується, в крапельно-діспергійованому стані розподіляється у водно-лужному розчині, де відбувається взаємодія вільних жирних кислот олії з лугом і безпосередньо за цим протікає розчинення мила в лужному розчині, після чого звільнена від мила крапля олії або жиру спливає наверх; на межі розділу з мильно-лужним розчином відбувається коалесценція олійних крапель в суцільний шар. Цей спосіб відрізняється максимальним зближенням, майже повним суміщенням реакції нейтралізації вільних жирних кислот з подальшим процесом розчинення мила, що утворюється [3]. Однак на межі розподілу рафінованої олії та мильно-лужного розчину утворюється шар емульсії, і це змушує знижувати подачу олії, а для усунення емульсійного шару переривати процес для видалення цього шару.

© П.Ф. Петік, І.П. Петік, 2014

Ще один недолік методу нейтралізації в мильно-лужному середовищі – утворення розбавлених соапстоків [4]. Отже, проблема дослідження процесу нейтралізації олій та жирів в мильно-лужному середовищі і розробка ефективної ресурсозберігаючої технології нейтралізації з одержанням конкурентоздатної продукції є актуальною.

У попередніх роботах нами обґрунтовано оптимальний склад основи нейтралізуючого розчину для нейтралізації олій і жирів у водно-лужному середовищі щодо поверхневого натягу і щільності, до складу якої входили з полярні розчинники – етанол і гліцерин.

Функція етанолу у складі основи нейтралізуючого розчину полягає у зниженні величини поверхневого натягу водної фази. Від величини поверхневого натягу основи нейтралізуючого розчину залежать поверхнево-активні властивості нейтралізованих жирних кислот (мил).

При низькому поверхневому натязі мила практично не виявляють поверхнево-активних властивостей. Завдяки цьому гідрофобна фаза (жир, олія) не переходить до соапстоку, і таким чином практично виключаються відходи жиру при його нейтралізації.

В свою чергу, функція гліцерину полягає у збільшенні густини водної фази. Від величини густини основи залежить швидкість коалесценції крапель нейтралізованої олії.

При високій густині нейтралізований жир (олія) швидше коалесцює на поверхні нейтралізуючого розчину, і таким чином зменшується час нейтралізації і енерговитрати на поділ фаз.

Дана розробка дозволяє підвищити ефективність нейтралізації олій у мильно-лужному середовищі, а саме підвищити концентрацію соапстоку і знизити вміст у них нейтрального жиру при нейтралізації олій і жирів у водно-лужному середовищі [5].

Мета дослідження – встановлення кількісної залежності часу процесу розділення емульсії нейтралізуючий розчин : олія при різних співвідношеннях компонентів системи вода – гліцерин – етанол (ВГЕ) для обґрунтування оптимального складу основи нейтралізуючого розчину з полярними розчинниками щодо ефективності нейтралізації олій в мильно-лужному середовищі.

Експериментальні дані та їх обробка.

Експерименти з дослідження часу проведення нейтралізації і розділення емульсії «нейтралізуючий розчин : олія» при різних співвідношеннях компонентів системи ВГЕ проведено відповідно до плану експерименту “склад –

властивість” (таблиця).

Таблиця 1 – План експерименту і результати досліджень впливу співвідношення компонентів системи вода-гліцерин-етанол на час проведення нейтралізації і розділення емульсії нейтралізуючий розчин:олія

№ експерименту	Концентрація компонентів нейтралізуючого розчину, об. долі			час, τ , хв.
	етанол, c_E	гліцерин, c_G	вода, c_B	
1	1	0	0	30
2	0	1	0	70
3	0	0	1	65
4	0,66	0,33	0	35
5	0,33	0,66	0	40
6	0	0,66	0,33	65
7	0	0,33	0,66	60
8	0,66	0	0,33	40
9	0,33	0	0,66	45
10	0,33	0,33	0,33	35

У якості факторів прийняті концентрації компонентів нейтралізуючого розчину, функцією відгуку є час проведення нейтралізації і розділення емульсії. Концентрація нейтралізуючого агента в модельних зразках нейтралізуючого розчину складала 0,15 г/л, температура процесу – 50 °С. Результати досліджень процесу розділення емульсії «нейтралізуючий розчин – олія» при різних співвідношеннях компонентів системи ВГЕ наведено на рис. 1.

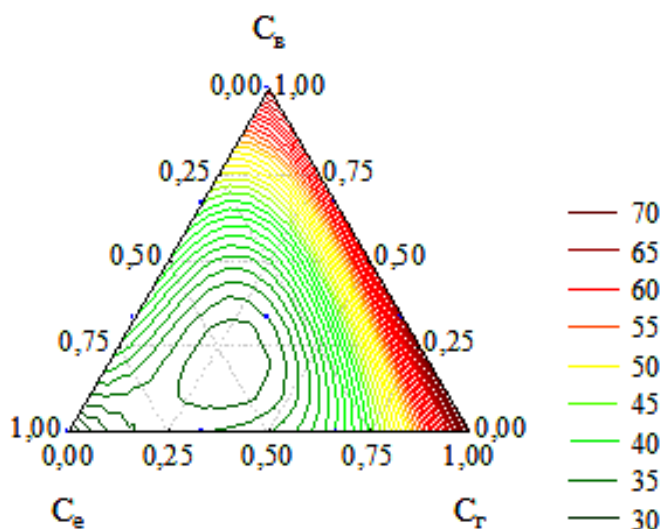


Рисунок – Діаграма залежності часу проведення нейтралізації і розділення емульсії нейтралізуючий розчин : олія від співвідношення компонентів нейтралізуючого розчину: C_E – концентрація етанолу, об. долі; C_G – концентрація гліцерину, об. долі; C_B – концентрація води, об. долі.

Рівняння регресії даної залежності має вигляд:

$$\tau(C_E, C_G, C_B) = 33,1 \cdot C_E + 70,3 \cdot C_G + 64,6 \cdot C_B - 70,7 \cdot C_E \cdot C_G - 35,4 \cdot C_E \cdot C_B - 28,9 \cdot C_G \cdot C_B,$$

де C_E – концентрація етанолу, об. долі; C_G – концентрація гліцерину, об. долі; C_B – концентрація води, об. долі.

В результаті досліджень визначено діапазон співвідношень компонентів нейтралізуючого розчину, при якому час розділення емульсії нейтралізуючий розчин:олія знаходиться в інтервалі 30 – 35 хвилин, при цьому знижується його вартість у порівнянні з етанолом.

За наведеним рівнянням розраховано значення часу розділення емульсії нейтралізуючий розчин:олія τ_{opt} при визначених значеннях концентрацій компонентів: $C_E = 0,30$; $C_G = 0,40$; $C_B = 0,30$. В даній точці для перевірки адекватності отриманого рівняння регресії проведено експеримент та графічно визначено час розділення емульсії, який має значення $\tau_{експ} = 32 \pm 1$ хв.

Перевірка за критерієм Ст'юдента при рівні значущості $\alpha = 0,05$ показала, що отримане рівняння є адекватним експерименту.

Висновки.

Запропоновано і обґрунтовано компонентний склад системи вода-гліцерин-етанол, що підвищує ефективність нейтралізації жирів в мильно-лужному середовищі.

Встановлено кількісну залежність часу проведення нейтралізації і розділення емульсії нейтралізуючий розчин : олія від співвідношення компонентів нейтралізуючого розчину (води, етанолу і гліцерину) для обґрунтування раціонального складу системи ВГЕ щодо ефективності нейтралізації жирів.

Підтверджено пріоритет використання даної системи в нейтралізації олій системи вода-гліцерин-етанол зі співвідношенням 30 : 40 : 30 відповідно.

Список літератури: 1. Каретникова В.С. Экономика и предпринимательство масложирового комплекса Украины: учеб. пособие / В.С. Каретникова, В.Г. Кухта. – Х.: НТУ «ХП», 2003. – 340 с. 2. Азнаурьян М.П. Современные технологии очистки жиров, производства маргарина и майонеза / М.П. Азнаурьян, Н.А. Калашева. – М.: Пищевая промышленность, 1999. – 368 с. 3. Арутюнян Н.С. Рафинация масел и жиров: Теоретические основы, практика, технология, оборудование / Н.С. Арутюнян. – С.-Пб.: ГИОРД, 2004. – 288 с. 4. Белобородов В.В. Кинетика выведения свободных жирных кислот из масел в мыльно-щелочной среде / В.В. Белобородов, В.С. Стопский // Масложировая промышленность. – 1986. – № 9. – С. 18 – 21. 5. Петік І.П. Вплив компонентного скла-

ду основи нейтралізуючого розчину на його характеристики / *І.П. Петік, Ф.Ф. Гладкий, З.П. Федякіна* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2011. – № 58. – С. 31 – 35.

References: 1. *Karetnikova V.S.* Economy and business oil and fat complex of Ukraine: Textbook. Allowance / *V.S. Karetnikova, V.G. Kuchta.* – Kharkiv.: NTU “KPI”, 2003. – 340 p. 2. *Aznauryan M.P.* Current technologies to clean fats, margarine and mayonnaise / *M.P. Aznauryan, N.A. Kalasheva.* – Moscow.: Food Industry, 1999. – 368 p. 3. *Harutyunyan N.S.* Refining and other oils and fats: Theoretical foundations, practice, technology, equipment / *N.S. Harutyunyan.* – St. Petersburg: GIORD, 2004. – 288 p. 4. *Byeloborodov V.V.* Kinetics of removal of free fatty acids from the oils in the soap-base delirium / *V.V. Beloborodov, B.C. Stopsyky* // Oil Industry. – 1986. – № 9. – P. 18 – 21. 5. *Petik I.P.* Effect of component composition bases neutralizing solution on its characteristics / *I.P. Petik, F.F. Gladkiy, Z.P. Fedyakina* // Visnyk NTU "KhPI." – 2011. – № 58. – P. 31 – 35.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 14.05.14

УДК 665.12

Разделение фаз при щелочной нейтрализации жиров в системе полярных растворителей / П.Ф. ПЕТИК, І.П. ПЕТИК // Вестник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 103 – 107. – Библиогр.: 5 наим. – ISSN 2079-0821.

В статье рассмотрены результаты исследования процесса разделения эмульсии «нейтрализующий раствор: масло» с различными соотношениями компонентов системы полярных растворителей при щелочной нейтрализации жиров.

Ключевые слова: нейтрализация, жирные кислоты, глицерин, этанол, эмульсия.

UDC 665.12

Phase separation in alkaline neutralization of fats in a polar solvent / P.F. PETIK, I.P. PETIK // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 103 – 107. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The article describes the results of a study of the process of emulsion separation "neutralizing solution: oil" with different ratios of the components of the polar solvents under alkaline neutralizing fats.

Keywords: neutralization of fatty acid, glycerol, ethanol emulsion.

О.П. РЫЖОВА, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ «УГХТУ»,
Днепропетровск,

А.В. НОСЕНКО, д-р. техн. наук, доц., ГВУЗ «УГХТУ»,
Днепропетровск,

М.А. ХОХЛОВ, асп., ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ОБЖИГЕ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С СЕЛЕНОКАДМИЕВЫМ КРАСНЫМ ПИГМЕНТОМ

В работе представлены результаты исследования процессов, которые происходят с красным селенокадмиевым пигментом, при обжиге его с фтористыми и безфтористыми эмалевыми покрытиями. С помощью тонких методов исследования и оптико-цветового оборудования удалось установить определяющие факторы поведения «проблемного» красного пигмента в соответствующих эмалях.

Ключевые слова: керамические пигменты, сульфид и селенид кадмия, опытные бесфтористые и производственные фторсодержащие стеклофритты

Окрашивание эмалевых покрытий хозяйственно-бытового назначения производится при помощи добавки на помол пигментов в количестве 6 – 10 массовых частей. Пигменты являются дорогостоящими материалами, кроме того в последнее время рынок данной продукции значительно пополнился и далеко не всегда качественными видами. Особенно нестабильной окраской характеризуются эмалевые покрытия, получаемые при помощи красного селенокадмиевого пигмента. При этом особенно сложно получить красные яркоокрашенные покрытия на основе эмалевой фритты, не содержащей фтора.

В работе [1], на основании результатов исследований влияния фтора на цветовые характеристики селенокадмиевых пигментов в эмалях, высказывается мнение, что ухудшение цветовых характеристик бесфтористых эмалевых покрытий связано с окислением $CdS \cdot nCdSe$ предположительно до CdO и выделением SO_2 . Авторы объясняют данный факт тем, что эмалевая фритта, содержащая фтор, характеризуется значительно меньшей вязкостью в температурном интервале обжига покрытий по сравнению с аналогичной бесфтористой.

Наши работы по синтезу бесфтористых яркоокрашенных эмалей [2] поз-

волили получить покрытия хорошего качества желтого и красного цветов. Причем, при использовании желтого пигмента, как фтористые, так и бесфтористые покрытия, после обжига воспроизвели его цветовой тон – 587 нм. Красные покрытия на основе фторсодержащей производственной фритты практически точно повторили цветовой тон пигмента, который использовался для окрашивания (618 нм). В тоже время, большинство покрытий на основе бесфтористой эмали характеризуются темно-красной до бардовой окраской, цветовой тон которых по графику МКО лежит в основном в пурпурной области, то есть больше 700 нм.

Целью данной работы является исследование процессов, происходящих при обжиге эмалевых покрытий, окрашенных при помощи красного кадмиевого пигмента, и влияние их на цветовые характеристики покрытий.

Красный пигмент представляет собой твердый раствор сульфида и селенида кадмия $CdS \cdot nCdSe$, пурпурно-красный цвет которого усиливается с увеличением содержания $CdSe$ [3].

В основе исследования лежит рабочая гипотеза, согласно которой изменение окраски красного пигмента при обжиге эмалевых покрытий связано с различной окисляемостью сульфида и селенида кадмия, входящих в состав твердых растворов $CdS \cdot nCdSe$.

С этой целью была оценена термодинамическая вероятность окисления составляющих пигмента при обжиге:



При выполнении расчетов использованы термодинамические константы веществ, приведенные в [4, 5]. Ввиду отсутствия в доступной литературе значений коэффициентов a , v и c в уравнении $c_p = f(t)$ для соединений $CdSe$ и $CdSeO_3$ их рассчитывали по методике, предложенной в [6] (табл. 1).

Расчет свободной энергии Гиббса для реакций 1 и 2 проводили по стандартной методике с учетом постоянной интегрирования [7]. Результаты расчетов представлены на рис. 1.

Проведенные расчеты показали, что термодинамическая вероятность протекания реакции окисления сульфида кадмия значительно выше, чем реакции окисления селенида кадмия (рис. 1). Поэтому можно предположить, что при нагреве на воздухе $CdS \cdot nCdSe$ в первую очередь будет окисляться

CdS. При этом интенсивность желтой составляющей окраски пигмента будет уменьшаться, что приведет к появлению более интенсивной красной окраски (вплоть до бордовой).

Таблица 1 – Термодинамические константы соединений

Вещество (состояние)	Теплота образования из элементов, ΔH_{298}° , кДж/моль	Свободная энергия образования из эле- ментов, ΔG_{298}° , кДж/моль	Энтропия, S_{298}° , Дж/(моль·К)	Коэффициенты в уравнении $C_p = f(T)$, Дж/(моль·К)		
				a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵
CdS (кр.)	-156,9	-153,16	71,13	53,97	3,77	0
CdSe (кр.)	-143,092	-139,799	82,843	45,795	14,0	0,7493
CdSO ₄ (кр.)	-934,41	-823,88	123,05	77,32	77,4	0
CdSeO ₃ (кр.)	-581,994	-498,105	120,08	101,406	42,0	-2,735
O ₂ (г.)	0	0	205,04	31,46	3,39	-3,77

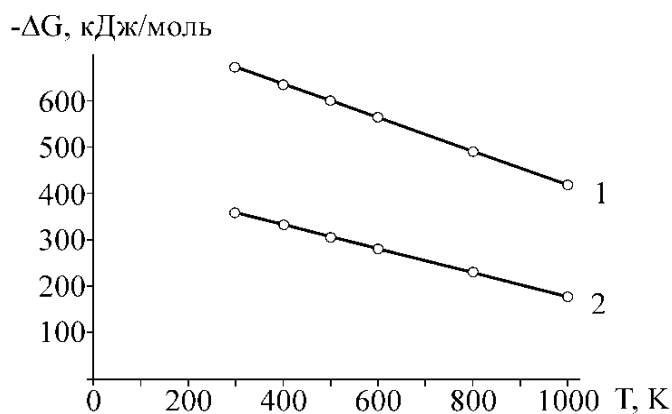


Рис. 1 – Зависимость свободной энергии Гиббса реакций 1 и 2 от температуры

При этом установлено следующее:

- желтый CdS – пик активного окисления до CdSO₄ наблюдается при 600⁰С, привес пробы в интервале температур 440 – 675 °С составил 7 %;
- красный CdS·nCdSe – наблюдаются два пика экзоэффектов: 665 °С – в соответствии с термодинамическими расчетами CdS окисляется до CdSO₄, и 740 °С – происходит переход CdSe в CdSeO₃, общий привес навески в интервале температур 520 – 800 °С составил 3,8 %.

В данной работе исследовали поведение опытных бесфтористых фритт, отличающихся соотношением компонентов базовой натрий-боросиликатной системы, при обжиге с пигментами, а также известных производственных фторсодержащих эмалей 210 и 210н (табл. 2).

Для подтверждения рабочей гипотезы были проведены термические исследования желтого (CdS) и красного (CdS·nCdSe) пигментов на дериватографе Q-1500D [8]. Заметный привес проб обоих пигментов (рис. 2) хорошо подтверждает высказанное выше предположение об окислении пигмента до сульфата и селенита кадмия.

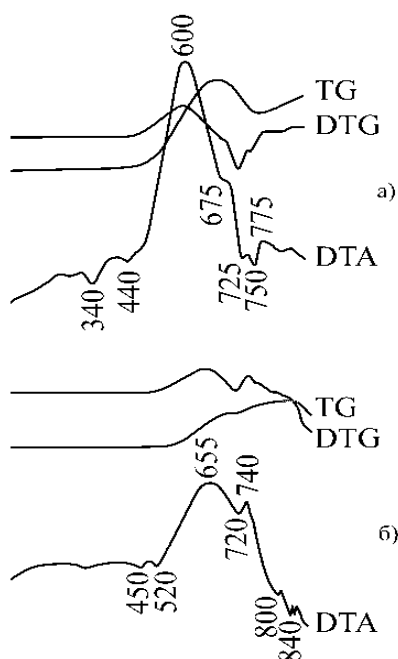


Рис. 2 – Термограммы пигментов: а – CdS и б – CdS·nCdSe.

Кроме технологических свойств бесфтористых и фторсодержащих производственных глазурей растекаемости [9] и dilatометрической температуры начала размягчения [10], а также цветовых характеристик покрытий на компараторе цвета КЦ-3 [11], была определена кристаллизационная способность стекол градиентным методом [12], а также проведены дифференциально-термический и термогравиметрический исследования на дериватографе Q-1500D [8].

При комплексном анализе результатов исследований (табл. 2, рис. 3 – 5) были выявлены следующие особенности поведения стеклооснов в температурный период обжига

эмалированных изделий в производственной конвейерной печи.

Таблица 2 – Составы опытных бесфтористых и производственных фторсодержащих стеклофритт (мол. %) и их свойства

Оксиды	Номера составов				
	1	4	7	210	210н
SiO ₂	50	50	56	46,9	47,7
B ₂ O ₃	13	19	13	12,9	15,2
Na ₂ O	21	15	15	17,5	16,4
Al ₂ O ₃ + CaO	9,3	9,3	9,3	20,4	9,4
TiO ₂ + K ₂ O	4,7	4,7	4,7	-	10,4
P ₂ O ₅	2	2	2	-	-
F	-	-	-	2,3	0,9
Всего	100	100	100	100	100
Свойства					
ТНР, °С	580	590	600	560	560
Растекаемость, мм	30	24	22	33	31,6
Цветовой тон красных покрытий, λ нм	> 700	660	> 700	Соотношение фритт 1 : 1 618	
Цветовой тон желтых покрытий, λ нм	585	584	581	Соотношение фритт 1 : 1 587	

• Фритта № 1 (максимальное содержание Na₂O): наблюдается хорошо выраженный эндоэффект с максимумом при 545 °С, связанный с размягчени-

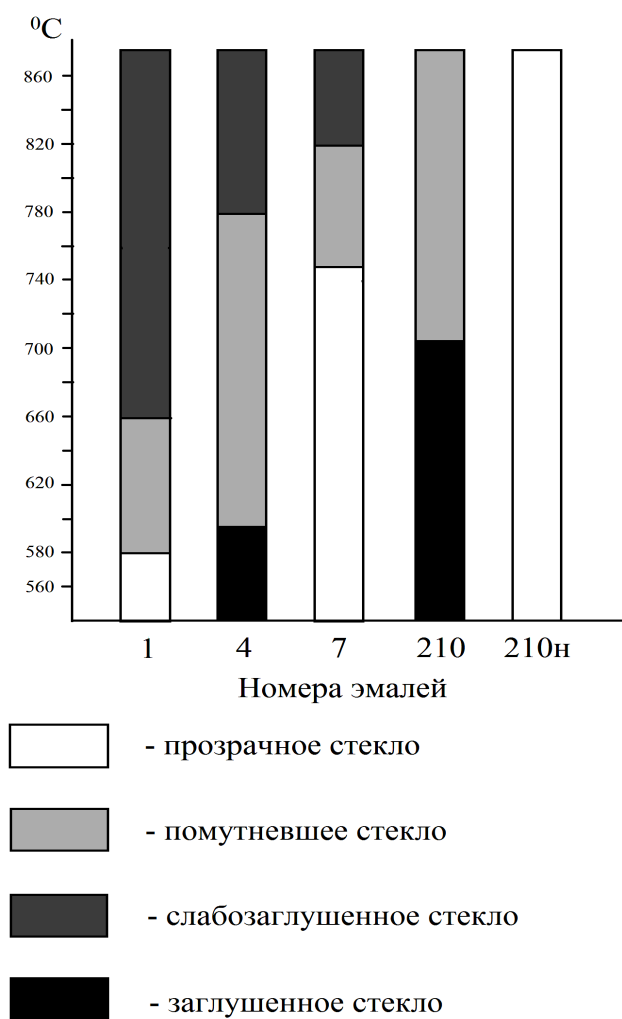


Рис. 3 – Кристаллизационная способность эмалей

нижение вязкости при полном расплавлении фритты и наблюдается нарастание заглущенности стекла (хорошо выраженный эндоэффект с максимальной амплитудой при 790 °С).

- Фритта № 7 (максимальное содержание SiO_2): эндоэффект размягчения соответствует температуре 550 °С (дилатометрическая ТНР 600 °С), после чего на кривой ДТА появляются два заметных пика экзоэффектов 580°С и 635 °С. Они могут быть связаны с образованием зародышей кристаллических фаз, заметный рост их количества наблюдается при температуре выше 750 °С (рис. 3), которая соответствует на кривой ДТА эндоэффекту полного расплавления стекла.

- Фритты 210 и 210н в соотношении 1 : 1: анализ кривой ДТА производственных стекол показал, что несмотря на присутствие в пробе сразу двух фритт, ход кривой характеризуется только двумя эндоэффектами: 520 °С, что соответствует началу размягчения стекла (дилатометрическая ТНР одной и

ем стекла (ТНР 580 °С) и невысокий пик экзоэффекта 585 °С, отображающий выделение глушащей фазы, что подтверждается появлением при данной температуре молочно-белого стекла в градиентной печи. Эндоэффект полного расплавления стекла – глубокий, широкий с T_{max} 760 °С, при этом снижение вязкости способствует активному выделению глушащей фазы (рис. 3).

- Фритта № 4 (максимальное содержание V_2O_5): выявлено, что после начала размягчения стекла (пик эндоэффекта 580 °С, дилатометрическая ТНР 590 °С) первично закристаллизованное стекло осветляется и остается прозрачным вплоть до момента, когда происходит по-

другой глазури 560 °С) и 710 °С – глубокий эндоэффект расплавления фритт. Интересно, что при градиентном методе исследований одна из фритт № 210 заглушена, а другая 210н – прозрачная во всем исследуемом температурном интервале.

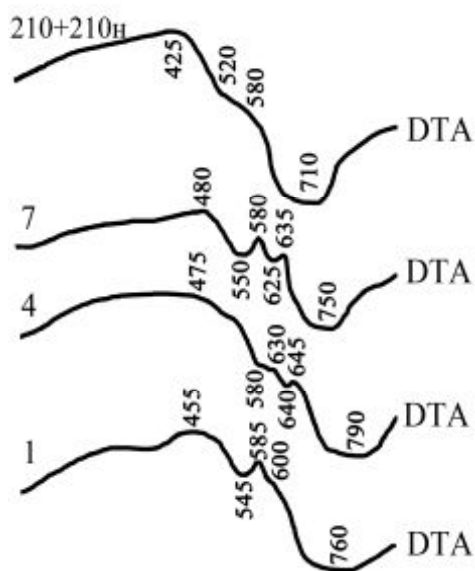


Рис. 4 – Термограммы порошков исследуемых фритт

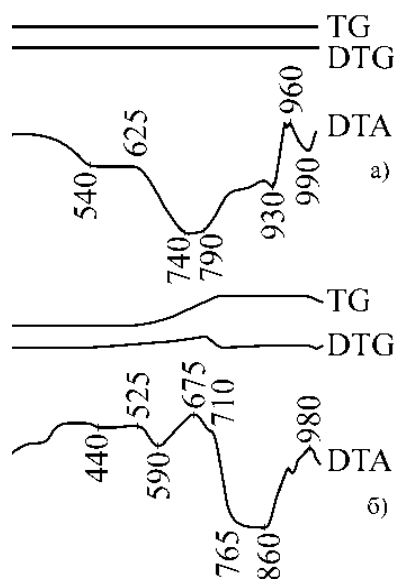


Рис. 5 – Термограммы порошков фритт эмалей с добавкой 6 масс. % $CdS \cdot nCdSe$: а – ЭСП-210 и б – безфтористой эмали 7.

В связи с тем, что на некоторых кривых ДТА опытных бесфтористых фритт в районе температур активного окисления красного пигмента наблю-

Конфигурация кривых ДТА при совместном обжиге опытных и производственных стекол с селенокадмиевым пигментом (рис. 5) повторяет форму кривых ДТА чистых стекол (рис. 4) с той лишь разницей, что температурные экстремумы пиков сдвигаются в сторону более высоких значений.

При обжиге фритт совместно с CdS и $CdS \cdot nCdSe$ наиболее важным для цветовых характеристик покрытий является поведение стеклооснов в температурные периоды окисления пигмента, то есть 520 – 800 °С (рис. 2). Если в данный период стеклооснова неоплавлена или кристаллизуется, то кислород воздуха свободно проникает через пористое покрытие и окисляет материал пигментов. Исследуемые фритты характеризуются привесом проб 1,1 – 1,4 % в интервале 520 – 750 °С.

Термограммы красного пигмента и производственных эмалей 210 + 210н (рис. 2, 4) имеют симметрично расположенные относительно друг друга и противоположные по знаку термоэффекты: экзоэффект окисления пигмента и эндоэффект расплавления фтористого стекла.

Привеса пробы практически не наблюдается, то есть при обжиге данного покрытия стеклооснова расплавляется до температуры активного окисления $CdS \cdot nCdSe$, поэтому пигмент не выгорает, не меняет свой состав и цветовые характеристики.

дались хоть и невысокие, но пики экзоэффектов, которые, возможно, связаны с образованием зародышей кристаллических фаз, нами был проведен рентгенофазовый анализ порошковым методом Дебая-Шерера на установке ДРОН с использованием Cu-K_α излучения (рис. 6).

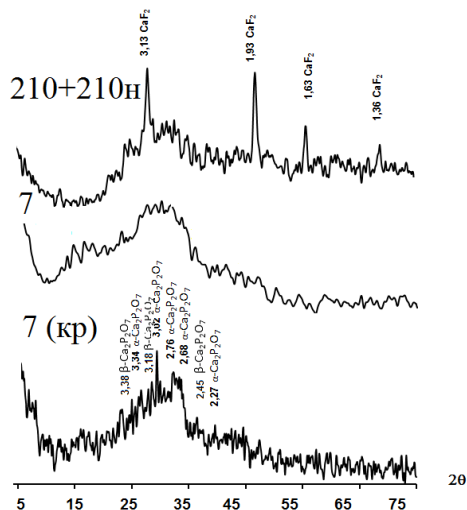


Рис. 6 – Рентгенограммы опытных эмалей

На рис. 6 приведены рентгенограммы смеси производственных фритт 210 и 210н, а также опытной фритты № 7, причем последняя исследовалась сразу после выработки и после 1 часа выдержки при температуре 600 °С. По этим данным производственная фритта имеет четко выраженные пики, которые относятся к фтористому кальцию (CaF_2).

В тоже время образец бесфтористой эмали № 7 характеризуется аморфным состоянием с хорошо выраженным двойным галло, а после выдержки при 600 °С малоинтенсивные пики, которые с большой долей вероятности можно отнести к полиморфным модификациям фосфата кальция ($\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Таким образом, изменение качественной характеристики цвета – цветового тона при использовании пигмента красный кадмий для получения эмалевых покрытий, связано с различной окисляемостью его составляющих.

CdS – желтая часть пигмента окисляется более активно и при более низкой температуре, чем CdSe – красная часть пигмента.

В результате их соотношение изменяется.

Пигмент, а соответственно, и покрытие окрашиваются в цвет, доминирующая длина волны которого сдвигается в длинноволновую область спектра, вплоть до области пурпурных цветов.

Кроме того в бесфтористых эмалях в отличие от производственных фторсодержащих, полное расплавление фритты во время обжига покрытий происходит при более высоких температурах, они обладают меньшей растекаемостью, в них могут выделяться тугоплавкие фазы. Все эти факторы отрицательно сказываются на процессах формирования бесфтористых покрытий, окрашенных пигментом.

Список литературы: 1. *Зупкин З.М.* Влияние фтора на цветовые характеристики селенокадмиевых пигментов в эмалях / *З.М. Зупкин, П.И. Булер, А.А. Перминов* // *Стекло и керамика*. – 1986. – № 5. – С. 18 – 19. 2. *Рижова О.П.* Дослідження впливу хімічного складу склофрит на оптичні характеристики емалевих покриттів, які забарвлені сульфоселенідом кадмію / *О.П. Рижова, М.А. Хохлов, В.І. Голєус* // *Воп. химии и хим. Технологии*. – 2013. – № 5. – С. 162 – 166. 3. *Беленький Е.Ф.* Химия и технология пигментов / *Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин*. – Л.: Химия, 1974. – 656 с. 4. *Термические константы веществ: справочник в 10 т.* / Отв. ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1965 – 1982. 5. *Верятин У.Д.* Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник / [Верятин У.Д., Маширов В.П., Рябцев Н.Г. и др.]; под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 461 с. 6. *Ландия Н.А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии / *Н.А. Ландия*. – Тбилиси: Изд. АН Груз. ССР, 1962. – 221 с. 7. *Бобкова Н.М.* Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений / *Н.М. Бобкова, Л.М. Силич, И.М. Терещенко*. – Минск: Университетское, 1990. – 174 с. 8. *Дубровский В.А.* Методы исследования технологических свойств стекла / *В.А. Дубровский, М.Ф. Махова, Л.А. Первеева*. – М.: Наука, 1970. – 10 с. 9. Эмали силикатные (фритты). Технические условия: ГОСТ 24405-80. – [Введ. 1981-01-07]. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 15 с. 10. ДКВ-5А. Автоматический кварцевый dilatometer. Техническое описание и инструкция. – М.: ГИС, 1978. – 35 с. 11. Компаратор цвета КЦ-3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации БШ2.850.212ТО. – Сергиев Посад: ПО ЗОМЗ, 1990. – 68 с. 12. *Павлушкин Н.М.* Практикум по технологии стекла и ситаллов / *Н.М. Павлушкин, Г.Г. Сентюрин, Р.Я. Ходаковская*. – М.: Стройиздат, 1970. – 512 с.

References: 1. *Zupkin Z.M.* Effect of fluoride on the color characteristics seleniumcadmium pigments in enamels / *Z.M. Zupkin, P.I. Buhler, A.A. Perminov* // *Glass and Ceramics*. – 1986. – № 5. – P. 18 – 19. 2. *Rizhova O.P.* Study of the influence of chemical composition by the optical characteristics frits enameled colored sulfoselenium cadmium / *O.P. Rizhova, M.A. Khokhlov, V.I. Goleus* // *Question Chemistry and Chemical Engineering technology*. – 2013. – № 5. – P. 162 – 166. 3. *Belenky E.F.* Chemistry and Technology of pigments / *E.F. Belenky, I.V. Riskin*. – Leningrad.: Chemistry, 1974. – 656 p. 4. *Thermal Constants of Substances: a reference book is in 10 toms* / executive editor *Glushko V.P.* – Moscow: VINITI, 1965 – 1982. 5. *Veryatin U.D.* Thermodynamic properties and other inorganic substances. Handbook. / *U.D. Veryatin, V.P. Mashiro, N.G. Ryabcev*; ed. *A.P. Zefirova*. – Moscow: Atomizdat, 1965. – 461 p. 6. *Landia N.A.* Computation of high thermal capacity of solid inorganic substances at the standard entropy / *N.A. Landia*. – Tbilisi: Univ. Sakharth. SSR, 1962. – 221 p. 7. *Bobkov N.M.* Collection of problems in physical chemistry of silicates and refractory compounds / *N.M. Bobkov, L.M. Silich, I.M. Tereshchenko*. – Minsk: University, 1990. – 174 p. 8. *Dubrovsky V.A.* Research Methods technological properties of the glass / *V.A. Dubrovsky, M.F. Mahova, L.A. Perveeva*. – Moscow: Science, 1970. – 10 p. 9. Enamels silicate (frit). Specifications GOST 24405-80. – [Insert. 1981-01-07]. – Moscow: Standards Press, 1980. – 15 p. 10. ДКВ-5А. Automatic quartz dilatometer. Technical description and user. – Moscow: GIS, 1978. – 35 p. 11. Color comparator KC-3. Technical description and user manual BSH2.850.212TO. – Serhiey-Posad: POZOMZ, 1990. – 68 p. 12. *Pavlushkin N.M.* Workshop on the technology of glass and ceramics / *N.M. Pavlushkin, G.G. Sentiurin, R.J. Khodakovskaya*. – Moscow: Stroizdat, 1970. – 512 p.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 07.05.14

Дослідження процесів, що відбуваються при випалюванні емалевих покриттів з селенокадмієвим червоний пігментом / О.П. РИЖОВА, О.В. НОСЕНКО, М.А. ХОХЛОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 108 – 116. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.

У роботі представлені результати дослідження процесів, які відбуваються з червоним селенокадмієвим пігментом, при випалюванні його з фтористими і безфтористими емалевими покриттями. За допомогою тонких методів дослідження та оптико-колірного устаткування вдалося встановити визначальні чинники поведінки «проблемного» червоного пігменту у відповідних емалях.

Ключові слова: керамічні пігменти, сульфід і селенід кадмію, дослідні бесфтористі та виробничі фторвмісні склофрити.

Study processes occurring during roasting enamel coating with seleniumcadmium red pigment / O.P. RYZHOVA, A. V. NOSENKO, M.A. KHOKHLOV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 108 – 116. – Bibliogr.: 12 names. – ISSN 2079-0821.

The results of investigations of the processes that occur with selenium-cadmium red pigment by firing it with fluoride and non-fluoride enamel coatings. With thin research methods and optical-color equipment managed to bring determinants of behavior "problem" of red pigment in the respective enamels.

Keywords: ceramic pigments, sulfide and cadmium selenide, research nonfluoride and production fluoride glass frit.

С.Ю. САЕНКО, д-р техн. наук, нач. отдела, ИФТТМТ ННЦ «ХФТИ»,
В.А. ШКУРОПАТЕНКО, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., ИФТТМТ
ННЦ «ХФТИ»,
Р.В. ТАРАСОВ, науч. сотр., ИФТТМТ ННЦ «ХФТИ»,
С.А. САВИНА, инж.-исслед. 2 кат., ИФТТМТ ННЦ «ХФТИ»,
Е.А. УЛЫБКИНА, мл. науч. сотр., ИФТТМТ ННЦ «ХФТИ»,
Ф.В. БЕЛКИН, вед. инж.-исслед., ИФТТМТ ННЦ «ХФТИ»,
Д.А. КОЛЕСНИКОВ, нач. лаб., НИУ «БелГУ», Белгород, Россия,
М.Г. КОВАЛЕВА, ст. науч. сотр., НИУ «БелГУ», Белгород, Россия

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРАПАТИТА ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В данной работе исследовалась возможность получения фторапатита двух составов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ методом химического осаждения растворов исходных компонентов. С помощью рентгенофазового анализа (РФА) показано, что образование фторапатита происходит в результате реакции между растворами исходных компонентов. При термообработке полученных порошков методом РФА установлено, что по сравнению с фторапатитом полученным с помощью твердофазной реакции, фторапатит, полученный осаждением из водных растворов содержит меньшее количество ТКФ. Максимальное значение плотности (~92 % от теоретической) достигнуто для образцов термообработанных при температуре 1250 °С и времени выдержки 6 часов.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, иммобилизация, фторапатит, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ.

Введение. Минералы и синтетические соединения со структурным типом апатита образуют большое семейство: $\text{A}_{10}(\text{BO}_4)_6\text{X}_2$ (А – Ca, Sr, Ba, Pb, Na, Cd, Fe, K, Li, редкоземельные элементы; В – P, Si, As, Cr, V, S; X – F, Cl, OH, O, Br, CO_3). Апатиты нашли свое применение во многих сферах, в том числе, биологии, медицине, электронике и др. [1]. Активированные редкоземельными элементами, они используются как люминесцентный и лазерный материалы. Апатиты – это катализаторы и ионообменники в химической технологии. Так как апатиты являются неорганической составляющей костей и зубов человека, они нашли широкое применение в стоматологии и ортопедии. Благодаря широкому спектру изо- и гетеровалентных замещений, высокой химической и радиационной стойкости апатиты рассматриваются как

© С.Ю. Саенко, В.А. Шкуропатенко, Р.В. Тарасов, С.А. Савина, Е.А. Улыбкина,
Ф.В. Белкин, Д.А. Колесников, М.Г. Ковалева, 2014

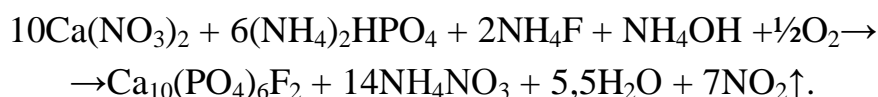
перспективные материалы для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО).

Основной составляющей минерал группы апатита – это фторапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Материал для иммобилизационной матрицы должен отвечать определенным требованиям, например, обладать необходимыми теплофизическими свойствами, отсутствием фазовых превращений, радиационной стабильностью, высокими механическими свойствами, устойчивостью к агрессивным средам. Этими качествами в полной мере обладают соединения с кристаллической структурой фторапатита. Кроме того, эта матрица интересна тем, что в ее структуре возможны многочисленные замещения. В частности, атомы кальция могут быть замещены некоторыми металлами, в том числе стронцием.

Существуют различные технологии синтеза фторапатита, такие как твердофазные реакции, золь–гель, гидротермальные методы и другие. Целью данной работы является получение кальциевого фторапатита и фторапатита со стронцием совместным осаждением растворов исходных компонентов.

Экспериментальная часть. Для получения фторапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ использовали такие компоненты: нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, двухзамещенный фосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, фторид аммония NH_4F , которые были взяты в необходимой стехиометрии.

Получение $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ осуществляли по следующей реакции:



Процесс получения кальциевого фторапатита методом химического осаждения включал следующие стадии [2]:

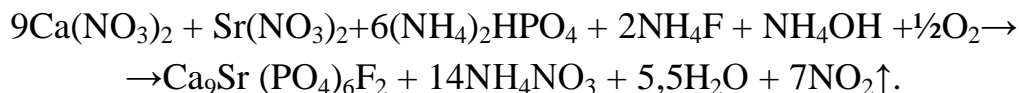
- приготовление водных растворов исходных компонентов необходимой концентрации. В дистиллированной воде растворили навеску $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Отдельно в дистиллированной воде растворили навески $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и NH_4F .

- смешивание исходных растворов. Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (0,3 М) и NH_4F по капле, при постоянном перемешивании, переливали в подогретый раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,5 М) (50 °С). pH = 9 – 9,5 регулировали добавлением гидроксида аммония NH_4OH .

- получение порошка кальциевого фторапатита. Промывку осадка, сушку на воздухе, измельчение и термообработку полученного порошка проводили в интервале температур 900 – 1250 °С, в течение 1 часа.

Для введения стронция в структуру фторапатита использовали азотно-кислый стронций $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ добавляли к раствору $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Получение стронцийсодержащего фторапатита осуществляли аналогично получению кальциевого фторапатита:



Термообработку порошка проводили на воздухе в электропечи СУОЛ-0,25.1/12-М1.

Дифференциально-термический анализ и термогравиметрический анализ (ДТА/ТГА) выполняли на термоанализаторе SDT Q600 V20.9 Build 20 в интервале температур 50 – 1300 °С, скорость нагрева 10 °С/мин.

Исследование фаз проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-1,5, в медном излучении с применением никелевого селективного фильтра.

Исследование распределения по размерам микрочастиц проводили с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц «Analysette 22 NanoТес».

Образцы формовали в виде таблеток диаметром 14 мм и высотой 5 – 7 мм методом холодного двухстороннего осевого прессования на гидравлическом прессе при давлении прессования 240 МПа.

Кажущуюся плотность ($\rho_{\text{каж}}$) образцов после спекания определяли гидростатически по ГОСТ 2409 – 95.

Результаты и их обсуждение. На рис.1 представлены данные РФА порошков, полученных совместным осаждением растворов исходных компонентов, кальциевого $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и стронцийсодержащего $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ фторапатита.

На данных дифрактограммах присутствуют линии только одной фазы – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (рис. 1а) и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (рис. 1б), соответственно. В отличие от фторапатитов, полученных реакцией в твердой фазе [3], образование фторапатитов при химическом соосаждении происходит непосредственно в результате реакции между растворами исходных компонентов. Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ (ДТА/ТГА) полученных при химическом осаждении порошков $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ показал наличие эндотермических пиков с минимумами при 100°С, которые соответ-

ствуют удалению сорбированной воды (рис.2).

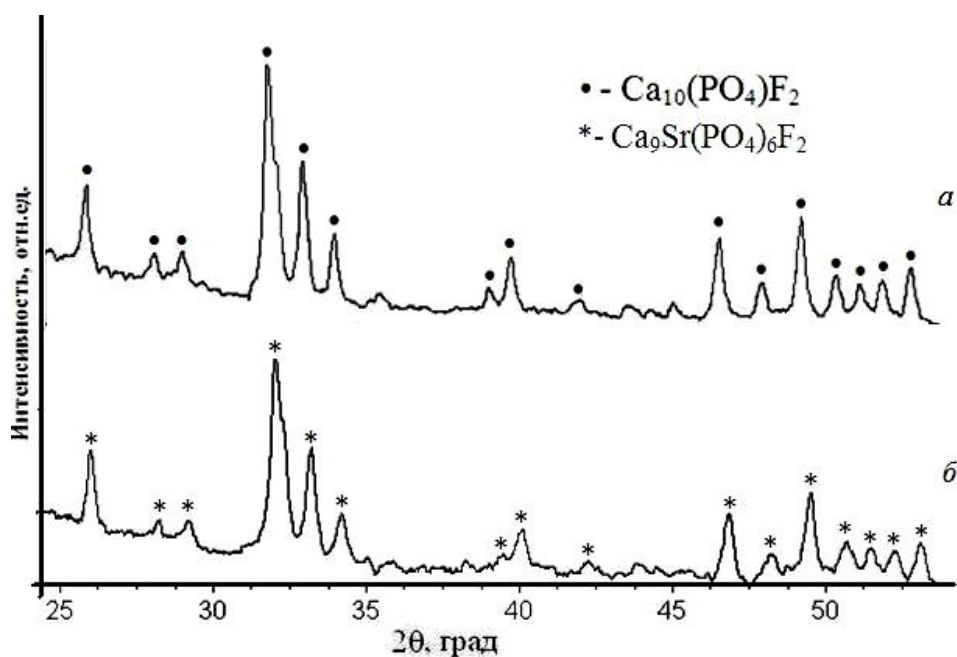
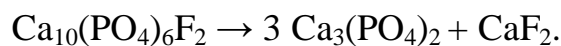


Рис. 1 – Дифрактограммы исходных порошков: а – Ca₁₀(PO₄)₆F₂, б – Ca₉Sr(PO₄)₆F₂.

Небольшой эндотермический пик в интервале температур 900–1000 °С на рис. 2, вероятно, связан с началом термического разложения фторапатита по реакции [4]:

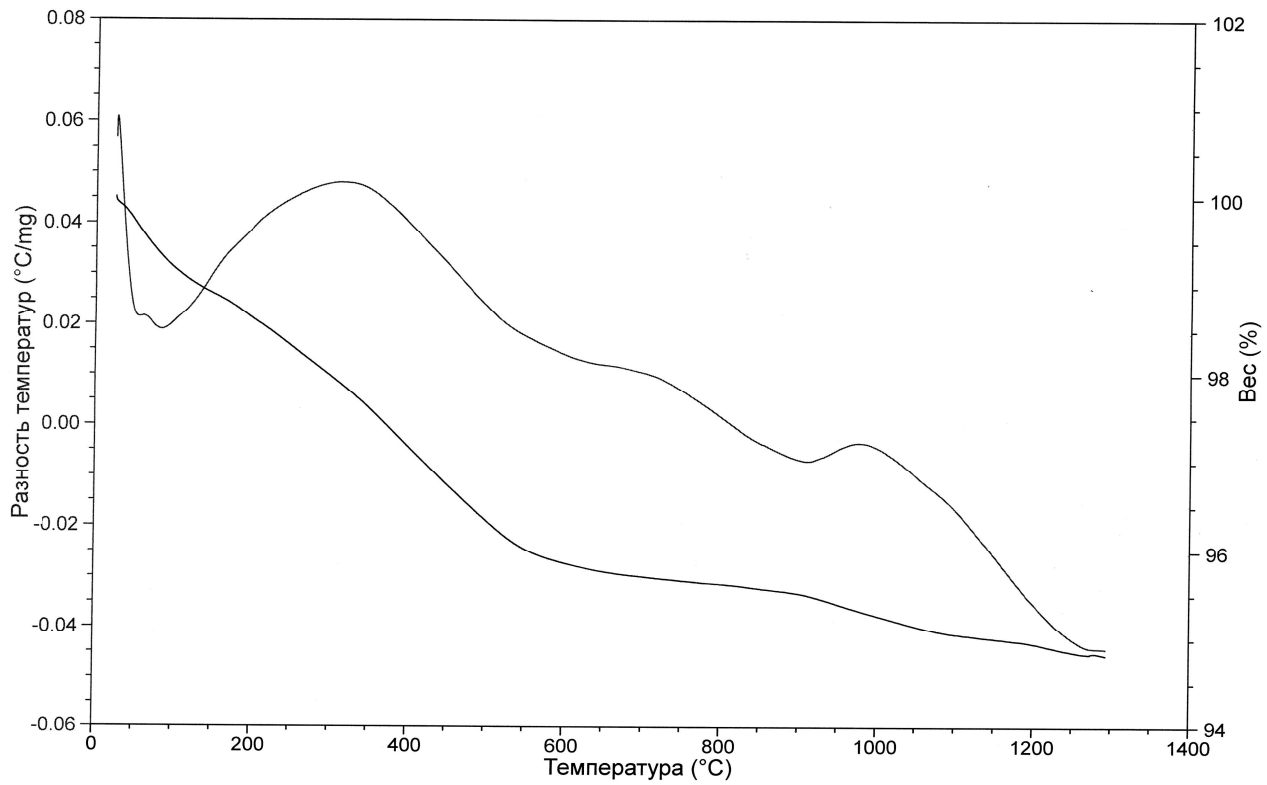


Результаты РФА термообработанных порошков фторапатита, полученных при химическом осаждении из растворов, подтверждают термическое разложение синтезированных фторапатитов в указанной области температур.

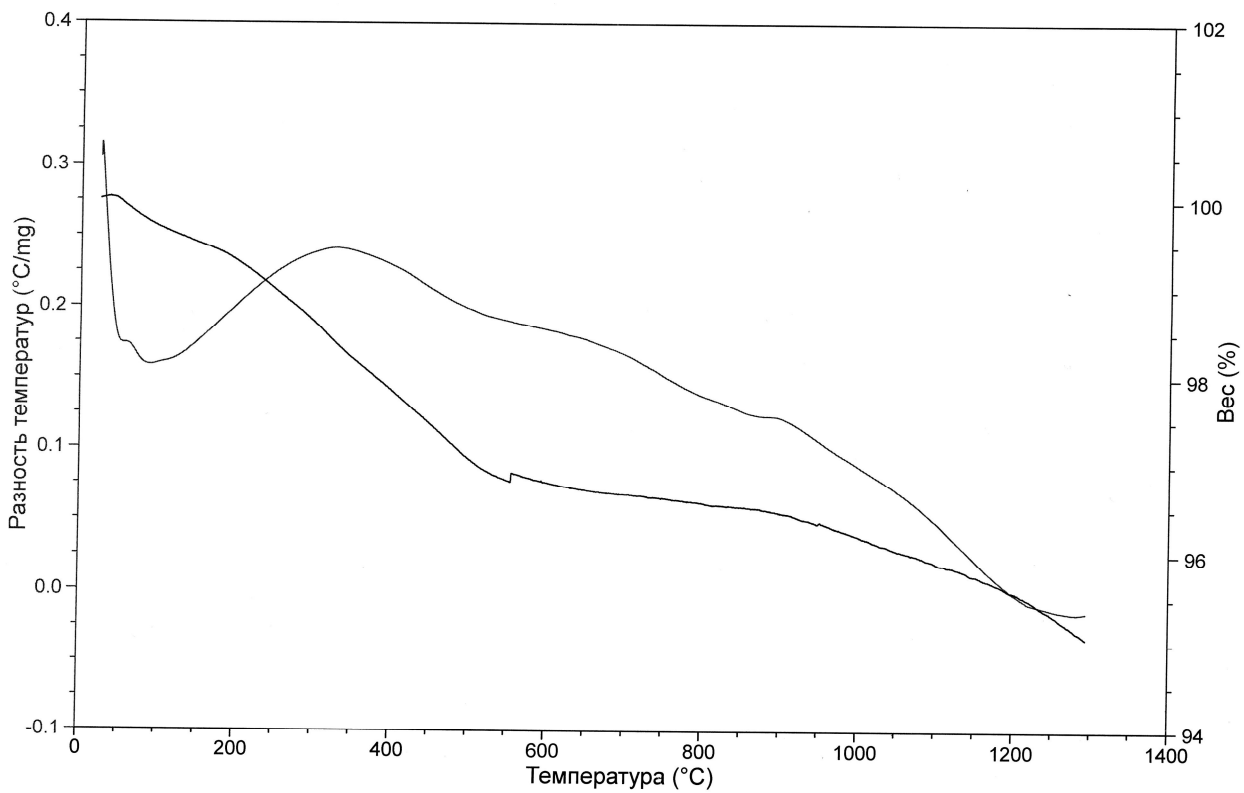
После термообработки при 900 °С порошка кальциевого фторапатита (рис. 3а) наблюдается одна линия трикальцийфосфата малой интенсивности.

Повышение температуры термообработки до 1150 °С не влияет на фазовый состав кальциевого фторапатита, в то время как на дифрактограмме стронцийсодержащего фторапатита наблюдается увеличение количества линий Ca₃(PO₄)₂ по сравнению с Ca₉Sr(PO₄)₆F₂ термообработанным при 900 °С (рис. 4).

Увеличение температуры до 1250 °С приводит к исчезновению линии данного фосфата на дифрактограмме кальциевого фторапатита (рис. 5 а) и уменьшению интенсивности и количества линий на дифрактограмме стронцийсодержащего фторапатита (рис. 5 б).



а



б

Рис. 2 – ДТА/ТГА: а – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, б – $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

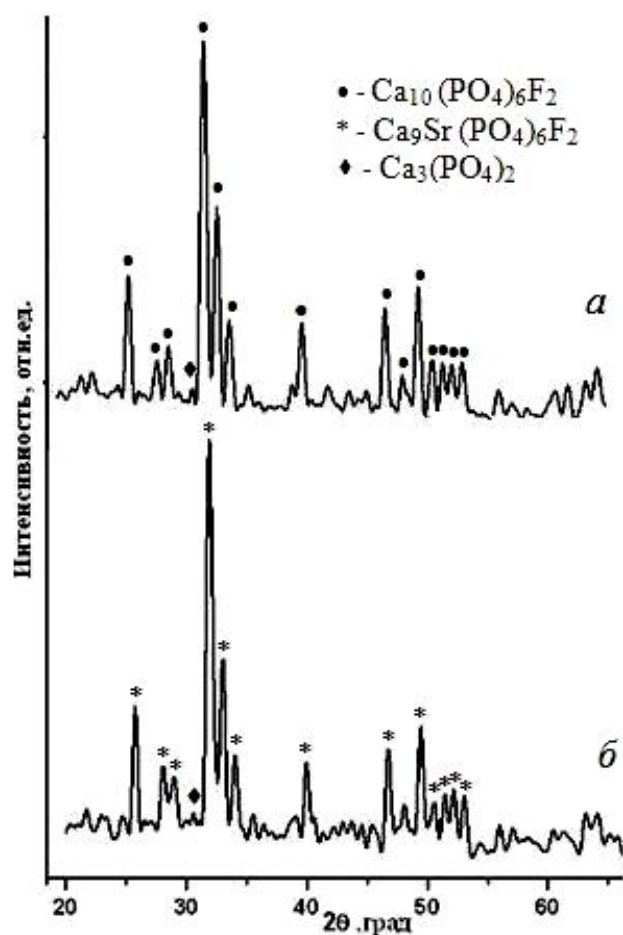


Рис. 3 – Дифрактограммы после термообработки при 900 °С, в течение 1 часа:
 а – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, б – $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

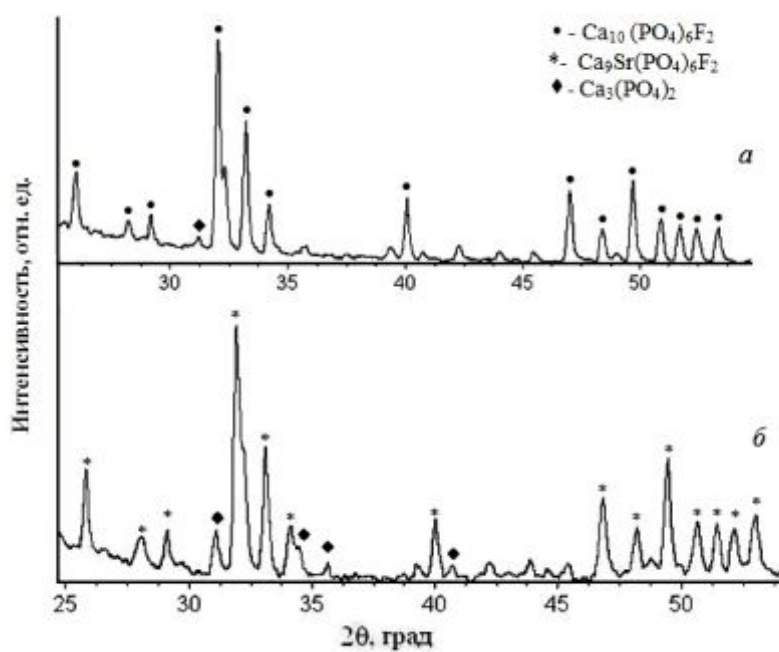


Рис. 4 – Дифрактограммы после термообработки при 1150 °С, в течение 1 часа:
 а – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, б – $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

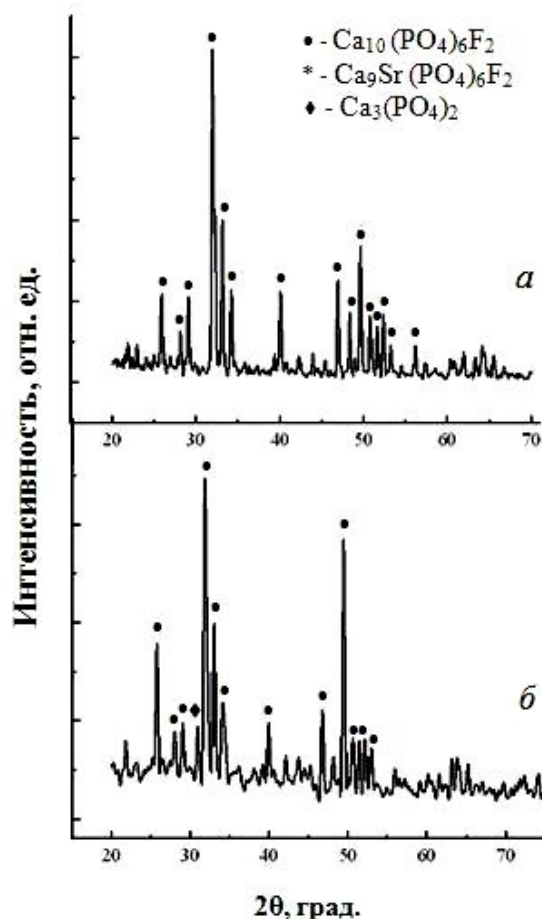


Рис. 5 – Дифрактограммы после термообработки при 1250°C, в течение 1 часа: а – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, б – $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

Установлено, что средний размер частиц $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ составляет 16,91 мкм, удельная площадь поверхности – $15949,51 \text{ см}^2/\text{см}^3$. Средний размер частиц $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ составляет 26,22 мкм, удельная площадь поверхности – $9864,82 \text{ см}^2/\text{см}^3$.

Кривая распределения частиц порошка $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ представлена тремя участками (рис. 6а).

Первый участок представляют частицы порошка с узким распределением по размерам в диапазоне 0,12 – 5 мкм.

Второй участок – частицы порошка с размерами от 5 и до 16 мкм.

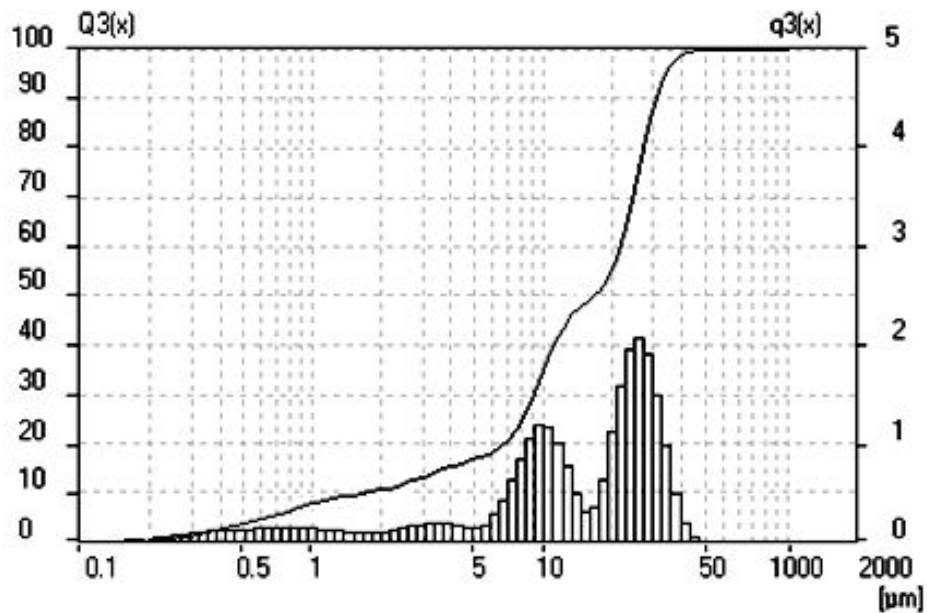
И третий – в диапазоне 16 – 50 мкм.

Частицы порошка стронцийсодержащего фторапатита распределены в более широком диапазоне и имеют два участка на кривой распределения: от 0,1 и до 10 мкм и от 10 и до 100 мкм (рис. 6б).

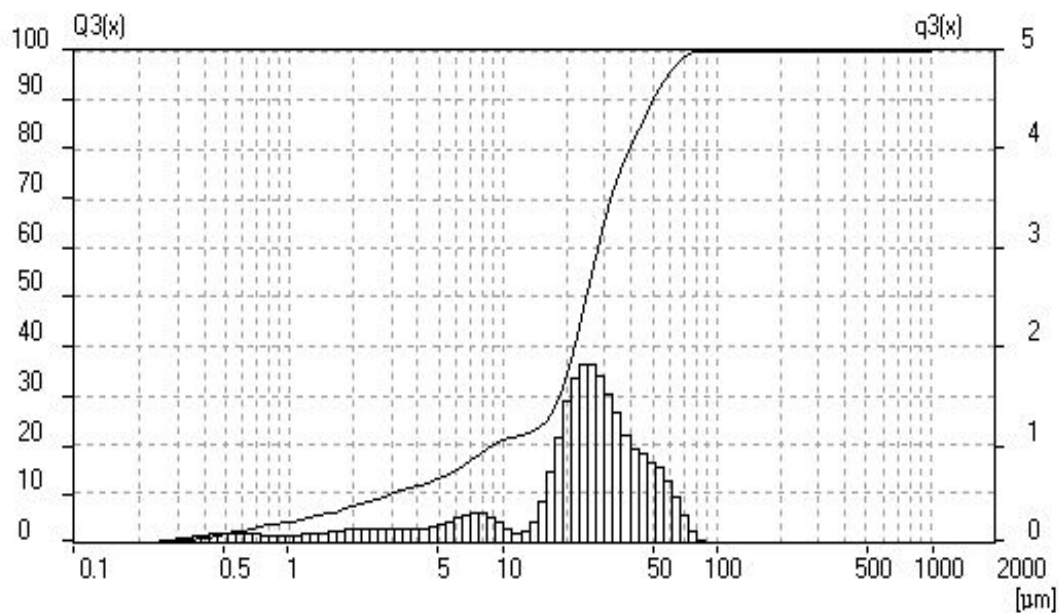
При этом наблюдается увеличение среднего размера частиц порошка по сравнению с кальциевым фторапатитом. Увеличение среднего размера час-

тиц порошка фторапатита было отмечено и авторами работы [5] при частичной замене кальция магнием.

Гистограммы порошков кальциевого и стронцийсодержащего фторапатита, обработанных при температурах 1000 °С и 900 °С, соответственно, приведены на рис. 6.



а



б

Рис. 6 – Распределение по размерам микрочастиц образцов: а – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $T_{\text{синт.}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 час; б – $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, $T_{\text{синт.}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 час.

Для исследования спекания полученных порошков фторапатита были подготовлены образцы методом холодного двухстороннего осевого прессования на гидравлическом прессе.

Спекание образцов проводили в интервале температур 1000 – 1250 °С, в течение 6 часов на воздухе.

На рис.7 представлена зависимость относительной плотности фторапатитов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (а) и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ от температуры спекания.

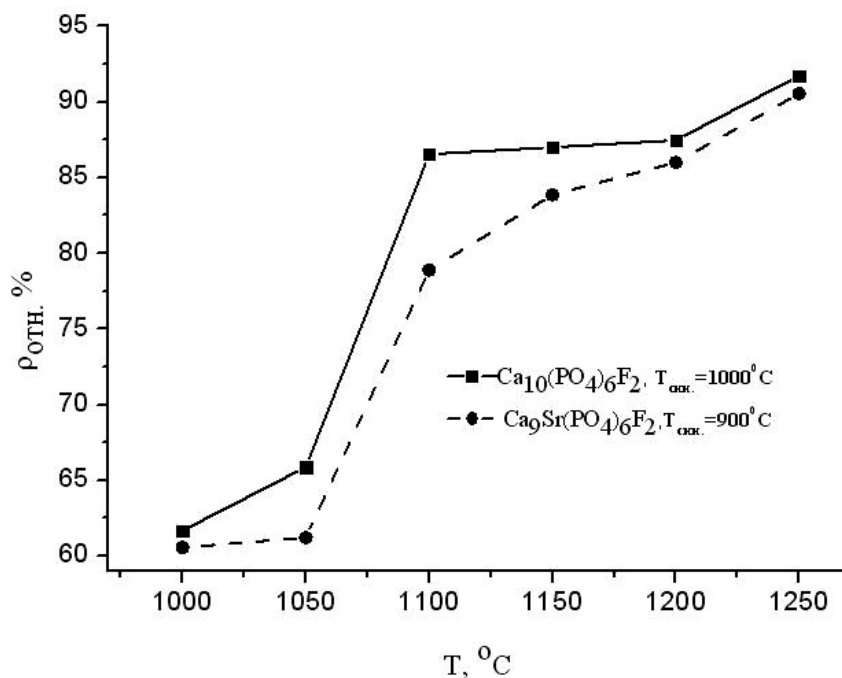


Рис. 7. – Зависимость относительной плотности $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ от температуры спекания

По результатам измерения плотностей было установлено, что при температуре 1250 °С наблюдается максимальное значение относительной плотности для кальциевого фторапатита и фторапатита, содержащего стронций (90 – 92 %). Известно, что химическая стойкость фосфатных материалов уменьшается при переходе от фторапатита → гидроксилapatит → трикальцийфосфат [6]. Поэтому количество трикальцийфосфата в материале матрицы на основе фторапатита для иммобилизации ВАО должно быть минимальным.

Термообработка фторапатита, полученного химическим осаждением растворов исходных компонентов, приводит к образованию незначительного количества ТКФ, содержание которого уменьшается с увеличением температуры обработки до 1250 °С.

Выводы.

Методом химического соосаждения получен фторапатит составов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ и $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

Установлено, что, в отличие от твердофазного синтеза, образование фторапатита при химическом осаждении происходит непосредственно в результате реакции между растворами исходных компонентов.

С помощью РФА и ДТА/ТГА показано, что термообработка при температурах выше 900°C кальциевого и стронцийсодержащего фторапатитов, полученных химическим осаждением, приводит к образованию небольшого количества ТКФ.

Спеканием на воздухе при температуре 1250°C получены образцы кальциевого и стронцийсодержащего фторапатита с относительной плотностью (91 – 92 %).

Список литературы: 1. Шпак А.П. Апатиты / А.П. Шпак, В.Л. Карбовский, В.В. Трачевский. – К.: Академперіодика, 2002. – 414 с. 2. Eslami H. Synthesis and characterization of nanocrystalline fluorinated hydroxyapatite powder by a modified wet-chemical process / H. Eslami, M. Solati-Hashjin, M. Tahriri // Journal of Ceramic Processing Research. – 2008. – Vol. 9. – P. 224 – 229. 3. Шкуропатенко В.А. Синтез стронциевого фторапатита на основе пирофосфата кальция / [В.А. Шкуропатенко, Р.В. Тарасов, Е.А. Прудывус и др.] // Вопросы атомной науки и техники.– 2012. – Вып. 5 (81). – Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – С. 98 – 105. 4. Чайкина М.В. Механохимические процессы и механизм преобразования энергии при индентировании монокристаллов / М.В. Чайкина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Вып. 17. – С. 653 – 666. 5. Nasr S. Sintering Behavior of Magnesium-Substituted Fluorapatite Powders Prepared by Hydrothermal Method / S. Nasr, K. Bouzouita // Bioinorganic Chemistry and Applications. – 2011. – Vol. 2011. – P. 35 – 44. 6. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы / Т. Каназава. – К.: – Наукова думка, 1998. – 296 с.

Referens: 1. Shpak A.P. Apatite / A.P. Shpak, V.L. Karbovskiy, V.V. Trachevskiy. – Kyev: Academperiodika, 2002. – 414 p. 2. Eslami H. Synthesis and characterization of nanocrystalline fluorinated hydroxyapatite powder by a modified wet-chemical process / H. Eslami, M. Solati-Hashjin, M. Tahriri // Journal of Ceramic Processing Research. – 2008. – Vol. 9. – P. 224 – 229. 3. Shkuropatenko V.A. Synthesis strontium fluorapatite on a basis calcium pyrophosphate / [V.A. Shkuropatenko, R.V. Tarasov, K.A. Prudyvus et. all] // Problems of atomic science and technology. – 2012. – Vol. 5 (81). – Series: Physics of radiation effect and radiation materials science. – P. 98 – 105. 4. Chaikina M. V. Mechanochemical processes and the mechanism of energy conversion during indentation of single crystals / M.V. Chaikina // Chemistry for Sustainable Development, 2009. – Vol. 17. – P. 653 – 666. 5. Nasr S. Sintering Behavior of Magnesium-Substituted Fluorapatite Powders Prepared by Hydrothermal Method / S. Nasr, K. Bouzouita // Bioinorganic Chemistry and Applications. – 2011. – Vol. 2011. – P. 35 – 44. 6. Kanazawa T. Inorganic phosphate materials / T. Kanazawa. – Kyev: – Naukova Dumka, 1998. – 296 p.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 24.03.2014

Получение фторапатита осаждением из водных растворов / С.Ю. САЕНКО, В.А. ШКУРОПАТЕНКО, Р.В. ТАРАСОВ, С.А. САВИНА, Е.А. УЛЫБКИНА, Ф.В. БЕЛКИН, Д.А. КОЛЕСНИКОВ, М.Г. КОВАЛЕВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 117 – 127. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

У даній роботі досліджувалася можливість здобуття фторапатиту двох складів $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ та $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ методом хімічного осадження розчинів вихідних компонентів. За допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) показано, що утворення фторапатита відбувається в результаті реакції між розчинами вихідних компонентів. При термообробці отриманих порошків методом РФА встановлено, що в порівнянні з фторапатитом отриманим реакцією в твердій фазі, фторапатит, отриманий осадженням містить меншу кількість ТКФ. Максимальне значення щільності (~ 92 % від теоретичної) досягнуте для зразків термооброблених при температурі 1250 °С і часі витримки 6 годин.

Ключові слова: радіоактивні відходи, іммобілізація, фторапатит, рентгенофазовий аналіз, диференціально-термічний аналіз.

Receipt fluorapatite by the method of the chemical besieging of water solutions / S.YU. SAYENKO, V.A. SHKUROPATENKO, R.V. TARASOV, S.A. SAVINA, K.A. ULYBKINA, F.V. BELKIN, D.A. KOLESNIKOV, M.G. KOVALEVA // Visnik NTU “KhPI”. – 2014. – № 28 (1071). – (Seriya: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya). – P. 117 – 127. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

In this work possibility of receipt of fluorapatite of two compositions of $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ and $\text{Ca}_9\text{Sr}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ was probed by the method of the chemical besieging of solutions of initial components. It is set by x-ray diffraction (XRD), that formation of fluorapatite takes place as a result of reaction between solutions of initial components. At heat treatment of the got powders it is set the method of RFA, that as compared to a fluorapatite got a reaction in a solid phase, fluorapatite, got besieging contains less of TKF. The maximal value of closeness (~ 92 % from theoretical) is attained for standards heat-treated at the temperature of 1250 °C and time of self-control 6 hours.

Keywords: radioactive wastes, immobilization, fluorapatite, X-ray diffraction, differential thermal analysis.

Э.В. САНИН, вед. инж., НТК «Институт монокристаллов»

НАН Украины, Харьков,

А.И. НОВИКОВ, канд. хим. наук, доц., НТУ «ХПИ»,

А.Д. РОШАЛЬ, канд. хим. наук, ст. научн. сотр.,

ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков

ПРОИЗВОДНЫЕ 2-(3-КУМАРОИЛ)БЕНЗОПИРИЛИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ЗОНДЫ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ПРОТЕИНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Исследованы спектральные свойства производных солей 2-(3-кумароил)бензопирилия (КБП) на предмет применения данных соединений в качестве флуоресцентных зондов для белков. Получены спектральные характеристики КБП в дихлорметановых, метанольных и водных растворах, а также в водных растворах сывороточного альбумина человека. Было показано, что из семи исследованных соединений перспективным флуорофором является диметоксипроизводное КБП. Данное соединение может быть использовано для детектирования наличия протеинов в различных средах с пределом обнаружения приблизительно 2×10^{-6} моль/л.

Ключевые слова: катионы бензопирилия, кумарины, дихромофронные системы, перенос заряда при возбуждении, флуоресцентные зонды

Введение. Одним из самых чувствительных, доступных и одновременно наименее трудоёмких методов обнаружения белков и полипептидов, а также анализа их конформации и структуры является флуоресцентная спектроскопия [1, 2]. Использование флуоресцентных методов предусматривает не только регистрацию и анализ положения полос испускания аминокислотных остатков в белковых молекулах, но также широкое применение специальных красителей-флуорофоров – зондов, изменяющих спектрально-флуоресцентные свойства при связывании с белковыми молекулами [1, 3, 4]. Использование флуоресцентных зондов для получения определенной структурной информации о белковых молекулах основано на чувствительности флуорофоров к определенным параметрам окружения [3, 4]. Так, оценка гидратированности белковых молекул осуществляется флуорофорами чувствительными к нуклеофильности и электрофильности среды; для детектирования конформационных изменений в белках необходимы флуорофоры, чувствительные к локальной полярности окружения и образованию водородных связей.

© Э.В.Санин, А.И. Новиков, А.Д. Рошаль, 2014

В зависимости от экспериментальных задач, к флуоресцентным зондам предъявляются разнообразные специальные требования – испускание в определенных диапазонах спектра, определенные значения квантового выхода флуоресценции, времен жизни молекул в возбужденном состоянии, изменения дипольного момента при возбуждении. Часто большое значение имеют заданный размер и конформация молекул флуорофоров, селективность или, наоборот, малая избирательность спектрального эффекта [3, 4]. Именно поэтому поиск новых флуоресцентных молекул является актуальной проблемой, привлекающей внимание специалистов из различных областей биологической и медицинской химии, биофизики, органического синтеза.

Экспериментальная часть. Данная статья посвящена исследованию взаимодействия с белковыми молекулами производных 2-(3-кумароил)бензопирилия (КБП) – нового класса органических солей, молекулы которых состоят из двух фрагментов – кумаринового и бензопирилиевого. Структуры изученных соединений приведены на рис. 1.

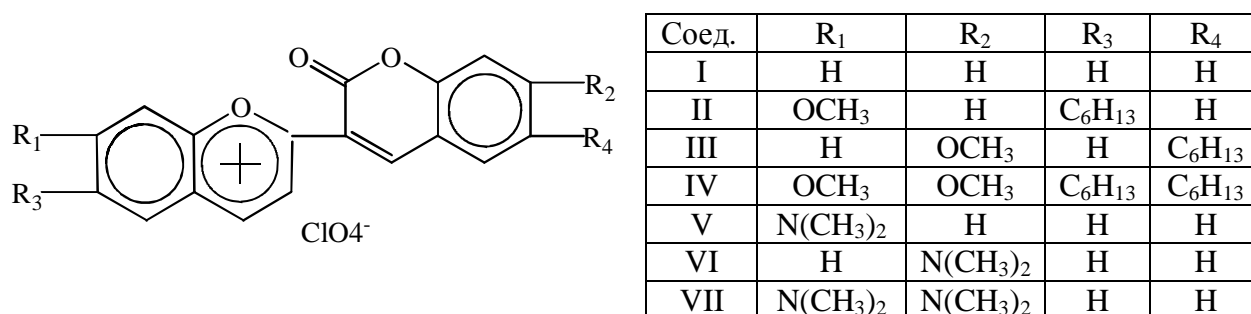


Рисунок 1 – Структуры перхлората 2-(3-кумароил)бензопирилия и его производных

Кумариновый фрагмент встречается во многих флуоресцентных красителях уже используемых в различных отраслях науки и техники [5], бензопирилиевый катион входит в состав природных пигментов – антоцианинов, обеспечивающих красно-фиолетовую гамму цветов и фруктов [6]. Сочетание кумаринового флуорофора и органического катиона, обладающего высокой чувствительностью к характеристикам окружения, а также протекание переноса заряда между этими фрагментами при возбуждении могут быть основой для разработки новых флуоресцентных зондов для исследования белков и протеин-содержащих объектов.

Спектральное поведение солей КБП предварительно изучали в неполярном и полярном неводных растворителях – дихлорметане и метаноле, затем эксперименты проводили в водных растворах в отсутствии и в присутствии белка – сывороточного альбумина человека (САЧ). Растворители были пред-

варительно обезвожены и очищены согласно [7]. Рабочие концентрации растворов перхлоратов КБП в воде и неводных растворителях находились в пределах 1×10^{-6} – 5×10^{-6} моль/л, концентрации САЧ в процессе титрования изменялись от нуля до $1,0 \times 10^{-5}$ моль/л. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре Hitachi U3210 (Япония), спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Hitachi 850 (Япония), обработку спектров проводили с помощью программного пакета Spectra DataLab [8]. В качестве флуоресцентного стандарта для определения квантовых выходов был использован краситель Су5 в метаноле.

Спектральные характеристики солей КБП в органических растворителях представлены в табл. 1.

Таблица 1. Спектральные характеристики перхлоратов КБП в органических растворителях.*

Параметры	Растворитель	I	II	III	IV	V	VI	VII
λ_{abs} , нм	дихлорметан	484	488	544	528	560	627	671
λ_{fl} , нм		542	541	600	607	678	690	694
$\Delta\nu_{\text{St}}$, см^{-1}		2210	2005	1715	2465	3110	1455	495
ϕ , %		17	12	36	12	0,8	12	57
λ_{abs} , нм	метанол	–	498	–	530	562	650	652
λ_{fl} , нм		–	557	–	658	677	692	693
$\Delta\nu_{\text{St}}$, см^{-1}		–	2125	–	930	4045	935	905
ϕ , %		–	4	–	3	–	5	23
$\Delta\nu_{\text{abs}}$, см^{-1}	–	–	410	–	70	60	565	–430
$\Delta\nu_{\text{fl}}$, см^{-1}		–	530	–	1275	–30	45	20
ω		–	3,0	–	4,0	–	2,4	2,5

* λ_{abs} – длина волны длинноволнового максимума поглощения; λ_{fl} – длина волны длинноволнового максимума испускания; $\Delta\nu_{\text{St}}$ – Стоксов сдвиг флуоресценции; ϕ – квантовый выход флуоресценции; $\Delta\nu_{\text{abs}}$ – сдвиг длинноволнового максимума поглощения при переходе от дихлорметана к метанолю; $\Delta\nu_{\text{fl}}$ – сдвиг длинноволнового максимума флуоресценции при переходе от дихлорметана к метанолю; $\omega = \phi_{\text{дихлорметан}} / \phi_{\text{метанол}}$ – отношение, показывающее во сколько раз уменьшается квантовый выход флуоресценции при переходе от дихлорметана к метанолю.

Анализ приведенных в таблице данных с точки зрения требований, предъявляемых к потенциальным флуоресцентным зондам, позволяет сделать следующие заключения.

Соединения **I** и **III** не могут быть использованы в качестве флуоресцентных зондов: первое – из-за низкой растворимости, второе – из-за отсут-

ствия флуоресценции в полярных растворителях. Аминопроизводные КБП **V** – **VII** излучают в красной области спектра, наиболее благоприятной для флуоресцентного анализа биологических образцов, однако полосы испускания практически нечувствительны к изменению свойств окружения. При переходе от неполярного дихлорметана к полярному и нуклеофильному метанолу, сдвиг полосы составляет от 20 до 45 см⁻¹, что не превышает величину ошибки спектрофлуориметра за счет люфта при повороте дифракционной решетки. Метоксипроизводные КБП **II** и **IV** флуоресцируют в желто-зеленой области спектра, причем переход от дихлорметана к метанолу приводит к довольно существенному батохромному сдвигу полос испускания.

Квантовые выходы почти всех КБП в неполярной среде находятся в интервале 12 – 57 %. Исключением является соединение **V**, имеющее низкий квантовый выход, поскольку природа его возбужденного состояния отлична от других КБП. Электронный переход S₁→S₀ у данного соединения локализован на бензопирилиевом фрагменте, в то время как для остальных КБП аналогичный электронный переход сопровождается переносом заряда между кумариновым и бензопирилиевым фрагментами.

С ростом полярности и нуклеофильности среды квантовые выходы резко снижаются. Гашение флуоресценции при переходе в более гидратированную и полярную среду, и, наоборот, ее возгорание при переходе в менее полярное окружение, может быть использовано для детектирования наличия пептидов в различных водных средах. Наиболее сильное изменение интенсивности флуоресценции (в 3 – 4 раза) также наблюдается у метоксизамещенных КБП **II** и **IV**.

Таким образом, анализ спектральных данных показал, что наиболее перспективными для использования в качестве флуоресцентных зондов являются соединения **II** и **IV**.

При переходе от метанольных растворов к водным, наблюдается гипсохромный сдвиг полосы испускания и дальнейшее гашение флуоресценции КБП. Слабая флуоресценция наблюдается лишь в случае соединений **IV** и **VII**, остальные производные КБП в воде не флуоресцируют.

В табл. 2 приведены флуоресцентные характеристики **IV** и **VII** в водном растворе в отсутствии и присутствии белка САЧ.

Как видно из таблицы, добавление САЧ приводит к падению интенсивности флуоресценции **VII** в 3 раза, сдвига полосы испускания при этом не наблюдается.

Таблица 2 – Флуоресценция соединений **IV** и **VII** в водных растворах.*

Соединение	Вода		Водный раствор, содержащий $3,5 \times 10^{-5}$ моль/л САЧ		γ_{fl}
	λ_{fl} , нм	I_{fl} , отн.ед.	λ_{fl} , нм	I_{fl} , отн.ед.	
IV	527	23	552	1209	52,56
VII	688	587	686	193	0,33

* λ_{fl} – длина волны длинноволнового максимума испускания; I_{fl} – интенсивность в максимуме полосы флуоресценции, γ_{fl} – отношение интенсивностей флуоресценции растворов в присутствии и в отсутствии САЧ: $\gamma_{fl} = I_{fl}(\text{в растворе САЧ}) / I_{fl}(\text{в воде})$.

Изменения в спектрах **IV** в процессе титрования показаны на рис. 2. С ростом концентрации белка малоинтенсивная полоса в спектре флуоресценции **IV** смещается батохромно на 25 нм, причем образование комплекса с белком сопровождается значительным усилением свечения. Величина γ_{fl} для данного производного КБП превышает 50 ед. (табл. 2).

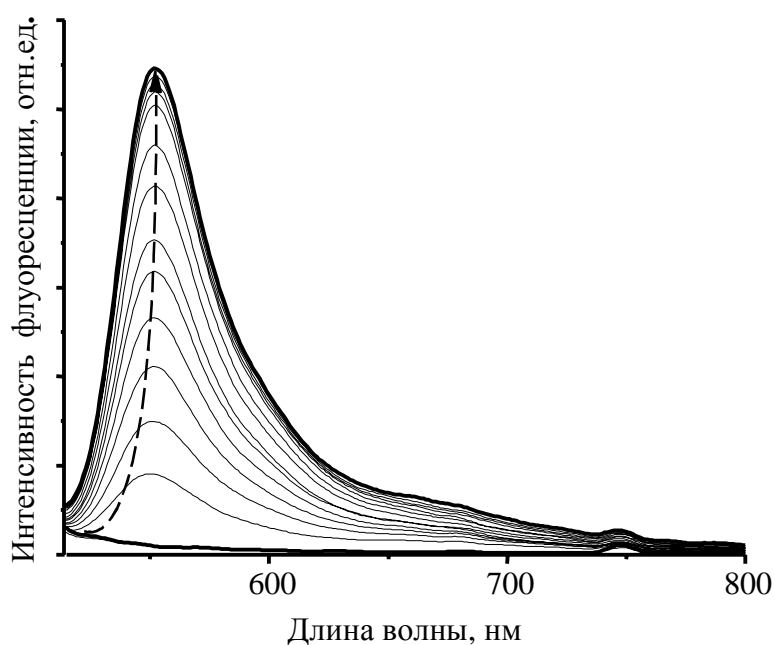


Рис. 2 – Изменение спектров флуоресценции КБП **IV** при увеличении концентрации САЧ в растворе.

Кривая титрования, приведенная на рис. 3, позволяет определить предел обнаружения белка в растворе. В интервале рабочих концентраций **IV** от 1×10^{-6} до 5×10^{-5} моль/л, достоверный прирост интенсивности свечения наблюдается при концентрации САЧ приблизительно 2×10^{-6} моль/л.

Если допустить, что одна молекула флуорофора связывается с одной молекулой белка, оценочное значение константы связывания будет составлять 5×10^5 ($pK_{уст} \approx 5,7$).

Выводы.

Исследования спектральных параметров КБП в органических средах и в воде, а также в водных растворах САЧ показали, что наиболее подходящим для последующих испытаний для использования в качестве флуоресцентного зонда является соединение **IV** – диметоксипроизводное КБП.

В присутствии белка данный флуорофор демонстрирует значительный батохромный сдвиг полосы испускания, а также возрастание интенсивности флуоресценции примерно в 50 раз.

Наблюдаемое изменение спектральных свойств **IV** позволяет использовать его для детекции низких, вплоть до 2×10^{-6} моль/л, концентраций протеинов в водных растворах.

Список литературы: 1. *Лакович Дж.* Основы флуоресцентной спектроскопии / *Дж. Лакович.* – М.: Мир, 1986. – 496 с. 2. *Кудряшова Е.В.* Белки в надмолекулярных ансамблях: исследование структуры методом разрешенно-временной флуоресцентной анизотропии / *Е.В. Кудряшова, А.К. Гладилин, А.В. Левашов* // *Успехи биологической химии.* – 2002. – Т. 42. – С. 257 – 294. 3. *Demchenko A.P.* Introduction to Fluorescence Sensing / *A.P. Demchenko.* – N.-Y.: Springer, 2009. – 612 p. 4. *Thompson R.B.* Fluorescence Sensors and Biosensors / *R.B. Thompson.* – Boca Raton: Taylor and Francis, 2006. – 147 p. 5. *Wagner B.D.* The Use of Coumarins as Environmentally-Sensitive Fluorescent Probes of Heterogeneous Inclusion Systems / *B.D. Wagner* // *Molecules.* – 2009. – № 14(1). – P. 210 – 237. 6. *Øyvind M.A.* Anthocyanins. in: Encyclopedia of Life Sciences / *M.A. Øyvind.* – N.-Y.: John Wiley & Sons Ltd. – 2001. – P. 1 – 8. 7. *Вайсбергер А.* Органические растворители / [*А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс*]. – М.: Изд. Иностранной литературы, 1958. – 520 с. 8. *Дорошенко А.О.* Spectra DataLab 2009 (программное обеспечение) / *А.О. Дорошенко.* – Х.: НИИ Химии при ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009.

References: 1. *Lakowicz J.* Principles of Fluorescence Spectroscopy / *J. Lakowicz.* – Moscow: Mir, 1986. – 496 p. 2. *Kudriashova E.V.* Proteins in super-molecular ensembles: Structural investigations using time-resolved fluorescent anisotropy / *E.V. Kudriashova A.K. Gladilin, A.V. Levashov* // *Successes in biological chemistry.* – 2002. – Vol. 42. – P. 257 – 294. 3. *Demchenko A.P.* Introduction to Fluorescence Sensing / *A.P. Demchenko*; N.-Y.: Springer, 2009. – 612 p. 4. *Thompson R.B.* Fluorescence Sensors and Biosensors / *R.B. Thompson* – Boca Raton: Taylor and Francis, 2006. – 147 p. 5. *Wagner B.D.* The Use of Coumarins as Environmentally-Sensitive Fluorescent Probes of Heterogeneous Inclusion Systems / *B.D. Wagner* // *Molecules.* – 2009. – № 14(1). – P. 210 – 237. 6. *Øyvind M.A.* Anthocyanins. in: Encyclopedia of Life Sciences / *M.A. Øyvind.* – N.-Y.: John Wiley & Sons Ltd., 2001. – P. 1 – 8. 7. *Weissberger A.* Органические растворители / [*A. Weissberger, E. Proskauer, J. Riddick, E. Toops*]. Moscow: Ed. Inostrannoi literatury, 1958. – 520 p. 8. *Doroshenko A.O.* Spectra DataLab. 2009 Software Package. / *A.O. Doroshenko.* – Kharkov: Research Institute of Chemistry at Kharkiv National University V.N. Karazin, 2009.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 24.05.14

Производные 2-(3-кумароил)бензопирилия как перспективные флуоресцентные зонды для детектирования протенинов в водных растворах / Э.В. САНИН, А.И. НОВИКОВ, А.Д. РОШАЛЬ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 128 – 134. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

Досліджено спектральні властивості похідних солей 2-(3-кумароїл)бензопірилію (КБП) на предмет застосування даних сполук в якості флуоресцентних зондів для білків. Отримано спектральні характеристики КБП в дихлорметанових, метанольних та водних розчинах, а також у водних розчинах сироваткового альбуміну людини. Було показано, що з сьома досліджуваних сполук перспективним флуорофором є диметоксипохідне КБП. Ця сполука може бути використана для детектування присутності протеїнів у різних середовищах з нижчим лімітом приблизно 2×10^{-6} моль/л.

Ключові слова: катіони бензопірилію, кумарини, дихромові системи, перенос заряду при збудженні, флуоресцентні зонди

Derivatives of 2-(3-coumaroyl)benzopyrylium as perspective probes for the detection of proteins in aqueous solutions / E.V. SANIN, A.I. NOVIKOV, A.D. ROSHAL // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 128 – 134. – Bibliogr.: 8 names. – ISSN 2079-0821.

The spectral properties of 2-(3-coumaroyl)benzopyrylium salt derivatives (CBP) have been investigated to estimate the possibility of the use of these compounds as fluorescent probes for protein detection. The CBP spectral characteristics were obtained in dichlorometane, methanol, water solutions, as well as in aqueous solutions of human serum albumine. It was found that only one from seven compounds – CBP dimethoxy derivative is a perspective fluorophore. This compound can be used for protein detection in various media with lower limit 2×10^{-6} mol/l, approximately.

Keywords: benzopyrylium cationes, coumarines, dichromophores system, excited-state charge transfer, fluorescence probes.

О.Л. СМИРНОВА, канд. техн. наук, доц., НТУ “ХПИ”,
Ю.Л. КУТЕНКО, студ., НТУ “ХПИ”,
А.С. КОВАЛЬЧУК, студ., НТУ “ХПИ”,
О.Л. МАТРУНЧИК, студ., НТУ “ХПИ”

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КИСЛЫХ ТИОКАРБАМИДНО-ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ

В работе рассмотрены электродные процессы на меди в тиокарбамидных растворах в присутствии цитратной кислоты. Установлено образование комплексных соединений меди (I) в указанных растворах, изучены основные кинетические закономерности процессов, показано влияние органических веществ, их концентраций и режима поляризационных исследований на скорость реакций.

Ключевые слова: анод, растворение, катод, восстановление, медь, тиокарбамид, цитратная кислота, концентрация, потенциал, плотность тока.

Введение. Медь является одним из важнейших металлов, известных человечеству с древних времён, и в настоящее время занимает второе место (после алюминия) по объёму промышленного производства. Она обладает уникальными свойствами и является основным компонентом многих сплавов, характеризующихся хорошей электропроводностью, пластичностью, прочностью и коррозионной стойкостью. В гальванотехнике популярны покрытия медью и её сплавами. Медь играет важную роль во многих биохимических процессах, протекающих в организме, и является индикатором некоторых заболеваний. Электрохимические процессы на металлах подгруппы меди в тиокарбамидных растворах до настоящего времени ограничивались вопросами переработки рудных концентратов [1].

Электролиты на основе комплексов меди (II) с органическими кислотами широкого промышленного применения пока не нашли. Они обычно позволяют осаждать медь в сравнительно узком интервале плотностей тока и не отличаются стабильностью в работе [2].

Целью данной работы было изучение кинетики электродных реакций, протекающих на меди в растворах тиокарбамида в присутствии цитратной кислоты.

Введение в тиокарбамидные электролиты цитратной кислоты способствует стабилизации растворов, а её общеизвестное активное биологическое

© О.Л. Смирнова, Ю.Л. Кутенко, А.С. Ковальчук, О.Л. Матрунчик, 2014

действие позволяет расширить диапазон практического использования изучаемых электрохимических процессов.

Методика проведения эксперимента.

Электродные процессы изучали в стандартной электрохимической ячейке типа ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения использовали хлоридно-серебряный электрод. Значения электродных потенциалов пересчитывали относительно водородного электрода. Вспомогательным служил платиновый электрод (марка Пл 99,9) с поверхностью 2 см^2 . Рабочие электроды были изготовлены из меди марки ММ и представляли собой пластинки с рабочей поверхностью 1 см^2 . Перед экспериментом поверхность электродов тщательно обезжировали и химически активировали в стандартных растворах. Поляризационные измерения осуществляли с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-1.1 с программатором ПР-8. Изменения тока и напряжения фиксировали на самопишущем приборе ЛКД-4. Величину силы электрического тока соотносили с рабочей площадью поверхности исследуемого образца металла.

Результаты эксперимента и их обсуждение.

В растворах тиокарбамида медь образует достаточно устойчивые комплексные соединения [3]. В избытке реагента ионы меди (II) восстанавливаются до ионов меди (I). Цитратная кислота образует с Cu (II) различные комплексы в зависимости от pH среды. В кислой среде комплексообразование идет по карбоксильным группам. Поэтому при анодной поляризации меди в нейтральных и кислых тиокарбамидных растворах наблюдается её электрохимическое растворение, в котором важную роль играет состав применяющегося электролита и концентрация его компонентов.

На рис. 1 представлены анодные поляризационные зависимости, снятые на медном электроде в 0,05 – 0,2 молярных растворах цитратной кислоты. Как видно из графиков, с увеличением концентрации кислоты скорость растворения меди увеличивается, а стационарный потенциал меди в данном случае сдвигается в область отрицательных значений от 0,215 В до 0,125 В.

В 0,1 молярном растворе тиокарбамида (pH = 5,5) смещение потенциала меди от стационарного значения $-0,295 \text{ В}$ сопровождается незначительным переходом меди в раствор и малыми плотностями тока ($0,1 - 0,3 \text{ мА/см}^2$), т.е. активного растворения меди в данном случае (кр. 1, рис. 2) не наблюдается.

Однако присутствие в растворе одновременно и цитратной кислоты, и тиокарбамида при pH = 2,5 резко изменяет характер поляризационной кривой растворения меди (кр. 2, рис. 2).

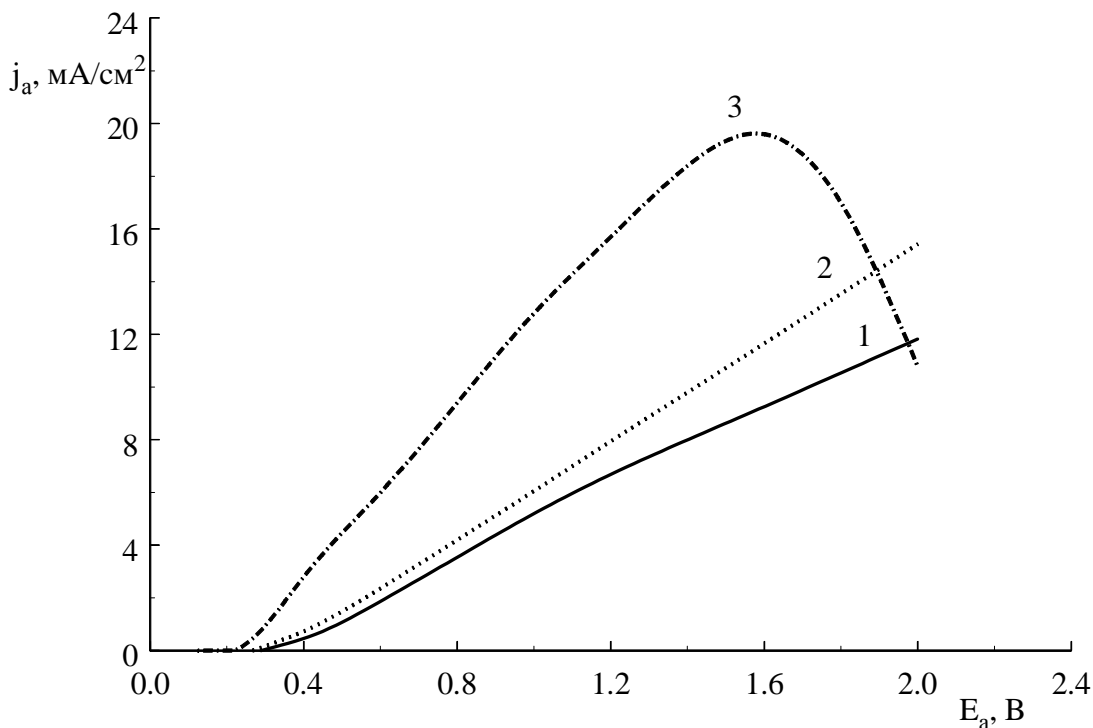


Рис. 1 – Анодные потенциодинамические зависимости, снятые на медном электроде при $v_p = 10^{-2}$ В/с в растворах $C_6H_8O_7$ с концентрацией (моль/дм³): 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,2.

Регистрируемый стационарный потенциал медного электрода равен – 0,3 В. Смещение потенциала электрода под током приводит к плавному увеличению плотности тока. При потенциале +0,75 В достигается предельная анодная плотность тока, равная 3,5 мА/см². При дальнейшей поляризации электрода анодная плотность тока снова растёт. Перегиб кривой свидетельствует об изменении характера анодного процесса и смене протекающих электрохимических реакций. Первый участок (до $j_{пр.}$) указывает на ионизацию меди с образованием $Cu(I)$, а второй (после $j_{пр.}$) – на дальнейшее окисление до $Cu(II)$. Увеличение концентрации меди в электролите существенно не влияет на вид поляризационной зависимости, однако смещает потенциалы в сторону положительных значений (кр.3, рис. 2).

Влияние скорости развертки потенциала на кинетику анодных реакций на меди показана на рис. 3, из которого следует, что с ростом скорости изменения потенциала анодная плотность тока пропорционально увечивается, а потенциал достижения предельной плотности тока по реакции $Cu - e \rightarrow Cu^+$ равномерно смещается в область положительных значений. Зависимость предельных плотностей тока ионизации меди с образованием комплексов $Cu(I)$ от режима (скорости) поляризации при построении имеет линейный вид. Это указывает на то, что скорость растворения меди, прежде всего, ли-

митируется концентрационными ограничениями, которые могут быть связаны и со стадией диффузии, и со стадией химической реакции.

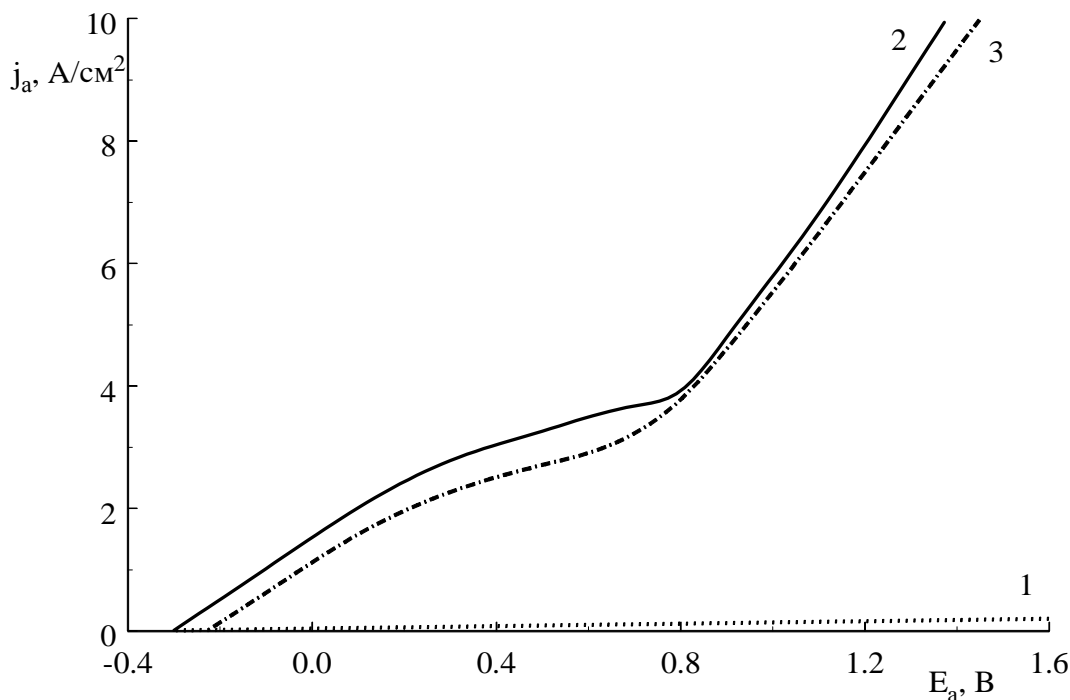


Рис. 2 – Анодные потенциодинамические зависимости, снятые на медном электроде при $v_p = 10^{-2}$ В/с в растворах: 1 – 0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$; 2 – 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$; 3 – 0,25 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 1 г/дм³ Cu (мет.).

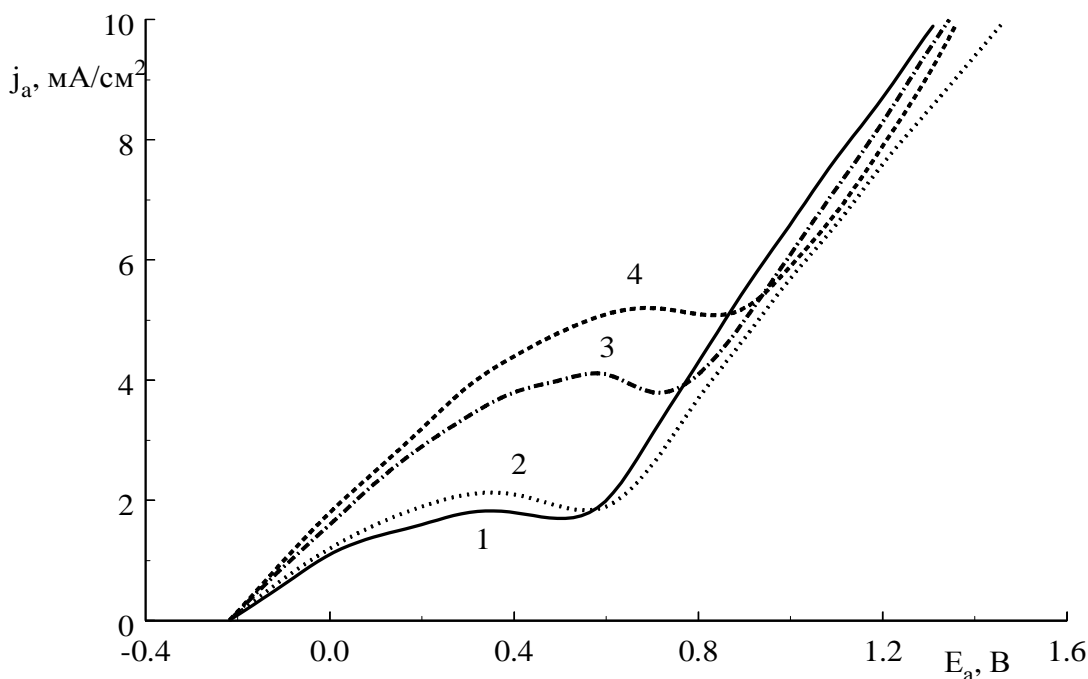


Рис. 3 – Анодные потенциодинамические зависимости, снятые на меди в растворе, содержащем: 0,25 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 1 г/дм³ Cu (мет.), с различной скоростью развёртки потенциала (v_p): 1 – $0,5 \cdot 10^{-2}$ В/с; 2 – $1 \cdot 10^{-2}$ В/с; 3 – $0,5 \cdot 10^{-1}$ В/с; 4 – $1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Увеличение концентрации тиокарбамида в кислом цитратном электролите (кр. 1, рис. 4) приводит к росту скорости анодной реакции за счет комплексообразования для ионов меди. С увеличением скорости снятия поляризационных кривых (кр. 2, рис. 4) скорость процесса закономерно растет.

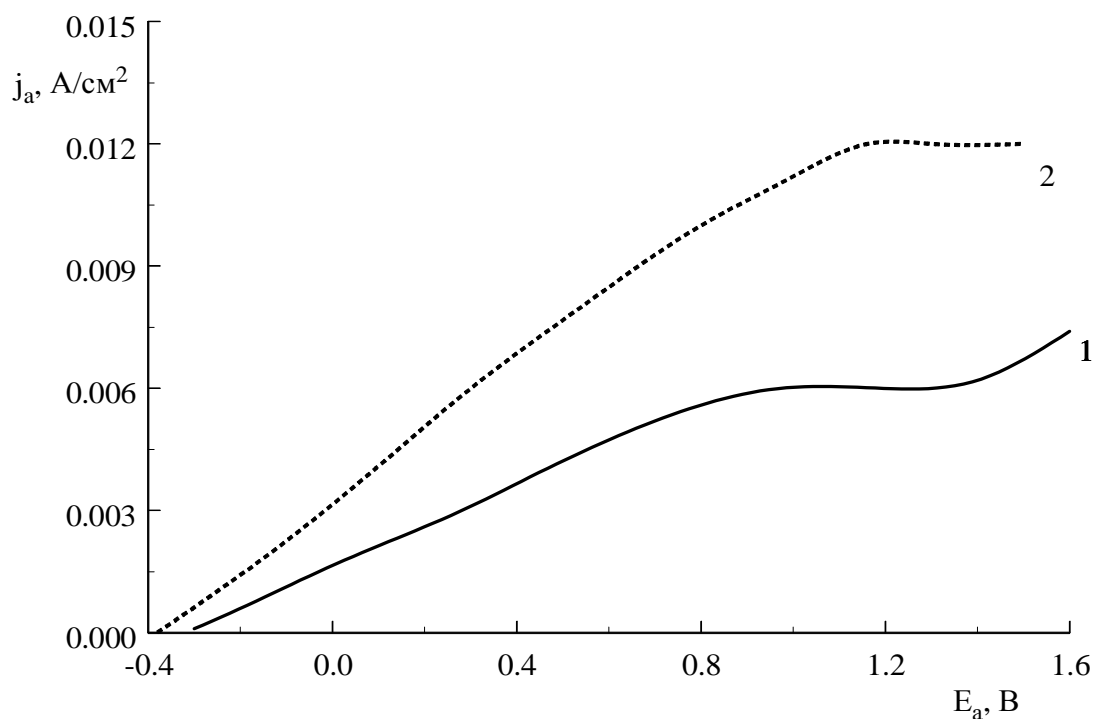


Рис. 4 – Анодные потенциодинамические зависимости, снятые на меди в кислом тиокарбамидно-цитратном электролите, содержащем 0,25 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, при разных скоростях развертки потенциала (v_p): 1 – 10^{-2} В/с ; 2 – 10^{-1} В/с.

Растворение меди в гальваностатическом режиме (рис. 5) протекает достаточно стабильно, т.к. анодный потенциал электрода при поляризации токами ниже предельной плотности тока сохраняет устойчивое значение в течение заданного времени.

Анодный выход по току при этом составляет 78 – 98 %, причем максимальные значения выхода по току достигаются при плотностях тока, приближающихся к предельной плотности тока. Полученные значения для выхода по току соответствуют образованию в растворе ионов одновалентной меди.

В целом анодное растворение меди в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах, как показала графоаналитическая обработка поляризационных кривых, подчиняется закономерностям смешанной кинетики.

Интерпретация кр. 2 (рис. 2) в координатах электрохимической кинетики показала, что существует начальный прямолинейный участок, из которого

можно рассчитать коэффициент b уравнения Тафеля и число электронов z , принимающих участие в реакции. Рассчитанные значения равны: $b = 0,55$ В и $z = 0,89$. Округляя z до 1, получаем, что медь растворяется с отдачей одного электрона. А это значит, что в растворе образуются комплексы меди (I) типа $[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$.

Также получены значения плотности тока обмена анодной реакции $j_o = 6,73 \cdot 10^{-6}$ А/см² и коэффициент переноса заряда $\beta = 0,12$.

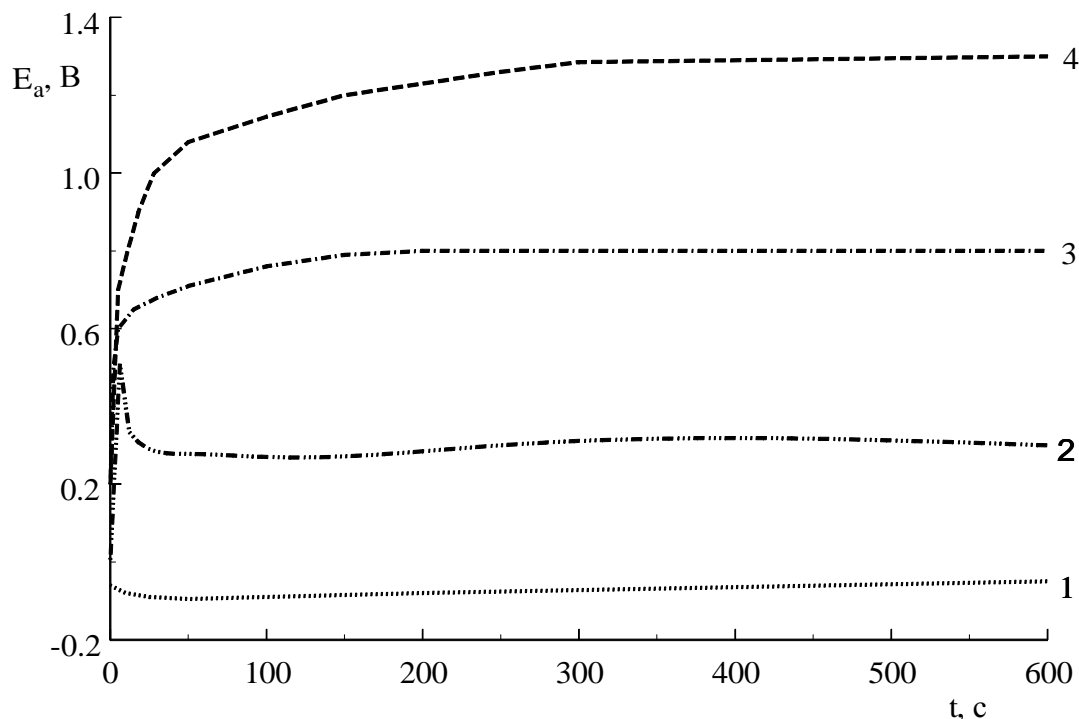


Рис. 5 – Анодные хронопотенциограммы, снятые на меди в растворе, содержащем 0,25 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при постоянной плотности тока: 1 – 2 А/см², 2 – 4 мА/см², 3 – 6 мА/см², 4 – 8 мА/см².

На рис. 6 представлены катодные поляризационные зависимости, полученные в одном из рассматриваемых растворов, содержащих медь в виде комплексных соединений.

Стационарный потенциал меди равен $-0,2$ В.

Кривые имеют характерный перегиб, делящий зависимости на два участка. Первый из них отвечает восстановлению ионов меди путем разряда комплексных катионов $[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$, а второй – совместному выделению на катоде меди и водорода.

При увеличении скорости развертки потенциала скорость катодной реакции, как и в случае анодной реакции для меди, увеличивается.

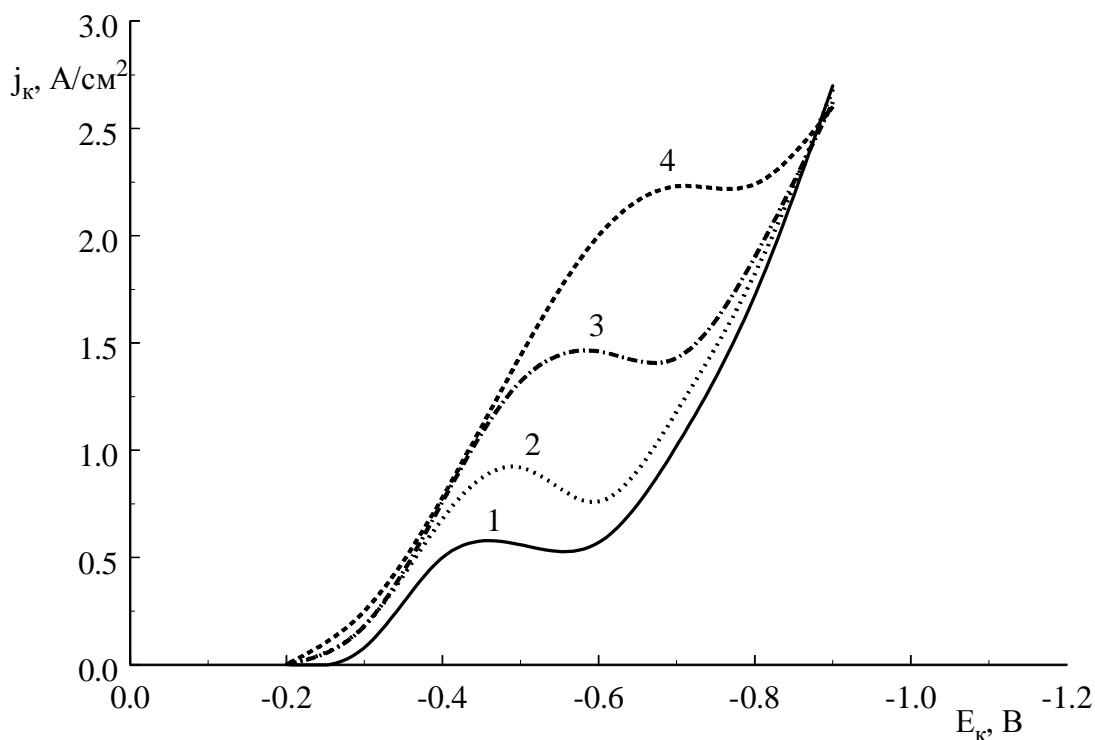


Рис. 6 – Катодные потенциодинамические зависимости, снятые на меди в растворе, содержащем: 0,25 М $C_6H_8O_7$, 0,1 М $CS(NH_2)_2$, 1 г/дм³ Cu (мет.), с различной скоростью развёртки потенциала (v_p): 1 – $0,5 \cdot 10^{-2}$ В/с; 2 – $1 \cdot 10^{-2}$ В/с; 3 – $0,5 \cdot 10^{-1}$ В/с; 4 – $1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Выводы:

Таким образом, в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах скорость анодного растворения меди зависит от концентраций двух компонентов – тиокарбамида и цитратной кислоты.

Первой стадией анодного процесса является реакция ионизации меди с отдачей одного электрона. Медь образует с тиокарбамидом устойчивые комплексные соединения, в которых она одновалентна, а цитратная кислота способствует их лучшей растворимости и стабильности раствора электролита. Выделения кислорода при низких значениях тока не происходит, так как поверхность меди находится в активном состоянии.

Восстановление комплексов меди при катодном процессе протекает при тех же равновесных потенциалах, что и при анодном для растворения меди. Отрицательное значение потенциала меди относительно нормального водородного электрода указывает на то, что медь присутствует в растворе в виде комплексов. Влияние скоростного режима при получении потенциодинамических зависимостей на скорость протекания электродных реакций напрямую указывает на то, что анодные и катодные процессы лимитируются концентрационными ограничениями на границе фаз электрод – электролит.

Список литературы: 1. Бек Р.Ю. Исследование электроосаждения золота, серебра и меди из тиомочевинных и цианистых электролитов на обновляемом электроде: автореф. дис. на соискание уч. степени докт. хим. наук: спец. 02.00.05 “Электрохимия” / Р.Ю. Бек. – М., 1978. – 32 с. 2. Пурин Б.А. Комплексные электролиты в гальванотехнике / [Б.А. Пурин, В.А. Цера, Э.А. Озола, И.А. Витиня]. – Рига: Лиесма, 1978. – 264 с. 3. Подчайнова В.Н. Аналитическая химия меди / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. – М.: Наука, 1990. – 280с.

References: 1. Beck R.Y. Research of electroprecipitation of gold, silver and copper into thiourea and cyanide electrolytes on update electrode: syn. dis. for the degree of doc. of chem. sciences: special. 02.00.05 "Electrochemistry" / R.Y. Beck. – Moscow, 1978. – 32 p. 2. Purine B.A. Complex electrolytes in electroplating / [B.A. Purine, V.A. Cera, E.A. Ozola, I.A. Vitinya]. – Riga: Liesma, 1978. – 264 p. 3. Podchaynova V.N. Analytical chemistry of copper / V.N. Podchaynova, L.N. Simonova. – Moscow: Science, 1990. – 280 p.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 14.05.14

УДК 621.357.7

Электродные процессы на медном электроде в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах / О.Л. СМІРНОВА, Ю.Л. КУТЕНКО, А.С. КОВАЛЬЧУК, О.Л. МАТРУНЧИК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 135 – 142. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

В роботі розглянуто електродні процеси на міді в тиокарбамидних розчинах в присутності цитратної кислоти. Встановлено утворення комплексних сполук міді (I) в указаних розчинах, вивчено основні кінетичні закономірності процесів, показано вплив органічних речовин, їх концентрацій і режиму поляризаційних досліджень на швидкість реакцій.

Ключові слова: анод, розчинення, катод, відновлення, мідь, тиокарбамид, цитратна кислота, концентрація, потенціал, густина струму.

UDC 621.357.7

Electrode processes on copper electrode in acidic thiourea-citrate solution / O.L. SMIRNOVA, Y.L. KUTENKO, A.S. KOVALCHUK, O.L. MATRUNCHIK // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 135 – 142. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

This work considers the electrode processes on copper in thiourea solutions in the presence of citrate acid. Established the formation of complex compounds of copper (I) in the indicated solutions, studied basic kinetic regularities of processes, showed the influence of organic compounds, their concentration and mode polarization research on the reaction rate.

Keywords: anode, dissolution, cathode, reduction, copper, thiourea, acid citrate, concentration, potential, current density.

И.А. ТОКАРЕВА, асп., НТУ «ХПИ»,

Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

Л.В. ЛЯШОК, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

ЭЛЕКТРОДНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ НИОБИЙ – ОКСИД – ЭЛЕКТРОЛИТ

Приведены результаты теоретического обоснования и экспериментальных исследований поведения ниобийоксидных электродов, сформированных методом анодирования в активных электролитах. Показана возможность применения полученных металлоксидных систем в качестве электродов сравнения в малоконцентрированных щелочных и слабоминерализованных средах в интервале рН 3 – 10.

Ключевые слова: ниобий, металлоксидный электрод, потенциал электрода, анодное оксидное покрытие.

Введение. В настоящее время ассортимент пленочных многофункциональных материалов на основе вентильных металлов (Al, Ti, Nb, Ta) и областей их использования весьма широк. Благодаря своим физико-химическим свойствам анодные оксидные покрытия (АОП) на ниобии привлекают все возрастающий интерес для применения в современных технологиях [1 – 3].

Поведение металлоксидного электрода определяется свойствами его оксидной пленки. Металлоксидные электроды на основе вентильных металлов являются перспективными электродными системами вследствие удачного сочетания таких свойств оксидного покрытия как высокая твердость, химическая устойчивость в агрессивных средах, особенности строения их поверхности – все это открывает широкие возможности практического использования этих материалов для создания различных устройств. Пористые АОП ниобия, характеризуются развитой наноструктурированной поверхностью и коррозионной стойкостью в агрессивных средах. В данной работе изучена стабильность электродных потенциалов системы ниобий – оксид – электролит в модельных растворах, представляющих собой малоконцентрированные щелочные и слабоминерализованные среды с рН от 3 до 10.

Методика эксперимента. АОП формировали на образцах из ниобиевых пластин толщиной 0,5 мм, чистотой 99,99 %, которые предварительно химически полировали в течение 5 – 10 с в смеси концентрированных кислот

© И.А. Токарева, Б.И. Байрачный, Л.В. Ляшок, 2014

с объемным соотношением $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{HF} = 5 : 2 : 2$. Анодирование проводили при комнатной температуре в вольтстатическом режиме во фторопластовой ячейке с использованием стабилизированного источника постоянного тока серии Б5-50. Формирование оксидных покрытий осуществляли в растворе 1 М H_2SO_4 с добавлением 0,5 М NaF . Оксидированные образцы многократно промывали дистиллированной водой, а затем спиртом. Потенциалы синтезированных электродов измеряли по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения ЭВЛ-1М1. Приведенные в статье потенциалы пересчитаны по нормальному водородному электроду. Морфологию полученных покрытий изучали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JSM-7001F.

Результаты и их обсуждение. При определенных условиях анодирования ниобия в активных (фторидсодержащих) электролитах формируется оксидное покрытие с развитой морфологией поверхности. Микрофотографии образцов, синтезированных в данной работе, представлены на рисунке.

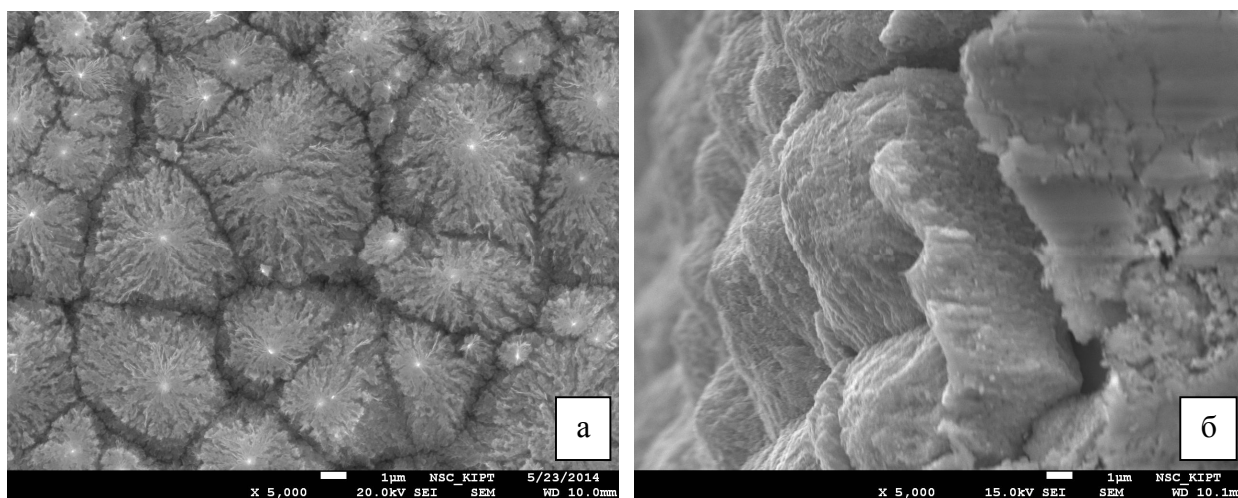
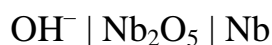


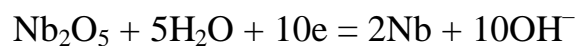
Рисунок – СЭМ анодного оксида ниобия синтезированного в течение 2 ч. при 60 В: а – поверхности, б – поперечного сечения.

Экспериментальные результаты по установлению корреляции между структурой оксидного покрытия и режимами электролиза опубликованы в [4].

Электрохимически окисленный ниобий, погруженный в водный раствор электролита, относится к металлоксидным электродам второго рода и схематически может быть представлен как:



Протекающая в нем реакция имеет вид:



Зависимость потенциала ниобиевого оксидного электрода от pH раствора может быть описана соотношением [5]:

$$E_{\text{OH}^-|\text{Nb}_2\text{O}_5|\text{Nb}} = 0,57 - 0,059 \text{pH}, \quad (1)$$

Из зависимости (1) следует, что такую систему можно применять как индикаторный электрод. Равновесный потенциал этой системы в буферных средах с pH ~ 2 устанавливается через 15 – 20 мин. Ниобиевый электрод после анодной обработки его поверхности, может быть использован для потенциометрического титрования в растворах с pH ≤ 10 [6].

Потенциал ниобиевого электрода, покрытого оксидной пленкой складывается из скачков потенциала на границах металл/оксид и оксид/электролит, а также падения потенциала в оксидном слое. Разность потенциалов между металлом и оксидным слоем устанавливается такой, чтобы электрохимические потенциалы электронов в обеих фазах (твердой и жидкой) были одинаковыми. Разность потенциалов между оксидной пленкой и электролитом определяется анионным равновесием [5].

В данной работе исследование синтезированных электродов проводили в модельных растворах, состав которых приближен к средам, реально контактирующим с металлическими сооружениями, такими как подземные магистральные трубопроводы и тепловые коммунальные системы водоснабжения. Результаты испытаний приведены в таблице, анализ которой свидетельствует, что в щелочной и нейтральной среде ниобийоксидные электроды ведут себя практически одинаково стабильно.

Таблица – Результаты испытаний ниобийоксидных электродов

№	Состав раствора	Время выдержки, t, сутки; потенциал, E _{ст} , В						
		0	5	10	15	20	25	30
1	1 М NaOH	-0,1	-0,09	-0,09	-0,08	-0,08	-0,09	-0,08
2	0,1 М NaOH	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02
3	1 М Na ₂ SO ₄	0,21	0,19	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20
4	0,1 М Na ₂ SO ₄	0,20	0,19	0,20	0,19	0,19	0,19	0,20
5	0,1 М Na ₂ SO ₄ , 0,1 М NaCl	0,19	0,17	0,18	0,17	0,17	0,18	0,17
6	0,1 М H ₂ SO ₄	0,61	0,60	0,58	0,57	0,56	0,57	0,59

Нестабильность электродного потенциала каждого из них не превышает $\pm 0,02$ В. В растворе $0,1$ М H_2SO_4 колебания потенциала составляют $\pm 0,05$ В.

Достоинством металлоксидных электродов является возможность их применения как электродов сравнения в любых растворах кислот и щелочей, так как потенциалопределяющими ионами в этом случае являются ионы OH^- или H^+ [7].

Выводы. Таким образом, в данной работе показана возможность применения ниобийоксидного электрода с развитой морфологией поверхности, синтезированного методом анодирования, в качестве электрода сравнения при измерении поляризационного потенциала на подземных сооружениях и тепловых коммунальных системах водоснабжения для обеспечения эффективного мониторинга и стабильности эксплуатации таких объектов.

Список литературы: 1. *Ou J.Z.* Elevated temperature anodized Nb_2O_5 : a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies / [J.Z. Ou, R.A. Rani, Moon-Ho Ham, M.R. Field] // *Acsnano*. – 2012. – Vol. 6, № 5. – P. 4045 – 4053. 2. *Eisenbarth E.* Nanostructured niobium oxide coatings influence osteoblast adhesion / [E. Eisenbarth, D. Velten, M. Muller et al.] // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2006. – Vol. 79A. – P. 166 – 175. 3. *Ziolek M.* Niobium-containing catalysts – the state of the art / M. Ziolek // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 78. – P. 47 – 64. 4. *Skatkov L.* Anodic formation of nanoporous crystalline niobium oxide / [L. Skatkov, L. Lyashok, V. Gomozov et al.] // *J. Electrochem. Sci. Eng.* – 2014. – Vol. 4, № 2. – P. 75 – 83. 5. *Байрачный Б.И.* Электрохимия вентильных металлов / Б.И. Байрачный, Ф.К. Андриющенко. – Х.: «Вища школа», 1985. – 144 с. 6. *Халдеев Г.В.* Система ниобий-водород, ее физические и коррозионно-электрохимические свойства / Г.В. Халдеев, В.К. Гогель // *Успехи химии*. – 1987. – Т. 56, № 7. – С. 1057 – 1081. 7. *Антропов Л.И.* Теоретична електрохімія: підручник / Л.И. Антропов. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.

References: 1. *Ou J.Z.* Elevated temperature anodized Nb_2O_5 : a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies / [J.Z. Ou, R.A. Rani, Moon-Ho Ham, M.R. Field] // *Acsnano*. – 2012. – Vol. 6, № 5. – P. 4045 – 4053. 2. *Eisenbarth E.* Nanostructured niobium oxide coatings influence osteoblast adhesion / [E. Eisenbarth, D. Velten, M. Muller et al.] // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2006. – Vol. 79 A. – P. 166 – 175. 3. *Ziolek M.* Niobium-containing catalysts – the state of the art / M. Ziolek // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 78. – P. 47 – 64. 4. *Skatkov L.* Anodic formation of nanoporous crystalline niobium oxide / [L. Skatkov, L. Lyashok, V. Gomozov et al.] // *J. Electrochem. Sci. Eng.* – 2014. – Vol. 4, № 2. – P. 75 – 83. 5. *Bayrachniy B.I.* Electrochemistry of valve metals / B.I. Bayrachniy, F.K. Andryushchenko. – Kh.: «Vyshcha Shkola», 1985. – 144 p. 6. *Khaldeev G.V.* System niobium-hydrogen, its physical and corrosion-electrochemical properties / G.V. Khaldeev, V.K. Gogel // *Russian Chemical Reviews*. – 1987. – Vol. 56, № 7. – P. 1057 – 1081. 7. *Antropov L.I.* Theoretical Electrochemistry: pidruchnyk / L.I. Antropov. – Kyiv: Lybid, 1993. – 544 p.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 07.02.14

УДК 621.35

Электродные равновесия в системе ниобий – оксид – электролит / И.А. ТОКАРЕВА, Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, Л.В. ЛЯШОК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 143 – 147. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Наведено результати теоретичного обґрунтування та експериментальних досліджень поведінки ніобійоксидних електродів, що сформовані методом анодування в активних електролітах. Показана можливість застосування отриманих металоксидних систем як електродів порівняння у малоконцентрованих лужних і слабомінералізованих середовищах в інтервалі рН 3 – 10.

Ключові слова: ніобій, металоксидний електрод, потенціал електрода, анодне оксидне покриття.

UDK 621.35

Equilibriums electrode in the system of niobium – oxide – electrolyte / I.A. TOKAREVA, B.I. BAYRACHNIY, L.V. LYASHOK // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Chemistry, chemical technology and ecology). – P. 143 – 147. – Bibliogr.: 7 names. – ISSN 2079-0821.

The results of theoretical and experimental studies the behavior of niobium oxide electrodes formed by anodization in active electrolytes is presented. The possibility of using the obtained metal oxide systems as equilibrium electrodes in the low-concentration alkaline and brackish environments in the pH range 3 – 10.

Keywords: niobium, metal oxide electrode, electrode potential, anodic oxide coating.

УДК 504.064:502.35:35.072.6

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, вед. науч. сотруд.,

НИУ «УкрНИИЭП», Харьков,

Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, доц., НТУ «ХПИ»

ПОКАЗАТЕЛИ АРБИТРАЖНОГО ЭФФЕКТА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Рассмотрена концепция и введено понятие арбитражного эффекта экологического надзора (контроля), выполняемого органами Государственной экологической инспекции Украины. Предложены показатели претензионной деятельности инспекции, характеризующие такой эффект. Оценен эффект контроля по Украине в целом, для её регионов и по видам контролируемых природных объектов. В качестве одной из причин крайне низкого эффекта указаны недостатки методических документов, которыми руководствуется инспекция. Количественно обоснованы и определены приоритетные направления повышения эффекта, развития методической базы контроля.

Ключевые слова: экологический контроль, претензионная деятельность, результативность государственного контроля, убытки государства.

© В.И. Уберман, Л.А. Васьковец, 2014

УДК 621.35

Электродные равновесия в системе ниобий – оксид – электролит / И.А. ТОКАРЕВА, Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, Л.В. ЛЯШОК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 143 – 147. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Наведено результати теоретичного обґрунтування та експериментальних досліджень поведінки ніобійоксидних електродів, що сформовані методом анодування в активних електролітах. Показана можливість застосування отриманих металоксидних систем як електродів порівняння у малоконцентрованих лужних і слабомінералізованих середовищах в інтервалі рН 3 – 10.

Ключові слова: ніобій, металоксидний електрод, потенціал електрода, анодне оксидне покриття.

UDK 621.35

Equilibriums electrode in the system of niobium – oxide – electrolyte / I.A. TOKAREVA, B.I. BAYRACHNIY, L.V. LYASHOK // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Chemistry, chemical technology and ecology). – P. 143 – 147. – Bibliogr.: 7 names. – ISSN 2079-0821.

The results of theoretical and experimental studies the behavior of niobium oxide electrodes formed by anodization in active electrolytes is presented. The possibility of using the obtained metal oxide systems as equilibrium electrodes in the low-concentration alkaline and brackish environments in the pH range 3 – 10.

Keywords: niobium, metal oxide electrode, electrode potential, anodic oxide coating.

УДК 504.064:502.35:35.072.6

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, вед. науч. сотруд.,

НИУ «УкрНИИЭП», Харьков,

Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, доц., НТУ «ХПИ»

ПОКАЗАТЕЛИ АРБИТРАЖНОГО ЭФФЕКТА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Рассмотрена концепция и введено понятие арбитражного эффекта экологического надзора (контроля), выполняемого органами Государственной экологической инспекции Украины. Предложены показатели претензионной деятельности инспекции, характеризующие такой эффект. Оценен эффект контроля по Украине в целом, для её регионов и по видам контролируемых природных объектов. В качестве одной из причин крайне низкого эффекта указаны недостатки методических документов, которыми руководствуется инспекция. Количественно обоснованы и определены приоритетные направления повышения эффекта, развития методической базы контроля.

Ключевые слова: экологический контроль, претензионная деятельность, результативность государственного контроля, убытки государства.

© В.И. Уберман, Л.А. Васьюковец, 2014

Вступление. Одним из наиболее действенных инструментов государственной экологической политики и соблюдения требований законодательства в сфере охраны окружающей природной среды, рационального использования, воспроизводства и охраны природных ресурсов, является предъявление претензий о размерах и взыскание убытков, причиненных государству вследствие нарушения природоохранного законодательства.. Эта деятельность выполняется на основе государственного надзора (контроля), осуществляемого Государственной экологической инспекцией Украины и ее органами (ГЭИ) [1]. Интегральная результативность претензионной деятельности ГЭИ определяется суммами рассчитанных (и предъявленных к возмещению) претензий и суммами удовлетворенных претензий. Анализ такой результативности свидетельствует о ее чрезвычайно низком уровне: значительная часть (по количеству и сумме) исков к природопользователям не получает удовлетворения. *Общая задача исследования заключается в определении причин такого положения, выявлении путей и факторов повышения результативности претензионной деятельности ГЭИ.* Решение общей задачи необходимо рассматривать в качестве одного из инструментов реализации государственной экологической политики [2].

Нерешенные части общей проблемы. Заключительным звеном системы государственного регулирования воздействия природопользования на объекты окружающей природной среды является комплекс методик (наиболее применяемые [3 – 6]), в соответствии с которыми устанавливаются факты нарушений природоохранного законодательства и определяются размеры убытков. Эти методики используются в случае нарушений, выявленных органами ГЭИ при государственном надзоре (контроле) экономической деятельности природопользователей. От качества методик в большей части зависят результаты арбитражных рассмотрений событий нарушений.

Структуры указанных методик включают эколого-контрольную и эколого-экономическую части. Требования первой части определяют объем и содержание оперативной деятельности государственных органов по контролю соблюдения требований соответствующего раздела природоохранного законодательства. Эта деятельность осуществляется в соответствии с законом [7]. *Основной задачей эколого-контрольной части Методик является установление факта и определение характеристик нарушения: временных, пространственных, вещественно-номенклатурных и вещественно-количественных.* Иными словами в первой части рассматриваются источники негативного

влияния на природные объекты и оцениваются их характеристики. *Эколого-экономические части методик предельно упрощены, а присутствующие в них экономические нормативы связаны не с фактически необходимыми природовосстановительными мероприятиями, а с природопользованием.*

В рамках отдельных судебных дел по искам о причиненных убытках и соответствующих судебно-экологических экспертиз «эмпирически» выявлен ряд недостатков конкретных расчетов, которые не имеют научного и систематизированного характера. Наиболее уязвимой оказалась методика [3], на основании которой рассчитывается и предъявляется наибольшая (среди всех методик [3 – 6]) годовая сумма претензий и исков. Научно-технические ошибки в методиках, их низкое качество приводят к ошибкам в деятельности ГЭИ [7]. Совершенствование методик и их применения связано со сложными, продолжительными и затратными процессами, требует поэтапности и установления приоритетов отдельных направлений, строго научного обоснования. Обобщенные за несколько лет показатели арбитражных рассмотрений соответствующих претензий служат количественной основой соответствующего вектора ресурсов.

К нерешенным частям общей проблемы относятся:

- 1) определение количественных эколого-экономических показателей результативности претензионной деятельности ГЭИ;
- 2) оценка регионального распределения показателей результативности;
- 3) оценка распределения показателей результативности по различным видам использования природных ресурсов и природоохранной деятельности;
- 4) выявление причин низкой результативности, указание путей и факторов её повышения.

Анализ последних результатов и публикаций, в которых начато решение проблемы. ГЭИ как самостоятельный государственный орган Украины оформилась и существует в современном виде лишь с 2011 г., а достаточно законченная правовая основа [7] надзорной (контрольной) деятельности существует сравнительно недавно (с конца 2007 года). Поэтому указанная проблема еще не нашла формулировки, не получила своего места и достаточной представимости в научных исследованиях и публикациях.

Методики, в частности [3 – 6], которые используются ГЭИ, в полной мере следует относить к нормативным. Принципиальные недостатки такого типа методик с точки зрения подхода к ответственности за ущерб окружающей среде, принятого в странах Организация экономического сотрудничества и

развития (ОЭСР), указаны в [8]. В этой работе отмечается, что альтернативой нормативным оценкам ущерба является компенсационный принцип. На этот недостаток и такие же пути его устранения указывают и российские источники, например, [9, 10]. При этом подчеркивается, что нормативный принцип является процедурно упрощенным и направлен на получение денежного возмещения, которое «поступает в государственный бюджет без каких-либо гарантий того, что оно будет направлено на восстановление окружающей среды» [8]. Т.е. взысканные денежные средства, по сути, является «санкцией». Однако даже несмотря на отмеченную простоту используемые в Украине методики и процедуры их применения не обеспечивают приемлемого уровня результативности контроля. Выявлению и устранению причин такого положения препятствует отсутствие количественных характеристик фактических показателей результативности, на основе которых могли бы приниматься соответствующие решения.

К первым шагам в этом направлении следует отнести работы с участием авторов [11 – 14], в которых для исследования действий отдельных природопользователей и конкретных случаев, а также некоторых методик [3, 4], вводилось и использовалось понятие арбитражного эффекта экологического контроля (АЭЭК). В частности, в работах [11 – 13] рассматривался АЭЭК загрязнения земель производственных площадок предприятий и предлагалась система критериев для оценки этого эффекта. Критерии предназначались для структурирования процедуры оценки деятельности природопользователей и эколого–инспекторских проверок, для проведения научно–технических, экологических, судебных экспертиз и арбитражных исследований экологической безопасности. Критерии проверялись на примерах контроля загрязнения производственной площадки машиностроительного предприятия приоритетными загрязняющими веществами – нефтепродуктами и свинцом. В работах [14, 15] рассматривался АЭЭК соблюдения установленных нормативов при сбросах загрязняющих веществ с возвратной водой в поверхностные и морские водные объекты.

Цель и задачи исследования. Целями данной работы являются формулировка и описание системы количественных показателей для характеристики АЭЭК. При этом *АЭЭК определяется как часть расчетного убытка, причиненного государству нарушениями природоохранного законодательства, определенного и представленного к возмещению территориальными органами ГЭИ в течение конкретного периода времени, фактически возмещен-*

ная в результате судебных рассмотрений. Объектами исследования и источниками первичных данных служат отчетные материалы ГЭИ [16], а к предметам исследования относятся показатели претензионной деятельности ГЭИ.

В качестве основных задач работы рассматриваются:

- 1) характеристика АЭЭК посредством набора количественных показателей результативности деятельности ГЭИ в целом, её отдельных территориальных органов;
- 2) оценка регионального распределения показателей результативности;
- 3) оценка вкладов различных видов природных ресурсов и природоохранной деятельности в значения показателей результативности.

Концепция и определение арбитражного эффекта экологического контроля. Обобщенные характеристики претензионной деятельности государственных природоохранных органов Украины в период после становления экологического законодательства (условно с 1996 г.) и со времени образования ГЭИ (2011 г.) приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Сумма рассчитанных убытков (А), количество (Б1) и сумма (Б2) предъявленных претензий, количество (В1) и сумма (В2) удовлетворенных претензий

Годы	А, млн. грн.	Б1, ед.	Б2, млн. грн. + тис. \$	В1, ед.	В2 млн. грн. + тис. \$	В2/А, %	В2/Б2, %
1	2	3	4	5	6	7	8
1996	–	–	20,1 + 645,3	–	1,9+107,5	–	9
1997	–	–	78,5 + 17000	–	17,0+3908,8	–	22
1998	–	–	27,0 + 1280,2	–	2,9+393,4	–	11
1999	–	–	68,2	–	7,3	–	11
2000	–	–	36,2	–	20,2	–	56
2001	–	–	23,1	–	4,8	–	21
2002	–	4418	31,9	2727	6,0	–	19
2003	–	4592	54,6	3006	19,9	–	36
2004	–	–	923,301	–	25,342	–	3
2005	–	–	323,81	–	26,757	–	8
2006	–	6565	264,594	4731	139,896	–	53
2007	–	6425	483,716	4218	26,455	–	5
2009	1201,0	6342	353,4	4308	27,4	2	8
2010	1317,7	–	984,9	–	41,8	3	4
2011	1980,0	6960	1291,9	4636	100,8	5	8
2012	1660,0	5322	995,0	4158	47,3	3	5
2013	1451,0	5603	1278,0	4618	38,5	3	3

Примечание: серым цветом отмечены годы действия современных методик определения убытка, причиненного государству.

На основании результатов проверок ГЭИ значительное количество нарушений экологических правовых норм становятся предметом расследований судебных рассмотрений. Таким рассмотрениям подвергаются практически все нарушения, для которых определены сколько-нибудь значительные убытки, причиненные государству.

Конечный АЭЭК (обозначается К-АЭЭК) деятельности ГЭИ в целом, определяется как отношение годовой суммы возмещенных убытков (удовлетворенных претензий) к годовой сумме рассчитанных убытков (в %). Из столбца 7 табл. 1 видно, что К-АЭЭК очень низок и составляет единицы процентов.

Несколько большим (столбец 8 в табл. 1) является цензурированный АЭЭК (обозначается Ц-АЭЭК), определяемый отношение годовой суммы компенсированных убытков (удовлетворенных претензий) к годовой сумме предъявленных претензий (в %). Для сравнения нужно указать, что бюджетные затраты на экологический контроль составляли: в 2012 г. – 185739, а в 2013 г. – 147271,2 тыс. грн.

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что судебные рассмотрения, куда входят и судебные экспертизы, оказывают значительное влияние на экономическую деятельность природопользователей, ограждают их от незаконных и недостаточно обоснованных претензий со стороны ГЭИ.

Территориальная структура «валовых» показателей $\{К-АЭЭК_i\}$ и $\{Ц-АЭЭК_i\}$ в 2011-2013 годах для отдельных территориальных органов ГЭИ, где $i = 1, \dots, N = 31$, – индекс территориального органа, приведена в столбцах 3 – 8 табл. 2.

Для учета различного количества и видов контролируемых природопользователей в регионах, для повышения межтерриториальной сравнимости деятельности органов ГЭИ вводятся дополнительные показатели в расчете на одну претензию (иск): УУП, тыс. грн./иск – удельные убытки по предъявленным к взысканию претензиям (иска); УУВ, тыс. грн./иск – удельные убытки по взысканным претензиям (иска); УЦ-АЭЭК, %/иск – удельный цензурированный АЭЭК для претензии (иска). Значения этих показателей приведены в столбцах 9-17 табл. 2. По УУВ и УЦ-АЭЭК наблюдается уменьшение средних значений со временем. Такая тенденция свидетельствует о концентрации основной годовой массы возмещения убытков на небольшом числе исков, т.е. о росте стратификации множества исков по возмещенным убыткам.

Таблица 2 – Территориальная структура показателей АЭЭК в 2011 – 2013 годах

<i>i</i>	ГЭ инспекция	К-АЭЭК _{<i>i</i>} , %			Ц-АЭЭК _{<i>i</i>} , %		
		3	4	5	6	7	8
–	Регион \ год	2011	2012	2013	2011	2012	2013
–	Всего	5,1	2,9	2,7	7,8	4,8	3,0
1	АР Крым	12,4	16,4	0,4	12,4	16,4	0,4
2	Винницкая	8,6	7,2	1,7	22,0	27,9	1,7
3	Волынская	3,6	29,4	10,7	6,9	48,4	21,8
4	Днепропетровская	23,7	28,7	9,3	24,9	37,8	9,5
5	Донецкая	0,7	0,4	2,1	1,2	10,6	2,4
6	Житомирская	1,9	6,7	1,5	7,6	18,1	1,6
7	Закарпатская	2,1	23,0	13,1	5,1	48,3	20,4
8	Запорожская	6,0	1,1	1,3	26,8	1,2	1,5
9	Ивано-Франковская	2,2	2,2	5,2	26,1	32,6	12,0
10	Киевская	2,2	6,4	5,9	2,3	6,4	20,9
11	Кировоградская	15,9	9,7	5,5	73,2	48,7	5,1
12	Луганская	0,7	1,6	0,9	0,9	7,9	1,2
13	Львовская	2,2	1,3	0,9	2,2	1,3	1,2
14	Николаевская	36,1	6,6	0,4	36,1	19,9	0,5
15	Одесская	0,2	1,1	9,6	0,6	3,0	10,8
16	Полтавская	2,7	3,1	1,3	3,3	4,1	1,4
17	Ровенская	19,2	11,9	12,0	18,6	28,8	14,1
18	Сумская	19,0	50,5	25,0	18,1	50,5	25,0
19	Тернопольская	15,8	2,3	8,3	26,2	24,1	4,2
20	Харьковская	0,4	3,1	1,6	0,5	3,4	1,6
21	Херсонская	0,5	0,9	0,4	0,8	1,3	0,4
22	Хмельницкая	30,3	8,5	12,4	32,4	16,4	14,0
23	Черкасская	18,7	0,3	80,0	19,5	0,3	82,6
24	Черновецкая	9,5	9,1	4,1	19,0	15,6	16,6
25	Черниговская	7,3	1,6	6,7	8,0	1,6	7,8
26	г. Киев	1,0	1,5	44,7	2,0	1,5	44,7
27	г. Севастополь	1,5	0,9	2,4	1,5	1,0	10,5
28	С-Зап. рег. Черн. моря	47,3	59,7	4,5	274,2	90,9	4,5
29	Азовского моря	0,7	11,9	5,2	1,6	36,5	4,6
30	Азово-Черноморская	3,2	9,2	6,2	3,2	9,2	6,3
31	АРК	-	3,3	-	-	3,4	-
Статистики	<i>Min</i>	0,2	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4
	<i>Median</i>	9,9	10,5	9,4	22,6	20,5	11,6
	<i>Max</i>	47,3	59,7	80,0	274,2	90,9	82,6
	<i>St.dev.</i>	12,0	14,5	16,0	50,0	21,3	16,7

Продолжение табл. 2

<i>i</i>	УУП _{<i>i</i>} , тыс. грн. / иск			УУВ _{<i>i</i>} , тыс. грн. / иск			УЦ-АЭЭК _{<i>i</i>} , % / иск		
	9	10	11	12	13	14	15	16	17
–	2011	2012	2013	2011	2012	2013	2011	2012	2013
–	186	187	228	23	11	8,4	12	6	4
1	234	89	342	70	25	3,7	30	29	1
2	18	11	239	4,1	3,6	4,4	22	32	2
3	16	11	7,7	1,6	6,8	2,0	10	60	26
4	211	56	93	85	26	11	40	47	12
5	927	62	348	19	10	12	2	15	4
6	13	26	477	1,5	6,9	11	12	27	2
7	43	16	39	4,9	9,7	8,9	11	60	23
8	40	489	543	11	6,8	8,8	27	1	2
9	4,7	5,5	23	2,0	3,2	2,7	42	58	12
10	156	90	13	8,1	10	3,2	5	11	24
11	7,9	12	128	6,7	6,2	7,5	85	52	6
12	398	44	460	4,1	5,1	7,2	1	12	2
13	85	365	421	3,3	7,5	7,8	4	2	2
14	107	49	320	53	12	2,2	50	24	1
15	1000	96	72	12	4,2	9,0	1	4	12
16	63	61	283	2,7	3,8	6,1	4	6	2
17	11	14	13	2,6	4,0	2,1	23	30	16
18	44	64	77	9,6	41	27	22	64	35
19	8,3	15	99	3,8	2,7	2,7	47	18	3
20	561	155	249	8,8	7,9	5,7	2	5	2
21	504	706	2132	5,7	10	17	1	1	1
22	134	75	191	49	44	19	37	59	10
23	67	1690	4,3	16	6,2	3,6	24	0	84
24	7,4	27	18	1,5	3,7	3,0	20	14	17
25	34	228	99	3,9	3,5	6,4	12	2	7
26	284	342	45	11	15	25	4	4	57
27	228	305	16	8,2	4,1	2,1	4	1	14
28	57	71	1040	166	73	76	288	103	7
29	103	32	97	2,2	16	12	2	50	12
30	726	202	199	28	21	17	4	11	9
31	-	81	-	-	10	-	-	13	-
Статистики	4,7	5,5	4,3	1,5	2,7	2,0	1	0	1
	203	180	270	20	13	11	28	27	14
	1000	1690	2132	166	73	76	288	103	84
	275	329	417	35	15	14	53	26	18

Сравнение межрегиональных отличий для всех показателей свидетельствует о принципиальной статистической неоднородности последних, что выражается в коэффициентах вариации ($St.dev.(X)*100 \% / Mean(X)$), существенно превышающих 100 %. Вся совокупность данных убедительно демонстрирует отсутствие общих межрегиональных явлений в результативности экологического контроля. Это означает, что деятельность в области экологического контроля следует строить и регулировать, основываясь на особенностях природопользования в каждом регионе.

Арбитражный эффект экологического контроля различных природных объектов и источников воздействия на них. Из предыдущего раздела следует, что наибольший научный интерес представляет не территориальное распределение значений показателей АЭЭК, которое в значительной степени является производным от особенностей межрегионального распределения и использования природных ресурсов, фактического состояния производительных сил, а связь показателей АЭЭК с видами объектов окружающей природной среды и источниками влияния на них. Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что наибольший вклад в количество претензий связан с правонару-

Таблица 3 – Вклады (в %) видов природных объектов и источников влияния на них в общее количество претензий и общую сумму претензий (убытков), предъявленных органами ГЭИ в течение года

Вид природного объекта, источник влияния	Количество претензий (исков), % годового числа		Исковые убытки, грн. и % годовой суммы	
	2012	2013	2012	2013
	5322 исков.	5603 исков	995417,28	1278826,05 г
Водные ресурсы	33	30	80	77
Атмосферный воздух	20	21	2	9
Земельные ресурсы	14	12	14	12
Земли водного фонда	1	3	1	0
Обращение с отходами	0	0	0	0
Растительный мир	24	25	2	2
Животный мир	1	1	0	0
Рыбные ресурсы	3	4	0	0
Прир.-заповедн. фонд	4	4	1	0
Источники ионизирующего излучения	0	0	0	0
Посты экологического контроля	0	0	0	0
Недра Рескомприроды Крыма	0	-	1	-

шениями относительно водных ресурсов (31,1 %), второй по численности вклад – с правонарушениями относительно растительного мира (24,5 %), а третий – относительно атмосферного воздуха (20,5 %).

Наибольший вклад по сумме исков связан с правонарушениями относительно водных ресурсов (78,5 %), второй по сумме – с земельными ресурсами (13 %), а третий – с атмосферным воздухом (5,5 %). Основываясь на размерах убытков можно утверждать, что наиболее важными для экономического реагирования на нарушения природоохранного законодательства оказываются методики [3,4,6] в приведенной последовательности. Приоритетное экономическое значение среди всех правонарушений имеют нарушения, связанные с водными ресурсами.

Следовательно, основное внимание и усилия должны быть направлены на разработку, совершенствование и применение соответствующих методик.

Ресурсная структура введенных показателей АЭЭК за два последних года приведена в табл. 4. В столбце 1 этой таблицы используется следующая нумерация (по значениям j) видов ресурсов и источников воздействия на них: Всего; 1 – Водные ресурсы, в т. ч.: 2 –поверхностные, 3 – морские, из них: 4 – береговые объекты, 5 – корабли, морские суда, др. плавучие средства; 6 – подземные; 7 – Атмосферный воздух, в т.ч.: 8 – стационарные объекты, из них: 9 – предприятия, организации, 10 – автотранспортные предприятия, 11 – передвижные транспортные средства; 12 – Земельные ресурсы; 13 – Земли водного фонда; 14 – Обращение с отходами, в т.ч.: 15 – с промышленными, 16 – с бытовыми; 17 – Растительный мир, в т.ч.: 18 – леса; 19 – Животный мир, в т.ч.: 20 – браконьерство; 21 – Рыбные ресурсы, в т.ч.: 22 – браконьерство; 23 – Природно-заповедный фонд; 24 – Источники ионизирующего излучения; 25 – Посты экологического контроля; 26 – Недра Рескомприроды Крыма. Анализ данных в этой таблице позволяет количественно обосновать и определить приоритетные направления развития экологического контроля, в частности, его методического обеспечения.

Среднее значение за два 2012 – 2013 года служит критерием и позволяет ранжировать виды контролируемых природных ресурсов по величине показателя УЦ-АЭЭК, % / иск. Выполненное ранжирование представлено на рис. 1. Из него видно, что наименьшие значения показателя (до 10 % / иск) последовательно имеют: водные ресурсы, земельные ресурсы и земли водного фонда, несколько большее – природно-заповедный фонд (ПЗФ). Далее с существенным возрастанием (в от более 2-х до почти 6-и раз) располагаются

остальные виды природных ресурсов. Следовательно, для увеличения общего АЭЖ основные мероприятия и усилия следует направлять на улучшение средств и процедур государственного экологического контроля водных (приоритет 1), земельных (приоритет 2) ресурсов и ПЗФ (приоритет 3).

Таблица 4 – Структура интегральных показателей АЭЖ по видам природных ресурсов и источникам воздействия на них в 2012-2013 годах

J	К-АЭЖ, %		Ц-АЭЖ, %		УУП, тыс. грн. / иск		УУВ, тыс. грн. / иск		УЦ-АЭЖ, % / иск	
	2012	2013	2012	2013	2012	2013	2012	2013	2012	2013
1	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
–	2,9	2,7	4,8	3,0	187	228	11	8,4	6,1	3,7
1	2,6	2,2	3,0	2,2	457	578	17	15	3,7	2,6
2	0,9	4,2	1,0	4,1	937	204	12	9,0	1,2	4,4
3	27,1	6,5	29,4	6,4	168	678	52	54	31,2	8,0
4	2,9	0,1	3,2	0,1	725	1469	33	3,0	4,6	0,2
5	111	17,1	112	17,1	49	353	55	65	112	18,3
6	3,2	1,3	3,8	1,3	223	767	11	12	4,9	1,6
7	10,5	6,9	61,9	6,9	19	101	12	7,1	61,4	7,0
8	10,5	6,9	61,9	6,9	19	101	12	7,1	61,4	7,0
9	10,5	6,9	61,9	6,9	19	101	12	7,1	61,4	7,0
10	0,0	0,0	0,0	0,0	11	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
11	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
12	1,0	1,1	3,8	1,8	187	225	12	7,0	6,5	3,1
13	0,6	1,2	0,8	8,8	150	5,9	2,0	0,7	1,3	12,2
14	100	0,0	100	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	100	0,0
15	2,4	0,0	100	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	100	0,0
16	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
17	8,3	8,4	24,9	28,8	16	14	5,3	4,6	32,7	34,0
18	8,2	6,3	27,5	25,2	16	13	5,4	3,8	33,4	28,5
19	2,4	20,2	15,2	73,8	4,3	3,8	1,2	3,2	27,1	85,2
20	9,8	29,7	50,4	58,9	2,5	6,5	2,8	4,7	112	72,0
21	1,3	7,0	8,8	20,5	4,7	2,9	0,6	1,0	12,7	33,6
22	3,9	12,1	8,3	21,5	4,8	4,5	0,6	1,9	11,5	42,3
23	1,4	1,4	3,9	7,8	30	20	3,0	2,5	9,9	12,9
24	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
24	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
25	1,6	-	1,6	-	416	-	43	-	10,3	-

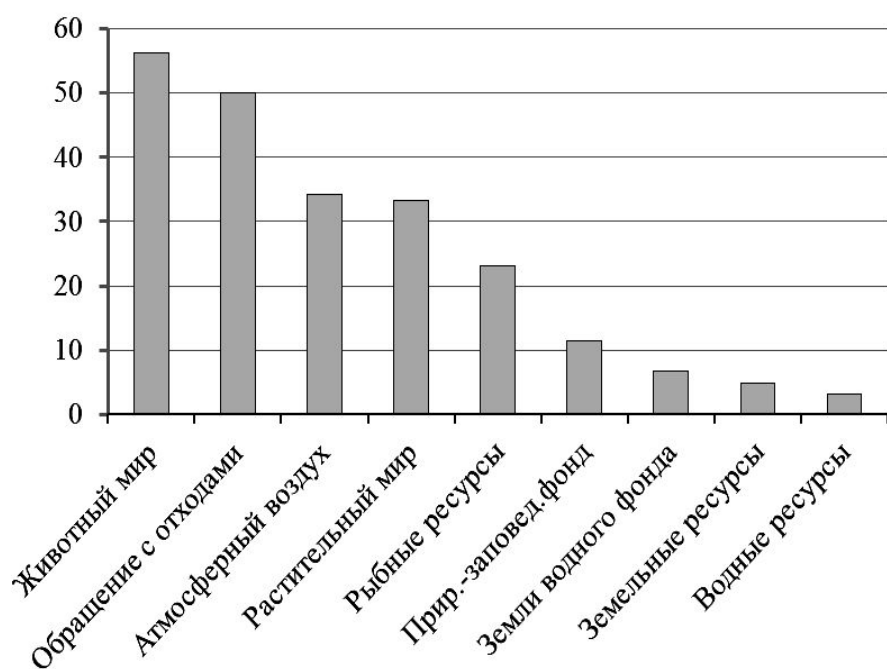


Рис. 1 – Ранжирование средних за 2012 и 2013 г. значений показателя УЦ-АЭЭК по видам контролируемых природных ресурсов: ось ординат – % / иск.

Два первых приоритета совпадают с ранжированием по наибольшим значениям показателя УУВ, тыс. грн. / иск, приведенным на рис. 2.

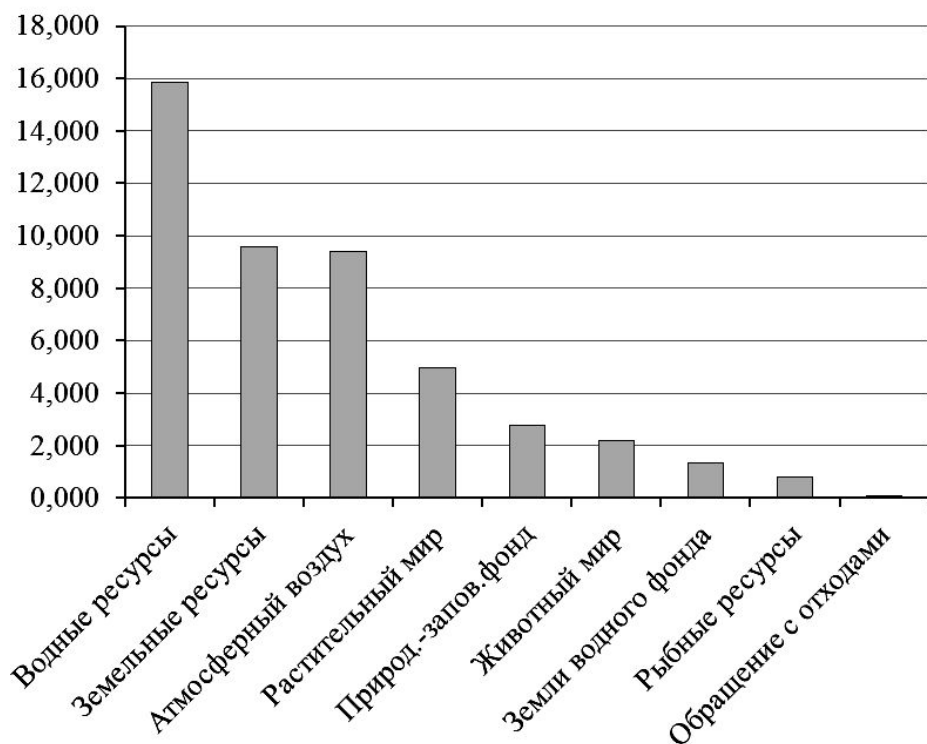


Рис. 2. Ранжирование средних за 2012 и 2013 г. значений показателя УУВ по видам контролируемых природных ресурсов: ось ординат – тыс. грн. / иск.

Полученные результаты позволяют обосновать соответствующие приоритетные направления дальнейшего развития государственного экологического контроля, в первую очередь, его методического обеспечения: водные и земельные ресурсы. Таким образом, в качестве приоритетов по двум критериям следует рассматривать методики [3, 4]. Совместное использование различных наборов показателей из табл. 4 позволяет планировать деятельность по экологическому контролю различных природных объектов и прогнозировать её результаты.

Выводы и перспективы дальнейших исследований. Количественная характеристика результативности деятельности органов ГЭИ, определение путей ее повышения является важной и актуальной задачей. В 2012 – 2013 г. лишь 3 – 5 % исков (по количеству и сумме убытков) к природопользователям получали удовлетворение.

Одной из главных причин являются недостатки методик определения фактов и характеристик нарушений, убытков, понесенных государством.

Совершенствование методик требует сложных, продолжительных и затратных процессов, поэтапности и установления приоритетов отдельных направлений, строго научного обоснования. АЭЭК и его показатели служат основой вектора соответствующих усилий.

Для решения проблемы введено 5 новых количественных эколого-экономических показателя результативности претензионной деятельности ГЭИ в целом и её территориальных органов.

Определено региональное распределение значений введенных показателей по различным видам использования природных ресурсов и природоохранной деятельности. Совокупность полученных результатов демонстрирует отсутствие общих межрегиональных закономерностей в финансовой результативности экологического контроля. Деятельность в области экологического контроля следует строить и регулировать, основываясь на особенностях природопользования в каждом регионе.

Наибольшие доли в количестве претензий связаны с правонарушениями относительно водных ресурсов, растительного мира, атмосферного воздуха. Наибольшие вклады по годовой сумме исковых убытков вызваны правонарушениями относительно водных ресурсов (78,5 %), земельных ресурсов (13 %), атмосферного воздуха (5,5 %).

Приоритетными направлениями совершенствования экологического контроля по нескольким наиболее важным критериям экономической резуль-

тативности определены водные и земельные ресурсы. Контроль использования этих видов природных ресурсов требует первоочередного улучшения соответствующих методик и процедур.

К перспективным направлениям дальнейших исследований принадлежат научное обоснование и разработка новых редакций методик расчета убытков, а также соответствующих методик судебной экологической (инженерно-экологической и экологической) экспертизы, связанных с государственным экологическим контролем.

Список литературы: 1. Положення про Державну екологічну інспекцію України: ст. 1260. (затв. Указом Президента України від 13 квітня 2011 року № 454/2011) // Офіційний вісник України. – 2011. – № 29. – С. 272 – 275. 2. Основні засади (стратегія) державної екологічної політики України на період до 2020 року: ст. 158. (затв. Законом України від 21 грудня 2010 р. № 2818-VI) // Офіційний вісник України. – 2011. – № 3. – С. 13 – 33. 3. Методика розрахунку розмірів вішкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів: ст. 1899 (затв. наказ Міністерства охорони навколишнього природного середовища України 20.07.2009 № 389, зареєстр. в Міністерстві юстиції України 14 серпня 2009 р. за № 767/16783) (із змінами, внесеними згідно з наказами Міністерства екології та природних ресурсів № 220 від 30.06.2011, № 320 від 15.06.2012) // Офіційний Вісник України. – 2012. – № 48. – С. 68 – 69. 4. Методика визначення розмірів шкоди, зумовленої забрудненням і засміченням земельних ресурсів через порушення природоохоронного законодавства: ст. 1265 (затв. наказом Мінприроди України від 27.10.97 № 171 (у редакції наказу Мінприроди 04.04.2007 № 149), зареєстр. в Міністерстві юстиції України 5 травня 1998 р. за № 285/2725) // Офіційний вісник України. – 2007. – № 31. – С. 119 – 134. 5. Про затвердження такс для обчислення розміру шкоди, заподіяної порушенням законодавства про природно-заповідний фонд: ст. 2286 (затв. Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 541) // Офіційний вісник України. – 2013. – № 63. – С. 45 – 71. 6. Методика розрахунку розмірів відшкодування збитків, які заподіяні державі в результаті наднормативних викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря: ст. 151 (затв. наказ Міністерства охорони навколишнього природного середовища України 10.12.2008 № 639, зареєстр. в Міністерстві юстиції України 21 січня 2009 р. за № 48/16064) // Офіційний вісник України. – 2009. – № 5. – С. 120 – 124. 7. Закон України «Про основні засади державного нагляду (контролю) у сфері господарської діяльності»: ст. 1771 // Офіційний Вісник України. – 2007. – № 44. – С. 12 – 20. 8. Ответственность за ущерб окружающей среде в странах Восточной Европы, Кавказа и Центральной Азии (ВЕКЦА): Применение лучшего международного опыта / Отдел по анализу и оценке экологической результативности. Директорат по охране окружающей среды, ОЭСР. – 2012. – 37 с. – Режим доступа: <http://www.oecd.org/env/outreach/50247963.pdf>. 9. Яжлев И.К. Методическое обеспечение оценки ущерба окружающей среде в России и за рубежом / И.К. Яжлев // Экология производства. – 2006. – № 6. – С. 23 – 29. 10. Омелянюк Г.Г. О возможности использования специальных знаний для установления ущерба, причиненного экологическим правонарушением / Г.Г. Омелянюк, Н.В. Михалева // Теорія та практика судової експертизи і криміналістика. – 2011. – Вип. 11. – С. 561 – 568. 11. Уберман В.И. Методические проблемы определения фактов и характеристик сверхнормативных сбросов загрязняющих веществ / В.И. Уберман // Проблемы охраны навколишнього природного середовища та екологічна безпека. – 2014. – Вип. 3. – (в печати). 12. Уберман В.И. Критерии арбитражного эффекта экологического контроля / В.И. Уберман,

Л.А. Васьковец // Вісник НТУ "ХПІ". – 2007. – № 8. – С. 132 – 148. **13.** Уберман В.И. Арбитражный эффект экологического контроля земель производственных площадок / В.И. Уберман, А.Е. Васюков // Проблемы охорони навко-лишнього природного середовища та екологічна безпека. – 2009. – Вип. 31. – С. 173 – 188. **14.** Уберман В.И. Эколого-экономическая оценка сверхнормативных сбросов загрязняющих веществ / В.И. Уберман, Л.А. Васьковец // Вісник НТУ "ХПІ". – 2012. – № 44. – С. 79 – 87. **15.** Уберман В.И. Эффективность определения убытков, причиненных государству вследствие сброса загрязняющих веществ / В.И. Уберман // Екологічна безпека: проблема і шляхи вирішення: VII Міжнар. наук.-практ. конф., 10-14 вер. 2012 р.: збірник. стат. у 2-х т. – Х, 2012. – Т. 2. – 2012. – С. 145 – 151. **16.** Державна екологічна інспекція України. – Режим доступу: http://dei.gov.ua/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=69&Itemid=320.

References: **1.** Regulation on State Ecological Inspectorate of Ukraine: art. 1260 (approved by the Decree of the President of Ukraine on April 13, 2011 № 454/2011) // Official Visnyk of Ukraine. – 2011. – № 29. – P. 272 – 275. **2.** Basic principles (strategy) of the State Environmental Policy of Ukraine for the period till 2020: art. 158 (approved by the Law of Ukraine of 21 December 2010 № 2818-VI) // Official Visnyk of Ukraine. – 2011. – № 3. – P. 13 – 33. **3.** Estimation methodology for reimbursement of damages caused by violation of the legislation on the protection and sustainable use of water resources: art. 1899. (approved by Order of the Ministry of Environmental Protection of Ukraine 20.07.2009 № 389, registered with the Ministry of Justice Ukraine August 14, 2009 under number 767/16783) (as amended by Order of the Ministry of Ecology and Natural Resources № 220 of 30.06.2011, № 320 from 15.06.2012) // Official Visnyk of Ukraine. – 2012, № 48. – P. 68 – 69. **4.** Methods of determining the amount of damage caused by pollution and contamination of land resources due to violations of environmental legislation: art. 1265 (approved by Order Mynpryrody Ukraine from 27.10.97 № 171 (as revised under the Ministry of Environment 04.04.2007 № 149) registered with the Ministry of Justice of Ukraine on May 5, 1998 under number 285/2725) // Official Visnyk of Ukraine. – 2007. – № 31. – P. 119 – 134. **5.** Approval on tariffs to calculate the amount of damage caused by breach of the laws of Nature Reserve Fund: art. 2286. (approved by the Cabinet of Ministers of Ukraine dated July 24, 2013 № 541) // Official Visnyk of Ukraine. – 2013. – № 63. – P. 45 – 71. **6.** Methods for determining the amounts of damages that are caused by the state as a result of excessive emissions of pollutants into the atmosphere: art. 151 (approved by Order of the Ministry of Environmental Protection of Ukraine 10.12.2008 № 639, registered with the Ministry of Justice Ukraine January 21, 2009 under № 48/16064) // Official Visnyk of Ukraine. – 2009. – № 5. – P. 120 – 124. **7.** Law of Ukraine "On the Fundamentals of State Supervision (Control) in Economic Activities": art. 1771 // Official Visnyk of Ukraine. – 2007. – № 44. – P. 12 – 20. **8.** Responsibility for damage to environment of the okruzhayushey in developing countries of Eastern of Europe, the Caucasus and in Central Asia (EECCA): Application luchsheho mezhdunarodnogo Experience / Division of through analysis and evaluation of ekolohycheskoy performance. Directorate for Orhan okruzhayushey environment, OECD. – 2012. – 37 p. – Mode of access: <http://www.oecd.org/env/outreach/50247963.pdf>. **9.** Yazhlev I.K. Methodical maintenance of environmental damage assessment in Russia and abroad / I.K. Yazhlev // Environment of production. – 2006. – № 6. – P. 23 – 29. **10.** Omelyanyuk Hh.Hh. The possibility of using of special knowledge to establish the damage caused by an environmental offense / Hh.Hh. Omelyanyuk, N.V. Mikhaleva // Theory and practice of forensics and criminology. – 2011. – Vol. 11. – P. 561 – 568. **11.** Uberman V.I. Methodological problems of determining the facts and characteristics of excessive discharge of pollutants / V.I. Uberman // Problems of environmental protection and ecological safety. – 2014. – Vol. 3. – (In the press). **12.** Uberman V.I. Criteria of arbitration effect of environmental control / V.I. Uberman, L.A. Vaskovets // Visnyk NTU "KhPI". – 2007. – № 8. – P. 132 – 148. **13.** Uberman V.I. Arbitration effect of environmental control of lands within

industrial sites / V.I. Uberman, A.E. Vasyukov // Problems of environmental protection and ecological safety. – 2009. – Vol. 31. – P. 173 – 188. **14.** Uberman V.I. Ecological and economic assessment of excessive discharge of pollutants / V.I. Uberman, L.A. Vaskovets // Visnyk NTU "KhPI". – 2012. – № 44. – P. 79 – 87. **15.** Uberman V.I. The effectiveness of determination of losses for the State caused Pollutant Discharges / V.I. Uberman // Environmental Security: Problems and Solutions: VII Intern. scien.-pract. conf., 10-14 sep. 2012 y.: Book of sci. papers. in 2 vol. – Kh., 2012. – Vol. 2. – 2012. – P. 145 – 151. **16.** Ukraine State Environmental Inspectorate. – Mode of access: http://dei.gov.ua/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=69&Itemid=320.

Поступила в редакцію (Received by the editorial board) 24.03.14

УДК 504.064:502.35:35.072.6

Показатели арбитражного эффекта экологического контроля / В.И. УБЕРМАН, Л.А. ВАСЬКОВЕЦ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 147 – 162. – Бібліогр.: 16 назв. – ISSN 2079-0821.

Розглянуто концепцію і введено поняття арбітражного ефекту екологічного нагляду (контролю), який виконується органами Державної екологічної інспекції України. Запропоновано показники претензійної діяльності інспекції, що характеризують такий ефект. Оцінено ефект контролю по Україні вцілому, для її регіонів та за видами контрольованих природних об'єктів. Як одну з причин вкрай низького ефекту визначено погану якість методичних документів, якими керується інспекція. Кількісно обґрунтовано та визначено пріоритетні напрями підвищення ефекту та розвитку методичної бази контролю.

Ключові слова: екологічний контроль, претензійна діяльність, результативність державного контролю, збитки держави.

UDC 504.064:502.35:35.072.6

Indices of arbitration effect of environmental inspectioning / V.I. UBERMAN, L.A. VASKOVETS // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 147 – 162. – Bibliogr.: 16 names. – ISSN 2079-0821.

The concept of arbitration effect from inspecting of users of natural objects is introduced and principles of the activity performed by regional agencies of the State Environmental Inspectorate of Ukraine are examined. The indexes of financial claimers activity for claims that characterize this effect are proposed. Effects from the inspecting activity in Ukraine as a whole as for its regions and for kinds of inspected natural objects are estimated. As one of causes for the extremely low effect are bad quality of guidance documents that govern the Inspectorate activity. Quantitatively substantiated and identifies priority directions for improving the effect and for development of methodological framework for the inspecting.

Key words: environmental inspecting, activity for financial claims, effect from State Inspectorate, losses from environmental violations.

А.О. ФЕДОРЕНКО, ас., ТНУ, Сімферополь,
В.С. КУБЛАНОВСЬКИЙ, д-р хім. наук, проф., ІОНХ, Київ
Е.Д. ПЕРШИНА, канд. хім. наук, доц., ТНУ, Сімферополь,
О.М. ФЕДОРЕНКО, д-р хім. наук, проф., ТНУ, Сімферополь.

НІОБІЄВИЙ КАТОД ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ ТИТАНУ(III) СУЛЬФАТУ В ТЕХНОЛОГІЇ ТИТАНУ (IV) ОКСИДУ

Досліджено електродні матеріали, які мають низьку перенапругу виділення водню та кисню, високу стійкість у розчинах сульфатної кислоти, а також, можуть бути перспективними для роботи при густині струму не менше 5,0 А/дм². Матеріалом аноду обрано сталь AISI-304 з покриттям MnO₂, катоду – ніобій (НБР-0), який має високі показники в електрохімічних процесах при рН < 7,0.

Ключові слова: перенапруга водню, ніобій, титан(III) сульфат, титан (IV) оксид.

Вступ. Головною проблемою сульфатної технології виробництва пігменту є присутність в технологічних розчинах іонів заліза (III), які накопичуються при розкладенні ільменіту (FeTiO₃). Відомо, що залізо(III) легко гідролізується в інтервалі рН = 1,6 – 3,5 [1], що суттєво ускладнює отримання діоксиду титану високої білизни. Гідролізовані іони заліза утворюють колоїдні частинки, які міцно адсорбуються на поверхні пасти гідрату діоксиду титану (TiO(OH)₂). При прожарюванні гідролізовані іони заліза перетворюються в оксиди заліза, що суттєво впливає на якість пігменту. Тому необхідно Fe³⁺ відновити Fe²⁺, що гідролізується тільки в інтервалі рН = 6,6 – 9,0, та не впливає на стан пасти TiO(OH)₂, при її утворенні при рН = 0,7 – 3,0.

Для досягнення більш ефективних результатів виробництва діоксиду титану необхідно впровадити замість хімічного відновлення іонів Fe³⁺ та TiO²⁺ металобрухтом заліза та порошковим алюмінієм технологію електрохімічного відновлення цих сполук. Також необхідно удосконалити технології, які були запропоновані раніше [2, 3]. До недоліку цих технологій відноситься їх надмірна енерговитратність за рахунок використання металів електродів з великою перенапругою виділення водню (Pb, Hg) та їх надмірна екологічна небезпечність. За існуючою на теперішній час сульфатною технологією на 1 т пігментного TiO₂ утворюється 8 т відходів.

Мета досліджень. Метою досліджень було виявлення матеріалів для виготовлення катодів і анодів, які повинні бути використані у електрохіміч-

© А.О. Федоренко, В.С. Кублановський, Е.Д. Першина, О.М. Федоренко, 2014

ному відновлені іонів Fe^{3+} до Fe^{2+} у виробництві пігментного TiO_2 та синтезу активного відновника титану (III). У якості аноду досліджувались: вуглецева тканина, тефлон/вуглець (8 %), MnO_2 на струмопідводі AISI-304, сітка, свинець (Csu2), титан (BT1-00) та катоду – 12X18H10T, сітка, Л63, сітка AISI-304, сітка, Csu2 , BT1-00, ОРТА, сітка, НБР-0. Електроліт – 30 % H_2SO_4 (хч). Стаціонарні поляризаційні криві отримували на потенціостаті ПИ-50-1.1 із програматором ПР-8 в термостатованій комірці ЯСЕ-2. Залежності струму від потенціалу реєстрували за допомогою самописця ПДА-1. В якості електрода порівняння використовували хлор-срібний, який був підведений до робочого електрода за допомогою капіляра Луггіна. Допоміжний електрод виготовлений з платини. Поляризацію ніобієвої пластини (площа робочої поверхні 4 мм^2) проводили у розчині $1,0 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ при температурі $25 \text{ }^\circ\text{C}$, швидкість зміни потенціалу $1,0 \text{ мВ с}^{-1}$, рівноважний потенціал $0,634 \text{ В}$.

Експериментальна частина. На підставі проведених досліджень встановлено, що ніобієвий катод проявляє різні властивості в залежності від методу попереднього насичення воднем його поверхні (рис. 1).

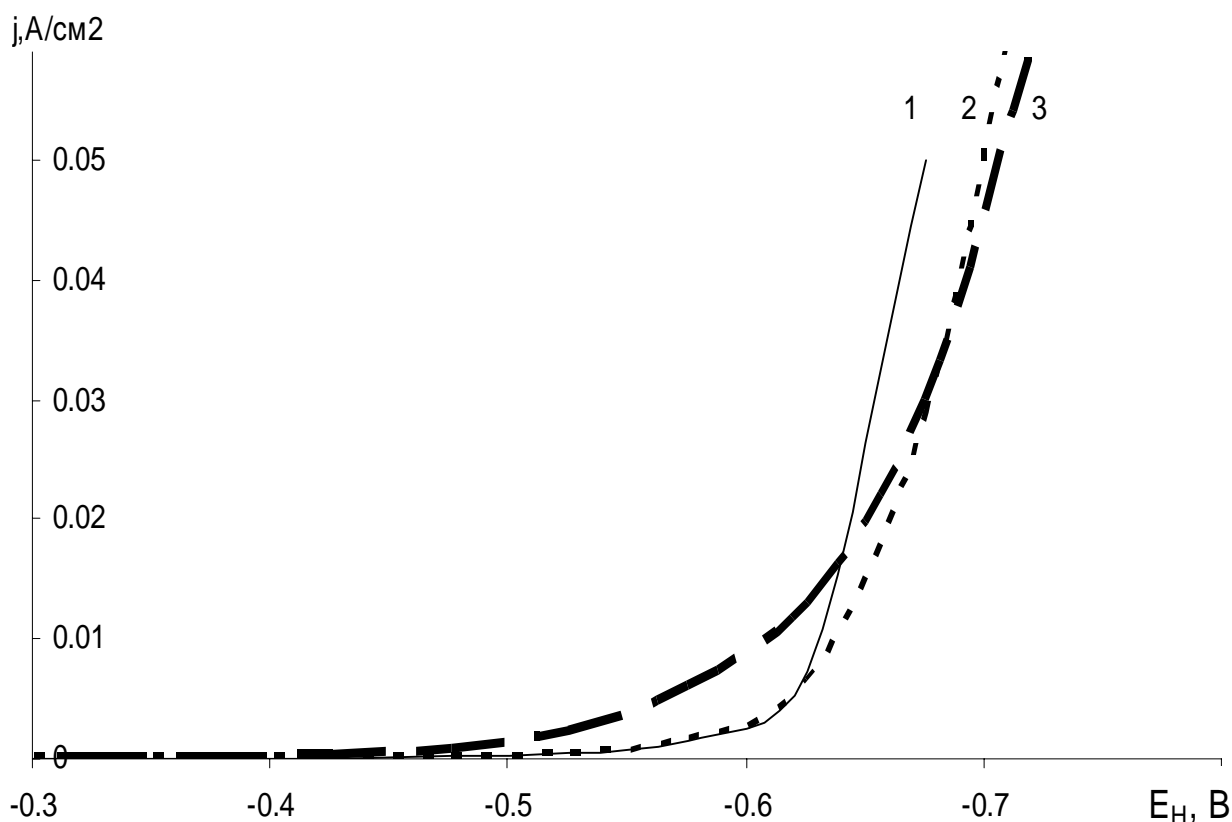


Рис. 1 – Потенціодинамічна залежність на ніобієвому катоді: 1 – без попередньої обробки, 2 – насичений воднем попередньо, 3 – насичений воднем при катодній поляризації 5 хв.

Аналіз залежності логарифму густини струму від електродного потенціалу для трьох станів ніобію дає чітке уявлення, що кращім катодом може бути ніобій, який насичений воднем без посередньо перед дослідженням з найменшою напругою.

Поверхня ніобію покрита оксидами, на якій зворотно адсорбується водень. Для повністю окисненого електрода стаціонарний потенціал описується наступною залежністю;

$$E = E_{Nb/Nb_2O_5}^0 + \frac{RT}{nF} \lg[H^+].$$

При адсорбції аніонів та при частковому відновленні плівки Nb_2O_3 зворотність H^+ порушується, тому потенціал електрода із ніобію стає компромісним. Отже, механізм виділення водню суттєво залежить від гідридної фази у поверхневих шарах.

Що також підтверджується аналізом із розрахункових даних по рівнянню Тафеля для виділення водню на ніобієвій пластині. Кінетичні параметри процесу виділення водню на катодах з ніобію з різною природою підготовки поверхні наведено в таблиці.

Таблиця Кінетичні параметри виділення водню в залежності від матеріалу катоду

№, п.п.	Параметр	Ніобій	Ніобій насичений воднем попередньо	Ніобій насичений воднем перед дослідженням
1	<i>a</i>	-1,48	-1,23	-1,07
2	<i>b</i>	- 0,10	- 0,10	- 0,12
3	α	0,59	0,59	0,49
4	j_0	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$

Початок виділення водню ($-0,55$ В по водневій шкалі), а також його механізм однаковий, як на чистому ніобії, так і попередньо насиченому воднем рис. 1. Відмінність виявляється у значеннях перенапруги виділення водню, а також у значеннях коефіцієнта *a* рівняння Тафеля. Також інше значення має струм обміну $1,6 \cdot 10^{-15}$ (А·см⁻²) та $2,5 \cdot 10^{-13}$ (А·см⁻²) відповідно.

Для більш кращого розуміння, як впливає насичення ніобію воднем на поведінку електрода, нами було безпосередньо перед дослідженням поляризовано ніобієвий електрод при потенціалі $-0,62$ В, (протягом 5 хв., густина струму $0,060$ А·см⁻²).

Було помічено значна зміна кінетичних показників – перенапруга виді-

лення водню зменшилася на 0,5 В, а струм обміну зріс на 6 порядків. Значення константи a є меншим ніж на чистому ніобії внаслідок тривалого попереднього виділення водню. Раніше були зроблені неодноразові спроби встановити зв'язок між перенапругою виділення водню на металі та його фізико-хімічними властивостями, наприклад, каталітичною властивістю, роботою виходу електрона.

Нами встановлено наявність кількісного зв'язку між експериментально визначеною величиною перенапруги водню і поверхневою енергією металу.

Виходячи із того, що при насиченні воднем струм обміну зростає, а перенапруга зменшується, то згідно рис. 1 має дещо послаблюватися зв'язок Nb–H, що відповідно покращує каталітичні властивості ніобію у реакціях відновлення.

Це можливо побачити з циклічної вольтамперної залежності, рис. 2а.

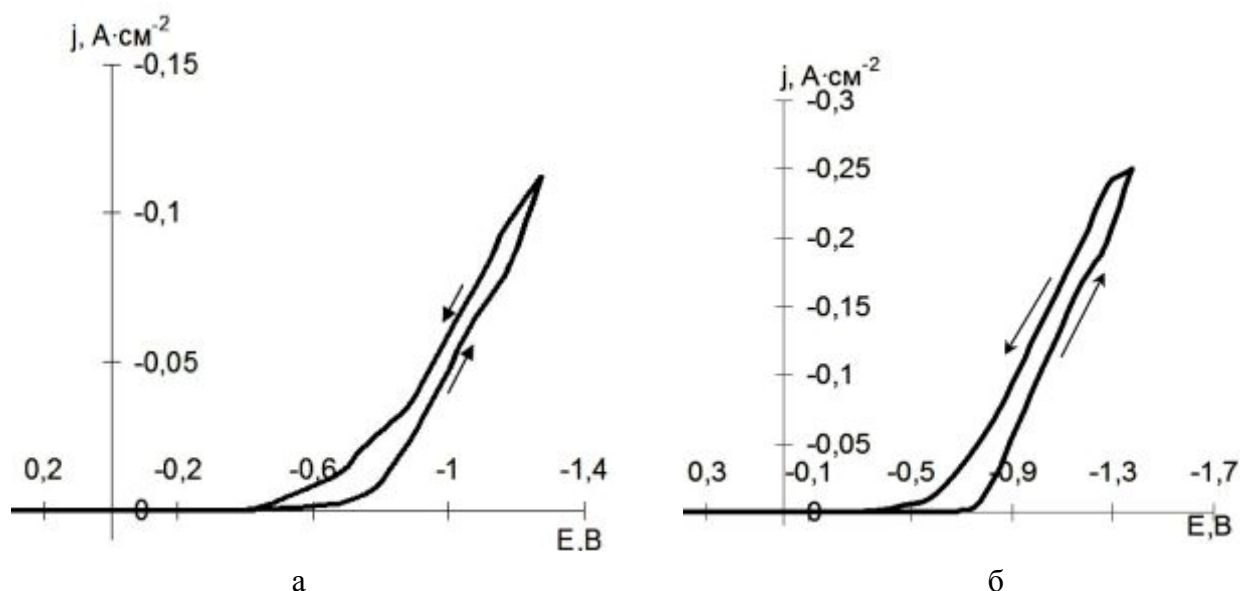


Рис. 2 . Циклічні вольтамперні залежності: а – для чистого ніобію, б – для насиченого воднем ніобію (безпосередньо перед дослідженням). Швидкість розгортки потенціалу $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Аналогічне дослідження виконано для безпосередньо насиченого воднем ніобію перед отриманням циклічної вольтамперної залежності, рис. 2б.

Слід звернути увагу на петлю, яка має більш широке поле і вищу щільність струму.

Циклічна вольт амперна залежність для насиченого воднем ніобію майже повністю повторює хід аналогічно, як і для чистого ніобію. Зворотній хід після катодної поляризації відрізняється від класичного (коли зворотна лінія

іде нижче лінії катодної поляризації). Якщо безпосередньо перед дослідженням провести насичення воднем ніобію, то вигляд циклічної залежності дещо змінюється (рис. 2б). Насичення поверхні ніобію воднем приводить до зростання швидкості катодного процесу. Це можна пояснити тим, що в системі Nb–H проявляються каталітичні властивості в реакції виділення водню.

Nb відноситься до металів на яких виділення водню лімітується електрохімічною десорбцією.

Відповідно до теорії Гейеровського-Горіуччі першою стадією є розряд гідроксонієвого іону і утворення атому водню, адсорбованого металом H–M: Адсорбований атом водню вступає у взаємодію з адсорбованим гідроксонієвим іоном. Результатом такої взаємодії є виникнення перехідного комплексу.

В цьому комплексі частини H та H⁺, розташовуючись симетрично відносно осі зв'язку між молекулою води і металом (H₂O–M), утворюють іон H²⁺, зв'язаний одночасно з поверхнею металу та з молекулою води.

Зв'язок з металом забезпечується за рахунок валентного електрону, зв'язок з молекулою води – за рахунок позитивного заряду іону.

На наступній стадії одночасно з приєднанням електрона відбувається розрив існуючих зв'язків комплексу і утворення молекули водню, який за рахунок десорбції, видаляється з поверхні розділу електрод – електроліт.

Кінетичне рівняння розряду водню на ніобії описується рівнянням електрохімічної десорбції

$$i_k = k\theta[H^+]_s e^{\frac{a_n F(E-\Psi')}{RT}}$$

При $\Psi' \rightarrow 0$ та $\theta \rightarrow 0$ маємо сповільнений розряд за рівнянням Тафеля.

Нахил складає 0,12 В при 25 °С та $a = 0,5$.

Тому розряд іонів водню сильно залежить від стану поверхні, ступеню адсорбції водню, утворення гідридів та продуктів включення водню у кристалічну ґратку ніобію.

Все це впливає на перенапругу виділення водню у часі від сили струму і поляризації. Загалом можна сказати, що насичення поверхні ніобію воднем покращує його каталітичні властивості.

На підставі одержаних результатів запропонована модель відновлення водню через утворення молекулярного іоні водню (H₂⁺) та естафетного механізму передачі електронів від катоду до інших іонів водню (H⁺) або іонів акцепторів електронів, слід згадати про не стандартну поведінку ніобію. Ніобій

дуже добре утворює гідриди (NbH) [4, 5] і добре адсорбує водень, тому рекомбінація водню повинна бути повільнішою, але на практиці спостерігається навпаки.

Якщо прийняти естафетну модель переносу електрона за допомогою утворення молекулярного іону водню, то тоді адсорбований водень на катоді із ніобію відновлюється (H^0) і утворює з H^+ іон H_2^+ [6]. До H_2^+ адсорбується H^+ на який передається електрон і відновлює його, далі цей процес повторюється. Результати досліджень представлені на рис. 3.

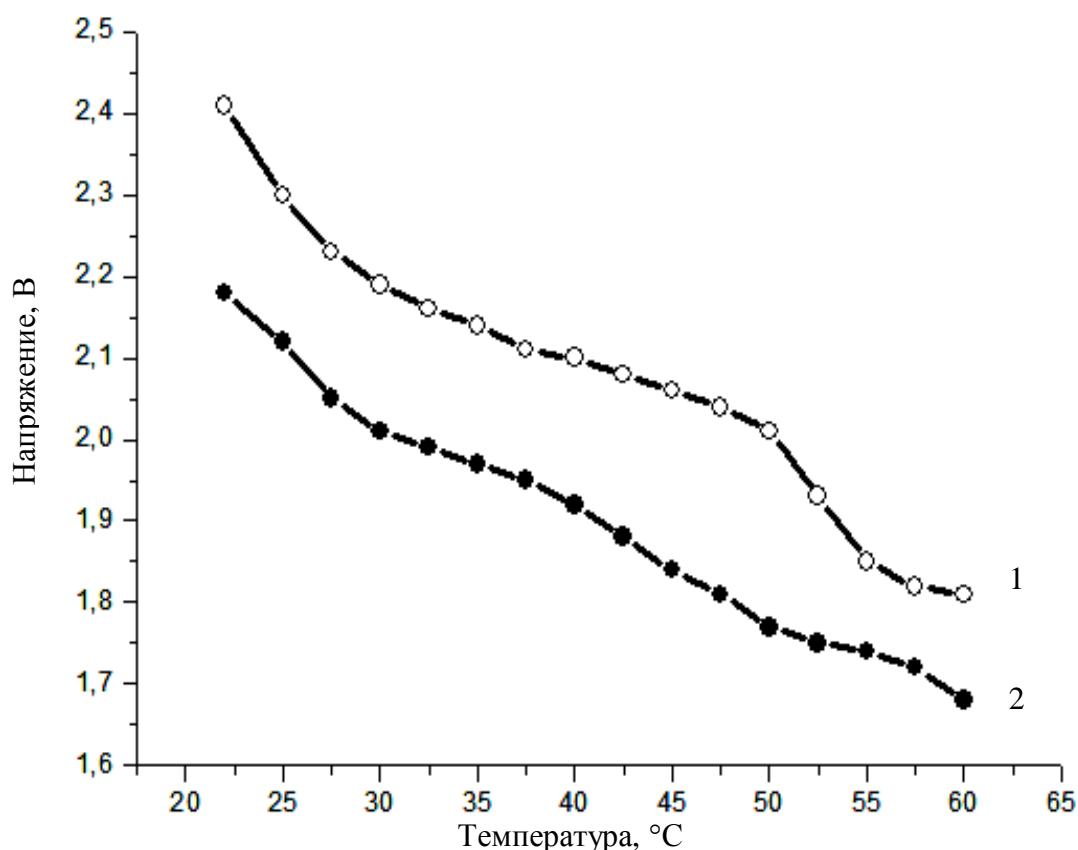


Рис. 3 – Залежність перенапруги виділення водню від температури при густині струму $3,5 \text{ А/дм}^2$ в системах: 1 – $Nb_{(k)} - (AISI-304) - MnO_{2(a)} - H_2SO_4 - H_2O$; 2 – $Nb_{(k)} - (AISI 304) - MnO_{2(a)} - TiOSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$.

Доказом цієї схеми, на наш погляд, є дослідження перенапруги виділення водню на ніобію від температури в двох системах: $Nb - H_2SO_4 - H_2O$ і $Nb - H_2SO_4 - TiOSO_4 - H_2O$.

В дослідженні використані електроліти з концентраціями, які мають технологічні розчини при виробництві пігментного діоксиду титану. При дослідженні серій розчинів 1 і 2 використано джерело живлення Б5-47 при постійній щільності струму $3,5 \text{ А/дм}^2$ в 10 % H_2SO_4 .

Електропровідність розчину 1 склала 52,0 См/м, рН = 0,72, показник заломлення $n^{25} = 1,342$, густину $d = 1,0657$ г/см³.

Зміни температури у системах виконані в інтервалі 25,0 – 60,0 °С.

Серія розчину 2 окрім указаних речовин мала додаток TiOSO₄, при цьому питома електропровідність електроліту дорівнювала 51,6 См/м, рН = 0,87, $n^{25} = 1,349$, $d = 1,0979$ г/см³, температурний режим розчинів змінювався в тих же межах. Концентрація розчину TiOSO₄ становила 47,63 г/дм³.

В якості аноду використана AISI-304 з покриттям діоксиду мангану.

На рис. 3 видно, що в другій системі напруга значно менше від температури, так при 25 °С має різницю в 0,28 В, а при 60 °С на 0,13 В. Таке пониження напруги при відновленні TiO²⁺ до Ti³⁺ легко обґрунтовується естафетним механізмом передачі електрона до акцептора з меншим фактором молекулярної дифузії. Різниця в активності ніобію насиченого воднем попередньо має більшу перенапругу відносно насиченого безпосередньо може бути пояснена тим, що накопичений попередньо водень на ніобію в більшості ввійшов в глиб його і для естафетного механізму недостатньо адсорбованих іонів.

Висновки:

- встановлено вплив насичення воднем поверхні ніобієвого катоду на кінетичні залежності виділення водню. Перенапруга виділення водню зменшується з накопиченням водню на поверхні металу;

- в системі Nb–H проявляються каталітичні властивості в реакції електрохімічного виділення водню у порівнянні з Nb;

- при підвищенні температури до 60 °С, в присутності іона акцептора електронів (TiO²⁺), потенціал катодного процесу знижується на 0,5 В;

- виявлено, що ніобієвий катод є стійким в розчинах сірчаної кислоти.

Список літератури: 1. Плющев В.Е. Химия и технология редких и рассеянных элементов: учеб. пособие для вузов в 3 ч. / В.Е. Плющев, С.Б. Степина, П.И. Федоров; под. ред. К.А. Большакова. – [2-е изд.]. – М.: Высш. Школа, 1976. – Ч II. – 1976. – 360 с. 2. А.с. 905199 СССР МКИ³ С 01. G 23/00. Способ получения раствора сульфата трехвалентного титана / В.А. Иоффе, В.А. Тюсуин, С.Я. Корниловских, С.И. Лукишина, Р.И. Садиков. – № 2895960/23-26; заявл. 20.03.80; опубл. 15.02.82, Бюл. № 6. 3. Котелевский В.А. Получение ниобиевых покрытий электролизом расплавленных сред / [В.А. Котелевский, Ф.В. Ковалев, Л.Е. Ивановский и др.] // Труды ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. – 1971. – Вып. 17. – С. 98 – 103. 4. Андреев Ю.Я. Энергетика выделения водорода на металлах с учетом их поверхностной энергии / Ю.Я. Андреев // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 242 – 248. 5. Рипан Р. Неорганическая химия Химия металлов: учебник для учащихся химических техникумов и студентов нехимических вузов в 2-х т. / Р. Рипан, И. Четяну; [пер. с рум. под ред. В.И. Спицын, И.Д. Колли]. – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 1972. – 871 с. 6. Федоренко А.А. Актуаль-

ные вопросы электрохимического восстановления ионов металлов в растворах серной кислоты // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – С. 168 – 175

References: 1. *Plushev V.E.* Chemistry and technology of rare and trace elements: manual for higher school in 3 part / *V.E. Plushev, S.B. Stepin, P.I. Fedorov*; under. ed. *K.A. Bolshakov*. – [2nd ed.]. – Moscow: Higher school, 1976. – Part II. – 1976. – 360 p. 2. Patent 905199 USSR MKI³ C 01. G 23/00. A method for producing a trivalent titanium sulphate solution / *V.A. Ioffe, V.A. Tyusuin, S.Y. Kornilov, S.I. Lukshina, R.I. Sadikov*. – № 2895960/23-26; stated 20.03.80; published 15.02.82, Bul. № 6. 3. *Kotelevsky V.A.* Preparation of niobium coatings electrolysis of molten media / [*V.A. Kotelevsky, F.V. Kovalev, L.E. Ivanovsky et al*] // Proceedings of the Institute of the electrochemistry USC AS USSR. – 1971. – Vol. 17. – P. 98 – 103. 4. *Andreev Y.Y.* Energy evolution of hydrogen on metals with regard to their surface energy / *Y.Y. Andreev* // Physical Chemistry of Surfaces and protection materials. – 2012. – Vol. 48, № 3. – P. 242 – 248. 5. *Ripan R.* Inorganic Chemistry. Chemistry of Metals: textbook for students of chemical colleges and universities to students of non-chemical in 2 t. / *R. Ripan, I. Tchetyany*; [tr. with rum. from ed. *V.I. Spitsyn, I.D. Collie*]. – Moscow: Mir, 1972. – Т. 2. – 1972. – 871 p. 6. *Fedorenko A.A.* Topical issues of the electrochemical reduction of metal ions in solutions of sulfuric acid // Visnyk NTU «KhPI». – 2013. – № 64 (1037). – P. 168 – 175.

Надійшла в редколегію (Received by the editorial board) 20.05.14

УДК 544.636/.638 +546.882

Ниобиевый катод для электрохимического синтеза титан (III) сульфата в технологии титан (IV) оксида / *А.А. ФЕДОРЕНКО, В.С. КУБЛАНОВСКИЙ, Е.Д. ПЕРШИНА, А.М. ФЕДОРЕНКО* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 163 – 170. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Исследованы электродные материалы, которые имеют низкую перенапряжение выделения водорода и кислорода, высокой стойкостью в растворах серной кислоты, а также могут быть перспективными для работы при плотности тока не менее 5,0 А/дм². Материалом анода избран сталь AISI-304 с покрытием MnO₂, катода – ниобий (НБР-0), который имеет высокие показатели в электрохимических процессах при pH < 7,0.

Ключевые слова: перенапряжение водорода, ниобий, титан (III) сульфат, титан (IV) оксид.

UDC 544.636/.638 +546.882

Niobium cathode for electrochemical synthesis of titanium (III) sulphate in the art titanium (IV) oxide / *A.A. FEDORENKO, V.S. KUBLANOVSKAYA, E.D. PERSHIN, A.M. FEDORENKO* // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 163 – 170. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

Investigated electrode materials which have a low overpotential of hydrogen evolution and oxygen, high stability in sulfuric acid solutions and may also be promising for the operation at a current density of not less than 5.0 A/dm². Anode material selected steel AISI-304 coated with MnO₂, cathode – Niobium (NBI-0) which is high in electrochemical processes at pH < 7,0.

Keywords: hydrogen overvoltage, niobium, titanium (III) sulfate, titanium (IV) oxide.

Д.С. СИДОРЕНКО, асп., НТУ "ХПИ",
Г.Г. ТУЛЬСКИЙ, д-р техн. наук, доц., НТУ "ХПИ",
Н.С. ОПАЛЕВА, канд. хим. наук, ст. научн. сотр., ХНУ,
В.Д. КАЛУГИН, д-р хим. наук, проф., ХНУ, Харьков

КОРРОЗИОННО–ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ В ВОДНО–НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ В ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Впервые представлены результаты скорости коррозионно-электрохимического растворения (V) сплавов алюминия (АД-0, АМЦ) в растворах с различным рН, в условиях гидродинамического переноса реагентов и продуктов в межфазном слое металл – раствор. Установлено влияние активаторов, окислителей, индифферентных электролитов, поверхностно-активных веществ (спиртов) на характер изменения скорости растворения сплавов в широком диапазоне рН.

Ключевые слова: АД-0, АМЦ, коррозионно-электрохимическое растворение; активаторы, окислители, диаграмма $V - \text{pH}$.

Введение. В настоящее время недостаточно исследовано растворение алюминия и его сплавов под влиянием спиртов, обладающих активационными, окислительными, поверхностно-активными и другими важными физико-химическими свойствами, вызывающих эффекты влияния состава раствора на скорость растворения металла. Принципиально новые результаты кинетики растворения сплавов алюминия, могут быть получены в условиях гидродинамического массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое. Гидродинамический режим массопереноса наиболее достоверно количественно имитирует транспорт реагентов и продуктов реакции металла в жидкой среде в технологических трубопроводах, теплообменных аппаратах и химические процессы взаимодействия компонентов среды с материалом транспортного канала [1 – 3].

Целью исследований являлось установление закономерностей растворения сплавов алюминия в условиях интенсивного массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое в широком диапазоне рН растворов.

Задачи исследования:

1) исследовать влияние состава растворов (рН, концентрации активаторов, окислителей, ПАВ – спиртов) на скорость растворения сплавов алюми-

© Д.С. Сидоренко, Г.Г. Тульский, Н.С. Опалева, В.Д. Калугин, 2014

ния (V) при различных скоростях вращения образца (ω);

2) установить специфику влияния природы компонентов растворов на характер растворения сплавов алюминия в условиях интенсивного массопереноса в межфазном слое;

3) сформулировать представления о механизме реакции на границе металл–раствор в условиях гидродинамического режима в широком диапазоне рН растворов.

Методика эксперимента. Для гравиметрических исследований растворения сплавов алюминия использовали цилиндрические образцы с размерами (мм): $d = 8,0$; $l = 110,0$. Образцы готовили по методике [4]. Образцы погружали в рабочие растворы при заданной скорости вращения ($\omega = 0 \dots 1500$ об/мин). Использовались реактивы квалификации "чда" и "х.ч.". рН измеряли с помощью рН-150 МК с электродом ЭСК-10603.

Результаты исследований. В растворах H_2SO_4 (0,1; 1,0; 3,0 М) с разделным добавлением в эти растворы солей $NaCl$, $Pb(Ac)_2$, $CuSO_4$, в всем интервале ω не установлено коррозии АД-0 и АМЦ. Однако, в растворах комбинированного состава (H_3O^+ , активатор – Cl^- , Pb^{2+} , Cu^{2+} , окислитель – $S_2O_8^{2-}$) наблюдается интенсивная коррозия сплавов. В этих условиях процесс растворения вероятно реализуется через окисление алюминиевой основы (или растворение оксида Al_2O_3) – до образования растворимой соли $Al_2(SO_4)_3$, и восстановление Pb^{2+} и Cu^{2+} до Pb^0 и Cu^0 , соответственно.

В растворах $NaOH$ (0,1; 1,0; 3,0 М) с добавками $NaCl$, $Na_2S_2O_8$, $NaAc$ ионизация АД-0 и АМЦ осуществляется в широком интервале значений ω , что можно объяснить ускорением процесса комплексообразования растворимых $[Al(OH)_4]^-$. Характер $V - \omega$ зависимостей для всех концентраций $NaOH$ имеет незначительную тенденцию к снижению (после достижения некоторого максимума V в интервале $\omega = 100 \dots 300$ об/мин.). Что говорит о формировании плотной плёнки $Al_2O_3 \cdot (Al(OH)_3)$, которая стабилизирует процесс окисления металлической основы.

Более точное представление о коррозии сплавов в различных режимах можно составить по результатам анализа зависимостей $V - pH$ для АД-0 (рис. 1) и АМЦ (рис. 2), построенных для 46 растворов различной химической природы. Результаты исследований показывают, что только в присутствии активаторов и окислителей взаимодействия в межфазном слое растворения сплавов могут реализоваться при $pH < 7$. При $pH < 7$, в условиях перемешивания скорость растворения обеих сплавов возрастает в 10...30 раз.

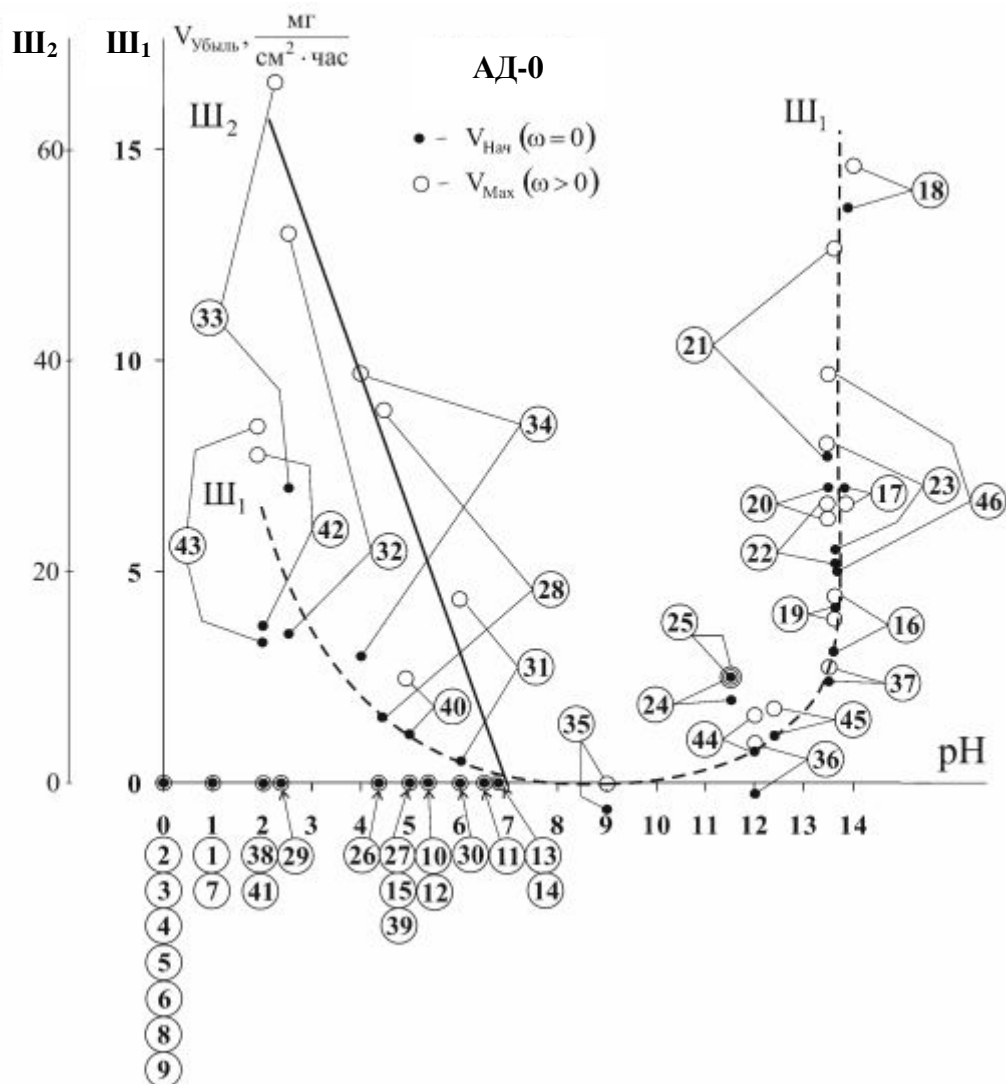


Рис. 1. Зависимости V – pH для АД–0 при перемешивании – ● и без – ○ для состава раствора (моль/л): 1 – 0,1 H_2SO_4 ; 2 – 1 H_2SO_4 ; 3 – 3 H_2SO_4 ; 4 – 1 H_2SO_4 , 0,05 $NaCl$; 5 – 1 H_2SO_4 , 0,5 $NaCl$; 6 – 1 H_2SO_4 , 0,5 Na_2SO_4 ; 7 – 0,1 HCl ; 8 – 1 HCl ; 9 – 3 HCl ; 10 – 2 $NaAc$, 0,341 $Pb(Ac)_2$; 11 – 0,025 $NaCl$, 2 $NaAc$; 12 – 0,025 $NaCl$, 2 $NaAc$, 0,341 $Pb(Ac)_2$; 13 – 0,025 $NaCl$, 0,05 $Na_2S_2O_8$, 2 $NaAc$; 14 – 0,025 $NaCl$, 0,005 $Na_2S_2O_8$, 2 $NaAc$, 0,341 $Pb(Ac)_2$; 15 – 0,005 $NaCl$, 0,005 $Na_2S_2O_8$, 2 $NaAc$, 0,341 $Pb(Ac)_2$; 16 – 0,3 $NaOH$; 17 – 1 $NaOH$; 18 – 3 $NaOH$; 19 – 2 $NaAc$, 1 $NaOH$; 20 – 0,025 $NaCl$, 1 $NaOH$; 21 – 0,025 $NaCl$, 0,1 $Na_2S_2O_8$, 1 $NaOH$; 22 – 1 $NaOH$, 0,03 Al_2O_3 ; 23 – 1 $NaOH$, 0,0072 Ta_2O_5 ; 24 – 1 $NaOH$, 8,4 $(CH_2OH)_2$; 25 – 0,1 $NaCl$, 1 $NaOH$, 8,4 $(CH_2OH)_2$; 26 – 0,05 $CuSO_4$; 27 – 0,1 $CuSO_4$; 28 – 0,05 $NaCl$, 0,05 $CuSO_4$; 29 – 0,1 $Na_2S_2O_8$, 0,05 $CuSO_4$; 30 – 0,05 Cu_2SO_4 , 8,4 $(CH_2OH)_2$; 31 – 0,05 $NaCl$, 0,05 $CuSO_4$, 8,4 $(CH_2OH)_2$; 32 – 0,05 $NaCl$, 0,1 $Na_2S_2O_8$, 0,05 $CuSO_4$; 33 – 0,05 $NaCl$, 0,1 $Na_2S_2O_8$, 0,05 $CuSO_4$, 0,0072 Ta_2O_5 ; 34 – 0,05 $NaCl$, 0,1 $Na_2S_2O_8$, 0,05 $CuSO_4$, 8,4 $(CH_2OH)_2$; 35 – 0,05 $CuSO_4$, 0,3 NH_4OH ; 36 – 0,05 $CuSO_4$, 0,6 NH_4OH ; 37 – 0,3 $NaOH$, 0,05 $CuSO_4$, 0,6 NH_4OH ; 38 – 0,255 H_2SO_4 , 0,05 $CuSO_4$; 39 – 0,05 $Cu(NO_3)_2$; 40 – 0,05 $NaCl$, 0,05 $Cu(NO_3)_2$; 41 – 0,1 $Na_2S_2O_8$, 0,05 $Cu(NO_3)_2$; 42 – 0,05 $NaCl$, 0,1 $Na_2S_2O_8$, 0,05 $Cu(NO_3)_2$; 43 – 0,05 $NaCl$, 0,1 $Na_2S_2O_8$, 0,0072 Ta_2O_5 , 0,05 $Cu(NO_3)_2$; 44 – 0,3 NH_4OH ; 45 – 0,6 NH_4OH ; 46 – 0,3 $NaOH$, 0,3 NH_4OH . Температура, °C: $25 \pm 0,5$.

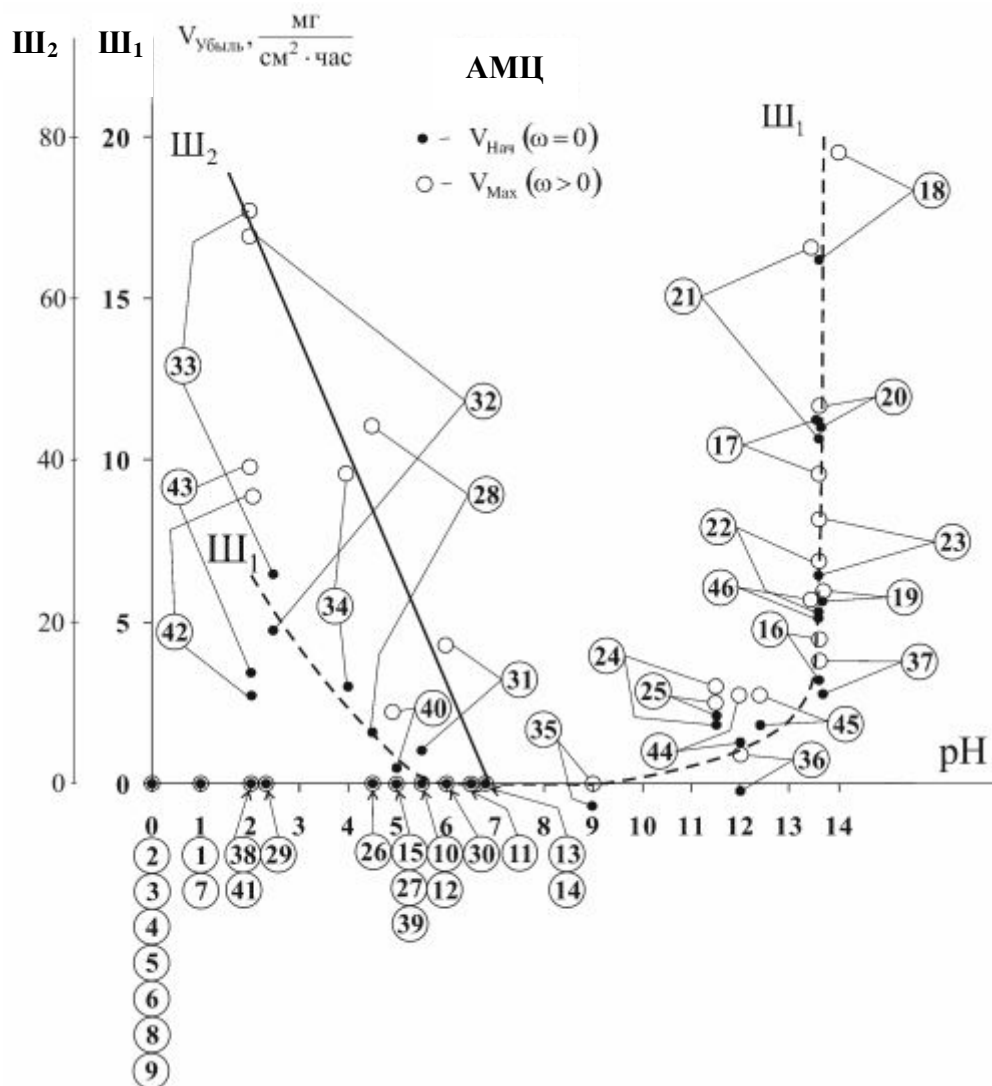


Рис. 2 – Зависимости V – pH для АМЦ при перемешивании – ● и без – ○. Составы растворов приведены на рис. 1. Температура, °С: $25 \pm 0,5$.

Поэтому для кислых сред на рис. 1 и 2 потребовалась вторая, более грубая шкала pH – Ш₂, чтобы на едином графике V – pH показать эффекты гидродинамического массопереноса в активированных (за счёт введения в растворы добавок активаторов и окислителей) средах.

Анализ зависимостей V – pH при более высоких pH показал, что эффектов интенсификации растворения сплавов не наблюдается в области pH щелочных сред. Результаты обработки данных для обоих сплавов свидетельствуют, что в области pH 7...14 увеличение скорости растворения сплавов в гидродинамическом режиме происходит всего лишь в 0,75 – 2,0 раза (для АД-0) и в 0,70 – 2,33 раза (для АМЦ).

Представленные результаты исследования химического растворения сплавов алюминия в кислых и щелочных средах с добавками активаторов,

окислителей, поверхностно-активных веществ свидетельствуют о различных механизмах процессов в областях $pH < 7$ и $pH > 7$.

Показано, что в растворах кислот, в силу пассивационных явлений, растворение оказывается невозможным даже в присутствии высокоэффективных активаторов и сильных окислителей. И только в растворах с добавками солей более электроположительных металлов (Cu^{2+}), в присутствии активирующих и окислительных компонент (Cl^- , $S_2O_8^{2-}$) оказывается возможным осуществление процесса растворения алюминиевых сплавов, который контролируется диффузией компонент в реакционную зону и поэтому существенно (в 10...30 раз) ускоряется в условиях гидродинамического режима.

В щелочных средах процесс растворения сплавов алюминия протекает по механизму комплексообразования хорошо растворимых гидроксокомплексов алюминия. По-видимому, этот процесс контролируется константой комплексообразования, которая не зависит (или незначительно зависит) от диффузионного массопереноса компонент в зону реакции и отвода продуктов комплексообразования, поэтому в условиях гидродинамического массопереноса (при высоких значениях ω) скорость химического растворения возрастает незначительно (в 0,7...2,33 раза).

На основе данных экспериментов интегральные реакции в общем виде можно представить следующими зависимостями с соответствующими видами контроля:

- а) растворы с $pH 0...7$ – диффузионный контроль ($V_{(\omega > 0)}/V_{(\omega = 0)} = 10...30$;
- б) растворы с $pH 7...14$ – кинетический контроль за счёт комплексообразования ($V_{(\omega > 0)}/V_{(\omega = 0)} = 0,70...2,33$).

Присутствие дополнительных компонент, катализирующих процессы растворения сплавов алюминия в указанных средах, значительно усложняет химическую природу образующихся продуктов взаимодействия.

Выводы:

1. Впервые представлены результаты коррозионно-электрохимического поведения сплавов алюминия (АД-0, АМЦ), в растворах в широком диапазоне pH с добавками ионно-молекулярной природы, полученные методом гравиметрии в условиях гидродинамического переноса реагентов и продуктов на межфазной границе металл – раствор.

2. Установлено влияние активаторов, окислителей, индифферентных электролитов, поверхностно-активных веществ (спирты) на характер измене-

ния скорости растворения ($V_{\text{раст}}$) сплавов алюминия в широком диапазоне рН. Установлены эффекты значительного ускорения растворения сплавов (в 10...30 раз) в области кислых растворов различной природы в условиях гидродинамического режима и малого влияния гидродинамики процесса на $V_{\text{раст}}$ (в 0,7...2,33 раза) в области щелочных растворов. Высказано предположение о природе этих эффектов, основанное на диффузионном торможении реакции растворения в кислых средах и контроле процесса в щелочных растворах за счёт комплексообразования.

3. Полученные результаты химического растворения сплавов алюминия предложено использовать при мониторинге коррозионной стойкости химической и транспортной аппаратуры, функционирующей в условиях гидродинамического режима.

Список литературы: 1. *Revie R.W. Uhlig's Corrosion Handbook // R.W. Revie.* – New-York: John Wiley Sons Inc., 2011. – 1320 p. 2. *Лукащук Т.С.* Коррозионное поведение алюминия и его сплавов в растворах гидроксида натрия / *Т.С. Лукащук, В.И. Ларин // Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна.* – 2009. – Вип. 17 (40). – С. 253 – 258. 3. *Opaleva N.S.* / Effects of Influence of Composition of Solusion on Corrosion and Electrochemical Dissolution of Alloys of Aluminium and Iron in the Hydrodynamic Mode / [*N.S. Opaleva, D.S. Sidorenko, G.G. Tulskiy et all*] // Modern Problems of Physical Chemistry: VI Inter. Conf., 9-12 sep. 2013 y.: conf. proceeding. – Donetsk, 2013. – P. 181 – 182. 4. *Беженцева О.А.* Фізико-хімічні закономірності кінетики процесів хімічного відновлення олова, міді, свинцю з водних розчинів в умовах гідродинамічного режиму: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук. – Х., 2007. – 17 с.

References: 1. *Revie R.W. Uhlig's Corrosion Handbook // R.W. Revie.* – New-York: John Wiley Sons Inc., 2011. – 1320 p. 2. *Lukaschuk T.S.* Corrosion behavior of aluminum and its alloys in solutions of sodium hydroxide / *T.S. Lukaschuk, V.I. Larin // Vestnik of KhNU.* – 2009. – Vol. 17 (40). – P. 253 – 258. 3. *Opaleva N.S.* / Effects of Influence of Composition of Solusion on Corrosion and Electrochemical Dissolution of Alloys of Aluminium and Iron in the Hydrodynamic Mode / [*N.S. Opaleva, D.S. Sidorenko, G.G. Tulskiy et all*] // Modern Problems of Physical Chemistry: VI Inter. Conf., 9-12 sep. 2013 y.: conf. proceeding. – Donetsk, 2013. – P. 181 – 182. 4. *Beshentceva O.A.* Physical and chemical laws of kinetics processes chemical reduction of tin, copper, lead from aqueous solutions in terms of the hydrodynamic regime: author. dyser. for obtaining sciences degree in chemical sciences. – Kharkiv, 2007. – 17 p.

Надійшла в редколегію (Received by the editorial board) 20.07.14

УДК 541.138

Корозійно-електрохімічне розчинення у водно-неводних розчинах сплавів алюмінію у гідродинамічного режиму / *Д.С. СИДОРЕНКО, Г.Г. ТУЛЬСКИЙ, Н.С. ОПАЛЕВА, В.Д. КАЛУГИН // Вісник НТУ «ХПІ».* – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 171 – 177. – Бібліогр.: 4 назв.

Вперше визначено швидкість корозійно-електрохімічного розчинення (V) сплавів алюмінію (АД-0, АМЦ) в розчинах з різним рН, в умовах гідродинамічного перенесення реагентів і продуктів у міжфазному шарі метал – розчин. Встановлено вплив активаторів, окислювачів, індиферентних електролітів, поверхнево-активних речовин (спиртів) на характер зміни швидкості розчинення сплавів в широкому діапазоні рН.

Ключові слова: АД-0, АМЦ, корозійно-електрохімічне розчинення; активатори, окислювачі, діаграма V-pH.

UDC 541.138

Corrosion-electrochemical dissolution in water-nonaqueous solutions aluminum alloys in the hydrodynamic mode / *D.S. SIDORENKO, G.G. TULSKIY, N.S. OPALEVA, V.D. KALUGIN* // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 171 – 177. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

First presented electrochemical corrosion rate of dissolution (V) aluminum alloy (АД-0, АМЦ) in solutions of different pH, the hydrodynamic conditions in the transport of reactants and products in the interfacial layer of the metal – solution. The influence of activators, oxidants, supporting electrolytes, surfactants (alcohol) on the nature of the change rate of dissolution of alloys in a wide range of pH. The possibility of using the results of monitoring the corrosion resistance of chemical equipment functioning in the conditions of the hydrodynamic regime.

Keywords: АД-0, АМЦ, corrosion-electrochemical dissolution; activators, oxidizers, chart V-pH.