

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

ВІСНИК

**НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХПІ»**

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 30 (1139) 2015

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

Харків
НТУ «ХПІ», 2015

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2015. – № 30 (1139). – 155 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. ЄПІФАНОВ, канд. техн. наук, проф.; Ю.І. ЗАЙЦЕВ, канд. техн. наук, проф.;

П.О. КАЧАЛОВ, д-р техн. наук, проф.; В.Б. КЛЕПІКОВ, д-р техн. наук, проф.;

С.І. КОНДРАТОВ, 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. Каратеев, 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 № 7 від 3 липня 2015 р.

М.В. БИЛЬКО, канд. техн. наук, докторант, НУПТ, Киев

ОЦЕНКА ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ АНТИОКСИДАНТОВ НА АНТОЦИАНЫ РОЗОВЫХ СТОЛОВЫХ ВИНМАТЕРИАЛОВ

В статье представлены результаты исследования антоцианового комплекса розовых виноматериалов и модельных систем розовых вин методом высокоэффективной жидкостной хроматографии и эффективности использования антиоксидантов для защиты различных форм антоцианов от окисления. Установлено, что антоцианы розовых столовых сухих виноматериалов из Пино Нуар и Мерло представлены гликозидами, их ацетильными и п-кумароил производными. Доказано, что антиоксиданты диоксид серы и восстановленный глутатион дрожжей обеспечивают сохранение антоцианов в модельных системах розовых виноматериалов на 94 %.

Ключевые слова: розовые вина, ВЭЖХ, антоцианы, антиокислительный эффект, окисление.

Введение.

Розовые вина разнообразием своих цветов и стилей обязаны антоцианам. В винограде и вине они представлены мальвидином, дельфинидином, пеонидином, цианидином, петунидином и их гликозидами, которые различаются по количеству гидроксильных групп и присоединенных к молекуле сахаров, положению гликозилирования, количеству алифатических или ароматических кислот, присоединенных к сахарам, а также цветовым оттенкам красного, синего, оранжевого, которые они обуславливают в винах [1 – 3].

В технологии розовых вин антоцианы принимают участие в реакциях окисления, самоассоциации и конденсации с флаванолами, флавонолами, гидроксикоричными кислотами, танинами [4]. Взаимодействие антоцианов с танинами приводит к образованию стабильных комплексов, однако в розовых винах концентрация последних невелика и не обеспечивает сохранение антоцианов [2]. Содержание антоцианов снижается в процессе брожения за счет частичной адсорбции на дрожжах и при конденсации с ацетальдегидом [4], который является вторичным продуктом брожения. Такие преобразования антоцианов приводят к потере интенсивности цвета розовых вин и формированию в них абрикосово-оранжевых оттенков [5 – 7]. Как следствие, такие вина утрачивают свою привлекательность на потребительском рынке.

В литературных источниках встречаются исследования, связанные с использованием восстановленного глутатиона дрожжей [8, 9], препаратов тани-

© М.В. Билько, 2015

на [8, 10 – 12], аскорбиновой [8, 13, 14] и дегидроксифумаровой кислот [15], как веществ, имеющих антиоксидантный эффект. Различаются они по происхождению и по механизму защиты.

Постановка проблемы.

Научные работы последних лет свидетельствуют об интересе ученых к розовым винам, а результаты исследований позволили расширить представления о них. Однако главная проблема их качества заключается в стабильности окраски, которую обуславливают, главным образом, антоцианы. Изучение влияния антиоксидантов как фактора защиты антоцианов от окисления при производстве розовых вин, представляет научный интерес.

Целью данной работы было изучение качественного состава антоцианов и оценка эффективности использования антиоксидантов для их защиты от окисления в розовых столовых виноматериалах.

Материалами исследования были:

1) модельные системы розовых столовых сухих виноматериалов, которые готовили путем внесения в водно-спиртовой раствор с объемной долей спирта 10 %, подкисленный винной кислотой до рН 3, танин кожицы винограда в концентрации 200 мг/дм³ и красящие вещества спиртовой вытяжки из кожицы винограда сортов Мерло и Пино Нуар, содержащие 40 мг/дм³ антоцианов. Варианты модельных систем, в которые были внесены препараты для защиты антоцианов от окисления, представлены в табл. 1. Выбор дозировок антиоксидантов был основан на результатах проведенных ранее исследований [16 – 18].

Таблица 1 – Варианты модельных систем

Номер схемы	Массовая концентрация			
	мг/дм ³	г/дм ³		
	кадифит (из расчета диоксида серы)	аскорбиновая кислота	глутатион дрожжей восстановленный	танин галловый
1	–	–	–	–
2	100	0,2	–	–
3	100	–	–	–
4	100	–	0,2	–
5	100	–	0,2	0,2

Индукционное окисление модельных систем осуществляли в термокамере при $t = 45 \pm 5$ °С в течение 7 дней со свободным доступом воздуха. Выбор температуры индуцированного окисления был подобран экспериментально и позволяет изучить способность модельной системы розовых виноматериалов

материалов развивать состояние окисленности во времени.

2) Розовые сортовые столовые сухие виноматериалы, приготовленные из винограда сорта Пино Нуар и Мерло в условиях микровиноделия. Виноград перерабатывали по белому способу. Мезгу сульфитировали введением кадифита из расчета 100 мг диоксида серы на дм^3 сусла. Выход сусла составил не более $0,6 \text{ дм}^3/\text{кг}$ мезги. Сусло осветляли 12 ч и сбраживали, используя активированные сухие дрожжи EC1118 (Lallemand, Франция) при температуре не более 18°C (схема 3).

3) Розовые сортовые столовые сухие виноматериалы, приготовленные из винограда сорта Пино Нуар и Мерло, которые вырабатывали по схеме приведенной выше, с антиоксидантами, которые вносили на стадии сусла в дозах, как и в модельные системы (схемы 2, 4, 5).

До и после индуцированного окисления модельных систем, а также в розовых сортовых столовых сухих виноматериалах определяли массовые концентрации антоцианового комплекса методом ВЭЖК. Оценку защитного действия антиоксиданта проводили по содержанию неокисленных форм антоцианов, которые относили к их исходному уровню и выражали в %.

Результаты исследования.

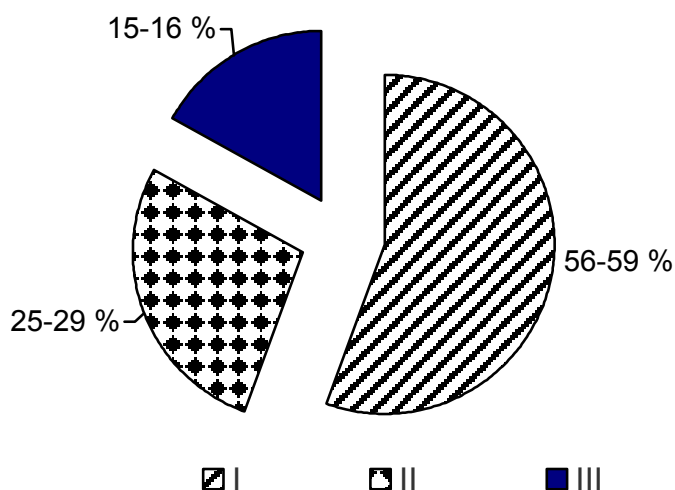
Результаты определения массовых концентраций антоцианов методом ВЭЖХ позволили установить, что в состав антоцианов в розовых сортовых столовых виноматериалах из Пино нуар и Мерло, входят гликозиды дельфинидина, цианидина, петунидина, пеонидина, мальвидина и их производные.

Систематизация полученных данных позволила разделить их на 3 группы: I – гликозиды антоцианов, II – ацетильные производные гликозидов, III – *n*-кумароил производные гликозидов. Каждая группа отличается различной стойкостью к окислению [2]. Диапазоны их распределения в розовых виноматериалах представлены на рис.1.

Следующим этапом нашей работы была оценка эффективности использования антиоксидантов для защиты от окисления антоцианов в модельных системах розовых виноматериалов.

Индукционное окисление модельных систем привело к изменениям антоцианового комплекса в сторону снижения концентрации антоцианов на 3 – 32 % в зависимости от варианта опыта.

Анализ результатов жидкостной хроматографии, представленных в таблице 2, показывает, что в I группе антоцианов бóльшую устойчивость к окис-



лению проявляют гликозиды пеонидина и мальвидина, благодаря отсутствию

Рис. 1 – Распределение групп антоцианов в розовых виноматериалах: I – гликозиды антоцианов, II – ацетильные производные гликозидов, III – n-кумароил производные гликозидов.

Таблица 2 – Влияние антиоксидантов на изменение антоцианового комплекса модельных систем розовых виноматериалов после индуцированного окисления

Название вещества	Группа антоцианов	Схема опыта				
		1 без защиты	2	3	4	5
Антоцианидины, мг/дм ³		%				
Дельфинидин-3-О-гликозид	I	34	67	97	100	91
Цианидин-3-О-гликозид		47	47	68	72	93
Петунидин-3-О-гликозид		44	62	83	90	93
Пеонидин-3-О-гликозид		64	69	96	97	96
Мальвидин-3-О-гликозид		64	70	94	97	98
Дельфинидин-3-О-6-ацетил-гликозид	II	47	71	85	86	95
Цианидин-3-О-6-ацетил-гликозид		67	67	80	75	71
Петунидин-3-О-6-ацетил-гликозид		44	69	69	97	86
Пеонидин-3-О-6-ацетил-гликозид		66	63	97	100	97
Мальвидин-3-О-6-ацетил-гликозид		60	76	90	91	93
Дельфинидин-3-О-6-n-кумароил-гликозид	III	38	45	54	47	89
Цианидин-3-О-6-n-кумароил-гликозид		58	61	97	97	90
Петунидин-3-О-6-n-кумароил-гликозид		50	44	85	91	83
Пеонидин-3-О-6-n-кумароил-гликозид		54	91	87	100	93
Мальвидин-3-О-6-n-кумароил-гликозид		52	54	87	94	90
Среднее		53	64	85	89	91

% – содержание неокисленных антоцианов, %.

гидроксильных групп в орто- положении ядра В их молекул, что хорошо согласуется с литературными данными [2, 6, 19].

Устойчивость к окислению у этих гликозидов составляет 64 %, тогда как у гликозидов дельфинидина, цианидина и петунидина это значение составляет в среднем 42 % (схема 1).

В условиях схемы 2, предусматривающей использование диоксида серы и аскорбиновой кислоты, антиоксидантный эффект в отношении указанных антоцианов составляет 69-70 %. Более высоких значений он достигает в схемах 3, 4 и 5, составляя 94-98 %.

Аналогичная тенденция отмечена для II и III групп антоцианов.

Наибольшую устойчивость к окислению проявляют ацетильные и п-кумароил формы гликозидов пеонидина и мальвидина, составляя соответственно 60 – 66 % (2 группа) и 52 – 54 % (3 группа).

Отмечена тенденция возрастания защитного эффекта от окисления от схемы 1 к схеме 3 (90 – 97 % – II группа и 87 % – III группа).

При использовании комбинации антиоксидантов в составе диоксида серы, глутатион дрожжей совместно с танином (схема 5) или без него (схема 4) отмечен значительный антиокислительный эффект на производные гликозидов пеонидина и мальвидина, на что указывает 91 – 100 % сохранения их массовых концентраций.

Сравнение различных схем защиты антоцианов от окисления показывает, что схема 2 (диоксид серы + аскорбиновая кислота) обеспечивает меньший защитный эффект, чем схема 3. Очевидно, что аскорбиновая кислота окисляется с образованием перекиси водорода, инактивация которой происходит с участием диоксида серы, защитный эффект которой снижается [13].

Следует отметить, что антиоксидантный эффект схемы 1 связан, вероятно, с защитным действием одних антоцианов по отношению к другим.

Так, значительное окисление претерпевают гликозиды дельфинидина и петунидина, количество их окисленных форм составляет 56 – 66 % от исходных значений до окисления, тогда как аналогичный показатель гликозидов пеонидина и мальвидина равняется 36 %.

Сравнение средних данных I, II и III групп показывает, что при использовании 1 и 2 схем более высокая устойчивость к действию O_2 отмечается у ацетилированных производных антоцианов, а при применении схем 3, 4, и 5 – у их гликозидов (табл. 3).

Исследование процесса окисления мальвидина и его форм, которые со-

ставляют более 2/3 от суммы антоцианов, показывает достаточно высокую устойчивость к окислению без внесения антиоксидантов (схема 1 – 62 %), применение схемы 2 увеличивает их защиту от окисления до 67 %, схем 3, 4 и 5 обеспечивает сохранение мальвидина и его форм на 90 – 94 %.

Таблица 3 – Сохранение групп антоцианов и производных мальвидина антиоксидантами в моделях розовых виноматериалов после окисления, %

Группа антоцианов	Схема опытов				
	1	2	3	4	5
I	51	63	88	91	94
II	57	69	84	90	88
III	50	59	82	86	89
Мальвидин и его производные	62	67	90	94	94

Результаты хроматографического анализа фенольного комплекса розовых вин, приготовленных с использованием антиоксидантов, позволили установить, что применение комбинации антиоксидантов, в состав которых входил глутатион дрожжей восстановленный, диоксид серы и танин (схема 5), или подобная комбинация без танина (схема 4) привело к сохранению гликозидов мальвидина и его производных в сравнении с вариантами опытов, где использовали диоксид серы совместно с аскорбиновой кислотой (схема 2) или только сульфитацию (схема 3) (рис.2).

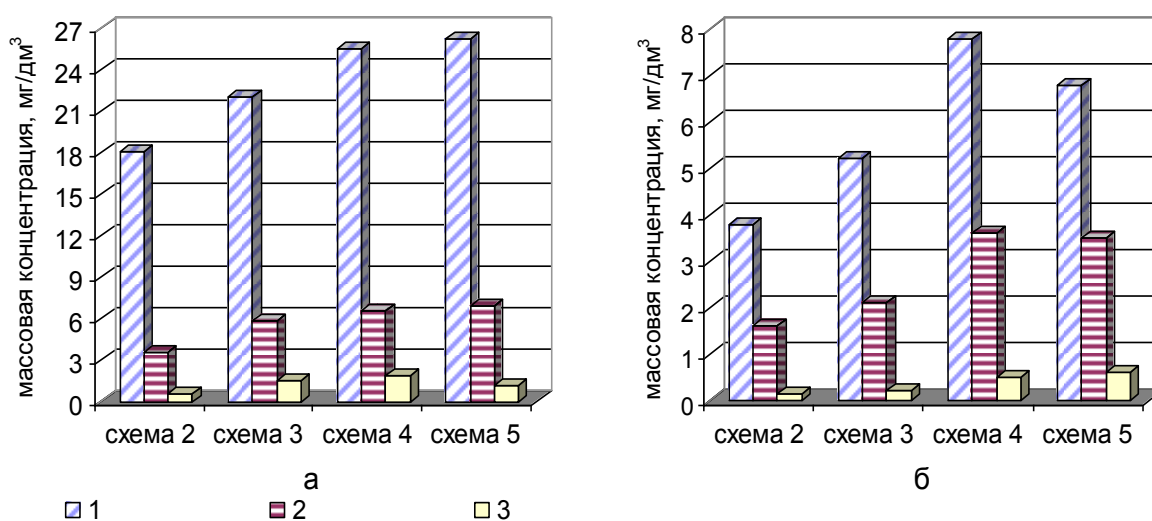


Рис. 2 – Влияние антоцианов на массовые концентрации гликозидов мальвидина и его производных в розовых сортовых столовых сухих виноматериалах: а – Пино Нуар, б – Мерло (1 – Мальвидин-3-О-гликозид, 2 – Мальвидин-3-О-(6'-ацетил-гликозид), 3 – Мальвидин -3-О-(6'-п-кумароил-гликозид)).

Выводы. Таким образом, оценка защитного действия антиоксидантов на антоцианы модельных систем розовых сухих виноматериалов позволяет выбрать схему 4 или 5, предусматривающую внесение в виноматериал диоксида серы и восстановленного глутатиона совместно или без танина, как технологические приёмы, обеспечивающие сохранение антоцианов. Показано, что применение комбинации антиоксидантов, в состав которых входит глутатион дрожжей восстановленный, диоксид серы с танином или без него позволяет защитить гликозиды мальвидина и их производные, которые составляют более 2/3 всех антоцианов, от окисления.

Список литературы: 1. *Moreno-Arribas M. V.* Wine Chemistry and Biochemistry / *M. V. Moreno-Arribas, C. Polo.* – New York: Springer, 2009. – 736 p. 2. *Rib'ereau-Gayon P.* Handbook of Enology. The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments / [*P. Rib'ereau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu.*] – [2-nd edition] – Chichester: John Wiley & Sons, 2006. – 441 p. 3. *Макаревич А.М.* Функции и свойства антоцианов растительного сырья / [*А.М. Макаревич, А.Г. Шутова, Е.В. Спиридович, В.Н. Решетников*] // Труды БГУ. – 2010. – Т. 4, Вып. 2. – С. 1 – 11. 4. *Escudero-Gilete M.L.* Implications of blending wines on the relationships between the colour and the anthocyanic composition / *M.L. Escudero-Gilete, M.L. Gonzalez-Miret, F.J. Heredia* // Food Research International. – 2010. – № 43. – P. 745 – 752. 5. *Bişca V.* Cercetarea și elaborarea tehnologiei vinurilor roze cu indici cromatici stabili: autoreferat al tezei de doctor in tehnică: 05.18.07 “Tehnologia băuturilor alcoolice şinealcoolice” / *V. Bişca.* – Chişinău, 2008. – 28 p. 6. *Wrolstada R. E.* Tracking color and pigment changes in anthocyanin products / *R. E. Wrolstada, R. W. Dursta, J. Lee* // Trends in Food Science & Technology. – 2005. – № 16. – P. 423 – 428. 7. Infos techniques – Nuancier des vins Rosés [Электронный ресурс] / Centre du Rosé.: Режим доступа: <http://www.centredurose.fr/fr/infos-techniques/nuancier-des-vins-roses.html>. 8. *Ткаченко О.Б.* Научные основы совершенствования технологии белых столовых вин путем регулирования окислительно-восстановительных процессов их производства: дис. ... докт. техн. наук: 05.18.05 / *Оксана Борисовна Ткаченко.* – Ялта, 2010. – 340 с. 9. *Du Toit Wessel.* Effect of different oxygen levels on glutathione levels in South African white must and wines [Электронный ресурс] / *Wessel du Toit, Klemen Lisjak.*: Режим доступа: http://www.bucher-inertys.com/web/upload_fich/effect_of_different_oxygen_levels.pdf. 10. *Scollary G.R.* Tannin Review / *G.R. Scollary.* – Melbourne: Grape and Wine Research and Development Corporation, 2010. – 132 p. 11. *Obradovic D.* Grape-derived tannins and their application / *D. Obradovic* // Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker. – 2006. – № 509. – P. 66 – 73. 12. *Bautista-Ortin A.B.* Improving color extraction and stability in red wines: the use of maceration enzymes and enological tannins / [*A.B. Bautista-Ortin, A. Martinez-Cutillas, J.M. Ros-Garcia et all.*] // International Journal of Food Science & Technology. – 2005. – Vol. 40, № 4. – P. 867 – 878. 13. *Barril C.* Chemistry of sulfur dioxide and ascorbic acid as an anti-oxidant system in white wine / *C. Barril, A.C. Clark, G.R. Scollary.* – Melbourne: National Wine and Grape Industry Centre, Charles Sturt University, 2010. – 140 p. 14. *Беглица В.М.* Усовершенствованная технология производства розовых столовых вин: автореф. дис. на соискание степени канд. техн. наук: спец. 05.18.07 «Технология продуктов брожения, алкогольных и безалкогольных напитков» / *В.М. Беглица.* – Ялта, 1989. – 24 с. 15. *Гонца М.* Окислительно-восстановительные процессы в винах и стабилизация с использованием новых консервантов [Электронный ресурс] /

М. Гонца: Режим доступа: http://iee.org.ua/files/conf/conf_article55.pdf. **16.** Білько М.В. Управління окисно-відновними процесами при виробництві рожевих столових виноматеріалів / [М.В. Білько, А.І. Тенетка, М.В. Скорченко, І.М. Бабиш] // Наукові праці ОНАПТ. – 2012. – № 42, Т. 2. – С. 330 – 335. **17.** Білько М.В. Деякі аспекти формування фенольного комплексу рожевих столових виноматеріалів / М.В. Білько, А.І. Тенетка // Напитки. Технологии и инновации. – 2012. – № 4. – С. 56 – 59. **18.** Bilko M. The regulation doses of sulfur dioxide with the aid of preparations, based on glutathione of yeasts in the production of pink table wine / M. Bilko, A. Tenetka // Ukraine journal of food science. – 2013. – № 1. – P. 77 – 82. **19.** Jackson R.S. Wine Science. Principles and Applications / R.S. Jackson. – [3-rd edition]. – Amsterdam-Boston-Heidelberg-London-New York-Oxford-Paris-San-Diego-San Francisco-Sydney-Tokyo: Academic Press, 2008. – 790 p.

References: **1.** Moreno-Arribas M. V. Wine Chemistry and Biochemistry / M. V. Moreno-Arribas, C. Polo. – New York: Springer, 2009. – 736 p. **2.** Rib'ereau-Gayon P. Handbook of Enology. The Chemistry of Wine Stabilization and Treatments / [P. Rib'ereau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu]. – [2-nd edition] – Chichester: John Wiley & Sons, 2006. – 441 p. **3.** Makarevich A.M. Funkcii i svojstva antocianov rastitel'nogo syr'ja (The functions and properties of anthocyanins vegetable raw materials) / [A.M. Makarevich, A.G. Shutova, E.V. Spiridovich, V.N. Reshetnikov] // Trudy BGU. – 2010. – Vol. 4, Iss. 2. – P. 1 – 11. (in Russian). **4.** Escudero-Gilete M.L. Implications of blending wines on the relationships between the colour and the anthocyanic composition / M.L. Escudero-Gilete, M.L. Gonzalez-Miret, F.J. Heredia // Food Research International. – 2010. – № 43. – P. 745 – 752. **5.** Bişca V. Cercetarea și elaborarea tehnologiei vinurilor roze cu indici cromatici stabili. Autoreferat al tezei de doctor in tehnică: 05.18.07 «Tehnologia băuturilor alcoolice și nealcoolice» / V. Bişca. – Chişinău, 2008. – 28 p. **6.** Wrolstada R.E. Tracking color and pigment changes in anthocyanin products / R.E. Wrolstada, R.W. Dursta, J. Lee // Trends in Food Science & Technology. – 2005. – № 16. – P. 423 – 428. **7.** Infos techniques – Nuancier des vins Rosés [Electronic resource] / Centre du Rosé.: Access mode: <http://www.centredurose.fr/fr/infos-techniques/nuancier-des-vins-roses.html>. **8.** Tkachenko O.B. Nauchnye osnovy sovershenstvovaniya tehnologii belyh stolovyh vin putem regulirovaniya okislitel'no-vosstanovitel'nyh processov ih proizvodstva (Scientific principles of improving white table wine technology by regulation the oxidation-reduction processes involved in the production of this type of wines): dis. ... dokt. tehn. nauk: 05.18.05 «Tehnologija saharistyh veshhestv i produktov brozhenija» / O.B. Tkachenko. – Jalta, 2010. – 340 p. (in Russian). **9.** Toit Wessel. Effect of different oxygen levels on glutathione levels in South African white must and wines [Electronic resource] / Wessel du Toit, Klemen Lisjak.: Access mode: http://www.bucher-inertys.com/web/upload_fich/effect_of_different_oxygen_levels.pdf. **10.** Scollary G.R. Tannin Review / G.R. Scollary. – Melbourne: Grape and Wine Research and Development Corporation, 2010. – 132 p. **11.** Obradovic D. Grape-derived tannins and their application / D. Obradovic // Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker. – 2006. – № 509. – P. 66 – 73. **12.** Bautista-Ortin A. B. Improving color extraction and stability in red wines: the use of maceration enzymes and enological tannins / [A.B. Bautista-Ortin, A. Martinez-Cutillas, J. M. Ros-Garcia et al.] // International Journal of Food Science & Technology. – 2005. – Vol. 40, № 4. – P. 867 – 878. **13.** Barril C. Chemistry of sulfur dioxide and ascorbic acid as an anti-oxidant system in white wine / C. Barril, A.C. Clark, G.R. Scollary. – Melbourne: National Wine and Grape Industry Centre, Charles Sturt University, 2010. – 140 p. **14.** Beglica V.M. Usovershenstvovannaja tehnologija proizvodstva rozovyh stolovyh vin (Improvement of technology rose table wines): avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk: spec. 05.18.07 «Tehnologija produktov brozhenija, alkohol'nyh i bezalkogol'nyh napitkov» / V.M. Beglica. – Jalta, 1989. – 24 p. (in Russian). **15.** Gonca M. Okislitel'no-vosstanovitel'nye processy v vinah i stabilizacija s ispol'zovaniem novykh konservantov (Oxidation-reduction in the wine and stabilization using new preservative): [Electronic resource] / M. Gonca. Access mode: <http://iee.org.ua/files/conf/>

conf_article55.pdf. (in Russian). **16.** *Bil'ko M.V.* Upravlinnyia okysno-vidnovnymy procesamy pry vyrobnytvi rozhevyyx stolovyx vynomaterialiv (Control of redox processes in manufacturing pink table winematerials) / [M.V. Bil'ko, A.I. Tenetka, M.V. Skorchenko, I.M. Babych] // Naukovi praci ONAPT. – 2012. – No 42, Iss. 2. – P. 330 – 335. (in Ukrainian). **17.** *Bil'ko M. V.* Deyaki aspekty formuvannya fenol'nogo kompleksu rozhevyyx stolovyx vynomaterialiv (Some aspects of formation phenolic complex of rose table winematerials) / M.V. Bil'ko, A.I. Tenetka // Napitky. Tekhnologii i innovacii. – 2012. – No 4. – P. 56 – 59 (in Ukrainian). **18.** *Bil'ko M.* The regulation doses of sulfur dioxide with the aid of preparations, based on glutathione of yeasts in the production of pink table wine / M. Bil'ko, A. Tenetka // Ukraine journal of food science. – 2013. – No 1. – P. 77 – 82. **19.** *Jackson R.S.* Wine Science. Principles and Applications / R.S. Jackson. – [3-rd Edition]. – Amsterdam-Boston-Heidelberg-London-New York-Oxford-Paris-San Diego-San Francisco-Sydney-Tokyo: Academic Press, 2008. – 790 p.

Поступила (Received) 08.06.2015

УДК 681.513.63:519.712

А.А. БОБУХ, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
А.М. ДЗЕВОЧКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
М.А. ПОДУСТОВ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
А.С. КРАВЧЕНКО, студ., НТУ «ХПИ»

ДВУХШАГОВЫЙ АДАПТИВНЫЙ АЛГОРИТМ ИДЕНТИФИКАЦИИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ОБЪЕКТОВ

Проанализированы разработанные для идентификации стационарных объектов рекуррентный метод наименьших квадратов и различные его модификации, которые получаются путем минимизации квадратичного функционала и используют при построении оценки непосредственные измерения входных и выходных параметров. Показано, что для идентификации нестационарных объектов указанные адаптивные алгоритмы идентификации имеют ограниченные функциональные возможности и малую точность, поэтому предложен разработанный двухшаговый адаптивный алгоритм идентификации нестационарных технологических объектов.

Ключевые слова: рекуррентный метод наименьших квадратов, двухшаговый адаптивный алгоритм идентификации нестационарных технологических объектов.

Введение. При проектировании и испытании компьютерно-интегрированных систем управления (КИСУ) стационарными и нестационарными технологическими объектами большинства химических и смежных производств необходимо иметь достаточно надежно работающие алгоритмы идентификации. Для стационарных объектов в этом случае используются обычно

разработанный рекуррентный метод наименьших квадратов [1] и различные его модификации [2 – 5], которые получаются путем минимизации квадратичного функционала и используют при построении оценки непосредственные измерения входных и выходных параметров. Для нестационарных объектов указанные адаптивные алгоритмы идентификации имеют ограниченные функциональные возможности и малую точность.

Цель статьи. Разработка двухшагового адаптивного алгоритма идентификации нестационарных технологических объектов, дополнительно к возможности идентификации стационарных объектов, для повышения точности и расширения его функциональных возможностей за счет увеличения класса решаемых задач.

Материалы и результаты исследования. Разрабатываемый двухшаговый адаптивный алгоритм идентификации нестационарных объектов в общем случае может быть записан в виде [6]:

$$C_n = C_{n-1} + \gamma_{1,n} (Y_n - C_{n-1}^T X_n) X_n + \gamma_{2,n} (Y_{n-1} - C_{n-1}^T X_{n-1}) X_{n-1}, \quad (1)$$

где C_n – вектор оценки параметров нестационарного объекта на n – той итерации; X_n – вектор обобщенных входов нестационарного объекта; Y_n – выход нестационарного объекта на n – той итерации; $\gamma_{1,n}, \gamma_{2,n}$ – некоторые положительные параметры, определяющие скорость сходимости разрабатываемого алгоритма.

Одним из наиболее удобных критериев, характеризующих скорость сходимости разрабатываемого алгоритма, является величина:

$$\psi_n = \|\theta_{n-1}\|^2 - \|\theta_n\|^2, \quad (2)$$

где $\theta_i = C_i - C^*$ – ошибка идентификации на i – той итерации; C^* – искомый вектор параметров; $\|\theta_i\|^2 = \sum_{i=n}^N \theta_i^2$, где N – размерность обобщенного вектора входов.

Для улучшения процесса сходимости алгоритма (1) необходимо, чтобы равенство (2) стремилось к своему максимальному значению:

$$\psi_n = \|\theta_{n-1}\|^2 - \|\theta_n\|^2 \rightarrow \max_{\gamma_{1,n}, \gamma_{2,n}}. \quad (3)$$

Решая систему из двух уравнений вида:

$$\begin{cases} \frac{\partial \psi_n}{\partial \gamma_{1,n}} = 0 \\ \frac{\partial \psi_n}{\partial \gamma_{2,n}} = 0 \end{cases} \quad (4)$$

получаем оптимальные значения коэффициентов γ_1 и γ_2 , обеспечивающих максимальную скорость сходимости алгоритма (1).

Рассмотрим процесс выбора $\gamma_{1,n}$ и $\gamma_{2,n}$ подробно.

Вычитая из обеих частей алгоритма (1) искомый вектор параметров C^* , запишем его относительно ошибок идентификации. С учетом того, что $Y_n = C^{*T} X_n$, а $Y_{n-1} = C^{*T} X_{n-1}$, получаем:

$$\theta_n = \theta_{n-1} - \gamma_{1,n} (\theta_{n-1}^T X_n) X_n - \gamma_{2,n} (\theta_{n-2}^T X_{n-1}) X_{n-1}. \quad (5)$$

Умножим выражение (5) слева на θ_n^T , получаем:

$$\|\theta_n\|^2 = \|\theta_{n-1}\|^2 - 2\gamma_{1,n} (\theta_{n-1}^T X_n)^2 - 2\gamma_{2,n} (\theta_{n-2}^T X_{n-1})(\theta_{n-1}^T X_{n-1}) + 2\gamma_{1,n}\gamma_{2,n} \cdot (\theta_{n-1}^T X_n)(\theta_{n-2}^T X_{n-1})(X_n^T X_{n-1}) + \gamma_{1,n}^2 (\theta_{n-1}^T X_n)^2 \|X_n\|^2 - \gamma_{2,n}^2 (\theta_{n-2}^T X_{n-1})^2 \|X_{n-1}\|^2 \quad (6)$$

С учетом формулы (6) выражение для критерия скорости сходимости алгоритма (2) будет иметь вид:

$$\psi_n = 2\gamma_{1,n} (\theta_{n-1}^T X_n)^2 + 2\gamma_{2,n} (\theta_{n-2}^T X_{n-1})(\theta_{n-1}^T X_{n-1}) - 2\gamma_{1,n}\gamma_{2,n} (\theta_{n-1}^T X_n) \cdot (\theta_{n-2}^T X_{n-1})(X_n^T X_{n-1}) - \gamma_{1,n}^2 (\theta_{n-1}^T X_n)^2 \|X_n\|^2 - \gamma_{2,n}^2 (\theta_{n-2}^T X_{n-1})^2 \|X_{n-1}\|^2. \quad (7)$$

Дифференцируя полученное выражение (7) по $\gamma_{1,n}$ и $\gamma_{2,n}$, получим систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \psi_n}{\partial \gamma_{1,n}} = 2(\theta_{n-1}^T X_n) - 2\gamma_{2,n}(\theta_{n-1}^T X_n)(\theta_{n-2}^T X_{n-1})(X_n^T X_{n-1}) - \\ \quad - 2\gamma_{1,n}(\theta_{n-1}^T X_n)^2 \|X_n\|^2 = 0; \\ \frac{\partial \psi_n}{\partial \gamma_{2,n}} = 2(\theta_{n-2}^T X_{n-1})(\theta_{n-1}^T X_{n-1}) - 2\gamma_{1,n}(\theta_{n-1}^T X_n)(\theta_{n-2}^T X_{n-1})(X_n^T X_{n-1}) - \\ \quad - 2\gamma_{2,n}(\theta_{n-2}^T X_{n-1})^2 \|X_{n-1}\|^2 = 0, \end{array} \right.$$

решая которую определим выражения для положительных параметров $\gamma_{1,n}, \gamma_{2,n}$:

$$\gamma_{1,n} = \frac{(\theta_{n-1}^T X_n) \|X_{n-1}\|^2 - (\theta_{n-1}^T X_{n-1})(X_n^T X_{n-1})}{(\theta_{n-1}^T X_n) [\|X_n\|^2 \|X_{n-1}\|^2 - (X_n^T X_{n-1})^2]} \quad (8)$$

$$\gamma_{2,n} = \frac{(\theta_{n-1}^T X_{n-1}) \|X_n\|^2 - (\theta_{n-1}^T X_n)(X_n^T X_{n-1})}{(\theta_{n-2}^T X_{n-1}) [\|X_n\|^2 \|X_{n-2}\|^2 - (X_n^T X_{n-1})^2]}$$

Полученные выражения для положительных параметров $\gamma_{1,n}, \gamma_{2,n}$ максимизируют ψ_n , так как

$$\frac{\partial^2 \psi_n}{\partial \gamma_{1,n}^2} = -2(\theta_{n-1}^T X_n)^2 \|X_n\|^2 < 0;$$

$$\frac{\partial^2 \psi_n}{\partial \gamma_{2,n}^2} = -2(\theta_{n-2}^T X_{n-1})^2 \|X_{n-1}\|^2 < 0.$$

Подставив полученные выражения для положительных параметров $\gamma_{1,n}, \gamma_{2,n}$ из формулы (8) в уравнение (1), получим алгоритм:

$$\begin{aligned} C_n = C_{n-1} + (Y_n - C_{n-1}^T X_n) \frac{\|X_{n-1}\|^2 X_n - (X_n^T X_{n-1}) X_{n-1}}{\|X_n\|^2 \|X_{n-1}\|^2 - (X_n^T X_{n-1})^2} + \\ + (Y_{n-1} - C_{n-1}^T X_{n-1}) \frac{\|X_n\|^2 X_{n-1} - (X_n^T X_{n-1}) X_n}{\|X_n\|^2 \|X_{n-1}\|^2 - (X_n^T X_{n-1})^2}. \end{aligned} \quad (9)$$

Третье слагаемое в выражении (9) обращается в нуль, так как умножением обеих частей этого выражения на X_n нетрудно проверить, что $Y_n = C_n^T X_n$, а также, аналогично, $Y_{n-1} = C_{n-1}^T X_{n-1}$.

Таким образом, алгоритм (1) приобретает вид:

$$C_n = C_{n-1} + (Y_n - C_{n-1}^T X_n) \frac{\|X_{n-1}\|^2 X_n - (X_n^T X_{n-1}) X_{n-1}}{\|X_n\|^2 \|X_{n-1}\|^2 - (X_n^T X_{n-1})^2}. \quad (10)$$

Алгоритм (10) необходимо модифицировать, вводя в него некоторый положительный параметр γ_n , то есть:

$$C_n = C_{n-1} + \gamma_n (Y_n - C_{n-1}^T X_n) \frac{\|X_{n-1}\|^2 X_n - (X_n^T X_{n-1}) X_{n-1}}{\|X_n\|^2 \|X_{n-1}\|^2 - (X_n^T X_{n-1})^2}. \quad (11)$$

Поступая аналогично с изложенным выше, то есть, вычитая из обеих частей алгоритма (11) C^* , умножая полученное выражение слева на θ_n^T и определяя выражение (2), получаем, что для алгоритма (11)

$$\begin{aligned} \psi_n &= \gamma_n (2 - \gamma_n) \frac{(\theta_{n-1}^T \gamma_n)}{\|X_n\|^2 \|X_{n-1}\|^2 - (X_n^T X_{n-1})^2} = \\ &= \gamma_n (2 - \gamma_n) \frac{(\theta_{n-1}^T \gamma_n)}{\|X_n\|^2 \|X_{n-1}\|^2 \sin^2 \varphi}, \end{aligned} \quad (12)$$

где φ – угол между векторами X_n и X_{n-1} .

Из уравнения (12) следует, что алгоритм (11) монотонно сходится, то есть, $\psi_n > 0$ при выполнении условия $0 < \gamma_n < 2$. Следовательно, выбирая $0 < \gamma_n < 2$, обеспечивается монотонная настройка параметров алгоритма.

Дифференцируя формулу (12) по γ_n и приравнявая полученное выражение к нулю, легко установить, что оптимальное значение γ_n , обеспечивающее максимальную скорость сходимости, равно единице, следовательно, получаем алгоритм (10). В том случае, если выходы нестационарных объектов на n – той итерации Y_n измеряются с помехами, то следует брать $\gamma_n < 1$ при идентификации таких объектов и, например, вида $\gamma_n = \frac{\gamma}{n}$, удовлетворяющие обычным условиям стохастической аппроксимации:

$$\left(\sum_{n=1}^{\infty} \gamma_n = \infty, \sum_{n=1}^{\infty} \gamma_n^2 < \infty\right), \quad (13)$$

при идентификации стационарных объектов.

Таким образом, разработан адаптивный двухшаговый оптимальный по быстродействию алгоритм идентификации:

$$C_n = C_{n-1} + \gamma_n (Y_n - C_{n-1}^T X_n) \frac{\|X_{n-1}\|^2 X_n - (X_n^T X_{n-1}) X_{n-1}}{\|X_n\|^2 \|X_{n-1}\|^2 - (X_n^T X_{n-1})^2}, \quad (14)$$

где в общем случае $0 < \gamma_n < 2$ – для нестационарных объектов, $\gamma_n = \frac{\gamma}{n}$ – для стационарных, в этом случае реализуется алгоритм типа стохастической аппроксимации.

Разработанный двухшаговый адаптивный оптимальный по быстродействию алгоритм идентификации нестационарных объектов (14), а также все предложенные формулы, критерии, решение системы уравнений, процесс выбора положительных значений $\gamma_{1,n}$ и $\gamma_{2,n}$ и другие операции от (1) по (13) наиболее просто можно реализовать при помощи современных высокопроизводительных, многоканальных, быстродействующих и высоконадежных микропроцессорных контроллеров (МПК), которые применяются при разработке КИСУ, с многофункциональными специальными программными обеспечениями (СПО). МПК в реальном масштабе времени, используя СПО смогут обеспечивать выполнение всех необходимых стандартных операций разработанного алгоритма [7 – 9].

Выводы.

Разработанный адаптивный двухшаговый оптимальный по быстродействию алгоритм позволяет при решении задач идентификации нестационарных технологических объектах управления использовать на каждой итерации не всю имеющуюся информацию о предыстории объекта, как это делается в рекуррентном методе наименьших квадратов, а данные только двух последних наблюдений, что дает возможность отслеживать дрейф параметров объектов идентификации большинства химических и смежных производств.

Применение разработанного адаптивного двухшагового оптимального по быстродействию алгоритма идентификации позволяет оперативно получать

достоверную информацию об нестационарных технологических объектах управления, что ведет к повышению качества процесса управления объектами, а это в свою очередь обеспечивает получение положительного экономического эффекта.

Список литературы: 1. Дорф Р. Современные системы управления / Р. Дорф, Р. Бишоп; [пер. с англ. Б.И. Копылова]. – М.: Лаборатория Базовых Знаний, 2004. – 832 с. 2. Олссон Г. Цифровые системы автоматизации и управления / Г. Олссон, Д. Пиани. – С.-Пб.: Невский Диалект, 2001. – 557 с. 3. Nagumo J.I. A learning method for system identification / J.I. Nagumo, A. Noda // IEEE Tr. Aut. Control. – 1967. – Vol. AC 12, – № 3. – P. 282 – 287. 4. Зорич В.А. Математический анализ / В.А. Зорич. – М.: Фазис, 1997. – 554 с. 5. Романенко В.Д. Методи автоматизації прогресивних технологій / В.Д. Романенко. – К.: Вища школа, 1995. – 519 с. 6. А. с. SU 1136115 А СССР, G 05 В 23/00. Адаптивный идентификатор / И. Д. Зайцев, В.И. Салыга, А.А. Бобух, Н.С. Дяченко, О.Г. Руденко, Е.В. Бодянский, Ю.В. Никуленко. (СССР). № 3691296 / 24–24; заяв. 06.01.84; опубл. 23.01.85, Бюл. № 3. 7. Кузин А.В. Микропроцессорная техника: учебник / А.В. Кузин, М.А. Жаворонков. – М.: Академия, 2004. – 304 с. 8. Жук В.И. Микропроцессорные контроллеры и системы управления на их основе: опыт построения / В.И. Жук // Энергетика и ТЭК. – 2010. – № 01 (82). – С. 41 – 43. 9. Сиротский А.А. Микропроцессорные программируемые логические контроллеры в системах автоматизации и управления: учеб. пособие для вузов / А.А. Сиротский. – М.: Спутник, 2013. – 170 с.

Bibliography: 1. Dorf R.C. Modern control systems. Fourth edition. / R.C. Dorf, R.H. Bishop. – [11 ed.]. – New Jersey: Prentice-Hall Inc., 2008. – 730 p. 2. Olsson G. Tsifrovyye sistemy` avtomatizatsii i upravleniia (Digital automation and control systems) / G. Olsson, D. Piani. – St. Petersburg: Nevskii` Dialekt, 2001. – 557 p. (in Russian). 3. Nagumo J.I. A learning method for system identification / J.I. Nagumo, A. Noda // IEEE Tr. Aut. Control. – 1967. – Vol. AC 12, № 3. – P. 282 – 287. 4. Zorich V.A. Matematicheskii` analiz (Mathematical analysis) / V. A. Zorich. – Moscow: Fazis, 1997. – 554 p. (in Russian). 5. Romanenko V. D. Metodi avtomatizatsii progresivnikh tekhnologii (Automation methods of progressive technologies) / V. D. Romanenko. – Kyiv: Vishcha shkola, 1995. – 519 p. (in Russian). 6. A. s. SU 1136115 A SSSR, G 05 B 23/00. Adaptivnyi identifikator / I. D. Zaitcev, V. I. Salyga, A. A. Bobukh, N.S. Diachenko, O. G. Rudenko, E. V. Bodianskiy, Yu. V. Nikulenko (SSSR). – № 3691296 / 24–24; appl. 06.01.84; publ. 23.01.85, Bull. № 3. 7. Kuzin A.V. Mikroprotcessornaia tekhnika (Microprocessor techniques) [Tekst] : uchebnik / A.V. Kuzin, M.A. Zhavoronkov. – Moscow: Akademiia, 2004. – 304 p. (in Russian). 8. Zhuk V.I. Mikroprotcessornye kontrollery i sistemy upravleniia na ikh osnove : opyt postroeniia (Microprocesor controllers and control systems on from a basis) / V. I. Zhuk. Energetika i TEK. – 2010. – № 01 (82). – P. 41 – 43. (in Russian). 9. Sirotskii A.A. Mikroprotcessornye programmiruemye logicheskie kontrollery v sistemakh avtomatizatsii i upravleniia (Microprocessor programmable logic controllers in automation and control systems): ucheb. posobie dlia vuzov / A.A. Sirotskii. – Moscow: Sputnik, 2013. –170 p. (in Russian).

Поступила (Received) 20.05.15

М.Н. ВОЛОБУЕВ, канд. хим. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
Р.П. МИГУЩЕНКО, д-р техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
А.Л. СИНЧЕСКУЛ, канд. техн. наук, асс., НТУ «ХПИ»,
А.В. КРАМАРЕНКО, ст. преп., НТУ «ХПИ»

КОМПЬЮТЕРНЫЙ РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО РАСТВОРА

Для компьютерных расчетов состава многокомпонентных систем, в частности, электролитных растворов, предложена авторская программа. Незначительные ограничения относительно характера взаимодействий в системе позволяют существенно упростить алгоритм поиска решения, по сравнению с методом Бринкли, без потери точности. Простота программной реализации позволяет использовать программу не только для решения технологических задач, но и для работы со студентами, а также как основу для написания более обобщенной программы.

Ключевые слова: компьютерный расчет, программная реализация, алгоритм решения, электролитный раствор, равновесный состав, многокомпонентная система.

Введение. Интенсивное использование в технологических процессах растворов сложного состава требует получения хотя бы приблизительной оценки для равновесной концентрации частиц в такой системе. Используя начальные концентрации исходных компонентов желательно получить равновесные концентрации частиц с погрешностью не более 5 %. Решение подобной задачи с помощью стандартных средств доступных математических пакетов (MathCad, Maple и т. п.) не всегда позволяет получить результат приемлемой точности [1]. Поэтому целесообразным оказывается написание собственной специализированной программы для расчета равновесного состава системы. Такая программа может быть также использована в образовательных целях на практических занятиях со студентами. Среди доступных свободных программ подобного типа можно указать, например RRSU [2].

Постановка задачи. В простейшем случае будем рассматривать только такие растворы (системы), характер взаимодействия в которых можно описать равновесием вида:



Примером такого равновесия может быть диссоциация одной исходной

© М.Н. Волобуев, Р.П. Мигущенко, А.Л. Синческул, А.В. Крамаренко, 2015

частицы на две конечные (или обратный процесс – ассоциация):



В таком случае раствор можно описать системой n уравнений, в которой каждому уравнению соответствует определенная константа равновесия K_i . Для процесса (2) константа равновесия будет иметь вид

$$K = [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]. \quad (3)$$

Очевидно, что количество уравнений в системе будет меньше количества неизвестных и это не позволяет получить аналитическое решение в виде набора равновесных концентраций всех частиц. Ситуацию улучшает учет материального баланса. Так, для уравнения (2) можно записать, что

$$c_0(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-], \quad (4)$$

$$2c_0(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}^+] + [\text{HPO}_4^{2-}] \quad (5)$$

Здесь уравнение (4) соответствует балансу по атомам фосфора, а уравнение (5) – по атомам водорода. Тем не менее, в общем случае количество уравнений может быть меньшим количества неизвестных концентраций.

Таким образом, задача нахождения равновесного состава может быть сформулирована в следующем виде. Исходя из набора начальных концентраций всех частиц конечного раствора $c_{0,i}$ (некоторые из них равны нулю) требуется получить набор таких равновесных концентраций $[]_i$, чтобы для них при заданных уравнениях связи между частицами и соответствующими константами равновесий выполнялись условия типа (3), (4) и (5).

Введенное ограничение (1) позволяет существенно упростить задачу поиска равновесных концентраций, а также отказаться от использования обобщенного метода Бринкли с присущими ему особенностями.

Алгоритм программы. Алгоритм решения поставленной задачи фактически представляет собой итерационный процесс поиска корней квадратных уравнений, число которых в пределах каждой итерации равно числу заданных равновесий в системе. Благодаря математической простоте процедуры при небольшом числе равновесий количество итераций невелико и результат достигается практически мгновенно. Ситуация существенно усложняется при увеличении количества равновесий до 10 и более, а также участием одной и

той же частицы в нескольких равновесиях. Кроме того, на сходимость метода оказывает влияние соотношение констант равновесий, хотя детально этот вопрос не рассматривался. В общем виде алгоритм работы программы можно представить так.

1. Получение входных данных: перечень частиц с их исходными концентрациями, задание порога точности δ , а также описание трехчастичных равновесий $A + B = C$ с помощью соответствующих констант равновесия K .

2. Нахождение новых значений концентрации частиц, исходя из решения уравнения $c(C) + x / [(c(A) - x) \cdot (c(B) - x)] = K$ относительно x .

3. Если выполняется условие $x_{\max} < \delta$, работа программы заканчивается и полученные на текущем шаге концентрации считаются равновесными. В противном случае повторяется п. 2.

Результаты и их обсуждение. Проверка работы программы осуществлялась несколькими способами. Во-первых, результаты программы можно сравнить с точным расчетом для простейших систем. Так, исходя из заданной начальной концентрации H_3PO_4 0,1 моль/дм³, а также трех ступенчатых констант диссоциации этой кислоты можно аналитически вычислить равновесные концентрации всех частиц при наперед заданном значении рН или, фактически, $[H^+]$. Такой расчет нужно провести для того значения рН, которое даст программа в качестве результата расчета равновесного состава для указанного выше раствора H_3PO_4 . Сравнение результатов точного и программного расчета приведено в табл. 1.

Таблица 1 – Сравнение результатов расчетов для модельной системы

Частица	Равновесная концентрация, моль/дм ³	
	точный расчет	программный расчет
H_3PO_4	$7,6646 \cdot 10^{-2}$	$7,6698 \cdot 10^{-2}$
$H_2PO_4^-$	$2,3353 \cdot 10^{-2}$	$2,3330 \cdot 10^{-2}$
HPO_4^{2-}	$6,2136 \cdot 10^{-7}$	$6,1656 \cdot 10^{-7}$
HPO_4^{3-}	$1,3332 \cdot 10^{-18}$	$1,3383 \cdot 10^{-17}$
H^+	$2,3302 \cdot 10^{-2}$	$2,3302 \cdot 10^{-2}$

Очевидно, что соответствие является очень хорошим для практически значимых значений концентрации.

Вторым методом проверки служило сопоставление данных расчета с экспериментальным значением рН буферного раствора (табл. 2). Особенностью такой проверки является то, что значение рН бралось из справочника

для результатов непосредственных измерений, в то время как данные по равновесным концентрациям остальных частиц были недоступны.

Таблица 2 – Сравнение результатов расчета рН со справочными данными [3] для буферной системы $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$

справочные данные	программный расчет	относительная погрешность ε , %
5,00	5,04	0,8
5,50	5,56	1,1
6,00	6,06	1,0
6,50	6,55	0,8
7,00	7,05	0,7
7,50	7,58	1,1

По результатам сравнения можно заключить, что программа позволяет получить концентрации с приемлемой для большинства технологических задач точностью и может быть использована для этих целей. Простота алгоритма и программной реализации позволяет использовать ее для работы со студентами, в частности как основу для написания более общей программы. Программа успешно использована для расчета равновесного состава сложной многокомпонентной системы [4], где было получено хорошее соответствие с экспериментальными данными

Список литературы: 1. *Smith W.R.* Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms. / *W.R. Smith, R.W. Missen.* – New York: John Wiley Publisher, 1983. – 364 p. 2. *Васильев В.П.* Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах / *В.П. Васильев, В.А. Бородин, Е.В. Козловский.* – М.: Высшая школа, 1993. – 110 с. 3. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии / *Ю.Ю. Лурье.* – М.: Химия, 1989. – 448 с. 4. *Бутенко А.М.* Математичний опис процесу співосадження сполук феруму, купрум та хрому при одержанні каталізатора СТК / [*А.М. Бутенко, О.Л. Сінчеськул, М.М. Волобуєв та ін.*] // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2011. – № 2. – С. 105 – 109.

References: 1. *Smith W.R.* Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms. / *W.R. Smith, R.W. Missen.* – New York: John Wiley Publisher, 1982. – 364 p. 2. *Vasiljev V.P.* Primenenie AVM v khimiko-analiticheskikh raschetakh (Applying PC in physicochemical calculations) / *V.P. Vasiljev, V.A. Borodin, E.V. Kozlovskij.* – Moscow: Vyshaja shkola, 1993. – 110 p. (in Russian) 3. *Lur'e J.J.* Spravochnik po analiticheskoy khimii (Analytical chemistry handbook) / *J.J. Lur'e.* – Moscow: Himija, 1989. – 448 p. (in Russian). 4. *Butenko A.N.* Matematychnyy opys protcesu spivosadzhennya ferumu, kuprumu ta khromu pry oderzhanni katalizatora STK (Mathematical description of Iron, Copper and Chromium coprecipitation in HTS catalyst production) / [*A.N. Butenko, A.L. Sincheskul, M.N. Volobuyev et all.*] // *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii.* – 2011. – № 2. – С. 105 – 109 (in Ukrainian)

Поступила (Received) 29.05.15

І.В. ХИТРОВА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,

І.В. ПАШКІНА, викл., ЗСОШ № 131, Харків,

К.С. ГЛЯДЯ, магістр, НТУ «ХПІ»

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИСТКИ СТИЧНИХ ВОД ЗАВОДІВ З ВИРОБНИЦТВА СИРУ

На лабораторній установці досліджена можливість вилучення амонійного азоту із стоків заводу з виробництва сиру методом іонного обміну з використанням катіоніту КУ-2-8, вермікуліту та кліноптилоліту «Аквामультолайт». Аналіз отриманих даних та порівняння динамічної об'ємної ємності трьох катіонітів показало, що катіоніт КУ-2-8 і вермікуліт мають майже однакову ємність щодо іонів амонію, яка є вищою за ємність кліноптилоліту. Розроблена технологічна схема очистки стічних вод заводу з виготовлення сиру, згідно з якою стічна вода послідовно проходить механічну очистку, іонообмінну очистку на катіонітовому фільтрі та двоступеневу біологічну очистку з використанням дискових біофільтрів.

Ключові слова: іонний обмін, амонійний азот, стічні води, виробництво сиру, катіоніт, динамічна об'ємна ємність, регенерація.

Постановка задачі. Збільшення обсягів скиду недостатньо очищених стічних вод у водойми викликає екологічну небезпеку для довкілля. Моніторинг якості водних об'єктів свідчить про те, що їх стан значно погіршений по інгредієнтам, що містять азот, а саме по амонійному та нітратному азоту. Це є свідомством скиду зворотних вод, склад яких не відповідає встановленим нормативам. В результаті скиду біогенних елементів, до яких і відноситься азот, є процес евтрофікації водойм, яка призводить до погіршення процесів самоочищення вод та загибелі риби.

Підвищення вмісту сполук азоту має місце у водах басейнів усіх річок. Особливо високі значення забруднення амонійним та нітратним азотом спостерігаються для річок Приазов'я, Сіверського Дінця, Дніпра, Дністеру, Південного та Західного Бугу, які є основними джерелами питного водопостачання. Максимальні значення забруднень для цих річок є у 5 – 36 разів вище за ГДК щодо амонійного азоту та у 15 – 94 разів вище за ГДК для нітратного азоту [1].

Джерелом забруднення поверхневих водойм сполуками азоту є недостатньо очищені господарсько-побутові стічні води і промислові стоки багатьох підприємств, зокрема стоки з високим вмістом амонійного азоту утворюють-

© І.В. Хитрова, І.В. Пашкіна, К.С. Глядя, 2015

ся в процесі виробництва сиру.

Щоб запобігти спучування сирів, вироблених з молока, підозрілого на наявність газоутворюючої мікрофлори, в молоко перед згортанням дозволяється вносити хімічно чисті азотнокислі солі калію або натрію. Азотнокислі солі, будучи нестійкими хімічними сполуками, в молоці відновлюються, втрачаючи кисень і перетворюючись на нітрити. Кишкова паличка при наявності в середовищі молекул кисню не утворює вуглекислоту, водень та інші продукти розпаду молочного цукру, що сприяють спучуванню сирів. На молочнокислі бактерії нітрити діють в значно меншій мірі, не перешкоджаючи накопиченню молочної кислоти, яка також пригнічує газоутворюючі бактерії. У сирі нітрити розкладаються, відновлюючись до аміаку. Тому внесення азотнокислих солей калію чи натрію в кількостях 15 – 20 г на 100 кг молока не викликає вад в готовому продукті.

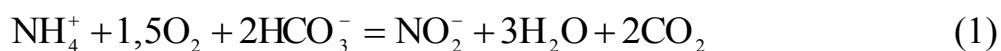
Для кожного сиру властиві свої технологічні особливості, які в кінцевому підсумку і визначають специфіку стічних вод.

В роботі розглянуті концентровані стічні води Великобурлуцького сирзаводу. Особливістю цих стічних вод є значна присутність в них амонійного азоту – 55,6 мг/л.

Для очистки стічних вод сирзаводу передбачається зазвичай механічна та двостадійна біологічна очистки в аеротенках з подальшою доочисткою у біологічному ставку зі штучною аерацією, після чого очищені води відводяться по балці Копанка в річку Нижня Двурічна, яка є правобережним притоком р. Оскіл.

В аеротенках відбувається процес нітрифікації. Це є процес біологічного окиснення амонію до нітриту з подальшим окисненням до нітрату. Перша стадія здійснюється бактеріями окисниками амонію *Nitrosomonas* і *Nitrosococcus* та археями окисниками амонію *Nitrosopumilus maritimus* [2]. Ця стадія називається нітрифікація. Друга стадія – здійснюється бактеріями окисниками нітриту *Nitrobacter* та *Nitrospira*.

Процес нітрифікації описується рівняннями:



Оскільки така система є аеробною, то процеси денітрифікації практично

не відбуваються. Концентрація загального азоту у стоках зменшується лише завдяки синтезу біомаси. В такій системі не можна досягти високої ефективності очищення стоків від сполук азоту. Загальна ефективність вилучення сполук азоту буде складати близько 40 % [3].

Вилучення сполук азоту із стічної води зазвичай відбувається завдяки поєднанню процесів нітрифікації та денітрифікації. Денітрифікація – це процес відновлення нітриту та нітрату до газоподібного азоту в анаеробних умовах. Якщо денітрифікація реалізується після аеробної зони, то всі необхідні для повного відновлення нітриту та нітрату в анаеробній зоні органічні сполуки видаляються у аеробній зоні, і для процесу відновлення треба додавати в анаеробну зону значну кількість зовнішнього вуглецю. Внутрішнє джерело вуглецю може використовуватись для відновлення у разі реалізації стадії денітрифікації перед аеробною зоною, але тоді є необхідним значне перекачування стічної води із аеробної зони до анаеробної для перенесення достатньої кількості нітриту та нітрату у анаеробну зону. Тобто різні конфігурації застосування цих методів вимагають або значної витрати хімікатів для забезпечення потреби джерела вуглецю або підвищеної витрати електроенергії для перекачки стоків.

В даній роботі була досліджена можливість вилучення амонійного азоту зі стічних вод сирзаводу до стадії біологічного очищення. Перспективним шляхом вилучення амонію зі стоків є процес іонного обміну. Питанню вилучення амонію із стоків з використанням іонного обміну присвячено багато праць [4 – 7].

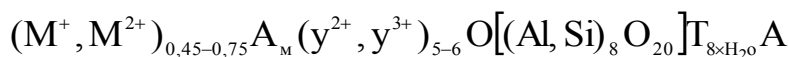
Лабораторна установка та методика досліджень. На рисунку 1 зображена схема дослідної іонообмінної установки, на якій 1 – введення неочищеної води, 2 – введення регенеруючого розчину, 3 – введення води на промивку після регенерації, 4 – запобіжна трубка (перелив), 5 – вихід води при розпушуванні, 6 – катіоніт, 7 – шар гравію, 8 – сітка з монелю, 9 – відведення фільтрату, 10 – відведення регенератору, 11 – відведення промивної води, 12 – введення води на розпушування перед регенерацією, 13 – затискачі.

Як іонообмінний матеріал використовували природний цеоліт кліноптілоліт $(\text{Na}_3\text{K}_3)[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, що випускається під торговою маркою «Аквामультайт», катіоніт КУ-2-8 та вермікуліт. Як регенераційний розчин використовується – 5 – 10 % NaCl. Регенерація іонообмінних матеріалів проводилась за однакової об'ємної витрати регенеруючого розчину. Вермікуліт регенерації не потребує. Після поглинання амонію він використовується

ся як добриво. Висота шару катіоніту становила 0,4 м.

Оскільки катіоніт КУ-2-8 поставляється у Н-формі, після завантаження він промивався розчином NaCl. Катіоніт вважався переведеним у Na-форму після того, як показник рН переставав зростати. Вермікуліт являє собою пластинчатий алюмоєплікат із групи гідролюди, який належить до моноклінної кристалічної системи.

Спрощена загальна хімічна формула вермікуліту може бути виражена як:



де – структурні сайти зазначені літерами А, О і Т. А означає проміжний шар, О – подвоєний октаедричний координований сайт, а Т – структуроутворюючий тетраедричний координований сайт. В загальній формулі M^+ означає в основному катіон K^+ , Na^+ , NH_4^+ , а M^{2+} означає катіон Mg^{2+} . Іноді в сайті А можуть бути присутніми невеликі кількості катіонів Ca^{2+} та Ba^{2+} . Mg^{2+} та Fe^{2+} займають y^{2+} – позиції, а Fe^{3+} та Al^{3+} займають y^{3+} – позиції.

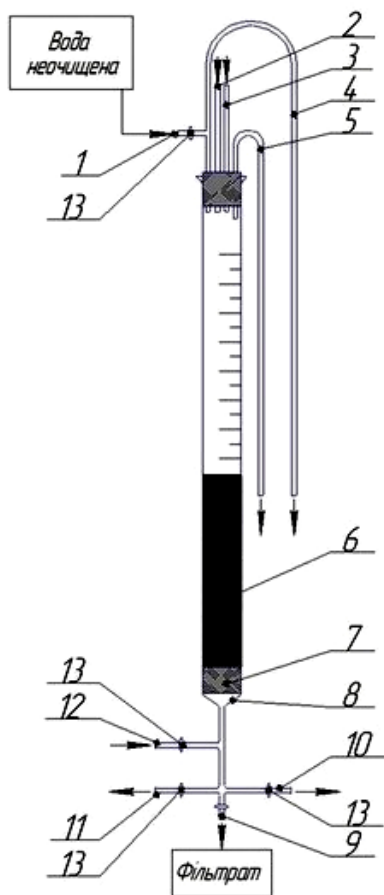


Рис. 1 – Схема установки

Вермікуліт перед експериментами піддається термообробці при температурі 410 °С згідно з [8]. При нагріванні часток вермікуліту до температури, при якій відбувається третя стадія дегідратації, міжплщинна відстань вермікуліту C_{d002} знижується до 9,9 – 10 Å. Коли такому вермікуліту потім дають регідратуватися у багатому амонієм середовищі, кристалічна решітка мінералу знову розширюється до початкового насиченого водою стану. Під час цього процесу ширина проміжного шару збільшується до 14,4 Å, тобто приблизно до ширини проміжного шару вихідного гідратованого вермікуліту. Структура зазвичай стабілізується в інтервалі C_{d002} 11,4 – 11,8 Å. Під час такого розширення ширина проміжного шару проходить крізь проміжну величину

$C_{d002} = 11,24 \text{ \AA}$, яка є теоретично оптимальною для поглинання молекул амонію з точки зору прямого катіонного обміну в проміжному шарі структури решітки вермікуліту. Тобто як число молекул амонію, які поглине кристалічна решітка вермікуліту, так і швидкість поглинання амонію, збільшуються. Насичений амонієм вермікуліт може бути використаний як добриво для ґрунту.

Всі експерименти проводились за кімнатної температури, що дорівнює $20 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Використовували фракцію іонітів $0,3 - 0,5 \text{ мм}$.

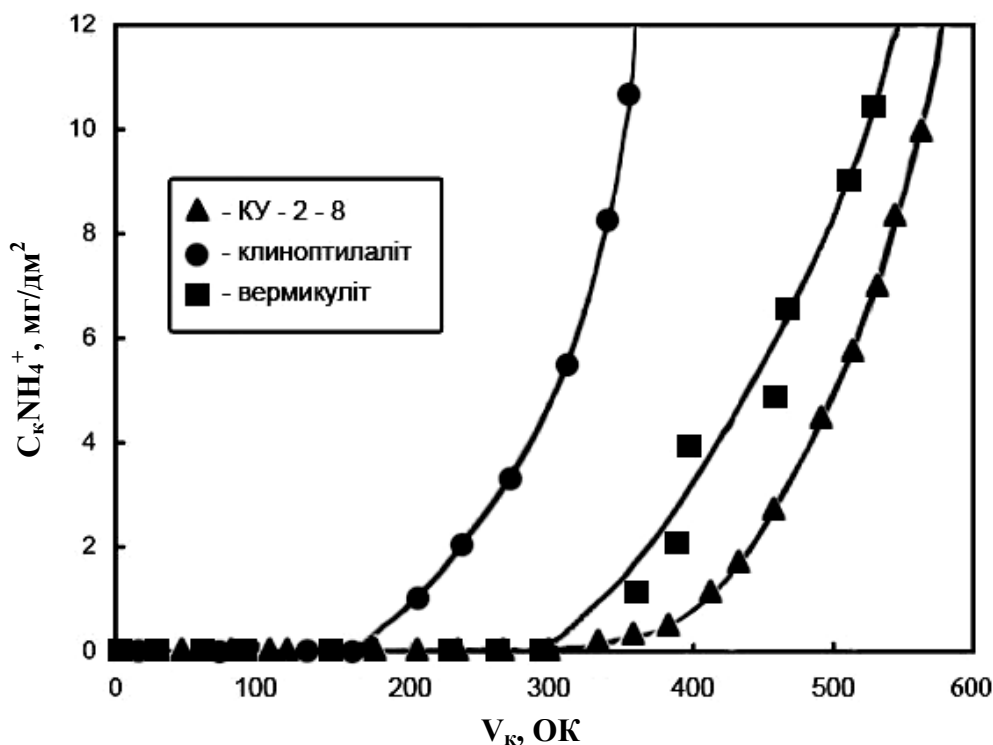


Рис. 2 – Криві насичення катіонітів амонієм

Динамічна об'ємна ємність розраховувалась шляхом віднесення кількості поглинутого амонію до моменту проскоку до маси іонообмінного матеріалу.

Для катіоніту КУ-2-8 динамічна об'ємна ємність складає $34 \text{ мг NH}_4^+ / \text{г}$, для вермікуліту – 32 , для кліноптілоліта – 92 . Якщо порівняти динамічну об'ємну ємність трьох кат іонітів, то можна відзначити, що катіоніт КУ-2-8 і вермікуліт показали майже однакову ємність, яка є вищою за ємність кліноптілоліта.

За результатами досліджень запропонована наступна схема очистки стоків заводів з виготовлення сиру, згідно з якою стічні води після приймальної камери проходять механічну очистку у відстійнику та на швидкому піщано-

му фільтрі, після чого надходять до іонообмінного фільтру, який завантажений іонітом КУ-2-8 або вермікулітом. Висота завантаження не менш ніж 2 м, швидкість фільтрації 5 – 7 м/год. Після цього стічні води подаються на першу ступінь біологічної очистки у складі преаератору, дискового біофільтру та вторинного відстійника. Стічні води, які пройшли першу ступінь біологічної очистки, надходять на споруди другого ступеня в складі дискового біофільтру другого ступеня, третинного відстійника, аеробного стабілізатора та контактного резервуару, де здійснюється змішування очищеної води з розчином гіпохлориту натрію.

Після біологічної очистки стічні води піддають доочистці на біологічному ставку зі штучною аерацією, а потім відводяться по балці Копанка в річку Н. Дворічна.

Після очистки стічних вод залишається осад та активний мул, які обробляють у аеробному стабілізаторі, звідки насосами перекачується для видалення вологи на мулові площадки з поверхневим відводом мулової води. Відстояна вода відводиться на біологічні фільтри.

Сухий осад з мулових площадок дегельменизується на площадці компостування, після чого може бути використаний як добриво.

Технологічна схема очистки стічних вод надана на рисунку 3.

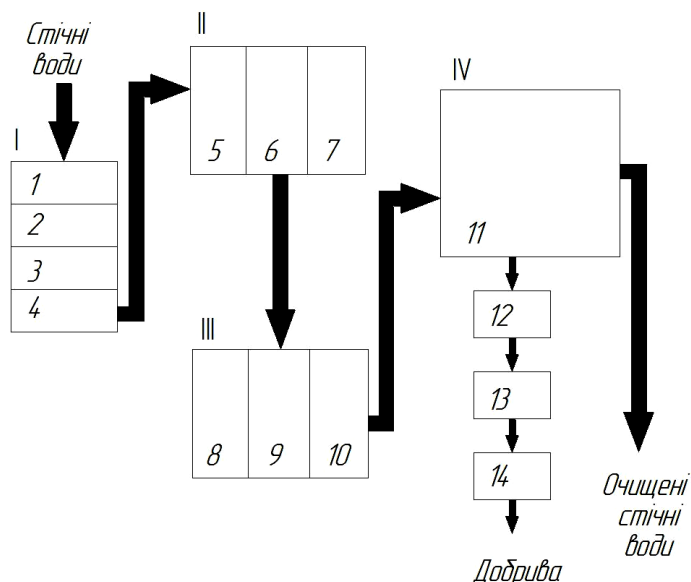


Рис. 3 – Технологічна схема очистки стічних вод: I – механічна і іонообмінна очистка; II – 1 ступінь біологічної очистки; III – 2 ступінь біологічної очистки; IV – доочистка (1 – приймальна камера; 2 – відстійник; 3 – піщаний фільтр; 4 – іонообмінна установка; 5 – преаератор; 6 – дисковий біофільтр; 7 – вторинний відстійник; 8 – дисковий біофільтр; 9 – третинний відстійник; 10 – мінералізатор; 11 – біоставок; 12 – стабілізатор; 13 – муловий майданчик; 14 – майданчик компостування).

Якщо як іоніт використовується вермікуліт, то після використання його обмінної ємності він може бути використаний як добриво.

У разі використання катіоніту КУ-2-8 необхідно проводити його регенерацію. Схему регенерації іонообмінних фільтрів надано на рисунку 4.

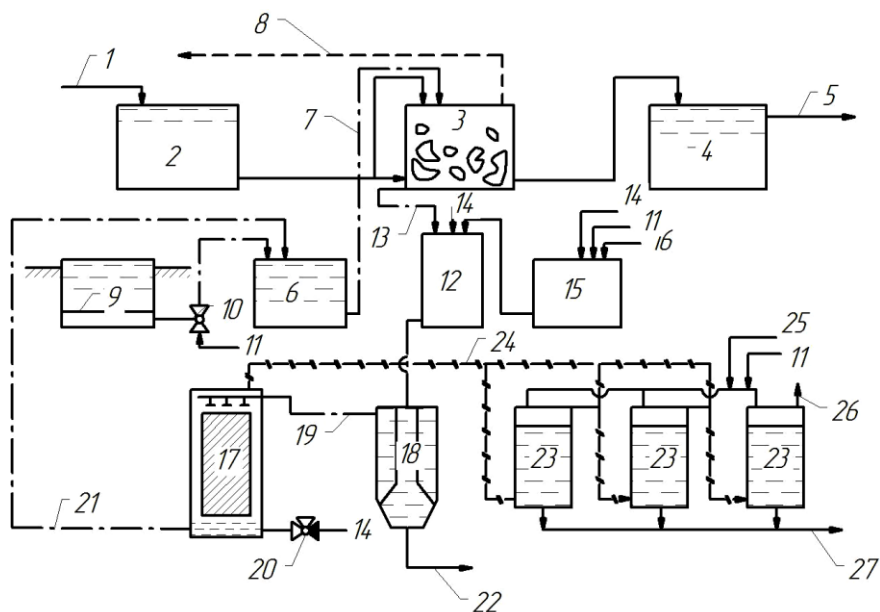


Рис. 4 – Технологічна схема регенерації катіоніту: 1 – подача води після піщаних фільтрів; 2 – резервуар з водою після піщаних фільтрів; 3 – фільтр, завантажений кліноптілоліта; 4 – проміжна ємність; 5 – подача води на I ступінь біологічної очистки; 6 – резервуар 10 % розчину хлористого натрію; 7 – подача хлористого натрію на регенерацію; 8 – скидання промивної води; 9 – бак для мокрого зберігання хлористого натрію; 10 – ежектор; 11 – подача водопровідної води; 12 – змішувач; 13 – подача відпрацьованого регенераційних розчинів; 14 – подача повітря; 15 – резервуар 10 % розчину їдкого натру; 16 – подача їдкого натру; 17 – вентиляторна градирня для віддувши; 18 – відстійник; 19 – подача розчину в градирню; 20 – вентилятор; 21 – подача відновленого розчину хлористого натрію; 22 – відведення осаду на зневоднення; 23 – абсорбери; 24 – подача аміачно-повітряної суміші; 25 – подача сірчаної кислоти; 26 – відведення газу; 27 – відведення сірчаноокислого амонію.

Для регенерації фільтрів використовують 5 – 10 % розчин NaCl, питома витрата солі 880 г/(г-екв) обмінної ємності (15-кратний надлишок). Тривалість регенерації 1 – 1,5 год, після чого завантаження відмивається водою на протязі 1 – 2 год, питома витрата води 4 – 5 м³/м³ завантаження.

Відпрацьований регенераційний розчин з метою повторного його використання відновлюється віддувкою аміаку повітрям у лужному середовищі. Витрата луку для доведення рН до 10,6 – 10,7 складає 8 г/(г-екв) обмінної ємності, витрата повітря для віддувки – 4000 м³/ м³ розчину.

Аміак, що виділяється із розчину, слід поглинати розчином сірчаної кислоти, в результаті чого утворюється сульфат амонію, який може бути вико-

ристаний як добриво.

Висновки.

В результаті аналізу кривих насичення досліджуваних катіонітів іоном амонію та розрахунку їх динамічної об'ємної ємності встановлено, що катіоніт КУ-2-8 і вермікуліт показали майже однакову ємність, яка є вищою за ємність кліноптілоліту.

За результатами досліджень розроблена технологічна схема очистки стічних вод сирзаводу з високим вмістом амонію.

Список літератури: 1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2010 році / Міністерство екології та природних ресурсів України, ТОВ «Центр екологічної освіти та інформації». – К.: Техніка, 2011. – 253 с. 2. *Martens-Habbena W.* Ammonia oxidation kinetics determine niche separation of nitrifying Archaea and Bacteria / [*W. Martens-Habbena, P.M. Verube, H. Urakawa et all.*] // *Nature*. – 2009. – № 461(7266). – P. 976 – 979. 3. *Гомеля М.Д.* Вилучення нітратів із очищених комунально-побутових стічних вод / *М.Д. Гомеля, О.П. Чеверда, Т.О. Шаблій* // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2012. – № 56(6). – С. 33 – 36. 4. *Langwaldt J.* Ammonium removal from water by eight natural zeolites: a comparative study / *J. Langwaldt* // *Separation Science and Technology*. – 2008. – № 43(8). – P. 2166 – 2182. 5. *Rahmani A.R.* Investigation of clinoptilolite natural zeolite regeneration by air stripping followed by ion exchange for removal of ammonium from aqueous solutions / *A.R. Rahmani, M.T. Samadi, H.R. Ehsani* // *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. – 2009. – № 6(3). – P. 167 – 172. 6. *Волжинский С.А.* Регенерация ионитов / *С.А. Волжинский, Г.С. Константинов*. – М.: Химия, – 1990. – 230 с. 7. *Гребенюк В.Д.* Обессоливание воды ионитами / *В.Д. Гребенюк, А.А. Мазо*. – М.: Химия, – 1980. – 256 с. 8. Пат. 2418743 Российская федерация, МПК C01B33/42, B01J20/16, B01D53/58, C02F1/28, C05C3/00. Способ улучшения поглощения вермикулитом ионов аммония, поглощающий материал, его применение и способы удаления аммония из окружающей среды / Эклунд Олав, Торопайнен Веса, Шебанов Алексей, Экербак Нина, Энгблом Стен; заявитель и патентообладатель АБ ИРКЕСХЁГСКОЛАН ВИД ЭБО АКАДЕМИ, ИРКЕСХЁГСКОЛАН НОВИА, ТУРУН ИЛИОПИСТО; заявл. 30.06.06; опубл. 20.05.11, Бюл. № 24.

References: 1. *Natsionalna dopovi pro stan navkolishnogo prirodnogo seredovischa v Ukrayini u 2010 rotsi* (National Report on the State of Environment in Ukraine in 2010) / *Ministerstvo ekologiyi ta prirodni resursiv Ukrainy, TOV «Tsentr ekologichnoyi osviti ta Informatsiyi»*. – Kyiv: Tehnika, 2011. – 253 s. (in Ukrainian). 2. *Martens-Habbena W.* Ammonia oxidation kinetics determine niche separation of nitrifying Archaea and Bacteria / [*W. Martens-Habbena, P.M. Verube, H. Urakawa et all.*] // *Nature*. – 2009. – № 461(7266). – P. 976 – 979. 3. *Gomelya M.D.* Viluchennya nitrativ iz ochischenih komunalno-pobutovih stichnih vod (Removing nitrates from treated municipal wastewater) / *M.D. Gomelya, O.P. Cheverda, T.O. Shablyy* // *Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovyih tehnologiy*. – 2012. – No 56(6). – S. 33 – 36. (in Ukrainian). 4. *Langwaldt J.* Ammonium removal from water by eight natural zeolites: a comparative study / *J. Langwaldt* // *Separation Science and Technology*. – 2008. – № 43(8). – P. 2166 – 2182. 5. *Rahmani A.R.* Investigation of clinoptilolite natural zeolite regeneration by air stripping followed by ion exchange for removal of ammonium from aqueous solutions /

ISSN2079-0821. Вісник НТУ «ХПІ». 2015. № 30 (1139) 29

A.R. Rahmani, M.T. Samadi, H.R. Ehsani // Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering. – 2009. – № 6(3). – P. 167 – 172. 6. *Volzhinskiy S.A. Regeneratsiya ionitov (Regeneration of ion exchangers) / S.A. Volzhinskiy, G.S. Konstantinov. – Moscow: Himiya, – 1990. – 230 s. (in Russian).* 7. *Grebenyuk V. D. Obessolivanie vodyi ionitami / V. D. Grebenyuk, A. A. Mazo. – Moscow : Himiya, – 1980. – 256 s.* 8. Pat. 2418743 Russian federation C01B33/42, B01J20/16, B01D53/58, C02F1/28. C05C3/00. A method for improving the absorption of ammonium ions vermiculite, absorbent material, its use and disposal methods ammonium Environment / Olav Eklund, Toropaynen weights Shebanov Aleksey, Ekerbak Nina Engblom Sten; applicant and pas tentoobladatel AB IRKESKHËGSKOLAN VIEW DLE ACADEMY, IRKESKHËGSKOLAN NOVIA, TURUNEN ILIOPISTO; appl. 30.06.06; publ. 20.05.11, Bul. No. 24.

Надійшла (Received) 10.06.15

УДК 681.121.8

А.Н. ДУБОВЕЦ, канд. техн. наук, доц., УИПА, Харьков,
И.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
М.А. ПОДУСТОВ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
Е.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

СПОСОБЫ МОДЕРНИЗАЦИИ ЩЕЛЕВЫХ РЕГУЛЯТОРОВ РАСХОДА ЖИДКИХ СРЕД

Предложен способ модернизации щелевого регулятора уровня, позволяющий исключить влияние плотности жидкости на результаты регулирования, уменьшить порог чувствительности регулятора и погрешность регулирования. Кроме того, исключаются погрешности, вызываемые наличием пены и волнообразования на поверхности жидкости, налипанием на чувствительный элемент регулятора твердой фазы пульп, суспензий. Поплавковый чувствительный элемент регулятора целесообразно заменять чувствительным элементом, состоящим из двух щелей. Щели установлены так, что при заданном уровне жидкости в приемной емкости регулятор расхода Q_1 и Q_2 жидкости из щелей имеют равные значения.

Ключевые слова: уровнемер, щель, суспензия, пульпа, бункер, патрубок, поплавок, плотность, цилиндрический, дифференциальный.

Введение. Щелевые регуляторы расхода жидких сред широко используются на предприятиях химической, строительной, пищевой промышленности, их основными достоинствами являются простота конструкции и возможность использования на жидких средах, состоящих из жидкой и твердой фаз – пульпах, суспензиях, шламах.

Применяемый в измерительной технике щелевой регулятор (рис. 1) содержит емкость 1, питающий патрубок 2 прямоугольную щель 3, вырезанную

в стенке емкости, расходный бункер 4, поплавок 5, дифференциально-трансформаторный преобразователь, состоящий из плунжера 6, закрепленного на поплавке 5 и стационарно установленной катушки 7, усилительный блок 8, исполнительный механизм 9 и регулирующий орган 10.

Работа регулятора осуществляется следующим образом. Жидкая среда поступает в емкость непрерывно через питающий патрубок 2. После заполнения емкости до уровня H_c высота слоя жидкости в щели 3 составляет $H_{щ}$, жидкость через щель вытекает из емкости 1 в расходный бункер 4, из которого направляется в технологический объект.

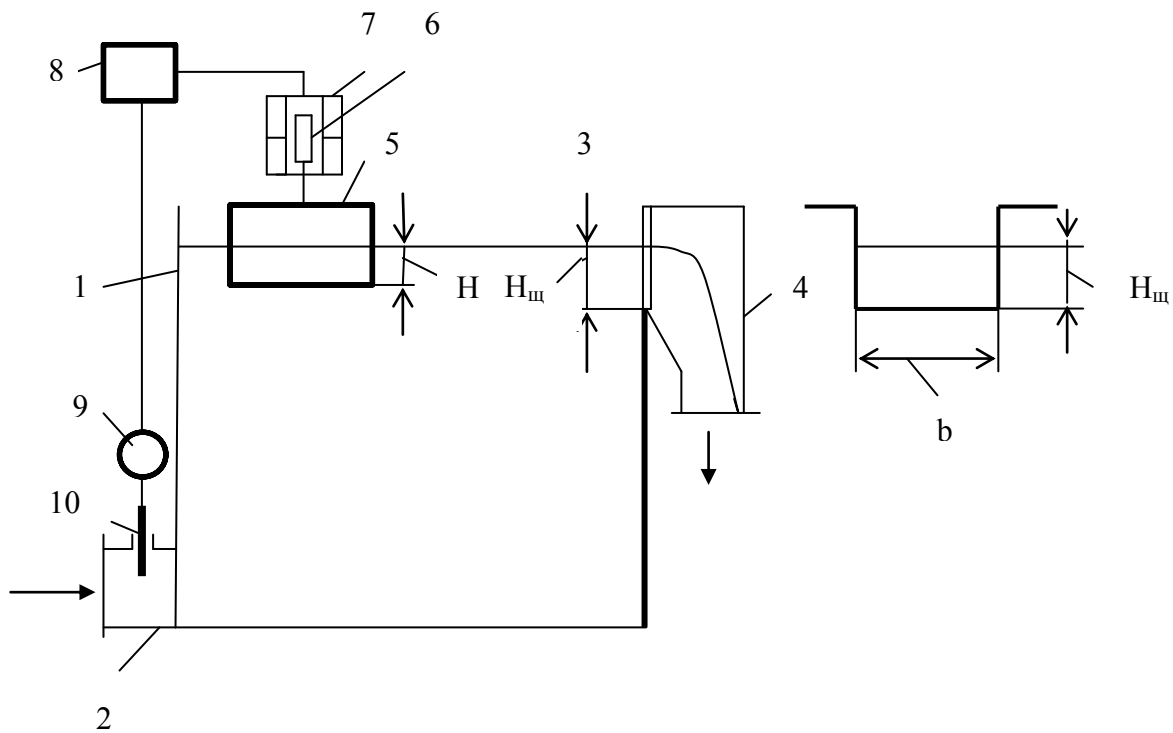


Рис. 1 – Щелевой регулятор

Расход жидкости, вытекающей из емкости через щель 3, определяется формулой

$$Q = 2/3ab\sqrt{2g}H_{щ}^{2/3} \quad (1)$$

где α – коэффициент расхода, b – ширина щели, g – ускорение свободного падения, $H_{щ}$ – высота слоя жидкости над щелью.

В формуле (1) α , b , g имеют постоянные значения, поэтому справедливо

$$Q = f(H_{\text{ш}}) \text{ и } Q = \text{const} \text{ при } H_{\text{ш}} = \text{const} \quad (2)$$

Для обеспечения условия 2 в емкости установлен поплавок 5, который плавает в жидкости и погружен в нее на глубину H , при этом на поплавок действует выталкивающая сила

$$P = V\rho g = HS\rho g \quad (3)$$

вследствие чего

$$H = P / S\rho g \quad (4)$$

Из (4) следует, что поплавок объективно контролирует уровень $H_{\text{ш}}$, если плотность ρ жидкости в емкости 1 остается постоянной, что в условиях химической промышленности достаточно часто не обеспечивается. Более того в технологических объектах химической промышленности плотность жидкости должна изменяться (в соответствии с технологическим регламентом) в заданных пределах. Изменение плотности жидкой среды при неизменном ее уровне в приемной емкости 1 приводит к перемещению поплавка 5 и смещению плунжера 6 с нейтрального положения в катушке 7, при котором выходной сигнал катушки равен 0. Вследствие этого включается регулирующий блок 8, приводит в действие исполнительный механизм 9, который перемещает регулирующий орган 10, изменяющий расход жидкости в приемную емкость до тех пор, пока плунжер 6 не возвратится в нейтральное положение. В данном случае регулятор расхода реагирует не на изменение уровня жидкости, а на изменение ее плотности при неизменном уровне, что может привести к нарушению режима технологического процесса.

Возникает проблема, причиной которой является зависимость результатов регулирования расхода жидкости от ее плотности?

Постановка проблемы. Возможны следующие варианты решения данной проблемы.

1. Создать поплавок, положение которого в жидкости не будет зависеть от ее плотности.

2. Создать чувствительный элемент (не поплавок), реагирующий только на изменение уровня H жидкой среды в приемной емкости.

3. Создать чувствительный элемент (не поплавок), который бы измерял расход не по уровню жидкой среды в приемной емкости, а по скорости ее истечения из щели.

Первый вариант (не отрицается), но в указанном случае необходимо создать плавающий поплавок, который, не нарушая закона Архимеда (на основе которого он функционирует), не будет реагировать на изменение плотности контролируемой жидкой среды.

Второй вариант предпочтительнее и не исключает возможность использования в качестве чувствительного элемента расходомера его щели, так как:

1) щель является неотъемлемым элементом регулятора расхода и служит средством для транспортировки жидкости из приемной емкости 1 в расходный бункер 4.

2) щель стационарна и не реагирует на изменение плотности жидкости, находящейся в приемной емкости;

3) через щель непрерывно протекает жидкость, которая одновременно препятствует закреплению на ее поверхности частиц твердой фазы.

В процессе выполнения исследований авторами решались (разрабатывались и обосновывались) все выше приведенные варианты.

При реализации первого варианта (разработки чувствительного элемента регулятора на основе плавающего поплавка, не реагирующего на изменение плотности контролируемой жидкости при обеспечении реакции на изменение уровня) разработана конструкция чувствительного элемента регулятора уровня, приведенная на рис 2.

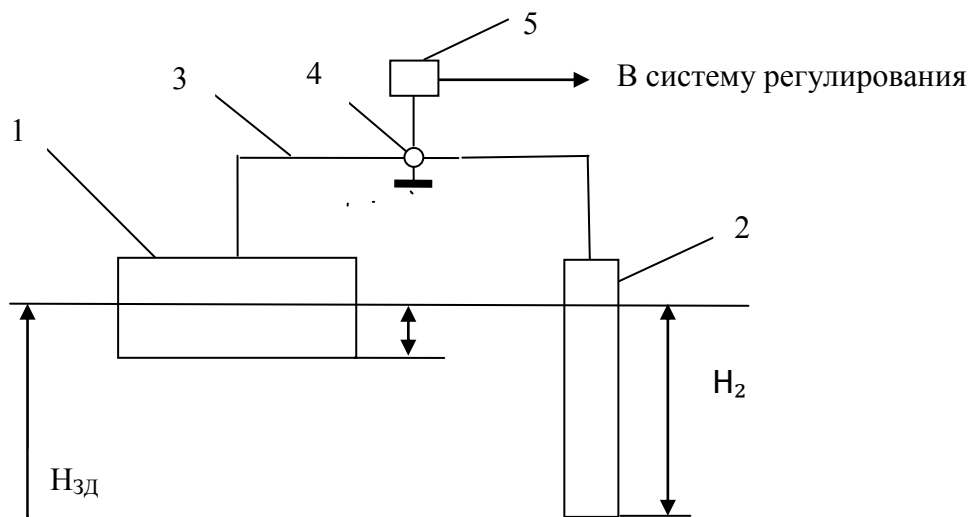


Рис. 2 – Чувствительный элемент регулятора на основе поплавка: $H_{зд}$ – заданный регулятору уровень жидкости в технологическом объекте; 1 – цилиндрический поплавок с большой площадью поперечного сечения; 2 – цилиндрический поплавок с меньшей площадью поперечного сечения; 3 – равноплечный рычаг; 4 – ось, на которой установлен рычаг; 5 – преобразователь угла поворота рычага в унифицированный выходной сигнал чувствительного элемента.

Очевидно, что если при

$$H_{зд}(P_1 = H_1 S_1 \rho g) = (P_2 = H_2 S_2 \rho g); H_1 S_1 = H_2 S_2 \quad (5)$$

то выходной сигнал преобразователя 5 равен 0 ($E = 0$).

Если в объекте изменится плотность жидкой среды, то уравнение (5) будет иметь вид

$$[P_1 = H_1 S_1 (\rho \pm \Delta\rho) g] = [P_2 = H_2 S_2 (\rho \pm \Delta\rho) g]; H_1 S_1 = H_2 S_2 \quad (6)$$

Из (6) следует, что изменение плотности жидкости в любых пределах не влияет на положение рычага 3 регулятора, так как при любой плотности на поплавки действуют равные выталкивающие силы $P_1 = P_2$, что доказывает независимость результатов функционирования регулятора уровня жидкости от ее плотности.

Если $H_{зд}$ возрастет на ΔH , то

$$(H_1 + \Delta H) S_1 > (H_2 + \Delta H) S_2 \quad (7)$$

т.к. $S_1 > S_2$ и рычаг 3 (коромысло) поворачивается на оси 4 по часовой стрелке. Это приводит к возникновению в измерительном преобразователе 5 выходного сигнала, обеспечивающего уменьшение системой регулирования расхода жидкости, поступающей в объект или отключение подачи жидкости в объект.

Если $H_{зд}$ уменьшится на ΔH , то

$$(H_1 - \Delta H) S_1 < (H_2 - \Delta H) S_2 \quad (8)$$

т.к. $S_1 > S_2$ и коромысло 3 поворачивается на оси 4 против часовой стрелки. Указанное приводит к возникновению в измерительном преобразователе 5 выходного сигнала, обеспечивающего увеличение системой регулирования расхода жидкости, поступающей в технологический объект. Следовательно, разработанный чувствительный элемент регулятора, состоящий из двух поплавков, закрепленных на концах равноплечного рычага, установленного на поворотной оси, обеспечивает независимость результатов регулирования от плотности жидкой среды.

Но это возможно, во-первых, при наличии двух поплавков «включенных» встречно и, во-вторых, при обязательном выполнении условия

$$H_1 S_1 = H_2 S_2 \text{ (при } S_1 > S_2 \text{ и } H_1 < H_2), P_1 = P_2 \quad (9)$$

На основе анализа (7) был сделан вывод, что создаваемые системы контроля уровня в щелевых регуляторах расхода должны реализовывать дифференциальный принцип, позволяющий отслеживать отклонение уровня жидкости над щелью от заданного (нейтрального) значения.

Реализация указанного принципа привела к разработке чувствительного элемента регулятора, содержащего две щели, расположенные относительно друг друга таким образом, что через них из приемной емкости регулятора расхода вытекают равные объемы Q_1 и Q_2 только в том случае, когда уровень H жидкой среды в емкости обеспечивает заданный расход $Q_3 = Q_1 + Q_2$.

Схема данного чувствительного элемента приведена на рис. 3.

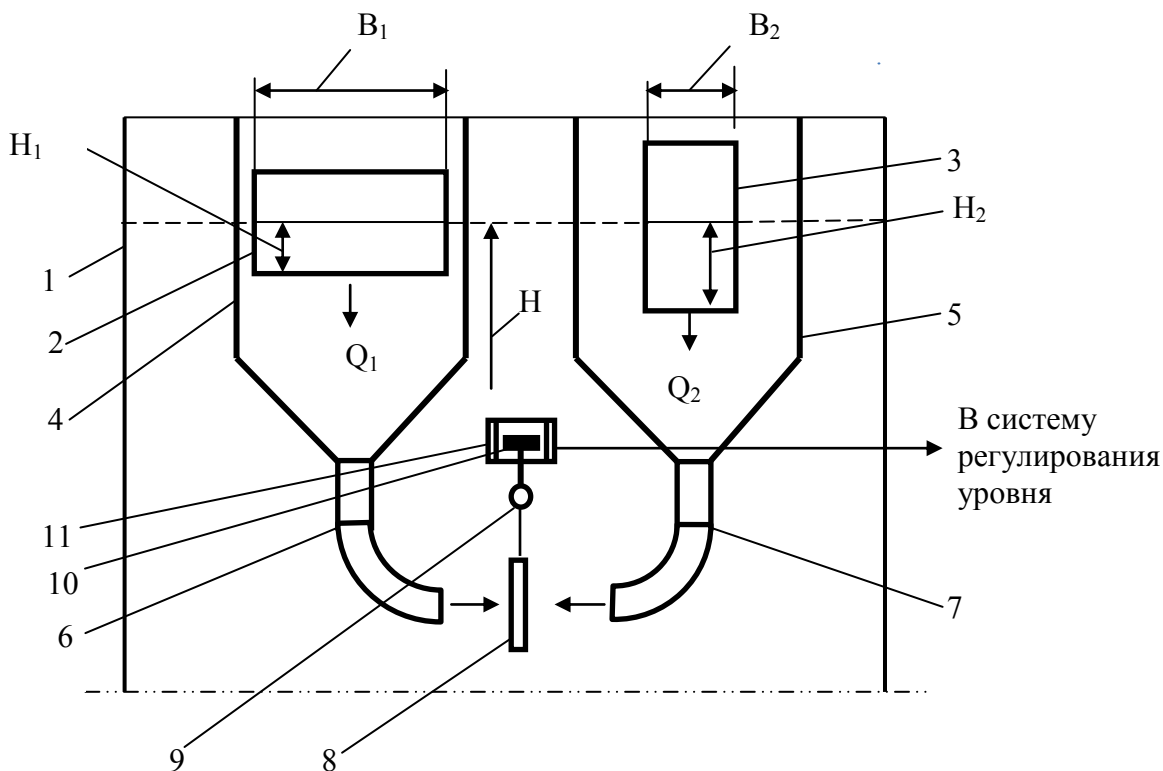


Рис. 3 – Чувствительный элемент, содержащий две щели.

При реализации данного принципа в стенке приемной емкости 1 щелевого регулятора расхода вырезаются две щели 2 и 3 с разной шириной соответственно B_1 и B_2 ($B_1 > B_2$). Щели расположены так, что при заданном уровне H жидкости в приемной емкости (на рис. 3 показан пунктиром) расходы Q_1 и Q_2 жидкости, через щели 2 и 3, равны. При этом их сумма равна заданному расходу $Q = Q_1 + Q_2$. В рассматриваемом случае скорости струйных потоков жидкости, вытекающих через гидравлически идентичные фи-

гурные патрубки 4 и 5, также равны и оказывают на пластину 8 равные давления. Пластина 8 закреплена на оси 9, на которой также закреплен плунжер 10 дифференциально-трансформаторного преобразователя 11. При вертикальном положении пластины плунжер находится в нейтральном положении, что обеспечивает равенство 0 выходного сигнала преобразователя.

Увеличение уровня жидкости в приемной емкости 1 (относительно заданного значения H) приводит к неравенству $Q_1 > Q_2$, уменьшение уровня – к неравенству $Q_1 < Q_2$. В первом случае пластина 8 отклоняется по часовой стрелке, то во втором случае – против часовой стрелки. Отклонение пластины обеспечивает перемещение плунжера 10 в дифференциально-трансформаторном преобразователе 11, в котором возникает сигнал разбаланса разной фазы (в зависимости от направления отклонения пластины 8). Сигнал поступает в систему регулирования уровня жидкости в емкости 1, который изменяет расход жидкости, поступающей в емкость до предела, когда уровень жидкости в емкости 1 становится равным заданному значению H .

Предлагаемый способ модернизации щелевого регулятора уровня позволяет исключить влияние плотности жидкости на результаты регулирования, уменьшить порог чувствительности регулятора и погрешность регулирования расхода. Кроме того, исключаются погрешности, вызываемые наличием пены и волнообразования на поверхности жидкости, налипанием на чувствительный элемент регулятора твердой фазы пульп, суспензий. Возможен вариант сравнения расходов жидкостей при использовании одной щели (рис. 4).

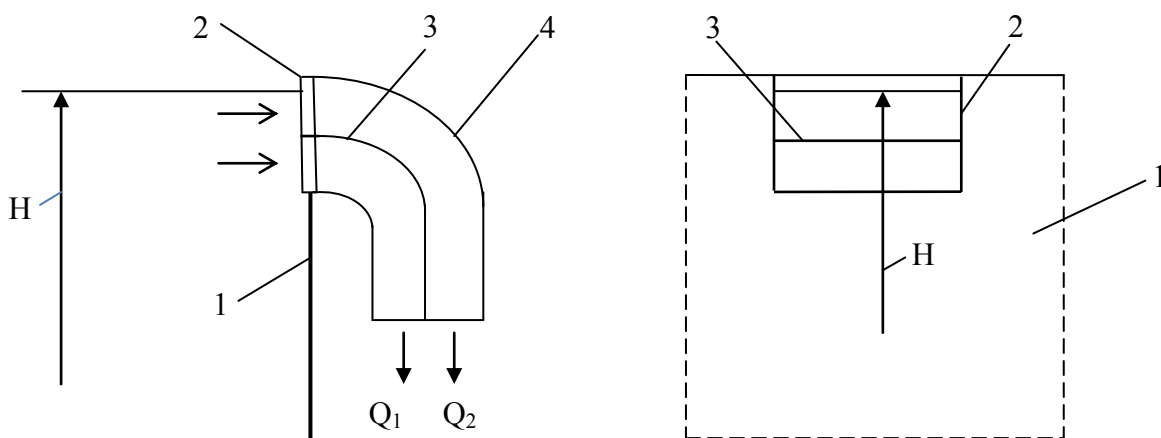


Рис. 4 – Вариант сравнения расходов при использовании одной щели: 1 – стенка приемной емкости, 2 – щель, 3 – делительное устройство, 4 – сливной бункер, H – уровень жидкости в приемной емкости.

В этом случае расходный бункер 4 снабжается делителем, разделяющим жидкую среду на два потока Q_1 и Q_2 , которые равны при заданном уровне H в приемной емкости 1. При увеличении уровня жидкости H (если уровень H возрастает) $Q_1 > Q_2$, если уменьшается – $Q_1 < Q_2$.

Для непрерывного сравнения значений Q_1 и Q_2 может использоваться измерительное устройство, приведенное на рис. 5.

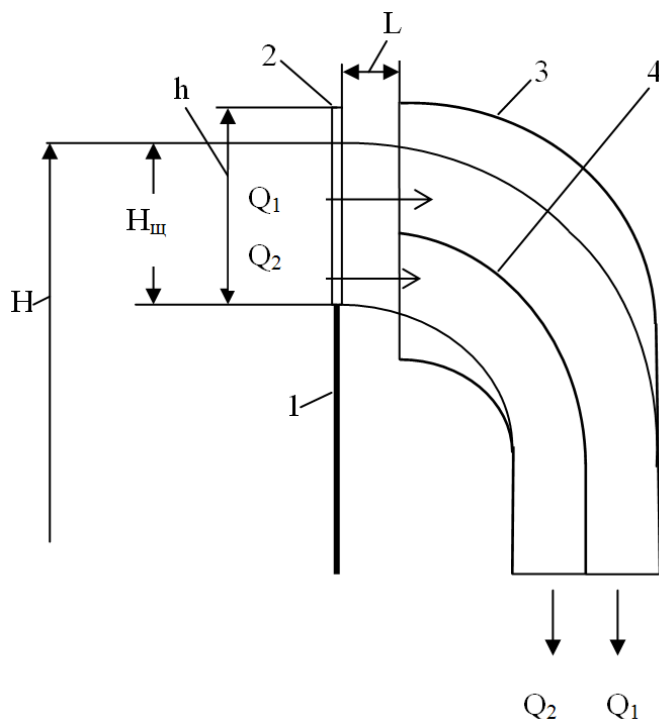


Рис. 5 – Измерительное устройство для непрерывного измерения расходов: 1 – передняя стенка приемной емкости щелевого регулятора расхода жидкости; 2 – щель; 3 – сливной бункер; 4 – разделитель; Q_1 , Q_2 – потоки жидкой среды, движущиеся соответственно над разделителем и под разделителем; L – расстояние от щели 2 до делителя 4.

Третий вариант с целью уменьшения порога чувствительности регулятора и его погрешности использует для определения равенства значений Q_1 и Q_2 при заданном уровне жидкой среды H в приемной емкости регулятора суммарный эффект влияния на Q_1 и Q_2 и уровня H и скорости движения потока жидкой среды, вытекающей из щели. Данный эффект очевиден, так как при любом изменении значения H (рис. 5) Q_1 изменяется в большей степени, чем Q_2 . Кроме того, при изменении H изменяется скорость истечения потока жидкой среды, вытекающей из щели 2 (при увеличении H скорость возрастает – поток летит дальше и наоборот). В результате в большей степени увеличивается разность между Q_1 и Q_2 при отклонении уровня жидкой среды в приемной емкости расходомера от заданного значения H .

При этом следует отметить что

$$\Delta Q = \pm(Q_1 - Q_2) = f(v) \quad (10)$$

где v - скорость движения потока жидкой среды, вытекающей из щели. Но в то же время $v = f(H)$, а $Q_1 = f(H, L)$, где L – расстояние от щели до разделителя, которое может изменяться в определенных пределах. Можно утверждать и это подтверждают эксперименты, что посредством увеличения L до предела $L = 0,7h$ порог чувствительности и погрешность измерения (регулирования) щелевого регулятора уровня жидкости уменьшается при незначительном увеличении размеров разгрузочного бункера 3.

Выводы.

1. Порог чувствительности и погрешность измерения щелевого регулятора жидкой среды могут быть уменьшены посредством использования чувствительных элементов, реализующих дифференциальный принцип, когда выходной сигнал чувствительного элемента равен 0 при заданном уровне жидкой среды в приемной емкости регулятора, но имеет противоположные по знаку приращения соответствующие увеличению и уменьшению уровня относительно заданного значения.

2. Поплавковый чувствительный элемент щелевого регулятора расхода жидкости целесообразно заменять чувствительным элементом, состоящим из двух щелей при выборе их параметров в соответствии с требованием: $B_1 > B_2$, $h_1 < h_2$, где B – ширина щели, h – высота щели. При этом щели установлены так, что при заданном уровне H жидкости в приемной емкости регулятора расходы Q_1 и Q_2 жидкости из щелей имеют равные значения.

3. Минимальный порог чувствительности щелевого регулятора обеспечивается при реализации принципа суммарного влияния на значения расходов Q_1 и Q_2 , первый из которых движется над делителем общего потока, второй под делителем, когда реализуется зависимость $Q_1 = f(H_{щ} L)$, где $H_{щ}$ – высота столба жидкости в щели, L – расстояние делителя от щели.

Список литературы: 1. А.с. 220548 СССР, МКИ³ G01F 24/34. Регулятор уровня жидких сред / А.Н. Дубовец, Т.Г. Карпенко, А.Я. Король (СССР). – № 115534/26-10; заявл. 16.05.67; опубл. 28.06.68, Бюл. № 20. 2. А.с. 1430758 СССР, МКИ³ G01F 1/52. Расходомер переменного уровня / Ю.А. Уманцев, М.А. Дубовец, А.Н. Дубовец, Б.Г. Лях (СССР). – № 3993361/24-10; заявл. 23.12.85; опубл. 15.10.88, Бюл. № 38. 3. Кулаков М.В. Технологические измерения и приборы для химических производств / М.В. Кулаков. – М.: Машиностроение, 1983. – 424 с.

References: 1. A.s. 220548 USSR, МКІ³ G01F 24/34. The level control of liquid media / *A.N. Dubovets, T.G. Karpenko, A.J. Korol* (USSR). – № 1155534/26-10; appl. 16.05.67; publ. 28.06.68, Bull. № 20.
2. A.s. 1430758 USSR, МКІ³ G01F 1/52. Flowmeter variable level / *Y.A. Umantsev, M.A. Dubovets, A.N. Dubovets, B.G. Lyah* (USSR). – №. 3993361/24-10; appl. 23.12.85; publ. 15.10.88, Bull. № 38.
3. *Kulakov M.V.* Tekhnologicheskyye izmereniia i pribory dlia khimicheskikh proizvodstv (Technological measurements and devices for chemical production / *M.V. Kulakov*. – Moscow: Mashinostroenie, 1983. – 424 p. (in Russian).

Поступила (Received) 26.05.15

УДК 661.152.3: 66.022.5

А.В. ІВАНЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., ДДТУ, Дніпродзержинськ
О.Р. БЄЛЯНСЬКА, здобувач, провідний інженер, ДДТУ,
Дніпродзержинськ

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ ТА КОМПЛЕКСНИХ ДОБРИВ З ОСАДІВ МІСЬКИХ СТІЧНИХ ВОД

Зроблено аналіз перспектив впровадження технологій отримання біогазу і комплексних добрив з осадів міських стічних вод в Україні та за кордоном. Вперше встановлено вплив попереднього диспергування осадів стічних вод на тривалість процесу анаеробного зброджування. Показано, що диспергування прискорює швидкість виділення біогазу в 2,2 рази. Проведено хімічний аналіз зброженого комплексного добрива на основі відходів міських очисних споруд. Розроблено технологічну схему вузлу одержання біогазу та комплексного добрива з використанням диспергатора і установки анаеробного зброджування.

Ключові слова: активний мул, диспергування, анаеробне зброджування, біогаз, комплексні добрива, міські стічні води.

Вступ. Сьогодні для багатьох міст і населених пунктів дуже гострою є проблема обробки та утилізації осадів, які утворюються при очищенні води. Щорічний приріст біомаси активного мулу складає декілька мільйонів тонн. У зв'язку з цим виникає необхідність в розробці таких способів утилізації, які дозволяють розширити спектр його застосування [1].

Часто осади в необробленому вигляді протягом десятків років зливалися на переобтяжені мулові майданчики, що призводить до порушення екологічної безпеки й умов життя населення. Тільки на території України кількість накопичених осадів перевищує 5 млрд. т, до яких щороку додається ще 3 млн. т нових. Тому назріла нагальна потреба у модернізації наявних способів

утилізації осадів стічних вод та пошуку і розробці нових технологій їх переробки, зокрема, на біогаз та комплексні добрива [2 – 4].

Аналіз останніх досліджень. Енергетична криза, яка на разі триває в

© А.В. Іванченко, О.Р. Белянська, 2015

Україні, спонукає науковців до пошуку нових джерел енергії. В даний час більшого значення в державі набувають питання економії матеріалів і паливно-енергетичних ресурсів, охорона навколишнього середовища [3, 4]. У цих умовах розвиток комунального господарства неможливий без освоєння нетрадиційних поновлюваних джерел енергії. Переваги їх в тому, що вони невичерпні та екологічно чисті.

Світовий досвід використання технології анаеробної переробки осадів стічних вод та інших органічних відходів для одержання біогазу свідчить про рентабельність і перспективність її впровадження [5]. Такі роботи входять до національних енергетичних програм більшості індустріально розвинених країн та тих, що розвиваються – США, Англії, Франції, Італії, Японії, Австрії, Швеції, Фінляндії, Канади, Індії, Китаю, Бразилії, а також ряду країн Південно-Східної Азії та Африки.

За кількістю енергії 1 м³ біогазу еквівалентний 1,5 кг кам'яного вугілля, 0,6 кг гасу, 2 кВт/год електроенергії, 3,5 кг дров, 12 кг гнойових брикетів. Варто зазначити, що в масштабах України потенційне виробництво біогазу становить 5,5 млрд.м³, що може покрити близько 10 % загального споживання газу в Україні або 15 % імпорту. Заміщення імпорту природного газу біогазом дозволить знизити витрати держави на 2 млрд. доларів на рік [6].

Паралельно з цим, одним з невирішених питань впровадження біогазових установок в Україні залишається зменшення тривалості їх роботи. На вирішення даного питання і направлені дослідження. Крім того, сучасне сільське господарство вимагає особливої уваги до збереження родючості ґрунту, розроблення систем живлення культур, виробництва нових форм комплексних добрив, коефіцієнт засвоєння поживних речовин (азоту, фосфору і калію) у яких був би максимальним. Адже штучні мінеральні добрива погано засвоюються рослинами, їх внесення негативно впливає на ґрунти. І тому, застосування добрив, які були попередньо зброжені, що і пропонується в даній роботі, вирішать ці проблеми. Виходячи з аналізу наявної ситуації, можна зробити висновок про доцільність і перспективність розробки методів інтенсифікації технології отримання біогазу та комплексних добрив з осадів міських стічних вод.

Формування мети статті. Метою нашої роботи було дослідити та інтенсифікувати процес анаеробного зброджування осадів стічних вод (зокрема, надлишкового активного мулу) з отриманням біогазу та комплексних добрив шляхом їх попереднього диспергування.

Постановка задачі. Визначити вплив процесу попереднього диспергування активного мулу на швидкість його наступного анаеробного бродіння. Виконати хімічний аналіз зброженого комплексного добрива на основі відходів міських очисних споруд. Розробити технологічну схему вузлу одержання біогазу та комплексного добрива з використанням диспергатора і установки анаеробного зброджування.

Викладення основного матеріалу досліджень. Об'єктом досліджень обрано осади стічних вод лівобережних очисних споруд м. Дніпродзержинська. Методика досліджень полягала у наступному. У біореактор, об'ємом $1,2 \text{ дм}^3$, було завантажено 1 дм^3 попередньо відстояного та диспергованого надлишкового активного мулу вологістю 92 %. Процес диспергування тривав 2 хвилини на частоті обертів ротора 17 с^{-1} .

Диспергування – це тонке подрібнення твердих тіл і рідин в доквіллі, що призводить до утворення дисперсних систем: суспензій та емульсій. В технології, що запропонована нами рекомендується виконувати попередню обробку надлишкового активного мулу перед подачею в реактор анаеробного зброджування диспергатором.

Диспергування необхідне для пришвидшення процесу анаеробного зброджування та зменшення його тривалості.

Процес анаеробного зброджування тривав у мезофільному режимі, який є технологічно спрощеним та менш затратним, протягом 24 діб при температурі $33 \text{ }^\circ\text{C}$.

Залежність об'єму накопичення біогазу, що виділився від тривалості процесу анаеробного зброджування представлена на рис. 1.

Варто зазначити, що у перерахунку на суху масу у лабораторний реактор завантажувалося 8 г осаду, на виході з установки маса зброженого осаду становила вже 5,44 г (68 %), тобто 2,56 г (32 %) сировини трансформувалось у біогаз. З рис. 1 випливає, що з 2,56 г осаду можна отримати $0,07 \text{ дм}^3$ газу, в перерахунку на 1 кг – $0,31 \text{ м}^3$, 1 т – 310 м^3 .

Якщо перевести ці цифри у промислові масштаби, то з однієї очисної станції продуктивністю $18\,000 \text{ м}^3/\text{добу}$, яка щоденно скидає 3,3 т надлишкового активного мулу (згідно матеріального балансу) реально отримати

327,36 м³/добу біогазу та 2,244 т/добу добрива. За рік ці показники складуть 119486,4 м³/рік і 819,06 т/рік відповідно.

Проаналізувавши криві 1 та 2 можна зробити висновок, що попереднє диспергування осадів стічних вод прискорює швидкість виділення біогазу з 10 діб до 22, тобто в 2,2 рази і ці дані можуть дати справжній поштовх до впровадження біогазових установок в Україні.

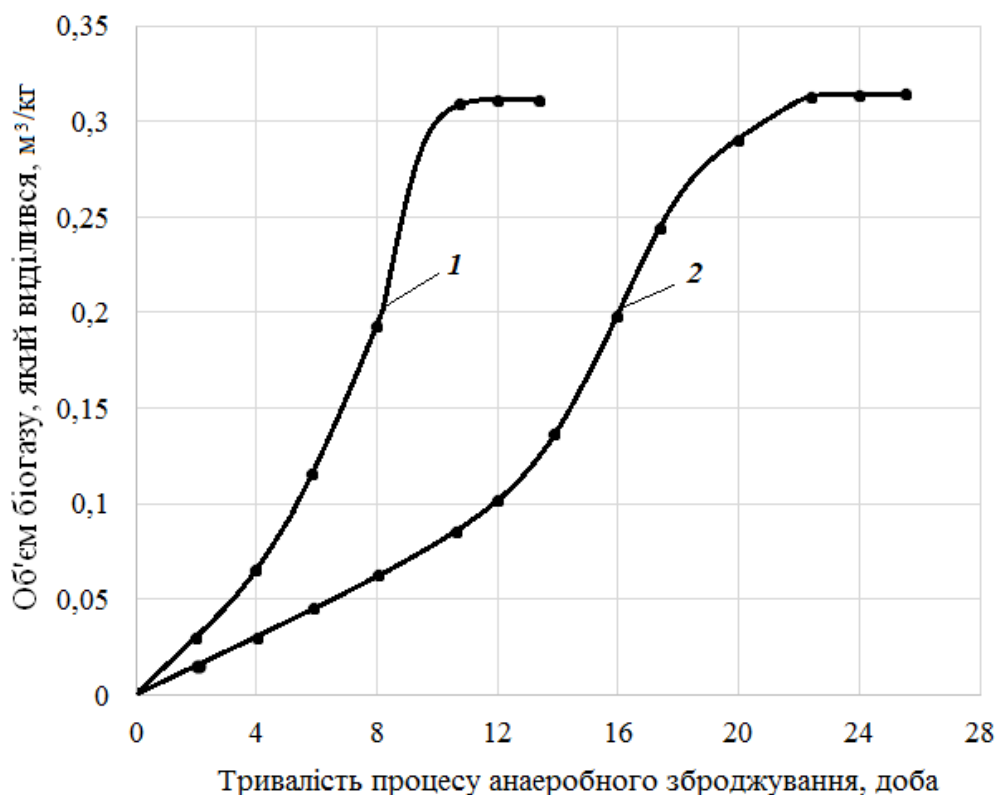


Рис. 1 – Залежність виходу біогазу від тривалості процесу анаеробного зброджування: 1 – при попередньому диспергуванні; 2 – без диспергування.

На рис. 2 показано загальний вид активного мулу, який піддали диспергуванню і без нього.

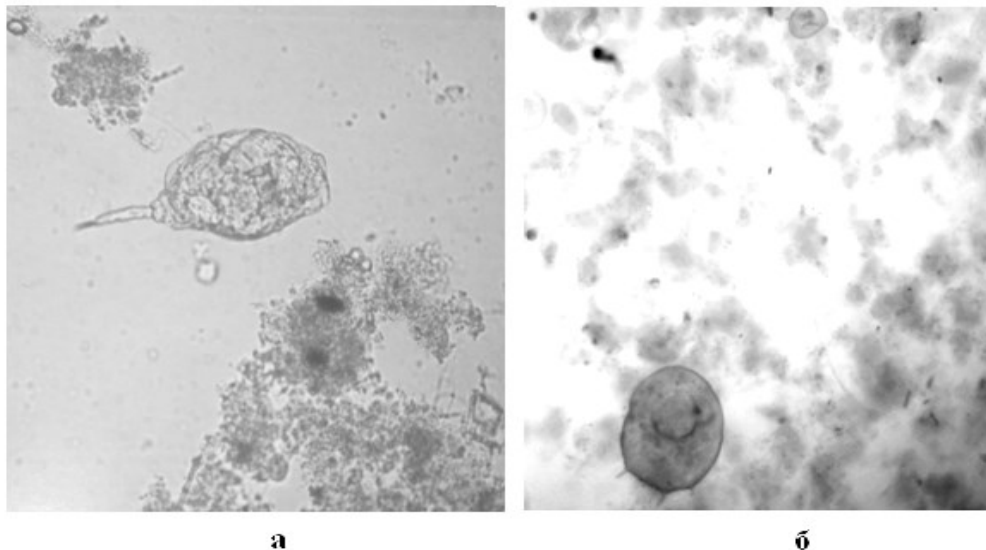


Рис 2. – Загальний вид активного мулу: а – недиспергований; б – диспергований.

На рис. 2 чітко видно, як змінюється структура активного мулу, від стає густішим і процеси в ньому інтенсифікуються.

Зроблено припущення, що в процесі диспергування виділяються ферменти, які служать каталізаторами процесу анаеробного зброджування.

Склад зброженого комплексного добрива на основі осадів міських стічних вод на сухий продукт наступний, %: органіка – 62,8; нітроген загальний (N) – 6,5; фосфор (P_2O_5) – 4,2; калій (K_2O) – 0,4.

І переваги таких добрив в тому, що ці елементи знаходяться у більш доступній для рослин формі і є безпечними для ґрунтів в порівнянні з класичними мінеральними.

Вміст важких металів не перевищує гранично-допустимих норм.

Це пояснюється тим, що на лівобережні очисні споруди міста Дніпро-дзержинська основним чином подають стоки населення та птахофабрики, промисловий стік, який може бути носієм важких металів, не скидається.

Технологічна схема вузлу одержання біогазу та комплексного добрива з використанням диспергатора і установки анаеробного зброджування в умовах міських очисних споруд представлена на рис. 3.

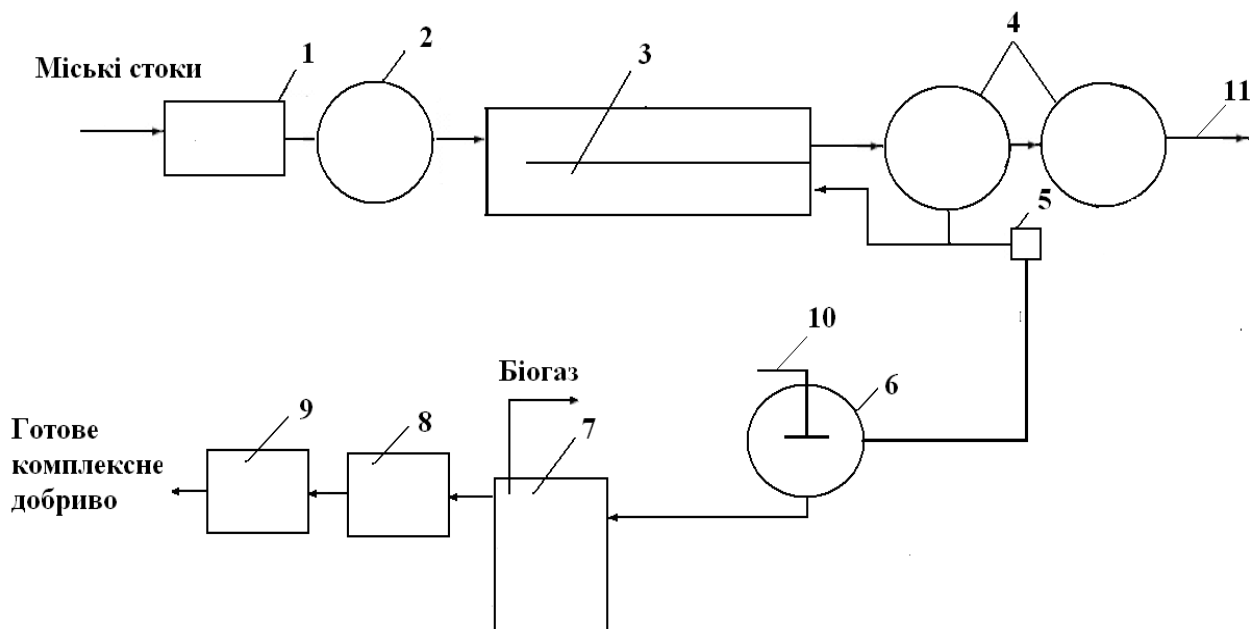


Рис. 3 – Технологічна схема вузлу одержання біогазу та комплексного добрива з використанням диспергатора і установки анаеробного зброджування в умовах міських очисних споруд: 1 – приймальна камера; 2 – первинний відстійник; 3 – аеротенк; 4 – вторинні відстійники; 5 – мулова камера; 6 – мулоущільнювач; 7 – реактор анаеробного зброджування; 8 – центрифуга; 9 – сушарка; 10 – диспергатор; 11 – біологічно очищена стічна вода.

Впровадження установки анаеробного зброджування на міських очисних спорудах призведе до безвідходного режиму роботи очисної станції з отриманням двох цінних продуктів: біогазу та комплексного добрива.

Соціальний ефект проведених досліджень полягає у підвищенні ступеня екологічної безпеки населення Дніпродзержинська, Дніпропетровської області та України в цілому, забезпечення країни новим видом палива та підвищення врожайності сільськогосподарських культур за рахунок внесення універсального добрива, яке добре засвоюється рослинами.

Перспективи подальших досліджень. Вважаємо перспективними напрямки досліджень з впливу зміни технологічних параметрів диспергатора та кількості фрез на його роторі на якість диспергування активного мулу і кінетики виділення біогазу із зброджувальної суміші. Такі дослідження дадуть змогу зменшити енергозатрати на процес диспергування і знизити собівартість готового комплексного добрива.

Висновки.

Зазначена актуальність проблеми інтенсифікації технології отримання біогазу та комплексних добрив з осадів міських стічних вод.

Експериментально показано, що застосовуючи процес диспергування надлишкового активного мулу, можна збільшити швидкість виділення біогазу в 2,2 рази.

Зроблено хімічний аналіз збродженого комплексного добрива на основі відходів міських очисних споруд такого складу, %: органіка – 62,8; нітроген загальний (N) – 6,5; фосфор (P₂O₅) – 4,2; калій (K₂O) – 0,4.

Розроблено технологічну схему вузлу одержання біогазу та комплексного добрива з використанням диспергатора і установки анаеробного збродження.

На основі експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків показано, що з очисної станції потужністю 18 000 м³/добу, яка щоденно скидає 3,3 т надлишкового активного мулу реально отримати 327,36 м³ біогазу та 2,244 т добрива за добу; за рік ці показники складуть 119486,4 м³ і 819,06 т відповідно.

Робота виконана за підтримки Дніпропетровської обласної державної адміністрації та Державного фонду фундаментальних досліджень (грант Президента України для підтримки наукових досліджень молодих вчених).

Список літератури: 1. Шевчук В.Я. Біотехнологія одержання орґано-мінеральних добрив із вторинної сировини / В.Я. Шевчук. – К.: «Фенікс», 2001. – 203 с. 2. Salunkhe D.B. Biogas technology / D.B. Salunkhe // International Journal of Engineering Science and Technology. – 2012. – Vol. 4, №12. – P. 4934 – 4940. 3. Скляр О.Г. Основи біогазових технологій та параметри оптимізації процесу збродження / О.Г. Скляр, Р.В. Скляр // Праці ТДАТУ. – 2009. – Т. 1, № 9. – С. 20 – 30. 4. Козловская С.Б. Энергосберегающая технология утилизации биогаза метантенков на городских очистных сооружениях канализации / С.Б. Козловская, Е.Б. Сорокина // Вестник ОГАСА. – 2005. – № 19. – С. 14 – 18. 5. Куфтов А.Ф. Переработка отходов птицеводства, животноводства и осадков городских сточных вод / А.Ф. Куфтов, В.А. Девисилов, Ю.В. Котельников // Экология и промышленность России. – 1998. – 1. – С. 9 – 20. 6. Сорокина К.Б. Технологія переробки та утилізації осадів: навч. посібник / К.Б. Сорокіна, С.Б. Козловська. – Х.: ХНАМГ, 2012. – 226 с.

References: 1. Shevchuk V.Ya. Biotekhnolohiya oderzhannya orhano-mineral'nykh dobryv iz vtorynnoi surovunu (Biotechnology for the production organo-mineral fertilizers from recycled materials) / V.Ya. Shevchuk. – Kyiv: «Fenix», 2001. – 203 p. (in Ukrainian). 2. Salunkhe D.B. Biogas technology / D.B. Salunkhe // International Journal of Engineering Science and Technology. – 2012. – Vol. 4, № 12. – P. 4934 – 4940. 3. Skliar O.H. Osnovy biohazovykh tekhnolohij ta parametry optymizatsii protsesa zbrodzhuvannya (The basics biogas technology and optimization fermentation process) / O.H. Skliar, R.V. Skliar // Pratsi TDATU – 2009. – Vol. 1, № 9. – P. 20 – 30. (in Ukrainian). 4. Kozlovskaya S.B. Enerhosberehaiuschaya tekhnolohiya utylyzatsii byohaza metantenkov na horodskykh ochystnykh sooruzheniyakh kanalyzatsii (Energysaving technology for utilization biogas digesters at municipal wastewater treatment facilities) / S.B. Kozlovskaya, E.B. Sorokyna // Vestnyk OHASA. – 2005. – № 19. – P. 14 – 18.

(in Russian). 5. *Kuftov A.F.* Pererabotka otkhodov ptytsevodstva, zhyvotnovodstva i osadkov horodskykh stochnykh vod (Recycling poultry, livestock and municipal sewage sludge) / *A.F. Kuftov, V.A. Devysylov, Yu.V. Kotel'nykov* // *Ekolohyia i promyshlennost' Rossii.* – 1998. – 1. – P. 9 – 20. (in Russian). 6. *Sorokina K.B.* Tekhnolohiya pererobki ta utylizatsii osadiv (Technology for processing and utilization precipitation): navch. posibnyk / *K.B. Sorokina, S.B. Kozlovs'ka.* – Kharkiv: KhNAMH, 2012. – 226 p. (in Ukrainian).

Поступила (Received) 18.05.15

УДК 546.882, 66.084

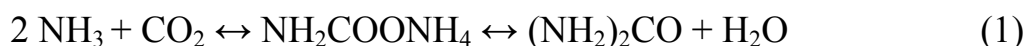
В.В. КАЗАКОВ, д-р техн. наук, проф., ВНУ им. В. Даля, Северодонецк

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОАКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ Rh-Pd КАТАЛИЗАТОРА ОЧИСТКИ CO₂ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБАМИДА

Представлены основные результаты исследований процесса регенерации отработанного катализатора РПК-1 под воздействием электромагнитных и акустических полей. Показано, что при обработке катализатора монохроматическим пучком частиц сонаров и поляритонов, происходит образование однородных центров нанокатализа и параллельно аннигиляция каталитических центров ответственных за сторонние химические реакции. Приведены дифференциальные уравнения, описывающие механизм изменения концентраций основных продуктов реакции

Ключевые слова: синтез карбамида, углекислый газ, горючие примеси, катализатор, регенерация катализатора, акустическое поле, электромагнитное поле, наноструктурированный каталитический контакт.

Введение. Синтез карбамида осуществляется по известным реакциям взаимодействия NH_3 и CO_2 [1] через образование промежуточного соединения $\text{NH}_2\text{COONH}_4$:



Источником CO_2 в существующих технологических схемах производства карбамида является, в основном, отходящий газ производства аммиака.

Примеси, содержащиеся в отходящем газе (H_2 , CO , N_2 , O_2 , CH_4 и другие), оказывают существенное влияние на степень конверсии.

Например, уменьшение содержания CO_2 в исходном газе на 10 % снижает степень конверсии на 20 %, усиливают коррозионную активность реакционной среды, а также создают условия взрывоопасности из-за наличия горючих компонентов в системе. Поэтому очистка газа от перечисленных примесей, и в первую очередь – от горючих, содержащихся в CO_2 , является одной из основных стадий подготовки сырья в производстве карбамида.

В настоящее время в Мировой практике нашел широкое применение каталитический способ очистки CO_2 от горючих соединений, в котором используются каталитические системы на основе благородных металлов Rh, Pd, Pt или их сочетаний [2].

© В.В. Казаков, 2015

В азотной промышленности Украины в производстве карбамида для этих целей успешно применяется рутениево-палладиевый катализатор РПК-1. Очистка осуществляется под давлением $0,1 \div 1,0$ МПа и при температуре $150 \div 200$ °С. Катализатор РПК-1, после окончания нормативного срока пробега (≈ 5 лет), отравляется в аффинаж с целью извлечения соединений рутения и палладия.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Для разработки и создания технологического процесса регенерации отработанного катализатора РПК-1 были проведены исследования по определению влияния электромагнитных (ЭМ) и акустических (АК) полей на эффективность процесса восстановления физико-химических характеристик отработанного катализатора.

В таблице 1 представлены сравнительные физико-химические свойства свежего и регенерированного в (ЭМ+АК) полях катализатора РПК-1 в водной среде при барботаже CO_2 .

Таблица 1 – Сравнительная физико-химическая характеристика свежего и регенери-

рованного в (ЭМ+АК) полях катализатора РПК-1

№ п/п	Наименование показателя	ТУ У 6-04687873-036-97 "Рутениево-палладивый катализатор РПК-1" – свежий	РПК-1 регенерированный в (ЭМ+АК) полях
1	2	3	4
1.	Внешний вид	Цилиндрические стержни серовато-черного цвета	
2.	Размеры гранул, мм: диаметр длина	4 ÷ 6 4 ÷ 25	4 ÷ 6 4 ÷ 16
3.	Фракционный состав, %: массовая доля остатка на сите: >5 мм >4 мм <4 мм	97,8 2,2 –	97,3 2,6 0,1
4.	Насыпная плотность, кг/дм ³	0,4 – 0,55	0,58
5.	Механическая прочность по методу истирания, %, не менее	92,5	94,2
6.	Массовая доля рутения в пересчете на сухое вещество, %	0,095 ÷ 0,150	0,095
7.	Массовая доля палладия в пересчете на сухое вещество, %	0,095 ÷ 0,150	0,095

Продолжение табл. 1

1	2	3	4
8.	Удельная поверхность, м ² /г·кат.	180,2	216,1
9.	Распределение объема пор по эффективным радиусам, мм ³ /г: - менее 100 Å - 100÷250 Å - 250÷500 Å - 500÷1000 Å - 1000÷10000 Å свыше 10000 Å	11,02 10,44 11,12 10,82 109,61 28,64	12,68 12,61 12,61 8,83 142,49 42,87
10.	Пористость, мм ³ /г (%)	189,06 (10,1)	232,09 (11,3)
11.	Активность катализатора (содержание Н ₂ в очищенном газе), % об; не более	0,05	< 0,0005
12.	Массовая доля калия, %	0,006	0,003

13.	Массовая доля Fe ₂ O ₃ , %	0,9	0,2
14.	Массовая доля серы, общ., %	4,7	2,1

Из полученных экспериментальных данных следует, что соотношение между основными компонентами катализатора (Rh, Pd и Al₂O₃) не меняется, однако физико-химические свойства и активность регенерированного катализатора РПК-1 в состоянии зарождения существенно отличаются от свежего катализатора. Это свидетельствует о том, что в состоянии зарождения образуется наибольшее количество атомной фазы и субкристаллических зародышей, активных в реакции очистки CO₂ от горючих газов [3, 4].

В условиях (ЭМ+АК) обработки катализатора РПК-1 изменяется также и селективность каталитического контакта для данного химического процесса. Это обуславливается тем, что параллельно протекающие химические реакции "блокируются" за счет образования селективных наноактивных центров катализа. При обработке катализатора монохроматическим пучком частиц сонаров и поляритонов, происходит образование однородных центров нанокатализа.

(ЭМ+АК) воздействие на отработанный катализатор РПК-1 проводилось в жидкой среде (H₂O) и в среде газа CO₂, вследствие этого на поверхность каталитического контакта оказывали влияние радикалы и адсорбированные электроны в H₂O и на поверхностном слое катализатора.

Дифференциальные уравнения, описывающие механизм изменения концентраций основных продуктов реакции выглядят следующим образом:

$$\frac{dc_H}{dt} = D_H \frac{\partial^2 c_H}{\partial r^2} + \frac{2D_H}{r} \cdot \frac{\partial c_H}{\partial r} - 2k_1 c_H^2 - k_2 c_H c_{OH} + k_4 c_{OH} [H_2] - k_5 c_H c_{H_2O_2}, \quad (3)$$

$$\frac{dc_{OH}}{dt} = D_{OH} \frac{\partial^2 c_{OH}}{\partial r^2} + \frac{2D_{OH}}{r} \cdot \frac{\partial c_{OH}}{\partial r} - k_2 c_H c_{OH} - 2k_3 c_{OH}^2 - k_4 c_{OH} [H_2] + k_5 c_H c_{H_2O_2}, \quad (4)$$

$$\frac{dc_{H_2O_2}}{dt} = D_{H_2O_2} \frac{\partial^2 c_{H_2O_2}}{\partial r^2} + \frac{2D_{H_2O_2}}{r} \cdot \frac{\partial c_{H_2O_2}}{\partial r} + k_3 c_{OH}^2 - k_5 c_H c_{H_2O_2}, \quad (5)$$

$$\frac{dc_{H_2}}{dt} = D_{H_2} \frac{\partial^2 c_{H_2}}{\partial r^2} + \frac{2D_{H_2}}{r} \cdot \frac{\partial c_{H_2}}{\partial r} + k_1 c_H^2, \quad (6)$$

где k_i – константы скоростей реакций; $c_H, c_{OH}, c_{H_2}, c_{H_2O_2}$ – локальные концентрации радикалов (H^\bullet, OH^\bullet) и молекул (H_2, H_2O_2) продуктов реакции; $[H_2]$ – концентрация водорода в частице; r – координата; D_i – коэффициент диффузии.

Основываясь на результатах расчетов, в рамках предложенной математической модели процесса, можно сделать следующие выводы о пространственно-временном распределении радикальных (H^\bullet, OH^\bullet) и молекулярных продуктов (H_2, H_2O_2), образующихся при воздействии на воду электромагнитных и акустических волн.

За начальную часть периода колебаний (ЭМ + АК) волн происходит образование H_2O_2 . Концентрация H_2O_2 к этому моменту примерно на два порядка меньше концентрации первоначально образовавшихся в результате расщепления молекул воды радикалов OH^\bullet .

Поскольку величина C_{OH} уменьшается, дальнейшее образование H_2O_2 сильно замедляется, и к моменту t_{np} (t_{np} – время, за которое происходит практически полное (не менее 99,5 %) превращение радикалов H^\bullet и OH^\bullet) доля образовавшегося H_2O_2 эквивалентна 15 % от первоначальной концентрации радикалов OH^\bullet .

Выводы.

Таким образом, проведенными экспериментами и сравнительными исследованиями физико-химических и технических характеристик свежего и регенерированного катализатора РПК-1 показано, что в электромагнитном и акустическом полях формируется наноструктурированный каталитический контакт, обладающий физико-химическими характеристиками, ранее не наблюдавшимися у аналогичных катализаторов.

Список литературы: 1. Горловский Д.М. Технология карбамида / Д.М. Горловский, Л.Н. Альтишлер, В.И. Кучерявый. – Л.: Химия, 1981. – 320 с. 2. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений / М.Е. Позин. – Л.: Химия. 1989. – 352 с. 3. Роменский А.В. Ультразвук в гетерогенном катализе: монография / [А.В. Роменский, В.В. Казаков, Г.И. Гринь, А.П. Кунченко]. – Северодонецк: ОАО Северодонецкая городская типография, 2006. – 271 с. 4. Дамиев Р.Р. Гетерогенно-каталитические

промышленные процессы под действием электромагнитного излучения СВЧ-диапазона: монография / [P.P. Дамиев, И.Х. Бикбулатов, Н.С. Шукаев, Д.Л. Рахманкулов]. – М.: Химия, 2006. – 144 с.

References. 1. *Gorlovskij D.M. Tehnologija karbamida (The technology of carbamide) / D.M. Gorlovskij, L.N. Al'tshuler, V.I. Kucherjavj. – Leningrad: Himija, 1981. – 320 s. (in Russian).* 2. *Pozin M.E. Tehnologija mineral'nyh udobrenij (The technology of mineral fertilizers) / M.E. Pozin. – Leningrad: Himija, 1989. – 352 s. (in Russian).* 3. *Romenskij A.V. Ul'trazvuk v geterogennom katalize: monografija (Ultrasound in heterogeneous catalysis: monograph) / [A.V. Romenskij, V.V. Kazakov, G.I. Grin', A.P. Kunchenko]. – Severodoneck: OAO Severodoneckaja gorodskaja tipografija, 2006. – 271 s. (in Russian).* 4. *Damiev R.R. Geterogenno-kataliticheskie promyshlennye processy pod dejstviem jelektromagnitnogo izlucheniya SVCh-diapazona: monografija (Heterogeneous catalytic industrial processes under the influence of electromagnetic radiation in the microwave band: monograph.) / [R.R. Damiev, I.H. Bikbulatov, N.S. Shukaev, D.L. Rahmankulov]. – Moscow: Himija, 2006. – 144 s. (in Russian).*

Надійшла (Received) 13.05.15

УДК 620.22-419.8, 667.663.41/42, 621.359:621.762. 539.3, 539.193

Д.Г. КОРОЛЯНЧУК, мл. науч. сотруд.,

ГВУЗ "УГХТУ", Днепропетровск,

В.Г. НЕФЁДОВ, д-р техн. наук, проф., ГВУЗ "УГХТУ",

Днепропетровск,

М.Р. БУКАТИНА, студ., ГВУЗ "УГХТУ", Днепропетровск,

М.П. ЩЕБЕЛЬСКАЯ, студ., ГВУЗ "УГХТУ", Днепропетровск,

В.Д. ЗАХАРОВ, науч. сотруд., ВГУ, Владимир, Россия,

В.Е. ВАГАНОВ, д-р техн. наук, проф., ВГУ, Владимир, Россия

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ МЕДИ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

Исследованы свойства крупнокристаллических и мелкокристаллических композиционных покрытий на основе меди, осажденной из серноокислых и пирофосфатных электролитов. В качестве

ISSN2079-0821. Вісник НТУ «ХП». 2015. № 30 (1139) 51

наполнителя использовались углеродные нанотрубки полученные методом пиролиза пропана на оксидных катализаторах. При этом в раствор вводились как глобулы нанотрубок, так и глобулы после механического разрушения. Показано, что при концентрации нанотрубок в электролите около 1 г/л структура осадка измельчается, особенно для осадков полученных из пирофосфатных электролитов, а их микротвердость увеличивается примерно на 15 %.

Ключевые слова: Композиционные электролитические покрытия, углеродные наноматериалы (УНМ): углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ)

Введение. Композиционные электролитические покрытия (КЭП) представляют собой металлическую матрицу, в объеме которой может находиться от 1 до 50 % твердых частиц (наполнитель) разного размера, состава и формы.

При получении КЭП диспергированные в электролите твердые частицы должны находиться в контакте с поверхностью катода, чем обеспечиваются условия их вращающегося в металл.

При этом катод может располагаться как горизонтально, так и вертикально. При вертикальном расположении электродов наполнитель в электролите должен образовать взвесь. Это достигается за счет проточного, непроточного или ультразвукового перемешивания электролита [1].

На количество наполнителя в КЭП оказывает влияние концентрация твердых частиц в электролите (до 50 – 200 г/л), ионный состав электролита,

© Д.Г. Королячук, В.Г. Нефёдов, М.Р. Букатина, М.П. Щебельская, В.Д. Захаров, В.Е. Ваганов, 2015 температура и плотность тока. Обычно, при повышении температуры и плотности тока, при прочих равных условиях, количество частиц в металлической матрице возрастает [2].

Металл матрицы определяет назначение КЭП, а в процессе соосаждения с дисперсными частицами покрытие улучшает свои химические, физико-химические и триботехнические свойства, которые в значительной степени зависят от условий кристаллизации матрицы.

КЭП на основе меди используются для придания покрытиям повышенной износостойкости и антифрикционных свойств.

В нагруженных узлах трения КЭП на основе меди используются в качестве подслоя при никелировании и хромировании. КЭП с углеродным наполнителем применяется как самосмазывающееся покрытие в деталях подшипников трения, в электрических контактах и других функциональных элементах [2, 3].

Для получения КЭП на основе меди используются электролиты разной природы: сульфатные, этилендиаминовые, пирофосфатные и другие.

В качестве наполнителя используют частицы графита, дисульфит молибдена, разные виды корунда.

В последнее время в качестве наполнителя привлекают внимание углеродные наноматериалы (УНМ): углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ) и фуллерены C_{60} [4]. При этом медь с УНМ не взаимодействует [5], но происходит стабилизация наноструктуры металлических образцов [6].

Свойства КЭП при этом сильно зависят от типа УНМ, методики его получения и состояния в электролите [7, 8]. Исследованию свойств КЭП на основе меди с УНТ посвящена данная статья.

Методика. В работе использовались сернокислый и пиррофосфатный электролиты. В состав сернокислого электролита входили (г/л): $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 200 ... 250 и H_2SO_4 – 50 ... 70, в состав пиррофосфатного $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 30 ... 50, $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ – 120 ... 180; Na_2HPO_4 – 70 ... 100 [2]. Рабочая температура – 18 ... 25 °С, плотность тока 1 ... 2 и 0,3 ... 0,4 А/дм², соответственно.

К электролитам добавлялись УНМ в количестве до 1г/л, поскольку в [7, 8] было показано, что при большей концентрации наполнителя свойства КЭП практически не меняются.

КЭП наносили на медную подложку расположенную вертикально, которая перед нанесением покрытия обезжиривались электрохимически в электролите следующего состава (г/л): Na_2CO_3 – 30; Na_3PO_4 – 20, время обезжиривания 5 ... 7 мин при плотности тока 3 А/дм². Травление проводили в 35 % азотной кислоте в течение 5 ... 10 с.

Раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки, время электролиза соответствовало получению толщины покрытия около 25 мкм.

В качестве источника питания использовался стабилизированный источник тока Б5-49.

Поляризационные измерения проводились с помощью потенциостата ПИ-50-1, некоторые данные были получены при использовании стабилизированного источника Б5-49 и цифрового вольтметра В7-16.

Микротвердость по Виккерсу оценивалась микротвердомером ПМТ-3 при нагрузке 10 г.

Структура УНМ и покрытия изучались с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200-3 D.

Выход по току определялся с помощью медного кулонометра.

Углеродные нанотрубки были получены во Владимирском госуниверситете методом каталитического пиролиза пропан-бутана на катализаторе NiO/MgO при температурах 600 ... 650 °С.

Полученный материал представляет собой многослойные волокна, диаметром 30 ... 40 нм и длиной несколько микрон. В процессе получения УНТ скручивались в глобулы диаметром от 100 до 500 мкм (рис. 1, А).

Для их использования в КЭП толщиной до 20 мкм, глобулы механически измельчались (рис. 1, Б).

Необходимо отметить, что несмотря на механическое измельчение, значительного уменьшения глобул не произошло, глобулы на отдельные нанотрубки не распадались, хотя отрицать наличия нанообъектов в наполнителе также нельзя.

Экспериментальная часть. На первом этапе были оценены поляризационные характеристики осаждения КЭП из чистых пирофосфатного и сернокислого электролитов а также из электролитов содержащих нанотрубки в виде глобул и в виде механически измельченных глобул.

Было показано, что перемешивание электролита и движение суспензии твердых частиц приводит к некоторому уменьшению поляризации как в пирофосфатных, так и в сернокислых электролитах.

Из рисунка рис. 2 А видно что перемешивание сернокислого электролита без наночастиц при плотности тока 1 А/дм^2 приводит к снижению поляризации примерно на 5 мВ, а при прежней интенсивности перемешивания и такой же плотности тока поляризация электрода уменьшается еще на 15 – 20 мВ; снижается и его поляризуемость.

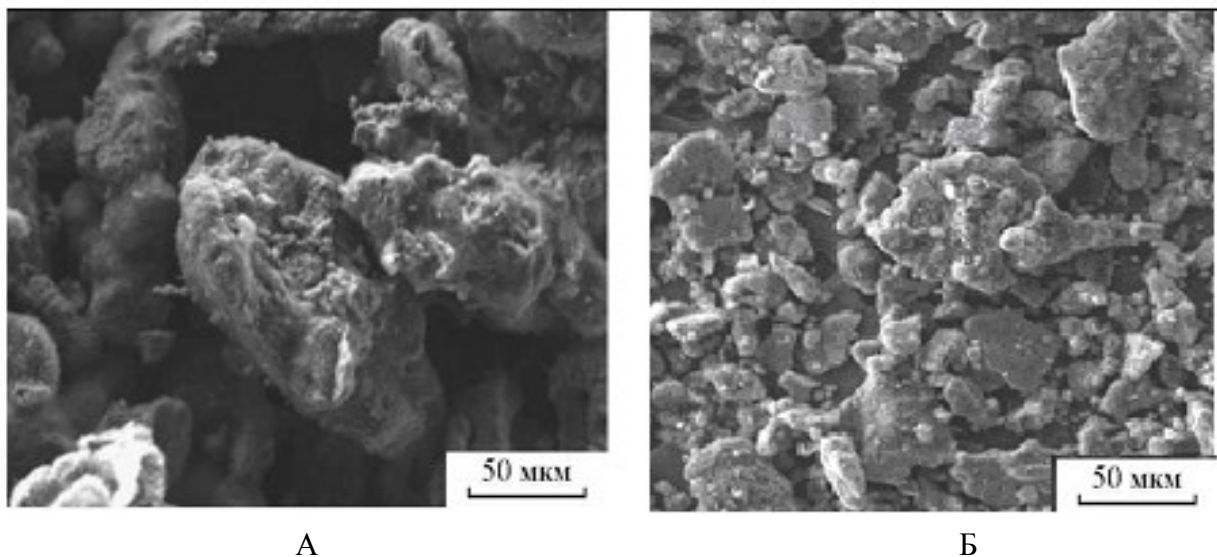


Рис. 1 – Глобулы УНТ: А – после получения, Б – после механической обработки в планетарной шаровой мельнице.

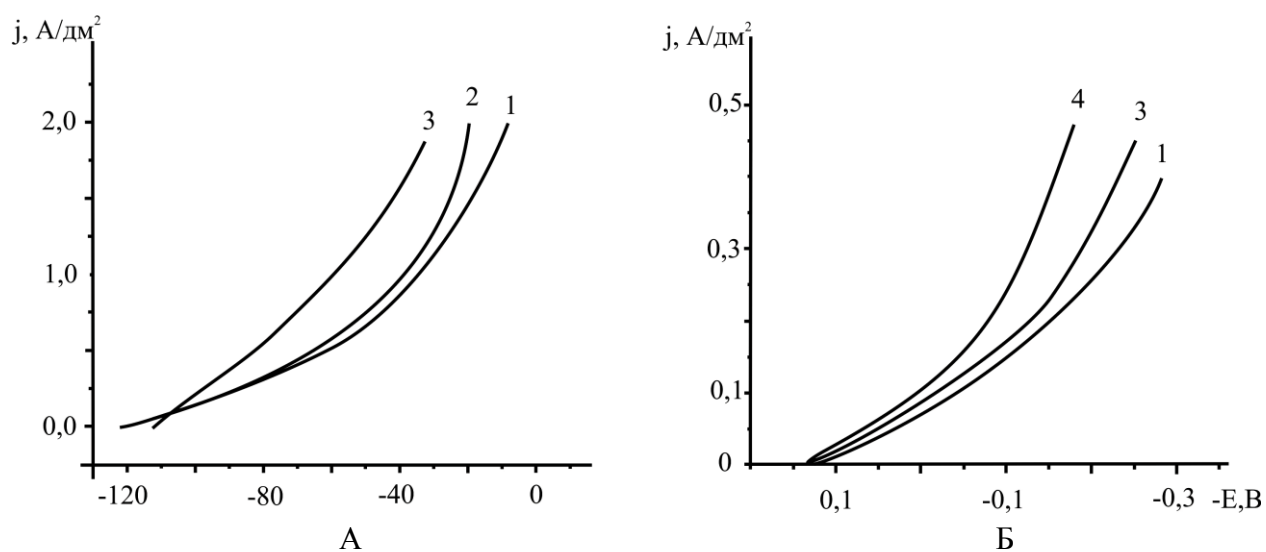


Рис. 2 – Поляризационные кривые осаждения КЭП на основе меди в зависимости от природы электролита: А – сернокислый, Б – пирофосфатный. 1 – без перемешивания; 2 – с перемешиванием; 3 – при перемешивании с УНМ в виде неизмельченных глобул содержанием 0,5 г/л. 4 – при перемешивании с УНМ в виде измельченных глобул содержанием 0,5 г/л.

В пирофосфатном электролите при плотности тока $0,4 \text{ A/dm}^2$ и введении механически измельченного УНМ поляризация в уменьшается примерно на 100 мВ, по сравнению с неперемешиваемым электролитом.

Необходимо отметить, что при использовании механически измельченных УНТ поляризация сдвигается сильнее, чем при введении глобул (кривые 2 и 3, рис. 2 Б).

Поляризуемость электрода при этом также уменьшается.

По общим представлениям, уменьшение поляризации и поляризуемости электрода при осаждении металлических покрытий должно привести к осаждению более крупнокристаллических осадков.

Однако, как следует из результатов растровой микроскопии, при введении в электролит УНМ осадки измельчаются, рис. 3.

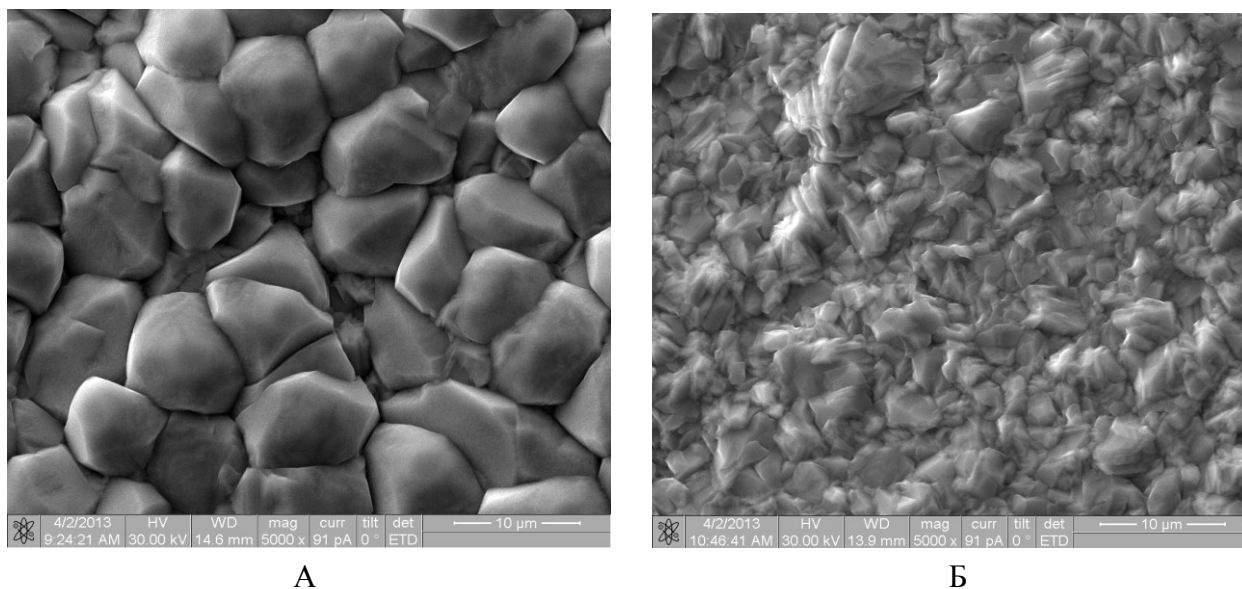


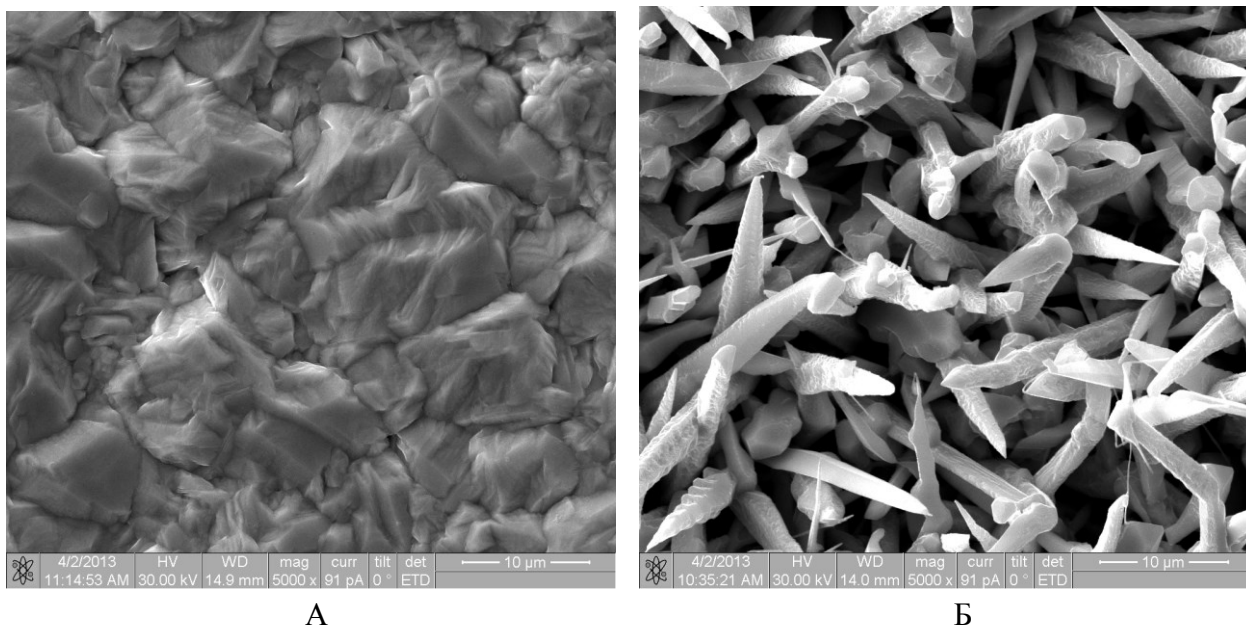
Рис. 3. Растровые электронно-микроскопические изображения медных осадков, полученных из сернокислого электролита, $i = 1 \text{ А/дм}^2$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{С}$; $\delta = 20 \text{ мкм}$: А – без УНМ, Б – $C_{\text{УНМ}} = 1 \text{ г/л}$.

Увеличение содержания УНМ в электролите с 0,5 г/л до 1 г/л также приводит к изменению структуры осадка (рис. 4 А).

При повышении плотности тока, как и следовало бы ожидать, размеры кристаллов увеличиваются и приобретают игольчатое строение (рис. 4 Б).

Осадки, полученные из пиррофосфатного электролита более мелкокристаллические, но и в этом случае, введение УНМ в раствор приводит к дальнейшему измельчению зерна, рис. 5.

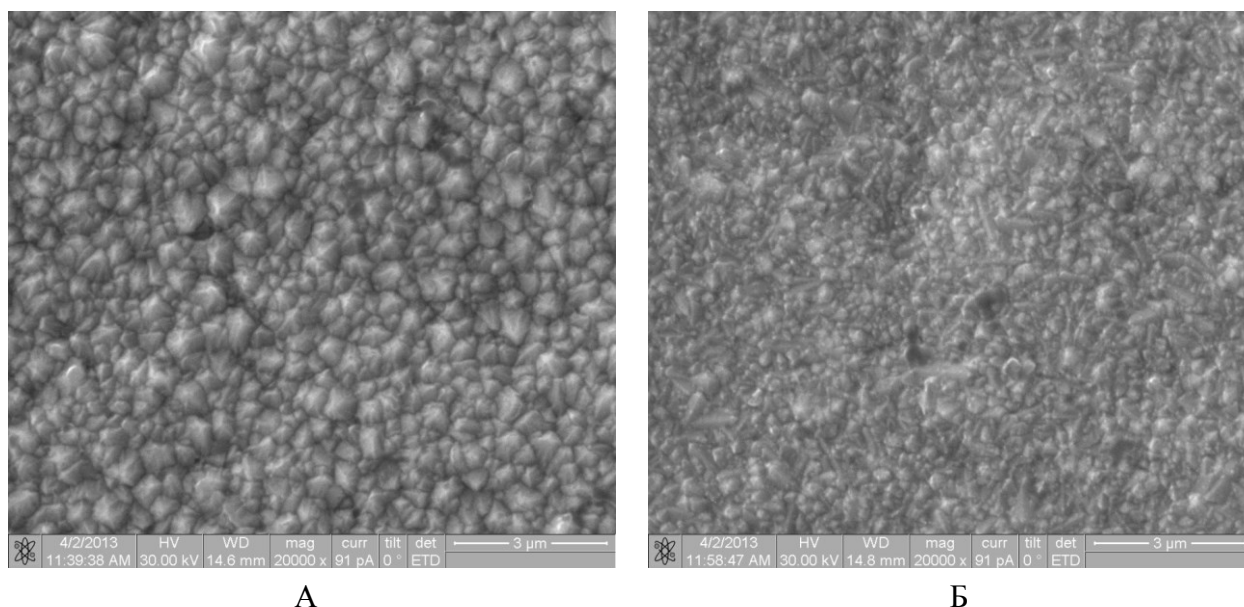
Необходимо также отметить, что подобная картина наблюдалась нами при получении КЭП с УНТ на основе никеля [7].



А

Б

Рис. 4. Растровые электронно-микроскопические изображения медных осадков, полученных из сернокислого электролита, $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $\delta = 20\text{ мкм}$. А – $i = 1\text{ А/дм}^2$; $C_{\text{УНМ}} = 1\text{ г/л}$. Б – $i = 5\text{ А/дм}^2$; $C_{\text{УНМ}} = 0,5\text{ г/л}$.



А

Б

Рис. 5. Растровые электронно-микроскопические изображения медных осадков, полученных из пирофосфатного электролита, $\tau = 2,5\text{ ч}$; $i = 0,3\text{ А/дм}^2$; $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$; $\delta = 10\text{ мкм}$. А – без УНМ. Б – $C_{\text{УНМ}} = 0,5\text{ г/л}$.

Можно предположить, что такое влияние УНМ при их введении в электролит связано с тем, что наряду с глобулами микронных размеров УНМ имеются наноразмерные объекты, врастающие в металл, причем при дроблении глобул их становится больше.

Зависимость выхода по току КЭП от содержания в электролите твердой

фазы и от плотности тока приведено на рис. 6.

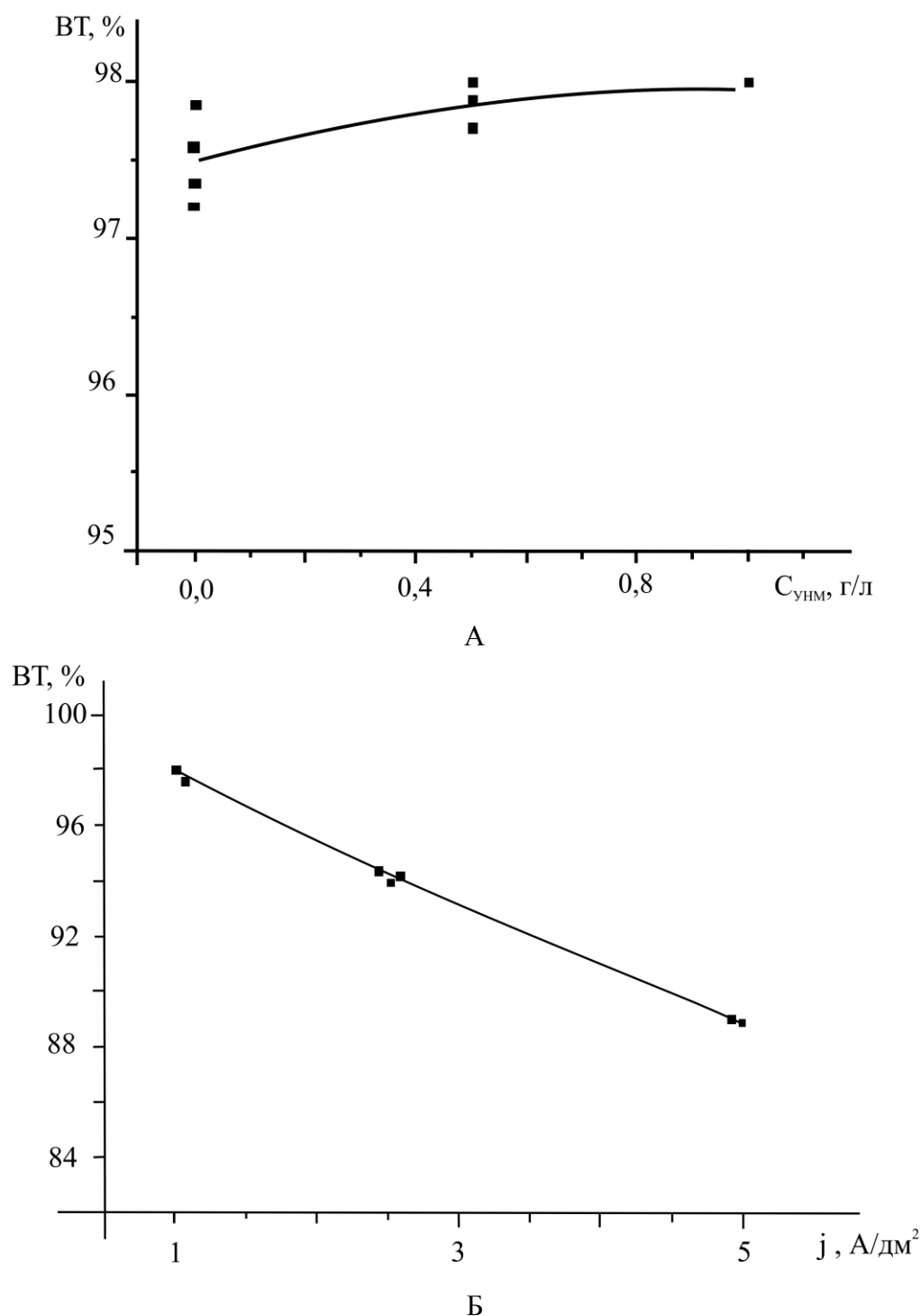


Рис. 6. Зависимость выхода по току КЭП от концентрации УНМ в сернокислом электролите (А) и от плотности тока (Б).

Из рисунка следует, что содержание УНМ в растворе существенного влияния на величину выхода по току не оказывает, а повышение плотности тока приводит к некоторому его снижению. Результаты измерения микротвердости полученных КЭП приведены в таблице.

Таблица – Микротвердость по Виккерсу для различных образцов КЭП

Образец	Микротвердость Н, кгс/мм ²
Сu из пирофосфатного электролита	152,5
КЭП из пирофосфатного электролита с УНМ 0,5 г/л	158,2
КЭП из пирофосфатного электролита УНМ (мех.обр.) 0,5 г/л	163,8
Сu из сернокислого электролита $i=1$ А/дм ²	91,1
КЭП из сернокислого электролита с УНМ (мех.обр.) 0,5 г/л $i=1$ А/дм ²	99,5
КЭП из сернокислого электролита с УНМ (мех.обр.) 1 г/л $i=1$ А/дм ²	107,6
КЭП из сернокислого электролита с УНМ (мех.обр.) $i=5$ А/дм ²	105,5

Выводы

По данным таблицы видно, что микротвердость композиционных покрытий увеличивается с повышением концентрации УНМ в растворе. Рост плотности тока приводит к образованию дендритов о чем свидетельствует микрофотография рис. 3.5 Б, и по видимости это приводит к незначительному уменьшению микротвердости. В среднем для простого электролита микротвердость КЭП увеличилась примерно на 15 % по сравнению с чистыми медными покрытиями.

Список литературы: 1. *Антропов Л.И.* Композиционные электрохимические покрытия и материалы / *Л.И. Антропов, Ю.Н. Лебединский.* – К.: Техника, 1986. – 200 с. 2. Электроосаждение металлических покрытий: справочник / под ред. *М.А. Беленького.* – М.: Metallurgy, 1985. – 288 с. 3. *Сайфулин Р.С.* Комбинированные электрохимические покрытия и материалы / *Р.С. Сайфулин.* – М.: Химия, 1972. – 168 с. 4. *Ваганов В.Е.* Нанокуглеродные композиты на основе меди / *В.Е. Ваганов, В.Д. Захаров, В.Д. Бланк* // НАНО-2011: IV Всерос. конф. по наноматериалам, 01-04 марта 2011 г.: тезисы докл. – М., 2011. – С. 467. 5. *Воронова А.Е.* Исследование упругих и микроструктурных характеристик композитов меди с нанокуглеродом методом лазерно-ультразвуковой дефектоскопии / *А.Е. Воронова, В.М. Прохоров* // XXIV сессия Российского акустического общества и сессия научного совета по акустике РАН: науч. конф., 12-15 сент. 2011 г.: материалы конф. – М., 2011. – С. 73 – 76. 6. *Баран Л.В.* Особенности формирования структурно-фазового состояния медьсодержащих фуллереновых пленок // Наноструктурное материаловедение, – 2011. – № 1. – С. 50 – 62 7. *Нефедов В.Г.* Свойства композиционного электролитического покрытия на основе Ni с углеродным наноматериалом / [*В.Г. Нефедов, Д.Г. Королянчук, В.Д. Захаров и др.*] // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – № 1. – С. 18 – 25.

References: 1. *Antropov L.I.* Kompozitsionnye elektrohimiicheskie pokrytiya i materialyi (Composition electrochemical plants and materials) / *L.I. Antropov, Y.N. Lebedinskiy.* – Kiev: Technica, 1986. – 200 p. (in Russian). 2. Elektroosajdenie metallicheskih pokrytii: spravochnik (Electrodeposition metals plants: hand book) / Edited by *M.A. Belenkiy.* – Moskow: Metallurgy, 1985. – 288 p. (in Russian). 3. *Sayfulin R.C.* Kombinirovannye elektrohimiicheskie pokrytiya i materialyi (Combined electrochemical plants and materials) / *R.C. Sayfulin.* – Moskow: Chemistry, 1972. – 168 p. (in Russian). 4. *Vaganov V.E.* Nanouglerodnye compozity na osnove medi (Nanocarbon composites on the copper foundation) / *ISSN2079-0821.* Вісник НТУ «ХПІ». 2015. № 30 (1139)

V.E. Vaganov, V.D. Zakharov, V.D. Blank // NANO-2011: IV Russian conference of the nanomaterials, 01-04 march 2011: abstracts of reports. – Moscow, 2011. – P. 467. (in Russian). 5. Voronova A.E. Issledovanie uprugih i mikrostrukturnykh harakteristik kompozitov medi s nanouglerodom metodom lazerno-ultrazvukovoi defektoskopii (Investigated resilient and microstructure characteristics copper composites with nanocarbon by method of laser-ultrasonic fault detection) / A.E. Voronova, V.M. Prohorov // Session of scientists council of the acoustics and XXIV session of Russian acoustics society, 12-15 sept. 2011 y.: transaction. – Moscow, 2011. – P. 73 – 76. (in Russian). 6. Baran L.V. Osobennosti formirovaniya strukturno-fazovogo sostoyaniya med'soderzhashih fullerennykh plenok (Peculiar properties of formation of phases- structure state fullerene films with cooper) / L.V. Baran / Nanostructure matherialscience. – 2011. – № 1. – P. 50 – 62. (in Russian). 7. Nefedov V.G. Svoistva kompozitsionnogo elektroliticheskogo pokrytiya na osnove Ni s uglerodnym nanomaterialom (Properties of composition electrolytic planted on the foundation Ni with carbon nanomaterials) / [V.G. Nefedov, D.G. Korolyanchuk, V.D. Zakharov et all.] // Physics and chemistry processing of materials, 2012. – № 1. – P. 18 – 25. (in Russian).

Поступила (Received) 08.06.15

УДК 678.652,:66.022.32

Е.Ю. КРЮЧКОВА, асп., ВНУ им. В. Даля, Северодонецк,
Т.Э. РЫМАР, канд. техн. наук, доц., ВНУ им. В. Даля, Северодонецк

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАНУЛИРОВАННОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА И РАЗЛИЧНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

В данной работе изучены физико-механические свойства гранулированного теплоизоляционного материала, полученного пропусканием жидкостекольной композиции через фильеру и последующим термовспучиванием полученных гранул в лабораторной СВЧ-установке. Жидкостекольная композиция состоит из жидкого натриевого стекла и неорганического минерального наполнителя различного типа и количества в исходной смеси. Определено влияние вида и количества применяемого наполнителя на следующие свойства свойства гранул: кажущуюся, истинную и насыпную плотность, сорбционную влажность и водопоглощение. Определены оптимальные тип и содержание минерального наполнителя для получения гранулированного материала с высокими физико-механическими показателями.

Ключевые слова: теплоизоляция, негорючесть, жидкое стекло, вспучивание, минеральный наполнитель, плотность.

Введение. В последние десятилетия растет интерес к возможности замены органополимерных утеплителей неорганическими пеноматериалами, сочетающими низкую теплопроводность с термостойкостью и негорючестью. Теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла занимают особое

© Е.Ю. Крючкова, Т.Э. Рымар, 2015

место среди традиционных способов теплоизоляции жилых и производственных зданий ввиду своей практически абсолютной негорючести и высокой биостойкости. Не смотря на свою высокую стоимость, данный материал все больше приобретает популярность на рынке теплоизоляции.

Математическая модель. Гранулированный материал получают пропуская жидкостекольной композиции, через фильерную пластину с диаметром отверстий 1 мм, выдержкой гранул в отверждающем растворе, с последующей сушкой гранул на воздухе и вспучиванием в СВЧ-установке.

Жидкостекольные композиции (ЖСК) получают при смешивании жидкого натриевого стекла с целевыми добавками, которые по действию, оказываемом на жидкое стекло и получаемый материал можно разделить на несколько групп:

1. Инертные по отношению к жидкому стеклу, выполняющие роль каркасообразующего наполнителя в готовом изделии;
2. Гелеобразующие – вызывают реакцию гелеобразования жидкого стекла, разрушая, таким образом, его полимерную структуру;
3. Термореактивные добавки, которые не взаимодействуют с жидким стеклом, и при нагревании разлагаются, выделяя газообразные продукты [1].

Влияние добавок первой группы зависит от природы вещества и его дисперсности. Пока добавка корректно входит в состав ЖСК, не разрушая ее коллоидной структуры, она будет оказывать действие, упорядочивающее макроструктуру вспученного теплоизоляционного материала и повышать физико-механические показатели изделия. Когда объемное содержание добавки превысит предельное для данного вещества значение, жидкое стекло коагулирует с выделением воды и образованием кремнегеля, что отрицательно сказывается на способности ЖСК к вспучиванию. К таким добавкам относятся тонкодисперсный кварцевый песок, трепел, диатомит, дегидратированный бурый железняк (Fe_2O_3), MgO , CuO .

Гелеобразующие вещества второй группы вводятся в состав ЖСК с целью быстрого увеличения вязкости ЖСК и повышения технологичности процесса - полученный гель проще гранулировать и заключать в формы. Однако, при значительном содержании гелеобразователя происходит разрушение полимерной структуры жидкого стекла и его поризационная способность уменьшается, соответственно увеличивается плотность изделий, снижаются их теплоизоляционные характеристики. Таким образом, такие добавки необходимо вводить в небольшом, строго дозированном количестве [1].

Количество наполнителя подбирается таким образом, чтобы придать системе вязкость, необходимую для свободного ее пропускания через фильтровую пластину определенного диаметра. В качестве неорганических наполнителей были выбраны каолин, доломитовая мука, окись железа (3), оксид цинка, карбонат кальция (мел).

Далее представлено влияние применяемых наполнителей на свойства гранулированного материала.

Зависимость кажущейся и истинной плотностей от вида и количества наполнителя приведена на рис. 1.

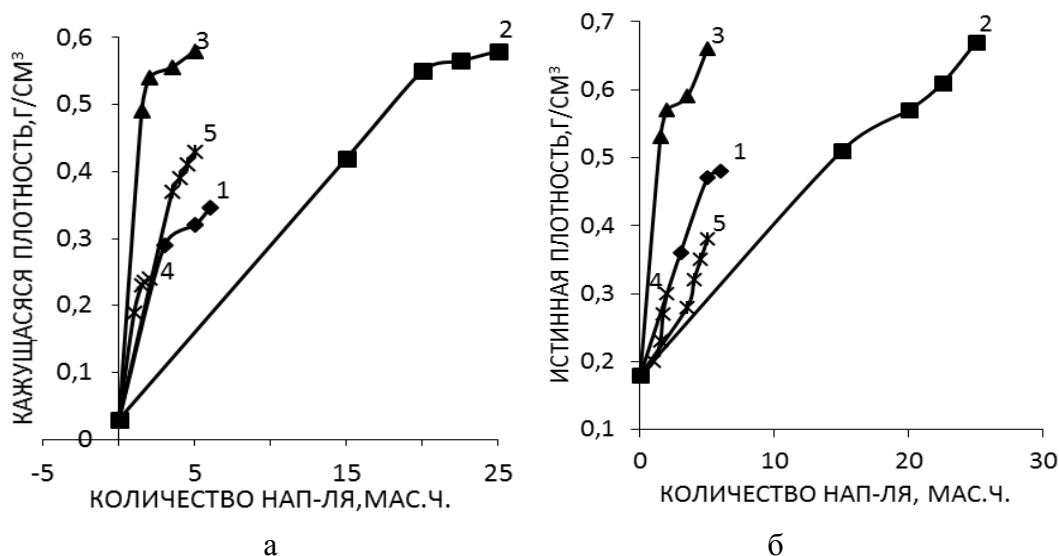


Рис. 1 – Влияние вида и количества наполнителя на кажущуюся (а) и истинную (б) плотности гранулированного материала: 1 – каолин, 2 – доломитовая мука, 3 – оксид железа (3); 4 – оксид цинка, 5 – мел.

Наименьшая кажущаяся и истинная плотности у гранулированного материала, для изготовления которого использовались наполнители каолин и оксид цинка. Кажущаяся плотность материала с каолином возрастает с 0,29 до 0,36 г/см³, при введении от 5 до 12 масс. ч наполнителя соответственно, т.к. каолин имеет наименьший удельный вес (всего 2,2 г/см³). Кажущаяся плотность материала с оксидом цинка возрастает с 0,19 до 0,24 г/см³, при введении наполнителя от 1 до 2 масс. ч соответственно, т.к. оксида цинка вводится наименьшее количество для предотвращения резкого возрастания вязкости композиции.

Самые низкие показатели истинной плотности, как видно из рис. 1, у гранул с содержанием оксида цинка (0,2 – 0,3 г/см³). Полученные показатели истинной плотности для данного типа материала говорят о большом количе-

стве пустот и пор в структуре материала гранулы и невысоком содержании твердой фазы.

Наибольшими показателями кажущейся плотности обладают гранулы с оксидом железа. Их плотность варьируется в пределах с 0,49 до 0,58 г/см³, т.к. оксид железа имеет наибольший удельный вес (5,242 г/см³). Самыми высокими показателями истинной плотности обладает материал на основе жидкого стекла и доломитовой муки, а также жидкого стекла и оксида железа. Их плотность возрастает с 0,51 до 0,67 г/см³ и с 0,53 до 0,66 г/см³ для доломита и оксида железа соответственно. Это можно объяснить высоким содержанием доломитовой муки в жидкостекольной композиции (15 – 25 масс. ч.) и высоким удельным весом при использовании оксида железа.

Зависимость насыпной плотности гранулированного материала от вида и количества наполнителя показана на рис. 2.

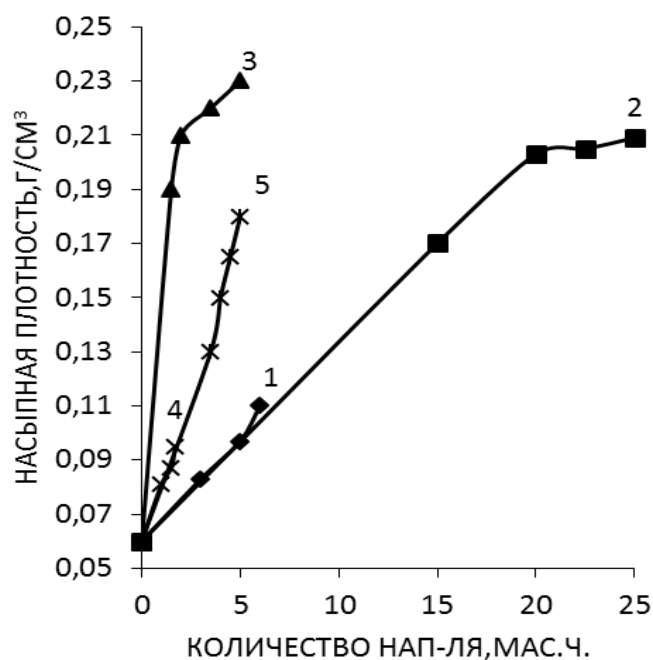


Рис. 2 – Зависимость насыпной плотности от вида и количества наполнителя: 1 – каолин, 2 – доломитовая мука, 3 – оксид железа (3); 4 – оксид цинка, 5 – мел.

Наименьшими показателями насыпной плотности характеризуются образцы гранул с содержанием каолина (с увеличением содержания наполнителя в композиции плотность увеличивается с 0,083 до 0,119 г/см³) и оксида цинка (с увеличением содержания наполнителя в композиции плотность увеличивается с 0,081 до 0,109 г/см³). Такие низкие показатели насыпной плотности свидетельствуют о большом объеме вспученных гранул, а, значит, и высокой поризационной способности жидкостекольных композиций с со-

держанием каолина и оксида цинка. Также материал с низкой насыпной плотностью характеризуется низкой влажностью (так как частицы не слипаются между собой) и минимально склонен к агломерации.

Зависимость сорбционной влажности (гигроскопичности) и водопоглощения гранулированного материала от вида и количества наполнителя показана на рис. 3.

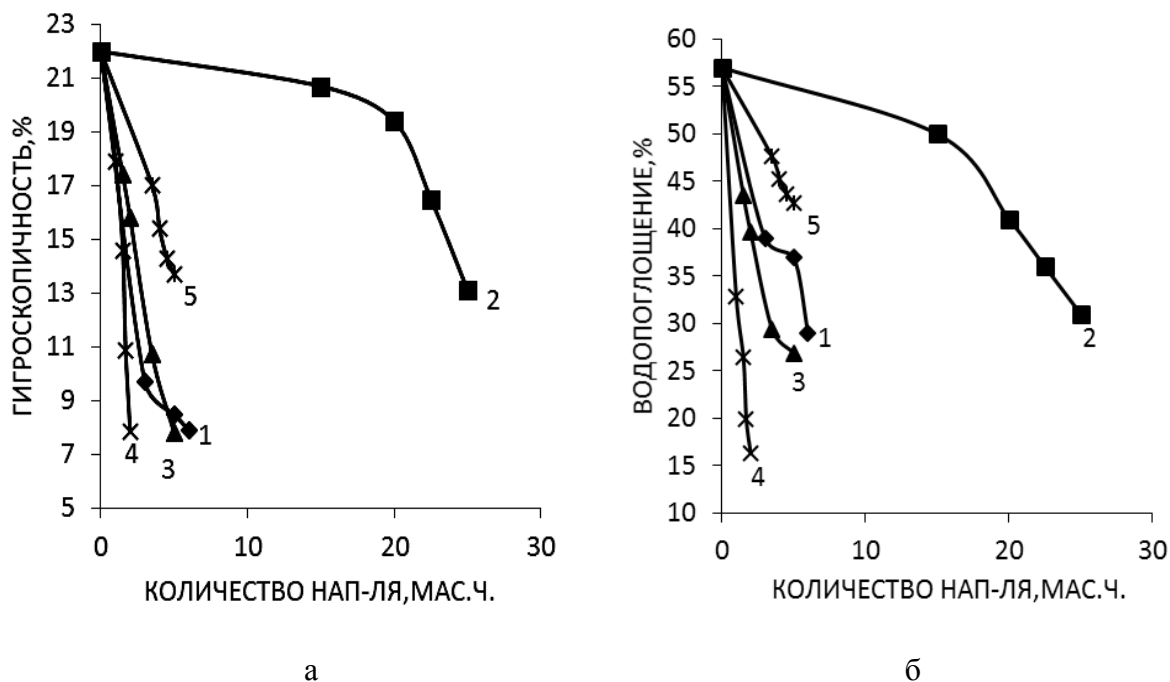


Рис. 3 – Зависимость гигроскопичности (а) и водопоглощения (б) от вида и количества наполнителя: 1 – каолин, 2 – доломитовая мука, 3 – оксид железа (3); 4 – оксид цинка, 5 – мел.

Как видно из графиков, для всех типов наполнителей наблюдается падение гигроскопичности с увеличением их содержания в жидкостекольной композиции. Наименьшими показателями сорбционной влажности обладают гранулы с наполнителями каолин и оксид цинка. Для материала, содержащего каолин, при увеличении его количества в композиции гигроскопичность вспученных гранул падает с 9,7 до 7,5 %. Данный тип минерального наполнителя придает вспученным гранулам прочную внешнюю корочку, которая препятствует поглощению паров воды из окружающей среды, при этом гранулы обладают низкой плотностью. Каолин является глинистым материалом, и его фактическая гигроскопичность составляет всего 2 – 4 %, при этом он придает достаточно высокую прочность высушенному полуфабрикату, а значит, и вспученному готовому материалу. Гранулы с содержанием оксида цинка обладают имеют аналогичные значения сорбционной влажности, как и

в случае каолина, однако они придают гранулам большую водостойкость. Известно, что оксид цинка применяется в качестве водоупрочняющей добавки в производстве щелочносиликатных пеноматериалов горячего вспенивания. Данное свойство оксида цинка связано со способностью атома Zn замещать атомы кремния в кремнекислородных тетраэдрах, составляющих основу структуры жидкого стекла. При этом образуются кислотные центры с присоединенными двумя катионами натрия. Комплексы «кислотный центр – катион натрия» ведут себя подобно нерастворимой в воде натриевой соли сильной кислоты, в отличие от силикатного такой натрий не способен к гидролитическому выщелачиванию водой, что резко повышает водостойкость материала [2].

Исходя из данных рис. 3, можно сделать вывод о том, что как и в случае гигроскопичности, самыми низкими показателями водопоглощения обладают гранулы с содержанием каолина (водопоглощение составляет 39 – 27%) и оксида цинка (32,8 – 16,3 %). Поэтому в данных типах материала преобладает закрытопористая структура.

Выводы.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что оксид цинка является наиболее приемлемым наполнителем при получении вспученного гранулированного материала на основе жидкого стекла.

При анализе данных графиков, было установлено, что оптимальными рецептурами композиций являются рецептуры с промежуточным содержанием минерального наполнителя, так как при самых низких их содержаниях вспученный материал имеет низкую плотность в сочетании с низкой прочностью и высокими водопоглощением и гигроскопичностью.

Такие гранулы нецелесообразно применять в качестве гранулированного наполнителя для изготовления теплоизоляционных блоков.

При самых больших содержаниях наполнителя полученные гранулы имеют высокую прочность, низкую гигроскопичность и водопоглощение, но и высокую плотность.

Поэтому оптимальным количеством наполнителя является 1,5 масс. ч. оксида цинка.

Такие гранулы сочетают в себе достаточно высокую прочность, малую плотность, гигроскопичность и водопоглощение.

При выборе наполнителя упор делался на плотность материала, так как

главная цель при изготовлении неорганической теплоизоляции – получение легкого прочного материала.

Также оксид цинка более доступен и имеет низкую стоимость по сравнению с каолином.

Полученный материал, содержащий 1,5 масс. ч оксида цинка, имеет следующие свойства: кажущаяся плотность составляет $0,23 \text{ г/см}^3$, истинная $0,23 \text{ г/см}^3$, насыпная плотность $0,081 \text{ г/см}^3$, сорбционная влажность и водопоглощение составляют соответственно 8,5 и 26,4 %.

Исследованный гранулированный вспученный материал может применяться при производстве теплоизоляционных блоков холодного и горячего вспенивания в качестве наполнителя.

Список литературы: 1. *Лотов В.А.*, Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций / *В.А. Лотов, В.А. Кутугин* // Стекло и керамика. – 2008. – № 1. – С. 1 – 2. 2. *Малявский Н.И.* Щелочно-силикатные утеплители. Свойства и химические основы производства / *Н. И. Малявский* // Российский химический журнал. – 2003. – № 4. – С. 39 – 45.

References: 1. *Lotov V.A.* Formation of a porous structure of foam silicates based on liquid-glass compositions / *V.A. Lotov, V.A. Kutugin* // Glass and ceramics. – 2008. – № 1. – P. 1 – 2. 2. *Maljavskij N.I.* Shhelochno-silikatnye utepliteli. Svoystva i himicheskie osnovy proizvodstva (Alkaline-silicate insulation. Properties and chemical bases of production) / *N.I. Maljavskij* // Rossijskij himicheskij zhurnal. – 2003. – № 4 – P. 39 – 45. (in Russian).

Поступила (Received) 12.05.15

Е.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,

С.Н. БЫКАНОВ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,

А.А. ЛИТВИНЕНКО, асс., НТУ «ХПИ»,

И.В. БАБКИНА, канд. техн. наук, доц., ХГУПТ, Харьков

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ПРИГОТОВЛЕНИЯ САХАРНОГО СИРОПА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КВАСА

Разработана функциональная схема управления процессом получения сахарного сиропа при производстве кваса, рассмотрены различные структуры контуров регулирования. Рекомендован выбор современных средств контроля и управления, которые позволяют проводить процесс приготовления сахарного сиропа при оптимальных параметрах и получать продукт высокого качества. Представлена технология производства сахарного сиропа, способы его получения и специальное технологическое оборудование.

Ключевые слова: сахарный сироп, сироповарочный аппарат, квас, автоматизированный комплекс, управление, преобразователь, контур, регулирование, датчик, пускатель.

Введение. Сахарный сироп необходим для производства кондитерских и ликероводочных изделий, фруктовых напитков, квасов и т. д. [1]. Готовят сироп двумя способами: горячим и холодным.

Горячий способ приготовления сахарного сиропа включает следующие технологические операции: растворение сахара в воде, кипячение сахарного раствора, фильтрация и охлаждение сиропа.

Холодный способ приготовления сахарного сиропа заключается в растворении сахара в воде без нагревания и обеззараживании сиропа на бактерицидных установках.

Постановка проблемы. Ранее, в работе [2], нами была рассмотрена технология производства сахарного сиропа горячим способом при производстве кваса и предложена технологическая схема процесса.

Для обеспечения заданных параметров технологического процесса приготовления сахарного сиропа необходимо разработать функциональную схему управления этим процессом.

Основная часть. При построении системы управления руководствовались следующей её структурой: первичный измерительный преобразователь, промежуточный преобразователь, вторичный прибор, регулирующий блок с

здатчиком, устройство оперативного управления, исполнительный механизм и регулирующий орган [3].

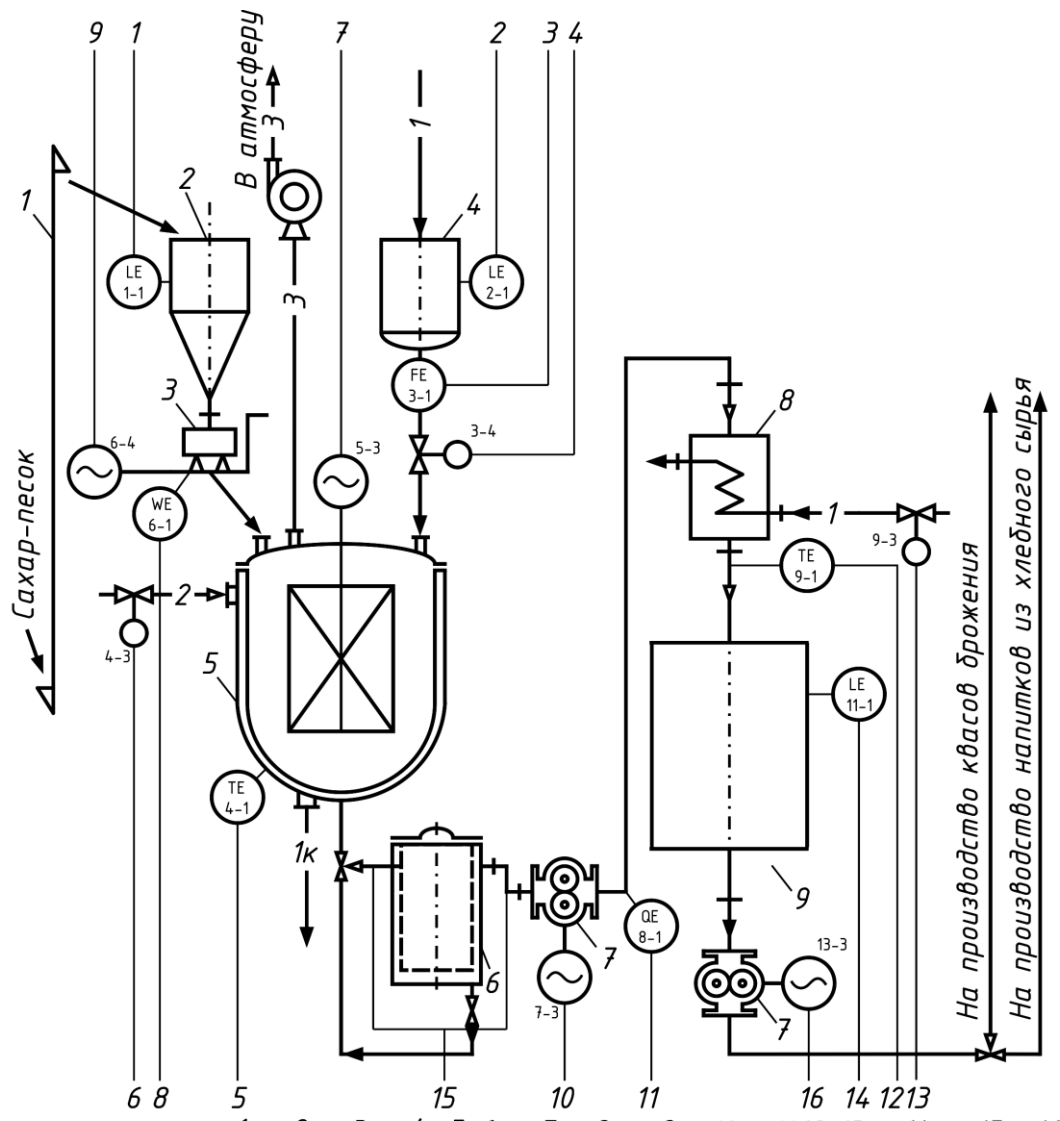
Конкретные типы средств автоматизации выбирались с учетом особенностей технологического процесса и его параметров. В первую очередь принимали во внимание такие факторы, как пожаро- и взрывоопасность, агрессивность и токсичность среды, время обмена информационными и управляющими сигналами, необходимые точность и быстродействие. Вышеуказанные факторы определяют выбор параметров процесса производства, необходимые требования к регуляторам и приборам, диапазонам измерений, классам точности, видам дистанционной передачи сигналов.

Система управления процессом получения сахарного сиропа обеспечивает: регулирование количества подачи воды; дозирование подачи сахара; регулирование температуры процесса; управление временем варки сиропа; контроль уровней сахара, воды и готового сиропа со световой сигнализацией; контроль перепада давления на фильтре; контроль качества сиропа.

Функциональная схема управления процессом приготовления сахарного сиропа реализована с применением программируемого логического контроллера ОВЕН ПЛК 160 – современного автоматизированного комплекса, предназначенного для создания систем управления и контроля в пищевой промышленности. Функциональная схема управления процессом представлена на рис. 1.

Контур регулирования количества подачи воды. Измерение расхода воды осуществляется комплектом из диафрагмы ДК 6 (поз. 3-1) и преобразователя САПФИР 22 ДД. Данные о текущем значении расхода с преобразователя поступают на ПЛК ОВЕН 160 (поз. 1-3), который сравнивает текущее значение расхода с заданным. В случае отличия текущего значения от заданного, ПЛК в соответствии с ПИД законом регулирования выдает управляющий сигнал. Этот сигнал поступает на пускатель ПБР-3А (поз. 3-3), который усиливает его и подает на исполнительный механизм МЭП (поз. 3-4). МЭП изменяет положение клапана 25ч940нж, установленного на линии подачи воды, тем самым регулируя ее расход.

Контур дозирования подачи сахара. Измерение массы сахара осуществляется тензодатчиком LPA-SS (поз. 6-1, 6-2). Данные о текущем значении массы с тензодатчика поступают на ОВЕН 160 (поз. 1-3). Контроллер сравнивает текущее значение массы с заданным и регулирует подачу сахарного песка в сироповарочный аппарат.



		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Приборы по месту		LTA 1-2	LTA 2-2	FT 3-2	NS 3-3	NS 4-2	NS 5-2	WT 6-2	NS 6-3	NS 7-2	QT 8-2	NS 9-2	LTA 11-2	PDT 12-1	NS 13-2		
Щит управл.	Приборы на щите	HL 1	HL 3					HS 5-1		HS 7-1		UIR 10	HL 5	HL 7			
		HL 2	HL 4										HL 6				
	Контроль	1-3															
	Регулир.																
Сигнализ.																	
Сеть RS-485																	

- 1 – нория; 2 – сборник сахара; 3 – весы; 4 – сборник-мерник для воды;
- 5 – сироповарочный аппарат с мешалкой; 6 – сетчатый фильтр;
- 7 – шестеренчатые насосы; 8 – теплообменник;
- 9 – сборник-мерник для сахарного сиропа.

Технологические потоки: 1 – вода; 2 – пар; 3 – воздух; 1к – конденсат

Рис. 1 – Функциональная схема управления процессом приготовления сахарного сиропа

Контур регулирования температуры процесса. Измерение температуры осуществляется термопарами ТХК (поз. 4-1, 9-1). Данные о текущем значении температуры поступают на контроллер (поз. 1-3), который в случае необходимости выдает управляющие сигналы на пускатели (поз. 4-2, 9-2). Пускатели усиливают полученные сигналы и подают их на исполнительные механизмы (поз. 4-3, 9-3). МЭП изменяют положение клапанов 25ч940нж, регулируя подачу пара и охлаждающей воды в процессе приготовления сахарного сиропа.

Контур управления временем варки сиропа. После загрузки в сироповарочный аппарат всех компонентов включается мешалка и смесь доводится до кипения. Для управления процессом варки сиропа (который должен длиться 30 мин) используются: таймер ПЛК (поз. 1-3), блок управления электродвигателем (поз. 5-1), пускатель ПБР-3А (поз. 5-2).

Контур контроля уровней сахара, воды и готового сиропа со световой сигнализацией. Измерение уровней осуществляется акустическими сигнализаторами АСУ-1 (поз. 1-1, 1-2, 2-1, 2-2, 11-1, 11-2). Первичные измерительные преобразователи ПА-2 передают сигнал о значении уровней на блок БУП-3 и далее сигнал подается на блок БЭ-69. Контроллер, получивший сигнал от БЭ-69, сравнивает значения уровней (текущий, верхний и нижний пределы). При выходе текущего значения уровней за какой-либо предел срабатывает световая сигнализация.

Контур управления электродвигателями насосов. После окончания времени, отсчитанного таймером, ПЛК подает сигнал на включение насоса и сахарный сироп подается на фильтрование. Сигнал проходит транзитом через кнопку КУ-220 (поз. 7-1) и поступает на пускатель ПБР-3А (поз. 7-2), который подает его на электропривод насоса. Подобным образом происходит включение в работу насоса, который подает охлажденный сахарный сироп на приготовление квасов брожения или на производство напитков из хлебного сырья.

Контур контроля перепада давления на фильтре. Измерение перепада давления до и после фильтра осуществляется преобразователем САПФИР 22ДД (поз. 12-1). При выходе текущего значения перепада за предел срабатывает световая сигнализация.

Контур контроля качества сахарного сиропа. Измерение плотности осуществляется плотномером APR-2200. Текущее значение плотности подается на ПЛК, где и происходит контроль данного параметра.

Выводы.

Таким образом, разработана функциональная схема управления процессом приготовления сахарного сиропа с использованием современного автоматизированного комплекса ПЛК ОВЕН-160, что позволяет осуществлять процесс при оптимальных параметрах, снизить расходные коэффициенты сырья и получить продукт заданного качества.

Список литературы: 1. Ковальская Л.П. Технология пищевых производств / Л.П. Ковальская, И.С. Шуб, Г.М. Мелькина; под ред. Л. П. Ковальской. – М.: Колос, 1999. – 752 с. 2. Литвиненко Е.И. Технология получения сахарного сиропа при производстве кваса / [Е.И. Литвиненко, С.Н. Быканов, А.А. Литвиненко, Б.Д. Данильчук] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 27. – С. 40 – 45. 3. Бабіченко А.К. Промислові засоби автоматизації: навч. посіб. / А.К. Бабіченко, В.І. Тошинський, В.С. Михайлов. – Х.: НТУ «ХПИ», 2001. – Ч. 2. Регулювальні і виконавчі пристрої. – 2001. – 658 с.

References: 1. Kovalskaja L.P. Tehnologija pyshevyh proizvodstv (Technology of food production) / L.P. Kovalskaja, I.S. Shyb, G.M. Melkina; pod red. L.P. Kovalskoj. – Moscow: Kolos, 1999. – 752 p. (in Russian). 2. Litvinenko E.I. Tehnologija polycheniya saharnogo siropa pri proizvodstve kvasa (Technology for producing sugar syrup in the production of kvass) / [E.I. Litvinenko, S.N. Bykanov, A.A. Litvinenko, B.D. Danilchuk] // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27. – P. 40 – 45. 3. Babichenko A.K. Promuslovi zasoby avtomatuzazhij: navch. posibn. (Industrial automation) / A.K. Babichenko, V.I. Tochynskyy, V.S. Mychajlov. – Khakov: NTU «KhPI», 2001. – Vol. 2. Regulyvalni i vukonavchi prustroji. – 2001. – 658 p. (in Ukrainian).

Поступила (Received) 12.05.15

Т.Т. НОСЕНКО, канд. біол. наук доц., НУХТ, Київ,

Т.О. ВОЛОЩЕНКО, асп., НУХТ, Київ,

Т.В. СІДОРЕНКО, асп., НУХТ, Київ

КОСМЕТИЧНА ОЛІЯ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ШКІРИ

Проведені дослідження по створенню косметичної олії для очищення шкіри, зокрема, створення композиції з рослинних олій із урахуванням фізіологічної дії рослинних олій, їх жирнокислотного складу, рекомендованих співвідношень жирних кислот. Розроблено рецептури жирових композицій максимально наближені до рекомендованого співвідношення жирних кислот (олеїнова : лінолева, лінолева : ліноленова) для різних типів шкіри. В рецептурах косметичного засобу використано олію із насіння бузини, одержану в лабораторних умовах, яка є цінним джерелом поліненасичених жирних кислот та каротиноїдів. Визначено вміст каротиноїдів у косметичній олії.

Ключові слова: косметична олія, жирні кислоти, рослинні олії, полісорбат-20, кромоллент, ефірні олії, шкіра.

Вступ. Косметичні олії – це косметичний засіб маслянистої консистенції на основі мінеральної оливи або рослинних олій, із вмістом екстрактів, вітамінів, ароматизаторів та інших інгредієнтів, які визначають його споживчі властивості [1]. Рослинні олії незамінний компонент у косметичних засобах. В таких оліях міститься комплекс вітамінів, біологічно активних речовин, жирних кислот, та інших корисних компонентів, необхідних для шкіри. В косметичних засобах використовують переважно олії холодного віджиму. Вони входять до складу косметичних засобів для всіх типів шкіри обличчя, проте перш за все їх застосування рекомендується при сухій, і вже в'янучій шкірі.

Основна функція натуральних рослинних олій це, насамперед, живлення, пом'якшення і зволоження шкіри, а також запобігання її старінню, розладження зморшок, підвищення тонуусу, пружності та еластичності шкіри.

Також їх можна використовувати і в догляді за більш жирною і проблемною шкірою, оскільки багато з них мають ще й хороші протизапальні властивості і сприяють нормалізації функції сальних залоз [2].

Для високої ефективності косметичних засобів важливою є комбінація у рецептурі базових рослинних олій, яка може мати позитивний синергічний ефект.

Останнім часом серед виробників косметичних кремів набула популяр-

© Т.Т. Носенко, Т.О. Волощенко, Т.В. Сідоренко, 2015

ності технологія використання і комбінування рослинних олій, запропонова-

на німецькими авторами [3].

Крім того, розробляючи рецептури косметичних засобів, які забезпечили б максимально позитивний ефект конкретної косметичної композиції, керуються складом жирних кислот ліпідного бар'єру шкіри та рекомендованими пропорціями між основними жирними кислотами [3, 4].

Метою даної роботи було розроблення жирних рецептур косметичних олій для умивання та зняття макіяжу на основі сучасних вимог до жирнокислотного складу косметичних засобів.

Математична модель. В роботі було використано наступні рослинні олії: соняшникову високоолеїнову (вироблену на Мелітопольському ОЕЗ), олію із кісточок чорної бузини та насіння ріпаку, одержану у лабораторних умовах, олію жожоба, олію виноградних та абрикосових кісточок та мигдальну олію із торгівельної мережі. Дослідження жирнокислотного складу базових рослинних олій проводили згідно ДСТУ ISO 5509-2002 «Жири та олії тваринні і рослинні. Приготування метилових ефірів жирних кислот (ISO 5509:2000, IDT)». Детекцію жирних кислот здійснювали на газовому хроматографі Hewlett-Packard HP6890 із полум'яно-іонізаційним детектором. Вміст каротиноїдів визначали фотометричним методом [5].

Косметичні олії для умивання та зняття макіяжу – це відносно новий продукт на ринку косметичної продукції України, який наразі не виготовляється вітчизняними виробниками косметичної продукції. Рецептури для його виробництва потребують уточнення та оптимізації із урахуванням максимальної ефективності засобу. У зв'язку з цим нами було використано наступні рослинні олії для розроблення рецептур косметичної олії:

- *соняшникову високоолеїнову*, яка має чудові зволожуючі, регенеруючі, пластифікуючі властивості [6];

- *з кісточок чорної бузини* має високий вміст поліненасичених жирних кислот та протизапальну дію, є ефективним засобом для відновлення шкіри [7, 8];

- *жожоба* має високу стійкість до окиснення і теплового впливу, здатність стабілізувати біологічно активні інгредієнти, консервуючу дію, швидко всмоктується, легко проникаючи крізь шкірний бар'єр, залишає приємне бархатисте відчуття на шкірі [8];

- *ріпакова* сприяє глибокому очищенню шкіри від шлаків і відмерлих клітин, активізує шкірне дихання, нормалізує секрецію сальних залоз, глибо-

ко живить, зволожує і пом'якшує шкіру, стимулюючи процес регенерації клітин і зберігаючи її молодість, свіжість і чистоту [8,11];

- *виноградних кісточок* містить потужний природний антиоксидант – проціанід, має здатність регулювати жировиділення, зменшує пори, не забруднюючи їх, легко поглинається шкірою, має високу регенеруючу, зволожуючу, вітамінізуючу дію [10];

- *абрикосових кісточок* стимулює синтез колагену і еластину, має омолоджуючу дію, розгладжує зморшки, тонізує шкіру, покращує колір обличчя, завдяки протизапальним властивостям допомагає зняти різні шкірні запалення, що особливо добре при проблемній і чутливій шкірі [7];

- *мигдалю* значно уповільнює процес старіння шкіри, захищаючи її від шкідливого ультрафіолетового випромінювання, запобігає розширенню пор на обличчі, має хорошу живильну, пом'якшувальну і омолоджуючу дію [7].

Під час змивання косметичної олії водою утворюється ніжне молочко, яке за своєю природою є емульсією і ефективно очищує шкіру не залишаючи олійної плівки та відчуття жирності. Для утворення емульсії під час контакту із водою в рецептурі косметичних олій вносять полісорбат-20 [4]. Полісорбат-20 є м'яким емульгатором, хорошим солюбілізатором з в'язучою і зволожуючою дією, добре емульгує жирові і воскоподібні виділення шкіри.

Присутній в складі косметичної олії кромоллент має здатність фіксуватися в роговому шарі шкіри, надає їй гладкість і м'якість, зумовлює відчуття шовковистості [3, 4]. Саме вміст кромолленту визначає споживчі властивості продукту.

Для посилення дії косметичної олії та надання їй приємного запаху використовують ефірні олії.

Для сухої шкіри рекомендуються ефірні олії апельсину, герані, жасмину, іланг-ілангу, ладану, пальмарози, нероллі, пачуллі, троянди, санталу, ромашки, фенхелю. Для нормального типу шкіри використовують бергамотову, грейпфрутову, геранієву, іланг-ілангову, імбирну, кедрову, кипарисову, лавандову, ладанову, лимонну, мандаринову, мелісову, миртову, ялівцеву, чебрецеву ефірні олії, олію чайного дерева [9].

Жирнокислотний склад обраних нами рослинних олій наведено в таблиці 1.

Серед досліджених олій за складом жирних кислот суттєво виділяється олія жожоба, яка містить більш довголанцюгові жирні кислоти, які не виявлені у складі інших олій, а саме – ейкозенову, ерукову, нервонову.

Таблиця 1 – Жирнокислотний склад досліджуваних олій

Жирна кислота	Олія з кісточок чорної бузини	Олія соняшникова високоолеїнова	Олія жожоба	Олія з абрикосових кісточок	Олія ріпаку	Олія виноградних кісточок	Мигдальна олія
Міристинова C14:0	0,03	-	-	-	0,04	-	-
Пальмітинова C16:0	5,4	4,28	1,42	4,78	3,64	7,19	6,1
Пальмітоолеїнова C16:1	0,1	0,15	0,13	0,72	0,17	0,11	0,46
Стеаринова C18:0	1,5	2,98	-	1,15	1,87	4,11	1,17
Олеїнова C18:1	18,1	83,94	7,65	72,71	66,74	19,6	70,56
Лінолева C18:2	42,6	6,7	-	20,65	17,46	68,15	21,71
α -Ліноленова C18:3	31,9	-	-	-	6,54	0,45	-
γ -Ліноленова C18:3	0,1	-	-	-	-	-	-
Арахінова C20:0	0,04	0,29	-	-	0,68	0,16	-
Ейкозенова C20:1	-	0,34	72,15	-	1,2	0,17	-
Ейкозадієнова 20:2	-	-	-	-	1,2	-	-
Ерукова C22:1	-	-	15,48	-	-	-	-
Докозадієнова C22:2	0,2	-	-	-	-	-	-
Бегенова C 22:0	0,03	0,97	1,01	-	0,3	0,06	-
Лігноцеринова 24:0	-	0,35	-	-	0,16	-	-
Нервонова C24:1	-	-	2,16	-	-	-	-
Разом	100	100	100	100	100	100	100

Із урахуванням рекомендацій щодо співвідношень жирних кислот у косметичних засобах складу для сухої та нормальної шкіри нами були розроблені рецептура косметичної олії (рис. 1). Основною олією для сухого типу шкіри була соняшникова високоолеїнова олія, з максимальним вмістом олеїнової кислоти 83,94 %, та ріпакова олія, яка містить α -ліноленову кислоту. В жирових рецептурах для нормального типу шкіри переважають декілька олій, зок-

рема, абрикосових та виноградних кісточок, олія жожоба, ріпаку та мигдалю.



Рис. 1 – Жирові рецептури композицій для косметичної олії для різних типів шкіри

Розрахунок співвідношення основних жирних кислот в композиціях рослинних олій – лінолевої, олеїнової та α -ліноленової, проведений за допомогою програми Microsoft Excel, показав, що розроблені рецептури жирових композицій відповідають рекомендаціям щодо співвідношення цих жирних кислот (табл. 2).

Таблиця 2 – Співвідношення основних жирних кислот в розроблених жирових композиціях

Співвідношення жирних кислот	Для сухої шкіри	Для нормальної шкіри
Лінолева : олеїнова		
рекомендоване [4,8]	1 : 4,7	1 : 1,8
розраховане для розроблених рецептур	1 : 4,6	1 : 1,8
α -лінолененова : лінолева		
рекомендоване [4,8]	1 : 10	1 : 10
розраховане для розроблених рецептур	1 : 10	1 : 10

Важливим чинником, що визначає косметичну дію рослинних олій, є вміст каротиноїдів, які захищають шкіру від негативного впливу факторів навколишнього середовища, запобігають її передчасному старінню і зневод-

ненню. Зокрема, β -каротин є потужним антиоксидантом, що забезпечує в організмі обривання ланцюгових вільнорадикальних реакцій, захист макромолекул та біомембран клітин від ушкоджень, а також серйозним чинником підвищення резистентності організму до різних патогенних впливів. Цей пігмент посилює регенерацію багатошарового епітелію шкіри. Під час зовнішнього застосування β -каротин не тільки впливає на обмінні процеси в самій шкірі, але і засвоюється через шкіру, що забезпечує позитивний вплив на організм в цілому. Властивості β -каротину зумовлюють його використання в дерматології при лікуванні захворювань, пов'язаних з ураженням епітелію та рецептурах косметичних засобів для запобігання старіння шкіри.

Важливим джерелом цього пігменту у розроблених рецептурах є, в першу чергу, олія насіння чорної бузини та ріпакова олія (Табл. 3).

Таблиця 3 – Масова частка каротиноїдів у досліджуваних оліях

Олія	Вміст каротиноїдів, г/100 см ³ олії, в перерахунку на β -каротин
Жожоба	0,0003 \pm 0,01
Соняшникова високоолеїнова	0,0002 \pm 0,01
Ріпаку	0,0006 \pm 0,01
Чорної бузини	0,0012 \pm 0,01
Виноградних кісточок	0,0001 \pm 0,01
Мигдальна	0,0001 \pm 0,01
Абрикосових кісточок	0,0001 \pm 0,01
Композиція олій для нормальної шкіри	0,0004 \pm 0,01
Композиція олій для сухої шкіри	0,0003 \pm 0,01

Висновки.

В даній роботі розроблено рецептури нового косметичного засобу – косметичної олії для очищення шкіри. Математично оптимізовано жирнокислотний склад жирової рецептури для сухої і нормальної шкіри з урахуванням співвідношення важливих жирних кислот.

Список літератури: 1. Олії косметичні: ДСТУ 4767:2007. – [Чинний від 2009-01-01]. – К: Держспоживстандарт України, 2009. – 7 с. – (Національний стандарт України). 2. *Мелінг А.* Активные ингредиенты растительного происхождения для косметического ухода за проблемной ко-

A. Meling, S. Buhvald-Verner // *Косметика и медицина*. – 2004. – № 3. – С. 40 – 45. **3.** *Käser H.* Naturkosmetik selber machen. Das Handbuch / *H. Käser*. – Linz: Freya, 2012. – 487 p. **4.** *Käser H.* Naturkosmetische Rohstoffe. Wirkung, Verarbeitung, kosmetischer Einsatz / *H. Käser*. – Linz: Freya-Verlag, 2. Auflage, 2011. – 407 p. **5.** Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности: в 6-ти т. / Под общ. ред. *В.П. Ржехина, А.Г.Сергеева*. – Л.: ВНИИЖ, 1967. – Т. 1, Кн. 2: Общие методы исслед. жиров и жиродержащих продуктов (химия и анализ). – 1053 с. **6.** *Султанович Ю.А.* Высокоолеиновое подсолнечное масло – основа для фритюрных масел и жиров / *Ю.А. Султанович, Т.А. Духу* // *Масла и жиры*. – 2012. – № 3. – С. 16 – 18. **7.** *Лерш П.* Новые и необычные натуральные ингредиенты на службе у красоты / *П. Лерш* // *Косметика и медицина*. – 2006. – № 6. – С. 37 – 39. **8.** *Марголина А.* Натуральные растительные масла / *А. Марголина* // *Косметика и медицина*. – 2003. – № 5. – С. 40 – 41. **9.** *Гулимова В.* Эфирные масла в косметике и медицине / *В. Гулимова* // *Косметика и медицина*. – 2003. – № 5. – С. 4 – 18. **10.** *Басий И.А.* Сравнительная характеристика виноградных семян как источника растительного масла / *И.А. Басий, В.И. Мартовщук* // *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*. – 2003. – № 5 – 6 (276 – 277). – С. 23 – 24. **11.** *Добосина Т.* Общие сведения о рапсе и рапсовом масле / *Т. Добосина* // *Масла и жиры*. – 2003. – № 5. – С. 7 – 9.

References: **1.** Olii cosmetychni (Cosmetic oil): DSTU 4767:2007. – [Valid from 2009-01-01]. – Kyiv: Derzshspozshivstandart Ukrainy, 2009. – 7 p. – (National Standard of Ukraine). (in Ukrainian). **2.** *Meling A.* Aktivnye ingredienty rastitelnogo proishozhediya dlya cosmeticheskogo uroda za problemnoy cozshey (Active ingredients of plants for cosmetic care of problem seen) / *A. Meling, S. Buhvald-Verner* // *Cosmetica i medicina*. – 2004. – № 3. – P. 40 – 45. (in Russian). **3.** *Käser H.* Naturkosmetik selber machen. Das Handbuch / *H. Käser*. – Linz: Freya, 2012. – 487 p. **4.** *Käser H.* Naturkosmetische Rohstoffe. Wirkung, Verarbeitung, kosmetischer Einsatz / *H. Käser*. – Linz: Freya-Verlag, 2. Auflage, 2011. – 407 p. **5.** *Rzshehin V.P.* Rucovodstvo po metodam issledovaniya, technochimicheskomu controly i uchetu proizvodstva v maslozshirovoy promyshlennosti (Handbook on research methods, techno-chemical control and accounting of production in oil and fat industry) // Edit. by *V.P. Rzshehin and A. G., Sergeev*. – Leningrad: VSRIF, 1967. – Vol. 1, B. 2: General research methods of fats and fat-containing products (chemistry and analysis). – 1053 p. (in Russian). **6.** *Sultanovich U.A.* Vysokooleinovoe podsolnechnoe maslo – osnova dlya friturnich masel i zshirov (High oleic sunflower oil – is a base for frituric oil and fat) / *U.A. Sultanovich, T.A. Duhu* // *Masla i zshiry*. – 2012. – № 3. – P. 16 – 18. (in Russian). **7.** *Lersh P.* Novie I neobychnye ingredient na sluzshbe u crasoty (A new and unusual ingredients for beauty) / *P. Lersh* // *Cosmetica i medicina*. – 2006. – № 6. – P. 37 – 39. (in Russian). **8.** *Margolina A.* Naturalnye rastitelnye masla (Natural vegetable oils) / *A. Margolina* // *Cosmetica i medicina*. – 2003. – № 5. – P. 40 – 41. (in Russian). **9.** *Gulimova V.* Efirnye masla v cosmetike i medicine (Essential oils in cosmetic and medicine) / *V. Gulimova* // *Cosmetica i medicina*. – 2003. – № 5. – P. 4 – 18. (in Russian). **10.** *Basiy I.A.* Sravnitel'naya haracteristica vinogradnyh semyan kak istochnika rastitelnogo masla (Relative characteristic of grape seeds as source of vegetable oil) / *I.A. Basiy, V.I. Martovchshuk* // *Izvestiya vysshyyh uchebnykh zavedeniy. Pichshevaya tehnologiya*. – 2003. – № 5 – 6 (276 – 277). – P. 23 – 24. (in Russian). **11.** *Dobosina T.* Obcshiy svedeniya o rapse i rapsovom masle (A common data about rape and rape oil) / *T. Dobosina* // *Masla i zshiry*. – 2003. – № 5. – P. 7 – 9. (in Russian).

Поступила (Received) 03.04.2015

С.Ю. САЕНКО, д-р техн. наук, нач. отдела, ННЦ ХФТИ, Харьков

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ ПОРОШКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

В статье представлены результаты исследований по разработке способа получения бимодальных порошковых композиций составов $Al_2O_3 - ZrO_2$ (5 % Y_2O_3) и $Al_2O_3 - ZrO_2$ (4 % MgO), который основан на насыщении глинозема ($\gamma-Al_2O_3$) водными растворами азотнокислых солей Zr, Y и Mg с последующей термообработкой. Данный способ позволяет получить равномерно распределенные в глиноземе нанокристаллические зерна диоксида циркония преимущественно тетрагональной модификации с размером частиц (0,05 – 0,1) мкм, что благоприятно влияет на качественное уплотнение и спекание изделий требуемой формы.

Ключевые слова: ультрадисперсные порошки, диоксид циркония, измельчение, распределение частиц, мелкокристаллическая структура, алюмооксидная керамика.

Введение. В настоящее время в различных областях науки и техники проводятся интенсивные исследования по разработке керамических конструкционных материалов с повышенными физико-механическими характеристиками. Среди исследуемых материалов одно из ведущих мест занимает оксид алюминия. Сочетание таких свойств, как прочность, твердость, износостойкость, радиационная и химическая стойкость к различным агрессивным средам, огнеупорность обуславливает применение керамики на основе оксида алюминия в машиностроении, энергетике, металлургии, электронике, химии и медицине [1 – 5].

Современные разработки по повышению физико-механических свойств керамики на основе оксида алюминия связаны с введением в ее состав тонкодисперсных частиц диоксида циркония, стабилизированного оксидами магния, кальция и редкоземельных металлов. Фазовые преобразования в диоксиде циркония позволяют создать в алюмооксидной керамике упрочненную структуру, которая в условиях воздействия повышенных термомеханических нагрузок противодействует разрушению керамики [6 – 8]. Среди эффективных методов получения исходных порошков для последующего создания упрочненной структуры чаще всего используют золь-гель процесс и плазмохимический синтез [9 – 11]. Эти методы позволяют изготовить ультрадисперсные порошки, однако являюся технологически сложными и дорого-

стоящими в осуществлении.

Для получения алюмооксидной керамики, модифицированной добавками диоксида циркония, рациональным является использование смеси компонентов с бимодальным распределением частиц по размерам.

В такой смеси размер частиц модифицирующей фазы ZrO_2 в сотни раз меньше, чем у основной фазы Al_2O_3 .

Наночастицы оксида циркония ZrO_2 , заполняя поры между частицами основной фазы Al_2O_3 , повышают плотность упаковки и, кроме того, способствуют активированию компактирования порошковой композиции за счет снижения температуры спекания порошков.

Поэтому проблема разработки рационального метода получения бимодального порошка, состоящего из смеси частиц ультрадисперсного Al_2O_3 (размером ≤ 3 мкм) и наноразмерных частиц ZrO_2 (размером ≤ 100 нм) является весьма актуальной в настоящее время.

Одним из наиболее подходящим способом введения модифицирующих добавок в структуру алюмооксидной керамики, по нашему мнению, является метод насыщения глинозема водным раствором соли магния с последующей термообработкой [2].

Этот способ обеспечивает равномерное распределение добавки оксида магния в ультрадисперсном порошке глинозема и способствует формированию мелкокристаллической структуры керамики в процессе спекания, что в результате определяет высокие показатели физико-механических свойств материала. Поэтому, вызывает и интерес в использовании солей и других металлов, в частности, циркония, для проведения исследований по получению бимодальных порошков.

Целью работы является проведение исследований по получению методом насыщения глинозема водным раствором соли циркония бимодальных порошков, состоящих из частиц ультрадисперсного оксида алюминия и частиц нанодисперсного диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия или магния.

Экспериментальная часть. В качестве основного сырьевого материала использовали глинозем марки Г 00, состоящий из мелкокристаллических агрегатов гексагональной, прямоугольной и квадратной формы. Максимальный размер агрегатов составляет 100 мкм, преобладающий размер – (20 – 60) мкм.

По фазовому составу основной модификацией является $\gamma-Al_2O_3$ (~80%), остальное составляют $\alpha-Al_2O_3$ и частицы различных переходных форм. В ка-

честве добавок использовали оксинитрат циркония ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), водные растворы азотнокислого иттрия ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) и магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

Смешивание глинозема с водным раствором оксинитрата циркония и азотнокислого иттрия и магния (из расчета содержания в глиноземе 10 % ($ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$) и 10 % ($ZrO_2 - 4\% MgO$)) осуществляли в планетарной мельнице «Pulverisette 6» (Германия).

Оксинитрат циркония предварительно растворяли в дистиллированной воде (в соотношении 1 : 1) в фарфоровом тигле.

Глинозем загружали в мельницу, заливали водным раствором оксинитрата циркония и азотнокислого иттрия или магния и смешивали в течение не менее 30 минут.

Насыщенный глинозем загружали в корундовый тигель и подвергали термообработке при температуре 1300 °С в лабораторной муфельной печи Nabertherm P310 (Германия).

Термообработанный глинозем с добавками 10 % ($ZrO_2 - 5\% Y_2O_3$) или 10 % ($ZrO_2 - 4\% MgO$) измельчали в планетарной мельнице в течение трех часов с использованием мелющих тел и футеровки из диоксида циркония.

Определение размеров частиц измельченных материалов осуществляли на лазерном анализаторе «Analysette 22 NanoТес» (Германия) с диапазоном измерений от 0,01 до 2000 мкм. Микроструктуру порошков исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JESM-840 (Япония).

Фазовый состав образцов определяли на диффрактометре ДРОН-3.

Результаты и их обсуждение. На рисунках 1 и 2 приведены соответственно рентгенограмма и микроструктура термообработанных порошков состава $Al_2O_3 + 10\% (ZrO_2 - 5\% Y_2O_3)$ и $Al_2O_3 + 10\% (ZrO_2 - 4\% MgO)$.

Приведенные на рис. 2 микроструктуры порошков свидетельствуют о высокой степени перевода переходных форм глинозема в стабильную модификацию $\alpha-Al_2O_3$ и о его кристаллизации в мелкокристаллическую структуру. При этом преобладающий размер частиц составлял < 4 мкм.

Диоксид циркония, преимущественно тетрагональной модификации, во всех образцах глинозема распределяется весьма равномерно в межкристаллическом пространстве $\alpha-Al_2O_3$ в виде точечных включений и цепочек с размерами (0,05 – 0,10) мкм, некоторые из них объединяются в агрегаты.

На рис. 3 представлено распределение частиц по размерам в измельченных порошках составов $Al_2O_3 + 10\% (ZrO_2 - 5\% Y_2O_3)$ и $Al_2O_3 + 10\% (ZrO_2 - 4\% MgO)$.

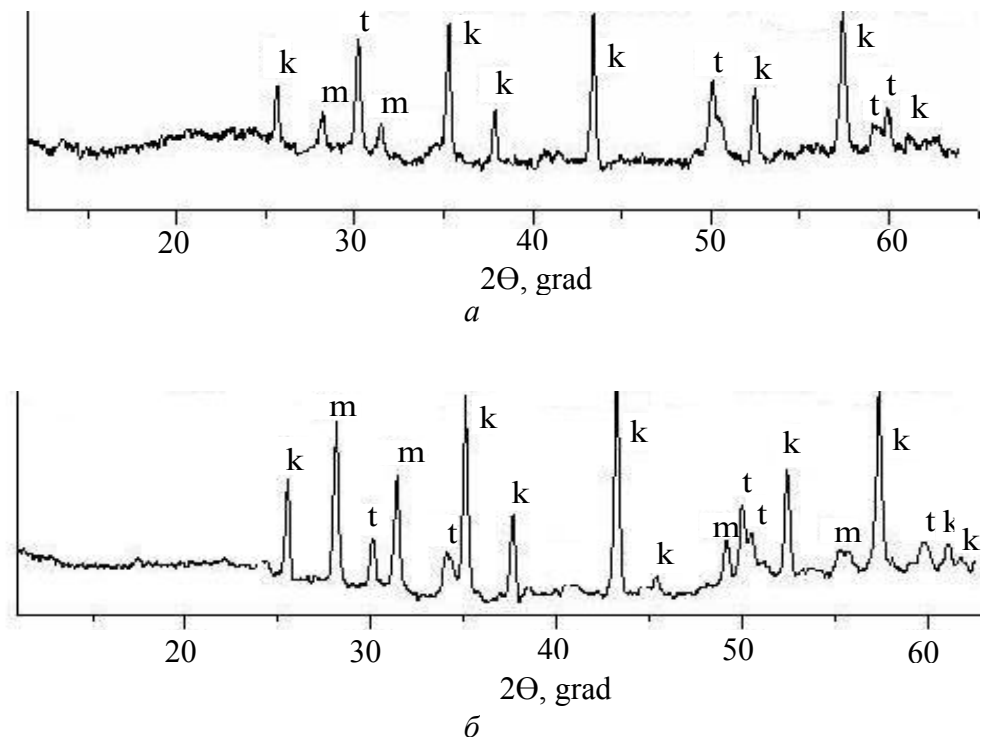


Рис. 1 – Рентгенограмма порошков состава: *a* – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% (\text{ZrO}_2 - 5\% \text{Y}_2\text{O}_3)$; *б* – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% (\text{ZrO}_2 - 4\% \text{MgO})$.

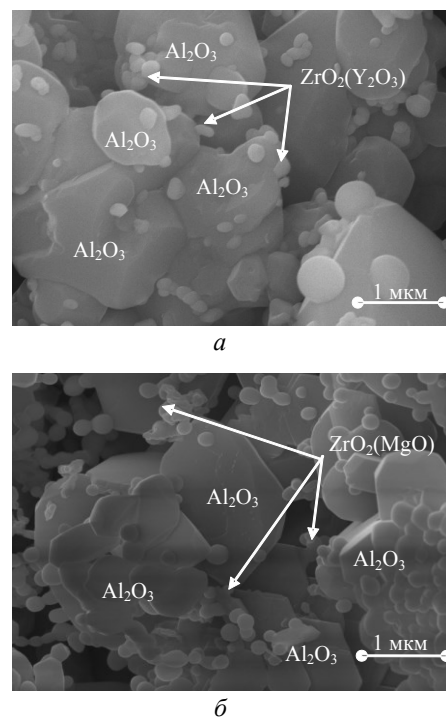


Рис. 2 – Микроструктура порошков состава: *a* – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% (\text{ZrO}_2 - 5\% \text{Y}_2\text{O}_3)$; *б* – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% (\text{ZrO}_2 - 4\% \text{MgO})$.

Полученные данные свидетельствуют о высокой степени дисперсности измельченных материалов и об эффективном распределении частиц по раз-

мерам, которые необходимы для качественного уплотнения и спекания изделий.

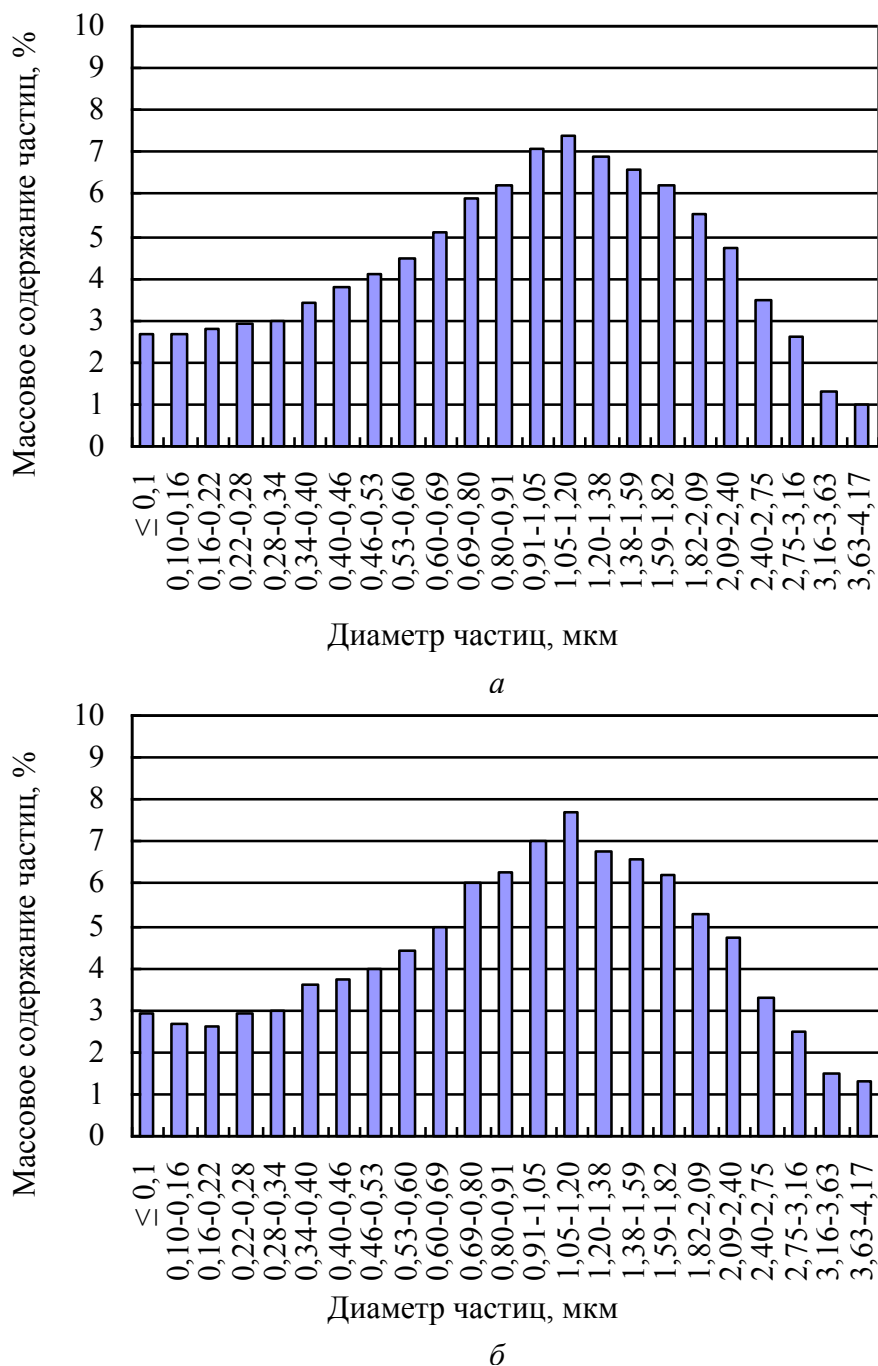


Рис. 3 – Распределение частиц по размерам измельченных порошков состава: *а* – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% (\text{ZrO}_2 - 5\% \text{Y}_2\text{O}_3)$; *б* – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% (\text{ZrO}_2 - 4\% \text{MgO})$.

Выводы.

Разработан способ получения бимодальных порошковых композиций составов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (5\% \text{Y}_2\text{O}_3)$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (4\% \text{MgO})$, который основан

на насыщении глинозема ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) водными растворами азотнокислых солей Zr, Y и Mg с последующей термообработкой.

Установлено, что введение диоксида циркония путем смешивания глинозема с водным раствором оксинитрата циркония и азотнокислого иттрия или магния с последующей термообработкой позволяет получить равномерно распределенные в глиноземе мелкокристаллические частицы диоксида циркония с размером (0,05 – 0,1) мкм.

Этот способ обеспечивает высокую степень перевода переходных форм глинозема в стабильную модификацию – корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с мелкозернистой структурой (< 4 мкм).

Равномерное распределение модифицирующих добавок состава $\text{ZrO}_2 - 5\% \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 - 4\% \text{MgO}$ также способствует эффективному измельчению материала до высокой степени дисперсности, что должно благоприятно влиять на качественное уплотнение и спекание образцов.

Изготовленные порошки являются перспективными для изготовления высокоплотной керамики различного назначения.

Список литературы: 1. *Гаршин А.П.* Машиностроительная керамика / [А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев и др.]. – С.-Пб.: ГТУ, 1997. – 726 с. 2. *Кайнарский И.С.* Корундовые огнеупоры и керамика / И.С. Кайнарский, Э.В. Дегтярева, И.Г. Орлова. – М.: Металлургия, 1981. – 267 с. 3. *Martynenko V.V.* An expansion of fields of application of ultradense corundum ceramics / [V.V. Martynenko, P.P. Krivoruchko, N.L. Pyanykh et. all] // Refractories for cement, glass, and ceramics industries: Fourth International Symposium on Refractories, 24-28 march, 2003 y.: abstracts of reports. – Dalian, 2003. – P. 244 – 248. 4. *Пушкарев О.И.* Композиционный износостойкий материал на основе оксида алюминия / О.И. Пушкарев, С.И. Сухонос // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 1. – С. 17 – 18. 5. *Лукин Е.С.* Применение керамики на основе оксида алюминия в медицине / Е.С. Лукин, С.В. Тарасова, А.В. Королев // Стекло и керамика. – 2001. – № 3. – С. 28 – 30. 6. *Лукин Е.С.* Плотная и прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония / [Е.С. Лукин, Е.В. Ануфриева, Н.А. Макаров и др.] // Новые огнеупоры. – 2004. – № 8. – С. 54 – 56. 7. *Світличний Є.О.* Корундова кераміка, модифікована діоксидом цирконію, з підвищеними міцністю та термостійкістю: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / Є.О. Світличний. – Х., 2006. – 20 с. 8. *Саенко С.Ю.* Получение нанокерамики на основе диоксида циркония методом горячего вакуумного прессования / С.Ю. Саенко, Т.Е. Константинова, А.Е. Сурков // Физика и техника высоких давлений. – 2008. – Т. 18, № 1. – С. 47 – 52. 9. *Srdic V.V.* Transformation toughening in sol-gel-derived alumina-zirconia composites / V.V. Srdic, L.Radonjic // J. Amer. Ceram. Soc. – 1994. – Vol. 77, № 3. – P. 815 – 819. 10. *Орданьян С.С.* Керамика на основе Al_2O_3 с добавками плавленной эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (Y_2O_3) / С.С. Орданьян, П.С. Гудовских, Д.Н. Пичунова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 1. – С. 4 – 8. 11. *Gandhi A.S.* Dense amorphous zirconia-alumina by low-temperature consolidation of spray-pyrolyzed powders / A.S. Gandhi, V. Jayaram, A.H. Chokshi // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82, № 10. – P. 2613 – 2618.

- References:** 1. *Garshin A.P.* Mashinostroitel'naja keramika (Mechanical engineering ceramics) / [A.P. Garshin, V.M. Gropjanov, G.P. Zajcev i dr.] // St.-Petersburg: GTU, 1997. – 726 p. (in Russian).
2. *Kajnariskij I.S.* Korundovye ognepory i keramika (Corundum refractories and ceramics) / I.S. Kajnariskij, Je.V. Degtjareva, I.G. Orlova. – Moscow: Metallurgija, 1981. – 267 p. (in Russian).
3. *Martynenko V.V.* An expansion of fields of application of ultradense corundum ceramics / [V.V. Martynenko, P.P. Krivoruchko, N.L. Pyanykh et. all] // Refractories for cement, glass, and ceramics industries: Fourth International Symposium on Refractories, 24-28 march, 2003 y.: abstracts of reports – Dalian, 2003. – P. 244 – 248.
4. *Pushkarev O.I.* Composite Wear-Resistant Material Based on Aluminum Oxide / O.I. Pushkarev, S.I. Sukhonos // Refractories and industrial ceramics. – 2001. – Vol. 42, № 1-2. – P. 15 – 16.
5. *Lukin E.S.* Application of Ceramics Based on Aluminum Oxide in Medicine / E.S. Lukin, S.V. Tarasova, A.V. Korolev // Glass and Ceramics. – 2001. – Vol. 58, № 3-4. – P. 105 – 107.
6. *Lukin E.S.* Dense and durable ceramics based on alumina oxide and zirconia / [E.S. Lukin, E.V. Anufrieva, N.A. Makarov et al.] // Refractories and industrial ceramics. – 2004. – Vol. 45, № 6. – P. 421 – 423.
7. *Svitlichnij Ye.O.* Korundova keramika, modyfikovana dioksydom tsyrkoniju, z pidvyshchenymy mitsnistyu ta termostiyykistyju (Corundum ceramics, modified zirconia, with increased strength and thermal shock resistance): avtoref. dys. na zdobuttya nauk. stupenya kand. tekhn. nauk: spets. 05.17.11 «Tekhnolohiya tuhoplavkykh nemetalichnykh materialiv» / Ye.O. Svitlychnyy. – Kharkiv, 2006. – 20 p. (in Ukrainian).
8. *Sayenko S.Yu.* Zirconia-based nanoceramics produced by hot vacuum pressing / S.Ju. Saenko, T.E. Konstantinova, A.E. Surkov // Physics and equipment of high pressures. – 2008. – Vol. 18, № 1. – P. 47 – 52.
9. *Srdic V.V.* Transformation toughening in sol-gel-derived alumina-zirconia composites / V.V. Srdic, L. Radonjic // J. Amer. Ceram. Soc. – 1994. – Vol. 77, № 3. – P. 815 – 819.
10. *Ordanyan S.S.* Keramika na osnove Al_2O_3 s dobavkami plavlenoj jevtektiki $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3)$ (Ceramics based on Al_2O_3 with addition of eutectic melting $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3)$) / S.S. Ordan'jan, P.S. Gudovskih, D.N. Pichunova // Ognepory i tehničeskaja keramika. – 2003. – № 1. – P. 4 – 8. (in Russian).
11. *Gandhi A.S.* Dense amorphous zirconia-alumina by low-temperature consolidation of spray-pyrolyzed powders / A.S. Gandhi, V. Jayaram, A.H. Chokshi // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82, № 10. – P. 2613 – 2618.

Поступила (Received) 14.05.15

А.А. САЛЕЙ, д-р техн. наук, проф., ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
Л.А. СНЕЖКО, д-р хим. наук, проф., ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
А.А. СИГУНОВ, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
Т.В. КРАВЧЕНКО, ст. преп., ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
Л.А. ХМАРСКАЯ, канд. хим. наук, асист., ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
М.М. КОНОНОВИЧ, студ., ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Si} - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$

В статье приведены результаты термодинамического анализа реакций в системе $\text{Si} - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$, характерной в технологии производства ячеистых газобетонов. Показана возможность осуществления направленного синтеза минералогического состава продуктов гидратации в изучаемой системе. В качестве одного из продуктов реакции гидратации рассматривались такие гидросиликаты кальция, как тоберморит, фашагит, ксонотлит, гиролит, окенит и гиллебрандит, имеющие наиболее согласованные исходные термодинамические характеристики. Анализ полученных результатов расчетов свидетельствует о том, что наименьшим значениям изменения энергии Гиббса реакций образования гидросиликатов соответствуют стехиометрические соотношения исходных компонентов.

Ключевые слова: газобетон, металлический кремний, термодинамический анализ, известь, гидратация, минералообразование, энергия Гиббса.

Введение. Применимость термодинамического метода анализа реакций минералообразования как при высокотемпературном синтезе, так и гидратации общеизвестно и достаточно полно освещено в [1]. Термодинамический анализ дает возможность установить предпочтительность протекания одних реакций перед другими в одной и той же системе или в разных системах, но с одним общим компонентом.

Анализ последних достижений и литературы. В технологии производства ячеистых газобетонов в качестве газообразователя используют преимущественно алюминиевую пудру и металлический кремний. В результате взаимодействия указанных материалов со щелочью, которая вносится в состав бетонной смеси или образуется в результате гидратации компонентов смеси, образуется водород, который и поризует бетон.

Термодинамический анализ реакций минералообразования в системах, включающих алюминиевую пудру, приведен в [2].

© А.А. Салей, Л.О. Сніжко, О.О. Сігунов, Т.В. Кравченко, Л.О. Хмарська, М.М. Кононович, 2015

При этом расчеты проводились на получение таких продуктов реакций, как кубический гидроалюминат кальция, трехсульфатная форма гидросульфалюмината кальция и водород, что характерно для технологии производства гипсогазобетона.

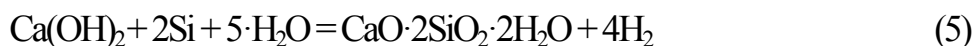
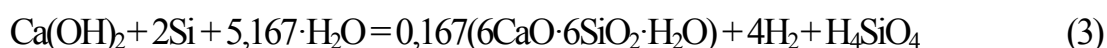
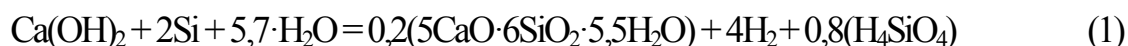
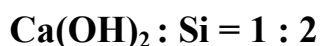
Что касается теоретических исследований процессов гидратации в кремнийсодержащих системах, установление предпочтительности и последовательности протекания возможных реакций, то до настоящего времени каких-либо сведений по указанным вопросам нами обнаружено не было.

Цель статьи, постановка задачи. В связи с вышеизложенным разработана теоретических основ направленного формирования состава продуктов гидратации в системах, характерных для ячеистых бетонов с применением в качестве газообразователя металлического кремния, является актуальной задачей.

Материалы исследований. В качестве одного из продуктов реакции гидратации рассматривались такие гидросиликаты кальция, как тоберморит ($5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$), фошагит ($4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$), ксонотлит ($6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$), гиролит ($2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$), окенит ($\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гиллебрандит ($2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\cdot 1,17\text{H}_2\text{O}$), имеющие наиболее согласованные исходные термодинамические характеристики.

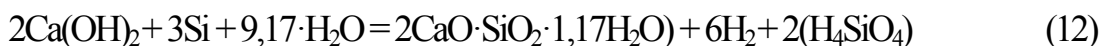
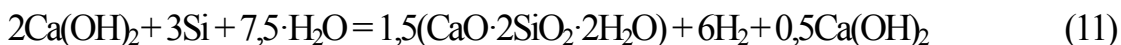
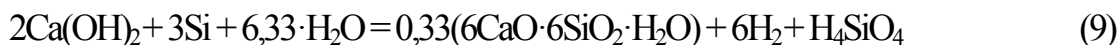
Расчет энергии Гиббса реакций гидратации осуществлялся в соответствии с принципом расчета по составам [1].

Основные реакции в изучаемой системе были рассмотрены при следующих соотношениях гидроксида кальция к металлическому кремнию: 1 : 2; 2 : 3; 5 : 6; 6 : 6; 4 : 3 и 2 : 1 (при постоянном количестве молей воды для всех реакций одного соотношения):

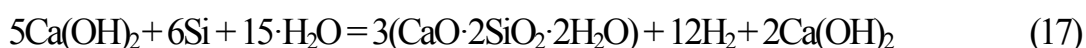
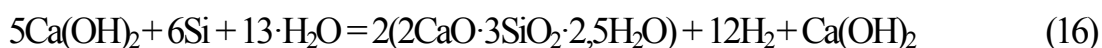
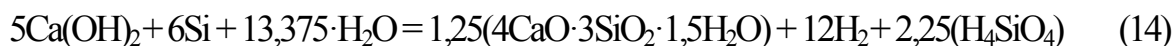




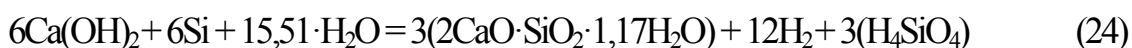
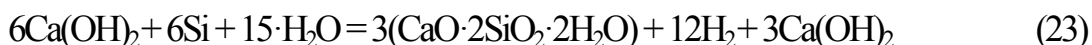
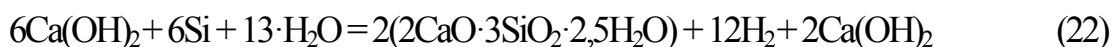
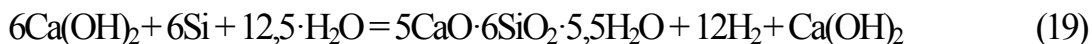
Ca(OH)₂ : Si = 2 : 3

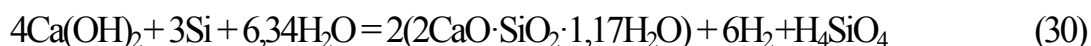
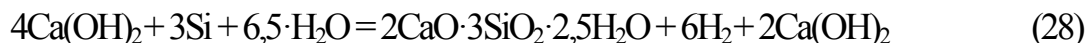
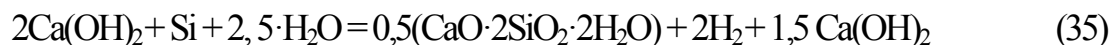
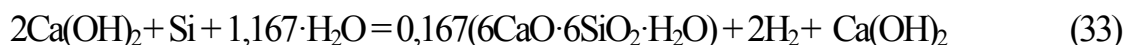


Ca(OH)₂ : Si = 5 : 6



Ca(OH)₂ : Si = 6 : 6



Ca(OH)₂ : Si = 4 : 3**Ca(OH)₂ : Si = 2 : 1**

Результаты исследований. Анализ полученных результатов расчетов (табл. 1) свидетельствует о том, что наименьшим значениям изменения энергии Гиббса реакций образования гидросиликатов соответствуют стехиометрические соотношения исходных компонентов (реакции 5, 10, 13, 21, 26, 36).

Характер изменения энергии Гиббса от температура неоднозначен и зависит от соотношения гидроксида кальция и металлического кремния в гидратируемой системе (рис. 1).

Так, при соотношении указанных реагентов 2 : 3 по мере роста температуры термодинамически более устойчивыми по сравнению с окенитом (рис. 1б, 11) становятся ксонотлит и фошагит; при соотношении Ca(OH)₂ : Si = 5 : 6 и температуре выше 345 К (рис. 1в) – гиллебрандит по сравнению с окенитом и ксонотлит по сравнению с гиrolитом; при соотношении Ca(OH)₂ : Si = 6 : 6

и температуре выше 350 К (рис. 1г) – фошагит по сравнению с тоберморитом.

Для установления последовательности образования гидросиликатов в изучаемой системе был проведен расчет равновесного значения рН раствора при их растворении в воде.

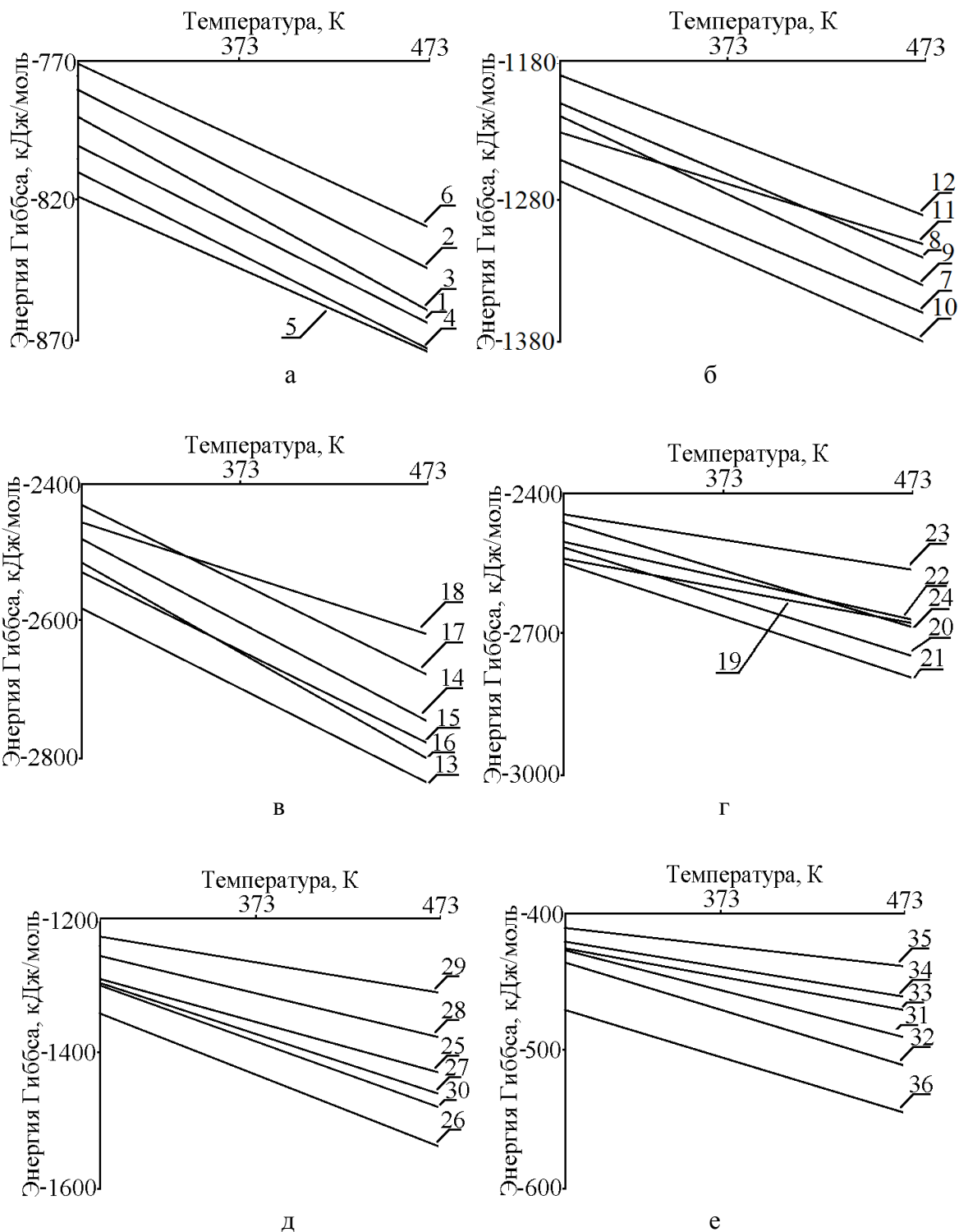


Рис. 1 – Зависимость Энергии Гиббса от температуры при различном отношении Ca(OH)₂ : Si: а – 1 : 2; б – 2 : 3; в – 5 : 6; г – 6 : 6; д – 4 : 3; е – 2 : 1.

Таблица 1 – Значения энергии Гиббса реакций образования гидросиликатов в зависимости от основности системы

№ п/п	Продукт реакции	Энергия Гиббса реакции ($-\Delta G^0_{298}$), кДж/моль					
		Ca(OH) ₂ : Si					
		1/2	2/3	5/6	6/6	4/3	2/1
1	Тоберморит 5CaO·6SiO ₂ ·5,5H ₂ O	803,177	1246,690	2577,235	2577,235	1288,618	429,539
2	Фошагит 4CaO·3SiO ₂ ·1,5H ₂ O	784,292	1208,935	2482,842	2547,814	1338,880	446,290
3	Ксонотлит 6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O	790,849	1222,049	2515,627	2587,156	1293,575	431,188
4	Гиролит 2CaO·3SiO ₂ ·2,5H ₂ O	812,499	1265,347	2530,692	2530,686	1265,340	421,777
5	Окениит CaO·2SiO ₂ ·2H ₂ O	818,306	1227,467	2454,930	2454,926	1227,460	409,150
6	Гиллебрандит 2CaO·SiO ₂ ·1,17H ₂ O	773,435	1187,220	2428,555	2482,670	1295,450	467,893

При этом, как и авторами [1], H₄SiO₄ принята как конечная форма кремниевой кислоты, образующаяся при гидролизе ионов в растворе (табл. 2).

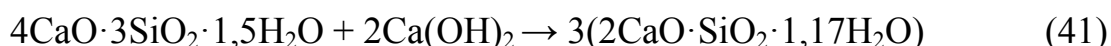
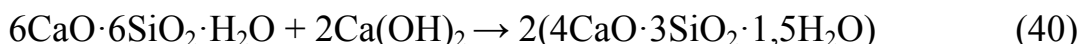
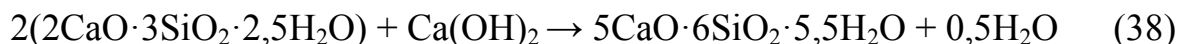
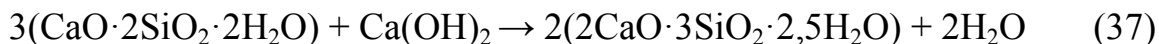
Таблица 2 – Реакции гидролиза гидросиликатов

№ п/п	Уравнение реакции	pH _{равн}
1	5CaO·6SiO ₂ ·5,5H ₂ O + 11,5H ₂ O → 5Ca ²⁺ + 6H ₄ SiO ₄ + 10OH ⁻	10,62
2	4CaO·3SiO ₂ ·1,5H ₂ O + 8,5H ₂ O → 4Ca ²⁺ + 3H ₄ SiO ₄ + 8OH ⁻	11,11
3	6CaO·6SiO ₂ ·H ₂ O + 17H ₂ O → 6Ca ²⁺ + 6H ₄ SiO ₄ + 12OH ⁻	10,99
4	2CaO·3SiO ₂ ·2,5H ₂ O + 5,5H ₂ O → 2Ca ²⁺ + 3H ₄ SiO ₄ + 4OH ⁻	10,46
5	CaO·2SiO ₂ ·2H ₂ O + 3H ₂ O → Ca ²⁺ + 2H ₄ SiO ₄ + 2OH ⁻	10,58
6	2CaO·SiO ₂ ·1,17H ₂ O + 2,83H ₂ O → 2Ca ²⁺ + H ₄ SiO ₄ + 4OH ⁻	11,44

Анализ результатов исследований, приведенных в табл. 2, показывает, что наименее устойчивым по мере роста значения pH раствора является гидросиликат состава 2CaO·3SiO₂·2,5H₂O (реакция 4), а наиболее устойчивым – 2CaO·SiO₂·1,17H₂O, растворимость которого происходит практически при равновесном значении pH насыщенного раствора гидроксида кальция.

При нормальных условиях гидратации и избытке извести все ранее образовавшиеся низкоосновные гидросиликаты прямо или последовательно переходят в высокоосновные: окениит в гиролит (реакция 37), гиролит в тобер-

морит (реакция 38), тоберморит в ксонотлит (реакция 39), ксонотлит в фошагит (реакция 40), фошагит в гиллебрандит (реакция 41). Термодинамическая вероятность протекания таких реакций подтверждается отрицательными значениями изменения энергии Гиббса реакций.



Выводы.

Таким образом, проведенные термодинамические исследования показывают на возможность осуществления направленного синтеза минералогического состава продуктов гидратации в изучаемой системе, а также расширить представления о механизме гидратации вяжущих в общем и, в частности, в системах, включающих металлический кремний.

Список літератури: 1. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedlov-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. 2. Мchedlov-Петросян О.П. Расширяющиеся составы на основе портландцемента (химия и технология) / О.П. Мchedlov-Петросян, Л.Г. Филатов. – М.: Стройиздат, 1965. – 139 с.

References: 1. Babushkin V.I. Termodinamika silikatov (Thermodynamics of Silicates) / V.I. Babushkin, T.M. Matveev, O.P. Mchedlov-Petrosyan. – Moscow: Stroyizdat. – 1986. – 408 p. (in Russian). 2. Mchedlov-Petrosyan O.P. Rasshiraushiesya sostavi na osnove portlandcementa (himiya i tehnologiya) (Expanding Compositions Based on Portland Cement (chemistry and technology)) / O.P. Mchedlov-Petrosyan, L.G.Filatov. – Moscow: Stroyizdat. – 1965. – 139 p. (in Russian).

Надійшла (Received) 12.05.15

Н.М. САМОЙЛЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",
О.М. РАССОХА, канд. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",
В.І. АВЕРЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ "ХПИ",
О.О. МАМЕДОВА, магістрант, НТУ "ХПИ"

ГРОМАДСЬКА АКТИВНІСТЬ НАСЕЛЕННЯ МІСТ ТА РОЛЬ В НІЙ ЕКОЛОГІЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ

Розглянуто питання участі громадськості у вирішенні екологічних проблем міста. На основі результатів анкетування визначений рівень поінформованості населення про екологічний стан міста та готовності представників громадськості до ініціативної участі у його покращанні. Охарактеризовані напрямки активізації поширення екологічної інформації серед містян як основи для формування їх екологічної поведінки і громадської активності. Відмічена необхідність посилення комунікаційного процесу між громадськими радами і населенням.

Ключові слова: урбанізовані території, екологічний стан, громадськість міста, екологічне інформування.

Введення. Процес урбанізації має стійку тенденцію до збільшення. До 2050 року 66 % всього населення планети буде жити у містах [1], а це у відповідності з прогнозами щодо загальної кількості населення світу (9,6 млрд. чол.) [2] складатиме біля 6,34 млрд. чол. П. Герланд та ін. вважають, що ріст населення буде продовжуватись все 21-е століття і не стабілізується до 2050 року, як вважалось раніше [3]. При цьому великою проблемою суспільства є та буде забруднення урбанізованих територій і виснаження природних ресурсів.

Основна частина. Висока урбанізація в Україні з включенням у сферу міст промислових підприємств привела до того, що більшість великих міст в ній – це індустріальні комплекси. В них сконцентровано до 70 % населення країни та основна частина шкідливих виробництв із застарілими і екологічно небезпечними технологіями. Крім того, в містах розташовані об'єкти обслуговування, торгівлі, освітні установи і установи здоров'я, місця культури та відпочинку, комунікації, які також чинять негативний вплив на всі елементи природного середовища. При цьому слід брати до уваги, що з 1990 року у всіх країнах Європи пройшли структурні зміни економіки, які орієнтовані на сферу послуг (коливаються від 60 % для менш розвинутих країн до 70 % для

розвинутих), а отже вплив останніх збільшується.

Міста споживають 75 % світових природних та 80 % енергоресурсів, а також продукують біля 75 % світових викидів вуглецю [4].

У теперішній час в Україні складається складна екологічна ситуація. Загалом екологічно чистою в ній вважається лише 6 % території. Використання стратегічних природних ресурсів в країні є аномальним і у 2 – 3 рази перевищує екологічно допустимі показники [5]. При цьому стан навколишнього природного середовища в Україні на урбанізованих територіях країни у більшому ступеню незадовільний [6]. Антропогенне і техногенне навантаження на атмосферне повітря в країні у кілька разів перевищує відповідні показники у розвинутих країнах світу. Для переважної більшості підприємств промисловості та комунального господарства скид забруднюючих речовин істотно перевищує встановлений нормативний рівень. Значними є втрати води при її використанні, половина обсягів яких припадає на житлово-комунальну галузь (51 %). Особливо гострою проблемою у містах є видалення та утилізація твердих побутових відходів, утворення яких по різних оцінках вже зараз сягає 11 – 12 млн. т. Постійне збільшення території для їх розміщення, відсутність ринку вторинної сировини, а також практична відсутність інфраструктури по роздільному збору, утилізації відходів призводять до зростання витрат на поводження з ними та напруженої екологічної ситуації у суспільстві. Крім цього, урбанізовані території і, у першу чергу, великі міста в значній мірі викликають зміну клімату. Це ставить під загрозу благополуччя і здоров'я людини, а також негативно впливає на промисловість, житлові райони, інфраструктуру, водні джерела, атмосферне повітря та ін.

Л.Д. Яценко [7] відмічає, що «складна екологічна ситуація в Україні значною мірою зумовлена тим, що в Україні недостатня увага приділяється питанням екологізації суспільної свідомості та моралі, культури та освіти, що передбачає формування принципово нових цінностей, пріоритетів та світоглядних орієнтирів соціально-економічного розвитку, націленого на раціональне використання природних ресурсів і збереження та гармонійне відтворення усіх екосистем. Тому усвідомлення цих проблем і необхідності розробки нових основ принципово нової соціо-еколого-економічної моделі розвитку суспільства залишається стратегічним пріоритетом державної політики».

Вважається, що кожна країна може зберегти довкілля використовуючи різноманітні інструменти. Для цього застосовують адміністративно-командні

та економічні підходи, а також інформаційні та організаційні. Місто в цілому та його мешканці зокрема не тільки чинять негативний вплив на довкілля, але й одночасно ж страждають від цього. Враховуючи цей факт, що підкреслює причинно-наслідковий зв'язок формування екологічних проблем за участю містян, доцільним може бути розвиток інформаційно-організаційного напрямку охорони довкілля.

Екологічне виховання та екологічна просвіта формує світогляд людини щодо бережливого відношення до природи та її ресурсів. Розповсюдження екологічних знань і їх практичне втілення мешканцями міста, що пов'язані з цим, – довготривалий процес, який повинен здійснюватись постійно і послідовно серед певних верств населення з використанням різного роду форм їх представлення. Екологічне інформування, здійснене на основі даних вимог з наданням максимально правдивої і достовірної інформації, розширює кругозір та стимулює схвальну екологічну поведінку людини. Незважаючи на кризові явища в країні і зменшення зацікавленості в екологічних питаннях все ж населенню міст притаманний високий рівень громадської активності, який може стати одним із потужних чинників по організації діяльності у напрямку поліпшення екологічної ситуації в районах його проживання. З ціллю визначення поінформованості населення відносно екологічного стану територій та готовності до ініціативної участі у його покращанні авторами статті було проведено анкетування. Респондентами являлись викладачі, вчені та студенти, що брали участь у міжнародній науково-практичній конференції, присвяченій духовно-моральним основам людини та її відповідальності у долі людської цивілізації (НТУ«ХП», 5 – 6 листопада 2014 р.). Пропонувалось у стверджувальній чи заперечній формі відповісти на питання анкети, а також при бажанні зробити свої коментарі до думки, яка висловлювалась. Анкета включала питання щодо обізнаності учасників опитування з інформацією відносно екологічного стану місця свого проживання та впливу діяльності промислових і інших організацій на нього; екологічної політики, зв'язку організацій з громадськістю; екологічного планування за участі громадськості; екологічної свідомості мешканців; готовності стати активним учасником громадської діяльності по покращанню екологічного стану місця проживання та ін.

Результати анкетування показали наступне:

- у теперішній час в основному негативний вплив на навколишнє середовище району проживання респондентів чинять промислові організації;

- зв'язок громадськості з організаціями, які являються забруднювачами довкілля, недостатній; населення мало проінформовано щодо їх діяльності та екологічної політики;

- екологічна свідомість мешканців по перетворенню району свого проживання у екологічний далеко недостатня;

- дуже доцільним є широке залучення громадськості до місцевого екологічного планування та природоохоронної діяльності в місті;

- існує велика зацікавленість респондентів стати учасником суспільної діяльності по поліпшенню екологічного стану району свого помешкання.

Серед коментарів відмічалась:

- недостатність поширення інформації про екологічний стан районів міста;

- висока вірогідність недостовірності фактів, що показують реальний вплив організацій на довкілля;

- повна готовність деяких респондентів як представників громадськості до активних дій по поліпшенню екологічного стану міста.

Таким чином, проведене анкетування виявило недостатню поінформованість мешканців міста щодо природоохоронної діяльності підприємств та інших організацій, а також невисоку екологічну свідомість міського населення по покращанню екологічного стану району свого проживання. Разом з тим, відмічається необхідність залучення громадськості до екологічного управління в місці свого помешкання, а також формування активної громадянської позиції у відношенні охорони навколишнього середовища.

Розширення екологічної інформованості громадян про забруднення повітряного простору міста, води, харчових продуктів, а також про наслідки порушення екосистем, проблеми поводження з ТПВ чітко формулюють можливі виклики благополуччю людини та її здоров'ю, які у шкалі її цінностей відносяться до основних. Тому така інформація не тільки підвищує екологічну грамотність, суспільну свідомість та мораль містян, але й стимулює їх до активної участі у подоланні таких негативних явищ.

Найбільш популярними способами передачі інформації виступає телебачення та Інтернет. Але поступово, як показало анкетування, останньому все більше віддають перевагу майже усі верстви населення міст. Он-лайн система дозволяє тривалий час представляти певну екологічну інформацію на сайтах і зацікавлені в ній містяни у будь-який час можуть ознайомитись з нею та порекомендувати зробити це іншим. На жаль зараз існує дефіцит ак-

туальної, повної та іноді і оперативної екологічної інформації про стан забруднення довкілля міст і окремих його районів, яка доводиться до відома населення державними органами управління в екологічній сфері, і, як вже зазначалось, організаціями – природокористувачами. Це ж стосується і недержавних екологічних організацій, які могли б створювати екологічний інформаційний ресурс освітнього, виховного та іншого характеру, не тільки доступний для сприйняття усіма читачами, але й інтересний і переконливий.

У розвинених країнах не втратило своєї актуальності розповсюдження екологічної інформації друкованими способами. Так, наприклад, у Фінляндії екологічною службою регіону Лахті-Холлола розроблений екологічний довідник «Стале споживання кожен день», у якому пояснюються питання сталого споживання як важливої складової сучасного життя.

Найбільше інформації, яка доводиться до відома населення міст, стосується побутових відходів та, особливо, їх правильного сортування. У країнах ЄС проводяться інформаційні і освітні компанії, а також компанії для підвищення свідомості населення, застосовуються інші способи інформування і підвищення свідомості населення [7]. В інформаційних та освітніх компаніях використовуються флаєри, об'яви, а також пресс-релізи і пресс-конференції у СМІ. Розповсюджені білборди, прямі контакти з цільовими групами, наприклад у формі зборів. Учасниками компанії по підвищенню свідомості населення є преса, місцеве телебачення та радіо. Крім інформації, яка традиційно розповсюджується СМІ, використовуються пресс-релізи, бріфи. Серед інших способів інформування і підвищення свідомості населення – екскурсії на полігони поховання відходів, міжособисте спілкування та ін.

Підприємства та інші організації, які чинять негативний вплив на довкілля, повинні в повній мірі здійснювати інформування усіх зацікавлених сторін щодо забезпечення екологічно безпечної господарської діяльності. Необхідно публічно звітувати про проведення своєї природоохоронної діяльності та підтримувати стійкі зв'язки з громадськістю. Але ці вимоги не завжди виконуються з обох сторін. Відносно громадськості можна відмітити, що причиною цього є мала її ініціативність та необізнаність населення зі своїми правами. В організаціях – природокористувачах ще має місце низкий рівень управління природоохоронною діяльністю, не запроваджується система екологічного менеджменту, згідно якої розробляється та широко поширюється інформація щодо екологічної політики організації. Ознайомлення з нею і аналіз її виконання з боку населення – індикатор рівня природоохорони, яка

здійснюється організацією, а також екобезпеки господарчої діяльності. Більш активне запровадження на усіх підприємствах стандартів серії ISO 14000 і чітке їх виконання посилить екологічну відповідальність таких організацій та їх зв'язок з громадськістю.

Досвід розвинутих країн світу показує доцільність залучення громадськості до вирішення екологічних питань, що стосуються суспільства. В Україні існують громадські ради як консультативно-дорадчі органи, які діють при органах виконавчої влади [8]. Громадські ради формуються із інститутів громадського суспільства, до яких належать: громадські організації, професійні та творчі спілки, організації роботодавців, благодійні та релігійні організації та ін. Такі ради є при Міністерстві екології і природних ресурсів України, департаментах екології і природних ресурсів обласних держадміністрацій, Державних екологічних інспекціях областей. Їх робота в галузі екологічного благополуччя міст повинна виражатись у проведенні консультацій при розробці, впровадженні та контролі суспільно вагомих рішень у сфері екології, у тому числі екологічної політики. Очевидно, що у теперішній час існує недостатня поінформованість населення про діяльність таких рад і механізми їх впливу на процеси управління охороною довкілля. Необхідно підвищити рівень розповсюдженості інформації про них серед широких кіл громадськості, а також тісне спілкування членів рад з населенням.

Висновки.

Доцільним є залучення населення міст до діяльності по охороні навколишнього середовища та управління природокористуванням.

Результати анкетування показують, що у теперішній час існує значна зацікавленість містян у активній громадській діяльності по створенню екологічного благополуччя в районі свого помешкання.

При цьому недостатня екологічна поінформованість населення є перешкодою як у формуванні екологічної свідомості громадян, так і у здійсненні їх практичної діяльності по охороні навколишнього середовища міста.

Для її посилення необхідна сумісна робота усіх учасників інформаційного процесу в суспільстві: органів державного екологічного управління, виробничих, обслуговуючих, громадських організацій та ін.

Список літератури: 1. *Department of Economic and Social Affairs. World Urbanization Prospects: The 2014 Revision, Highlights / Department of Economic and Social Affairs.* – New York: Typography in the United Nations, 2014. – 28 p. 2. *Department of Economic and Social Affairs. World population projected*

to reach 9.6 billion by 2050 / *Department of Economic and Social Affairs*. – New York: Typography in the United Nations, 2013. – 94 p. **3.** Gerland P. World population stabilization unlikely this century / P. Gerland, A.E. Raftery, H. Sevcikova // *Science*. – 2014. – № 346. – P. 234 – 237. **4.** UNEP-DTIE. Cities and buildings UNEP initiatives and projects / *UNEP-DTIE*. – Paris: UNEP, 2014. – 16 p. **5.** Яценко Л.Д. Екологічний складник національної безпеки: основні показники та способи їх досягнення / Л.Д. Яценко. – К.: НІСД, 2014. – 52 с. – (Препринт / Національний інститут стратегічних досліджень України; НІСД 2014-7). **6.** Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2012 році / *Міністерство екології та природних ресурсів України*. – К.: LAT & K, 2012. – 258 с. **7.** Дорожко С.В. Управление твердыми бытовыми отходами / С.В. Дорожко, А.Н. Гнедов, И.А. Калиновская. – Минск: Орех, 2010. – 204 с. **8.** Про забезпечення участі громадськості у формуванні та реалізації державної політики / Кабінет Міністрів України. – Офіц. вид. – К.: Парлам. вид-во, 2010. – 36 с. – (Бібліотека офіційних видань).

References: **1.** *Department of Economic and Social Affairs*. World Urbanization Prospects: The 2014 Revision, Highlights / *Department of Economic and Social Affairs*. – New York: Typography in the United Nations, 2014. – 28 p. **2.** *Department of Economic and Social Affairs*. World population projected to reach 9.6 billion by 2050 / *Department of Economic and Social Affairs*. – New York: Typography in the United Nations, 2013. – 94 p. **3.** Gerland P. World population stabilization unlikely this century / P. Gerland, A.E. Raftery, H. Sevcikova // *Science*. – 2014. – № 346. – P. 234 – 237. **4.** UNEP-DTIE. Cities and buildings UNEP initiatives and projects / *UNEP-DTIE*. – Paris: UNEP, 2014. – 16 p. **5.** Jatsenko L.D. Ekologichnyj skladnyk natsional'noji bezpeky: osnovni pokaznyky ta sposoby jikh dosjagnennja (The environmental component of national security: basic indicators and ways of them achieving them) / L.D. Jatsenko. – Kyjv: NISD, 2014. – 52 p. – (Preprint / Natsional'nyj instytut strategichnykh doslidjen' Ukrajinu; NISD 2014-7). (in Ukrainian). **6.** Natsionalna dopovid' pro stan navkolyshn'ogo pryrodnogo seredovysha v Ukrajinu u 2012 rotsi (National report on the state of the environment in Ukraine in 2012) / *Ministerstvo ekologiji ta pryrodnykh resursiv Ukrajinu*. – Kyjv: LAT & K, 2012. – 258 p. (in Ukrainian). **7.** Dorodjko S.V. Upravleniye tvjordjymy bytovjymy otkhodamy (Solid waste management) / S.V. Dorodjko, A.N. Gnedov, I.A. Kalinovskaya. – Minsk: Orekh, 2010. – P. 154 – 156. (in Russian). **8.** Pro zabezpechennja uchasti gromads'kosti u formuvanni ta realizachiji derdjavnoji polityky (For public participation in the formulation and implementation of public policies) / *Kabinet Ministriv Ukrajinu*. – Ofits. vyd. – Kyjv: Parlam. vyd-vo, 2010. – 36 p. – (Biblioteka ofitsijnykh vydan'). (in Ukrainian).

Поступила (Received) 28.04.15

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

В.Н. БАБЕНКО, асс., НТУ «ХПИ»,

Т.С. ТИХОМИРОВА, канд. техн. наук, асс., НТУ «ХПИ»,

К.А. ПЕТУХОВА, магистр, НТУ «ХПИ»,

А.К. МИНКОВА, магистр, НТУ «ХПИ»

КОНТРОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ МАСЛИЧНОГО СЫРЬЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ

Исследован трехпараметровый вихретоковый метод измерительного контроля среднего диаметра $d_{\text{ср}}$, удельного электрического сопротивления ρ_t и температуры t образцов масличного сырья. Приведены основные соотношения, которые описывают данный метод измерительного контроля. Разработан алгоритм измерительных и расчетных процедур определения параметров образца масличного сырья на базе трансформаторного вихретокового преобразователя (ТВП). Приведена схема теплового ТВП которая позволяет имитировать нагрев пробы масличного сырья в процессе совместного измерительного контроля трех параметров образца.

Ключевые слова: микроволновая камера, вихретоковый метод, измерительный контроль, вихретоковое устройство, тепловой преобразователь, совместный контроль трех параметров.

Введение. Контроль качества образцов масличных культур является важной хозяйственной задачей на данном этапе. Использование масличного сырья в народном хозяйстве обусловлено высокими пищевыми достоинствами этого комплекса, а также относительно большим содержанием белка.

Значительную часть масличного сырья применяют или для приготовления различных пищевых продуктов, или непосредственно при производстве различных концентратов и пищевых масел [1, 2]. Поэтому в настоящее время, особое значение имеет разработка устройств и методов контроля показателей качества масличного сырья, которые указаны в нормативных документах и дают возможность установить уровень качества продукции.

Анализ последних исследований и литературы показывает, что важнейшими показателями технологического качества масличного сырья в соответствии с нормативными документами является содержание в них влаги – влажность [1, 2]. Поэтому основным видом промышленной обработки масличного сырья служит термическая обработка (высокотемпературная сушка и обжарка в специальных печах и в жарочных шкафах) [1 – 3]. В этом случае

© В.В. Себко, В.Н. Бабенко, Т.С. Тихомирова, К.А. Петухова, А.К. Минкова, 2015

поэтапно для получения качественного сырья используются диапазоны изменения температур от 20 °С до 160 °С в соответствии с государственными нормативными документами [1 – 3]. В свою очередь, от геометрических параметров (формы и размеров сырья) зависят размерные параметры машин и способы переработки сырья. Форма семян, характерная для масличной культуры, определяется тремя измерениями – длиной, шириной и толщиной. Если все три размера образца между собой близки или равны (шаровидная форма образца), геометрические параметры образцов сырья характеризуются одной размерной величиной – диаметром [1 – 3].

Таким образом, важной научно-практической проблемой является создание методов и устройств измерительного контроля геометрических и температурных параметров масличного сырья в процессе тепловой обработки.

Поскольку температура t коррелирует с электрическим параметром удельным электрическим сопротивлением ρ (или удельной электрической проводимостью σ), возникает необходимость в совместном трехпараметровом контроле геометрических, электрических и температурных параметров проб масличного сырья одним и тем же устройством измерительного контроля.

В настоящее время хорошо известны и постоянно развиваются методы и средства вихретокового контроля немагнитных сред и изделий [4 – 9]. Достоинствами методов вихретокового контроля являются высокая достоверность контроля, чувствительность и бесконтактность, сравнительная простота автоматизации процесса контроля, высокая надежность, однако применительно к контролю продуктов растительного происхождения эти методы практически не использовались.

Целью работы является создание трехпараметрового вихретокового метода измерительного контроля геометрических, электрических и температурных параметров образца масличного сырья на базе теплового трансформаторного вихретокового преобразователя ТВП при имитации процесса нагрева в диапазоне температур от 20 °С до 160 °С, который соответствует процессу тепловой обработки.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Привести соотношения, описывающие измерительный бесконтактный контроль среднего диаметра d_{cp} и температуры t пробы масличного сырья.
2. Рассмотреть алгоритм измерительных процедур определения параметров теплового ТВП (при имитации процесса нагрева) и параметров пробы масличного сырья.

В работах [4 – 8] были введены безразмерный параметр N – удельная нормированная вносимая ЭДС и фазовый угол сдвига $\varphi_{\text{вн}}$ ТВП с немагнитным цилиндрическим изделием, выражения для определения этих информативных параметров с учетом нагрева имеют следующий вид:

$$N_t = \frac{E_{\text{вн}}}{4,44 f_1 \cdot w_2 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot H_0 \cdot a^2} \quad (1)$$

$$\text{tg } \varphi_{\text{вн}} = \frac{E_2 \cdot \sin \varphi}{E_{20} - E_2 \cdot \cos \varphi} \quad (2)$$

В работе [9] был введен параметр N_{xt} , который выражает собой удельную нормированную ЭДС, обусловленную прохождением магнитного потока через квадратную единичную площадку со стороной равной глубине проникновения магнитного поля δ .

$$N_{xt} = \frac{E_{\text{вн}} \cdot x_t^2}{4,44 f_1 \cdot w_2 \cdot \pi \cdot \mu_0 \cdot H_0 \cdot a^2} \quad (3)$$

При этом диаметр образца можно выразить через известные и измеряемые параметры и в дальнейшем осуществлять бесконтактный измерительный контроль удельного электрического сопротивления ρ_t , а по нему найти температуру контролируемой пробы масличного сырья t . Как правило, существующие методы контроля немагнитных изделий и сред позволяют осуществлять измерительный контроль физико-механических параметров в узком диапазоне изменения обобщенного магнитного параметра x [4 – 7]. Если же использовать фиксированную частоту f , измеренную с учетом нагрева образцов, и определить термозависимый параметр x_t , взятый из исследуемого диапазона, можно получить рациональные режимы работы теплового вихревого устройства [8, 9]. Поэтому сначала необходимо привести соотношения, устанавливающие функциональную связь между параметрами образца и компонентами сигналов теплового преобразователя.

Следовательно, зная удельное электрическое сопротивление ρ_l при начальной температуре и температурный коэффициент сопротивления α контролируемых проб, а также измерив ЭДС, $E_{\text{вн}}$ и E_o , и угол $\varphi_{\text{вн}}$ (между этими ЭДС) на основании известных схем включения, предусматривающих нагрев

соответствующей пробы в процессе контроля [4 – 7] можно найти совместно или отдельно геометрические, электрические и температурные параметры образца масляного сырья, воспользовавшись системой уравнений:

$$\begin{cases} N_t = f(d_t) \\ N_{xt} = f(\rho_t) \\ \frac{\rho_t}{\rho_1} - 1 = \frac{\alpha}{1 + \alpha \cdot t_1} (t - t_1) \end{cases} \quad (4)$$

На рисунке 1 приведена схема теплового ТВП с образцом масляного сырья.

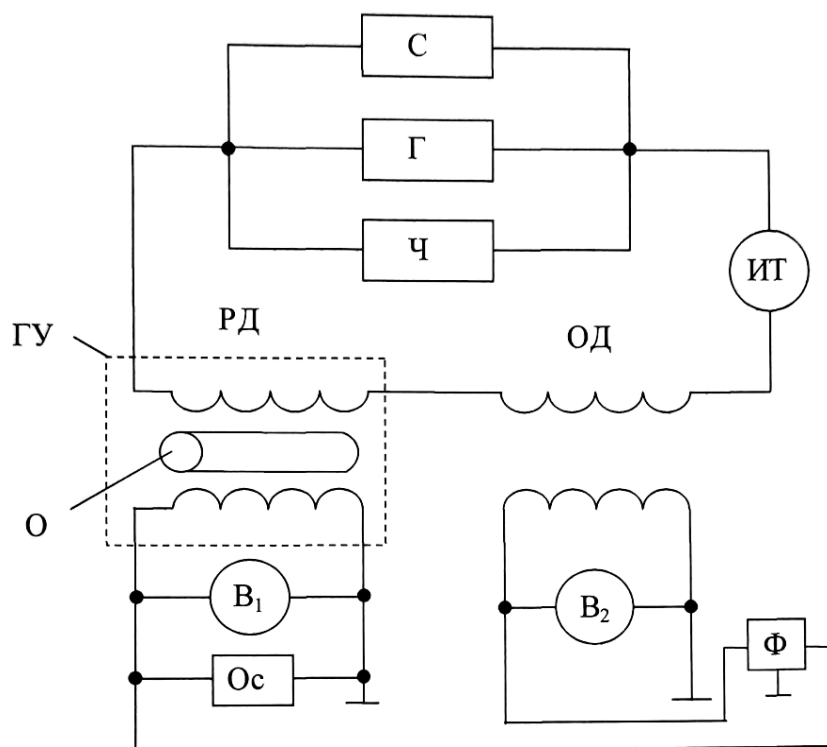


Рис. 1 – Схема ТВП для измерительного трехпараметрового контроля образца масляного сырья

Схема включает в себя: тепловой ТВП, имеющий две обмотки (намагничивающую и измерительную), Г – источник переменного тока, Ч – измеритель частоты намагничивающего тока I , Ос – осциллограф, ИТ – измеритель намагничивающего тока, два вольтметра, V_1 и V_2 , С – самописец, рабочий датчик РД и опорный датчик – ОД. Схема для имитации процесса нагрева

предусматривает греющее устройство – ГУ, внутри которого располагаются контролируемые образцы сырья. В схему также входит измеритель сдвига фаз – Ф и самописец С со стробоскопическим устройством.

Таким образом, на высоких частотах (порядка 1,2 МГц) мы ориентируемся на средние значения параметров N_{cpt} и $N_{xt,cp}$, а также фазовых углов $\varphi_{внтcp}$ и, пользуясь зависимостью $N_t=f(\varphi_{внт})$ при измеренном значении фазового угла, находим параметр N_t , далее для повышения точности измерений находим N_{cpt} , B_o – магнитная индукция теплового ТВП, после чего определяем средний диаметр контролируемой пробы по формуле:

$$d_{cp} = d_n \sqrt{\frac{E_{внт.cp}}{4,44 N_{cpt} \cdot f_1 \cdot w_2 \cdot \pi \cdot a_n^2 \cdot B_o}} \quad (5)$$

Далее, пользуясь зависимостью $N_{xt}=f(\varphi_{внт})$, находим удельное электрическое сопротивление ρ_t и температуру t контролируемых проб.

$$\rho_t = \frac{2\pi \cdot f_t \cdot \mu_0 \cdot a_n^2}{\eta \cdot x_t^2} \quad (6)$$

$$t = \left(\frac{1 + \alpha \cdot t_1}{\alpha} \right) \cdot \left(\frac{2\pi \cdot f_t \cdot \mu_0 \cdot a_n^2}{\rho_1 \cdot x_t^2 \cdot \eta} - 1 \right) + t_1 \quad (7)$$

Следует отметить, что для отдельного контроля информативных параметров при высоких частотах показания измерительных приборов практически не зависят от геометрических параметров пробы, которую размещают по большой оси соленоида пинцетом в один слой (семена или орехи, так чтобы, например, семь орехов касались друг друга). Поэтому, пользуясь зависимостью $N_t=f(\varphi_{внт})$, мы сразу можем определить температуру образцов в процессе тепловой промышленной обработки.

$$t = \left(\frac{1 + \alpha \cdot t_1}{\alpha} \right) \cdot \left(\frac{E_{внт}}{E_o \cdot N_{xt} \cdot \rho_1} - 1 \right) + t_1 \quad (8)$$

Таким образом, при определении температуры t важного технологического процесса – тепловой обработки масличного сырья, воспользовавшись универсальной функцией преобразования $N_{xt}=f(\varphi_{внт})$ и измерив термозависи-

мые параметры теплового ТВП $E_{\text{внт}}$ и $\varphi_{\text{внт}}$ можно определить температуру t по формуле (8), выполнив отстройку от среднего диаметра $d_{\text{ср}}$ пробы контролируемого сырья.

Выводы.

В настоящей статье, в рамках решения важнейшей научно-практической проблемы, которая состоит в создании методов и устройств измерительного контроля геометрических и температурных параметров масличного сырья, в процессе тепловой обработки, создан трехпараметровый бесконтактный вихретоковый метод измерительного контроля геометрических, электрических и температурных параметров масличного сырья на базе теплового ТВП при имитации нагрева до диапазона температур соответствующего тепловой промышленной обработки (например, высокотемпературной сушки и обжарки).

Приведены основные соотношения, описывающие данный метод, которые позволяют контролировать параметры $d_{\text{ср}}$, ρ_t , t как совместно, так и раздельно. Рассмотрены алгоритмы измерительных процедур определения сигналов преобразователя и параметров контролируемых проб масличного сырья.

Список литературы: 1. *Лыков А.В.* Теория сушки / *А.В. Лыков.* – М.: Энергия, 1968. – 472 с. 2. *Ковашевич И.П.* Ферромагнитный цилиндр в проходном вихретоковом преобразователе. Численное решение обратной задачи / *И.П. Ковашевич* // Дефектоскопия. – 1984. – № 9. – С. 8 – 12. 3. *Юрчик Г.В.* Підвищення точності вимірювання при контролі енергетичних і теплофізичних параметрів мікрохвильових технологій / *Г.В. Юрчик.* – Львів: Тріада плюс, 2008. – 176 с. 4. *Клюев В.В.* Неразрушающий контроль и диагностика: справочник / *В.В. Клюев, Ф.Р. Соснин, А.В. Ковалев.* – М.: Машиностроение, 2005. – 656 с. 5. *Себко В.П.* Совместное определение радиуса и удельной электрической проводимости изделий дифференциальным электромагнитным методом / *В.П. Себко* // Современные приборы, материалы и технологии для технической диагностики и неразрушающего контроля промышленного оборудования: Междунар. науч.-техн. конф., 13-15 окт. 1998 г.: сборник стат. – Х., 1998. – 134 – 137 с. 6. *Янг Ду Хуан.* Дифференциальный трансформаторный электромагнитный преобразователь для контроля магнитных и электрических параметров изделий / *Ду Хуан Янг* / Вестник ХГПУ. – 1999. – Вып. 37. – С. 61 – 63. 7. *Себко В.В.* Погрешности совместного измерения диаметра, удельного электрического сопротивления и температуры изделия в продольном магнитном поле / *В.В. Себко* // Вісник Східно-українського національного університету ім. В. Даля. – 2002. – № 8. – С. 224 – 228. 8. *Себко В.В.* Вихретоковый контроль геометрических, электрических и температурных параметров немагнитных цилиндрических изделий / *В.В. Себко* // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2006. – № 4. – С. 85 – 89. . *Багмет О.Л.* Расчет характеристик электромагнитного преобразователя температуры / [*О.Л. Багмет, И.В. Машнева, В.В. Себко, И.И. Москаленко*] // Измерительная техника. – 1997. – № 1. – С. 57 – 60.

References: 1. *Lykov A.V.* Teorija sushki (Theory of Drying) / *A.V. Lykov.* – Moscow: Energyja, 1968. – 472 p. (in Russian). 2. *Kovashevich I.P.* Ferromagnitnyiy tselindr v prohodnom vihretokovom preobrazovatele. Chislennoe reshenie obratnoj zadachi (Ferromagnetic cylinder in the through eddy current probes. Numerical solution of the inverse problem) / *I.P. Kovashevich* // Defektoskopiya. –1984. – № 9. – P 8 – 12. (in Russian). 3. *Iurchyk G.V.* Pidvyschennia tochnosti vymiriunnia pri kontroli energetychnyh i teplofizychnyh parametriv mikrokhvylovoyh tekhnologiy (Increased measurement accuracy in controlling energy and thermal parameters of microwave technology) / *G.V. Iurchyk.* – Lviv: Triada plus, 2008. – 176 p. (in Ukrainian). 4. *Kliuev V.V.* Nerazrushaiuschiy kontrol i diagnostika (Nondestructive testing and diagnostics) / *V.V. Kliuev, F.R. Sosnin, A.V. Kovalev.* – Moskov: Mashinostroenie, 2005. – 656 p. (in Russian). 5. *Sebko V.P.* Sovmestnoe opredelenie radiusa i udel'noy elektricheskoy provodimosti izdeliiv differentsial'nym elektromagnitnym metodom (Simultaneous determination of the radius and conductivity articles differential electromagnetic method) // Modern instruments, materials and technologies for technical diagnostics and non-destructive testing of industrial equipment: Internat. scient.-techn. conf., 13-15 oct. 1998 y.: transaction. – Kharkov, 1998. – P. 134 – 137. (in Russian). 6. *Young Du Hijan.* Differentsial'nij transformatornij elektromagnitnij preobrazovatel dlja kontrolya magnitnyh i elektricheskikh parametrov izdelij (Differential transformer electromagnetic transducer to control the magnetic and electrical parameters of products) / *Du Hijan Young* // Vestnik Khar'kovskogo gosudarstvennogo politehnicheskogo universiteta. – 1999. – Vol. 37. – P. 61 – 63. (in Russian). 7. *Sebko V.V.* Pogreshknosti sovmestnogo izmereniya diametra, udel'nogo elektricheskogo soprotivleniya i temperatury izdeliya v prodol'nom magnitnom pole (Error of measurement of the diameter of the joint, electrical resistivity and temperature of the product in a longitudinal magnetic field) / *V.V. Sebko* // Visnyk Shidno-ukraiyns'kogo natsional'nogo universysetu imeni V. Dalja. – 2002. – № 8 – P. 224 – 228. (in Russian). 8. *Sebko V.V.* Vihretokovyj kontrol geometricheskikh, elektricheskikh i temperaturnykh parametrov nemagnitnyh tselindricheskikh izdelij (Eddy current testing of geometrical, electrical and thermal parameters of the non-magnetic cylindrical products) / *V.V. Sebko* // Integrovani tehnologiji ta energozberezheniya. – 2006. – № 4. – P. 85 – 89. (in Russian). 9. *Bagmet O.L.* Raschet harakteristik elektromagnitnogo preobrazovatelya temperatury (Calculation of the characteristics of the electromagnetic transducer temperature) / [*O.L. Bagmet, I.V. Mashknaeva, V.V. Sebko, I.I. Moskalenko*] // Izmeritelnaja tehnika. – 1997. – № 1. – P. 57 – 60. (in Russian).

Поступила (Received) 30.03.2015

Г.Д. СЕМЧЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»,
Д.А. БРАЖНИК, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ «ХП»,
В.В. ПОВШУК, асп., НТУ «ХП»,
І.М. РОЖКО, мол. наук. співроб., НТУ «ХП»,
О.Є. СТАРОЛАТ, наук. співроб., НТУ «ХП»

ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ КОМПЛЕКСНОГО АНТИОКСИДАНТУ

В роботі представлено результати оптимізації комплексного антиоксиданту, який складається з Al, етилсилікату та оксалату нікелю, для захисту від окиснення графіту в периклазовуглецевих виробках. Встановлено залежність розподілу показників міцності зразків і відкритої поруватості від вмісту компонентів в складі комплексного антиоксиданту. Показано, що незалежно від співвідношення компонентів в складі комплексного антиоксиданту відкрита поруватість периклазовуглецевих вогнетривів після термообробки при 180 – 200 °С не перевищувала 17 %.

Ключові слова: антиоксидант, етилсилікат, периклаз, оксалат нікелю, оптимізація.

Вступ. Впровадження нових технологічних процесів в металургії суттєво пливає на стан вогнетривкої промисловості. Інтенсифікація технологічних процесів при виробництві та переробці сталі ставить вогнетривкі футерівки в більш жорстокі умови в процесі служби в металургійних агрегатах: конвертерах, ковшах, електропечах, установках піч-ковш тощо [1]. Проблеми підвищення якості металу, покращення техніко-економічних показників в металургійній промисловості пов'язано з рівнем виробництва та якості вогнетривких матеріалів [2]. У виробництві вогнетривких формованих вогнетривів намітилася тенденція зменшення випуску до мінімуму звичайних вогнетривів, зниження виробництва вогнетривів, в технології яких використовували пеки та кам'яновугільні смоли в якості зв'язок, зростає використання в металургії більш якісних оксидноуглецевих вогнетривів, в першу чергу периклазовуглецевих [1, 3], використання яких дозволило значно підвищити стійкість футерівок металургійних агрегатів за рахунок високих механічних, термічних та хімічних властивостей вогнетривів.

Введення нових комплексних антиоксидантів та армування наночастками вуглецевої зв'язки матриці периклазовуглецевих вогнетривів має підвищувати фізико-механічні та експлуатаційні якості вогнетривів. Зменшення окиснення вуглецю досягають шляхом використання в шихтах різних антиок-

© Г.Д. Семченко, Д.А. Бражник, В.В. Повшук, І.Н. Рожко, Е.Є. Старолат, 2015

сидантів [4 – 6], серед яких Mg, Si, Ni та Al, SiC тощо. Наявність антиоксидантів у зв'язці сприяє підвищенню шлакостійкості. Металеві порошки взаємодіють із вуглецевими матеріалами, поглинають кисень і формують щільну структуру виробів за рахунок утворення нових фаз [6].

Для отримання ультрадисперсних порошоків Ni обрана сіль щавлевої кислоти $H_2C_2O_4$ – оксалат нікелю ($NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$), що вводиться при модифікуванні фенолформальдегідної смоли ЕТС або ТЕОС, яка в процесі експлуатації периклазовуглецевого вогнетриву буде термічно розкладена.

Синтез [7] та введення прекурсорів нікельвміщуючого антиоксиданту до складу периклазовуглецевих вогнетривів разом із Al та ЕТС, виявлення їх впливу на властивості та структуру матеріалу та його шлакостійкість, оптимізація складу комплексного антиоксиданту представляє значний науковий та практичний інтерес.

Експериментальна частина. В якості прекурсорю антиоксиданту запропоновано використовувати органічні солі нікелю: по-перше, оксалат – сіль щавлевої кислоти. При розкладанні в процесі нагрівання оксалату нікелю утворюється Ni. Нами синтез оксалату нікелю здійснювався із розчину сульфату нікелю та щавлевої кислоти.

Можливість використання ЕТС, Al, синтезованої солі нікелю в якості антиоксиданту підтверджена в роботі [8]. Для виявлення більш ефективного співвідношення компонентів комплексного антиоксиданту було проведено багатофакторний експеримент планування складу комплексного антиоксиданту на шихті, склад якої включав, мас. %: периклаз – 95, графіт – 3, уротропін – 0,4, рідку фенолформальдегідну смолу – 4, порошкоподібну фенолформальдегідну смолу – 1. Фракційний склад периклазу вказано в роботі [9]. Термообробка зразків проводилася при температурі 180 °С. В таблиці 1 приведено склади шихтових композицій зі складовими комплексного антиоксиданту, що варіювалися в заданих межах, мас. %: Al – (1 – 1,5), ЕТС – (1 – 1,5) та оксалат нікелю – (0,5 – 1).

Таблиця 1 – Склади шихтових композицій с різним співвідношенням компонентів комплексного антиоксиданту: Al, ЕТС і оксалату Ni.

Добавка	Кількість компоненту в складі, %						
	1	2	3	4	5	6	7
Al	1,5	1	1	1,25	1	1,25	1,17
Оксалат Ni	0,5	0,5	1	0,5	0,75	0,75	0,66
ЕТС	1,0	1,5	1	1,25	1,25	1	1,17

Взаємозв'язок складу та властивостей досліджували, визначаючи нелінійну залежність властивостей з використанням спеціальної кубічної моделі. Така модель припускає постановку 7 експериментів (план експерименту з факторами в кодованому вигляді приведено в таблиці 2).

Таблиця 2 – План з експерименту в кодованому вигляді, де X означає перемінні значення межі міцності при стиску (МПа) та відкритої поруватості (%) для відповідного експерименту.

	Var1	Var2	Var3	Var4
1	0	0	1	X1
2	0	1	0	X2
3	1	0	0	X3
4	0	0,5	0,5	X4
5	0,5	0,5	0	X5
6	0,5	0	0,5	X6
7	0,33	0,33	0,33	X7

Властивості одержаних периклазовуглецевих зразків з використанням комплексним антиоксидантом представлено на рис. 1.

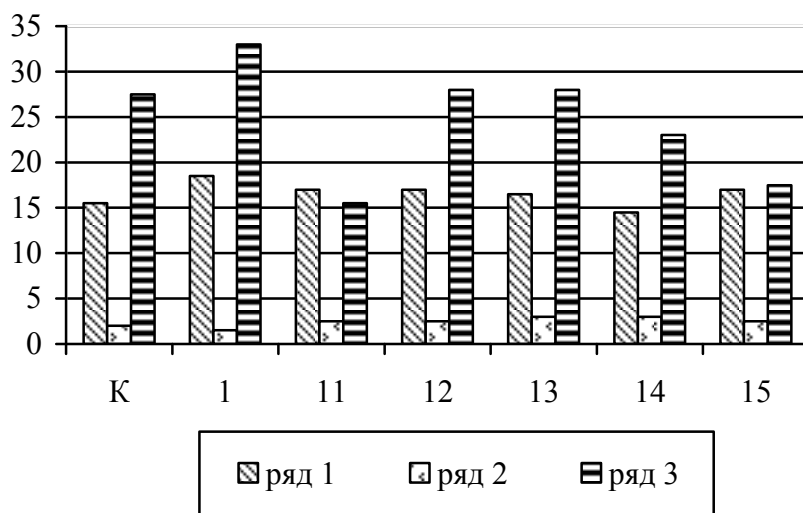


Рис. 1 – Гістограма відкритої поруватості, % (ряд 1), уявної щільності, г/см³ (ряд 2) та межі міцності при стиску, МПа (ряд 3), склади К, 1, 11 – 15 з використанням оксалату нікелю.

На рис. 2 представлено графічну інтерпретацію варіювання складів ком-

плексного антиоксиданту, на рис. 3 та рис. 4 показано результати одержаної залежності межі міцності при стиску, відкритої поруватості від кількості та співвідношення компонентів комплексного антиоксиданту: Al, ETC та солі оксалату нікелю.

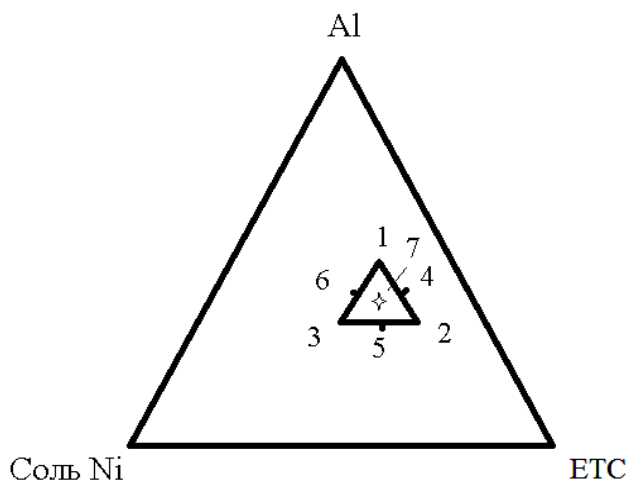


Рис. 2 – Графічна інтерпретація складу компонентів комплексного антиоксиданту (Al, оксалату Ni і ETC) в залежності від плану експерименту

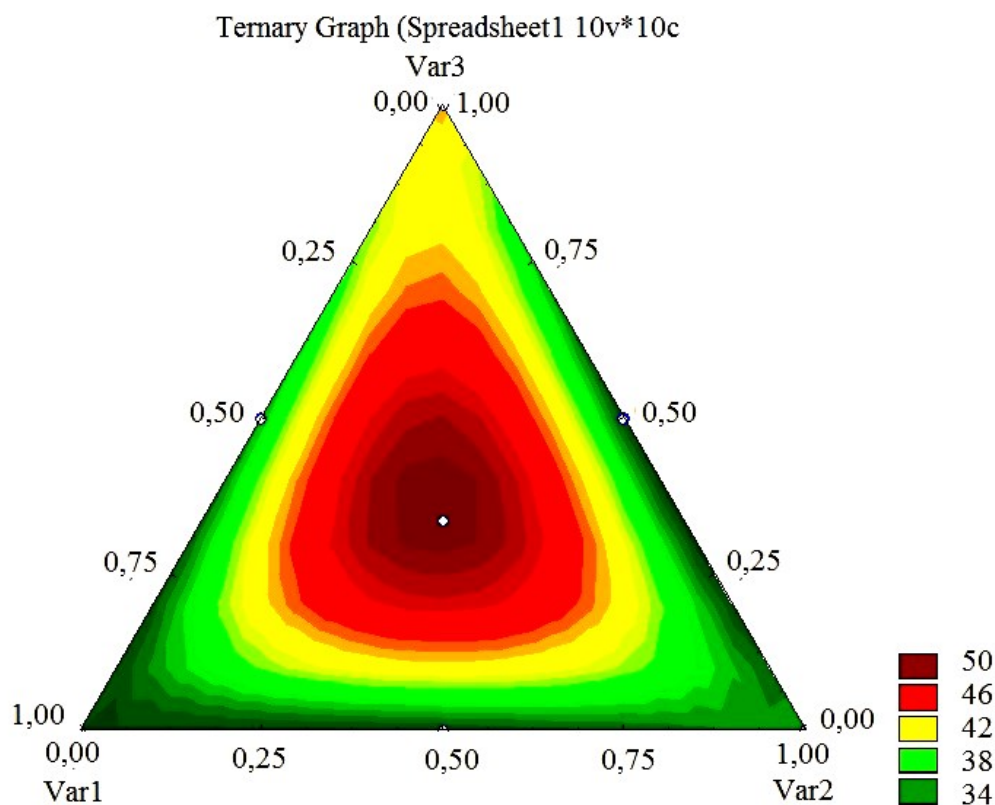


Рис. 3 – Залежність «склад комплексного антиоксиданту – межа міцності при стиску» (МПа)

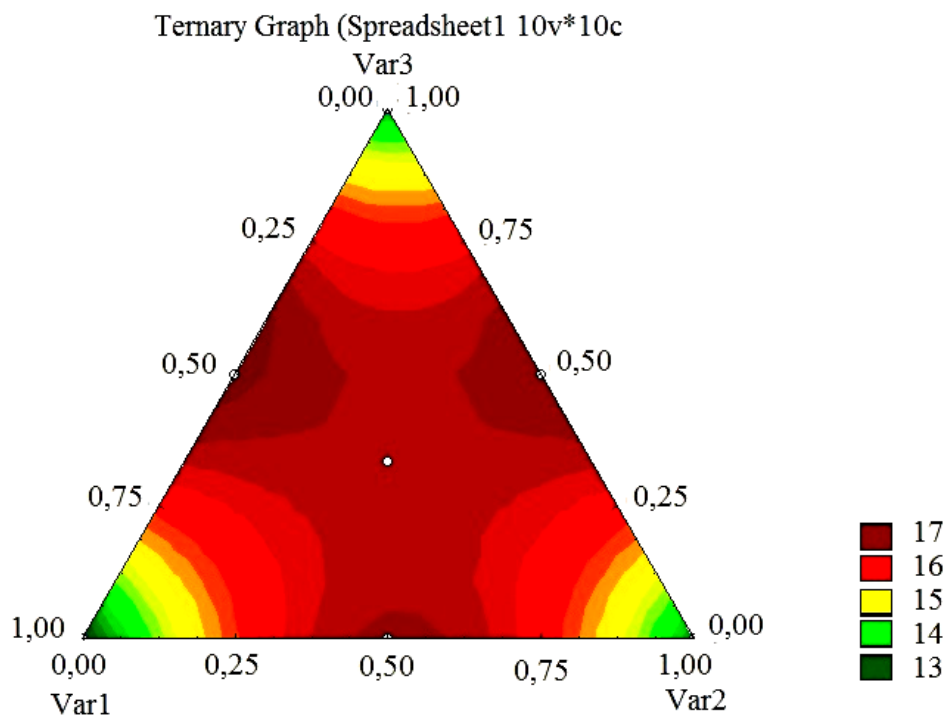


Рис. 4 – Залежність «склад комплексного антиоксиданту – відкрита поруватість» (%)

Одержані результати показують, що найвищими значеннями межі міцності характеризується центральна область трикутної діаграми рис. 3, а найменші – в лівому куті діаграми. Із рис. 4 видно, що найменшою відкритою поруватістю характеризуються нижні кути трикутної діаграми, а найбільшою – центральна її частина.

Висновок.

Виходячи з результатів представленого експерименту, можна визначити, що незалежно від співвідношення компонентів в складі комплексного модифікатора відкрита поруватість безвипалюваних периклазовуглецевих вогнетривів не буде перевищувати 17 %.

Можливо досить висока поруватість є результатом відсутності фізико-хімічних перетворень осаду оксалату нікелю, в результаті яких мала видалитися органічна частина синтезованого прекурсору.

Список літератури: 1. *Кащеев И.Д.* Оксидноуглеродистые огнеупоры / *Кащеев И.Д.* – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 265 с. 2. *Стрелов К.К.* Теоретические основы технологии огнеупоров / *К.К. Стрелов, И.Д. Кащеев.* – М.: Metallurgy, 1996. – 608 с. 3. *Семченко Г.Д.* Углеродосодержащие модифицированные огнеупоры / [*Г.Д. Семченко, В.В. Повшук, Л.А. Анголенко, О.Н. Борисенко*]. – Х.: ЧП Олейникова Ю.В., 2009. – 258 с. 4. *Елютин В.П.* Взаимодействие окислов металлов с углеродом / *Елютин В.П.* – М.: Metallurgy, 1976. – 360 с. 5. *Очакова И.Г.* Влияние антиоксидан-

тов на свойства периклазоуглеродистых огнеупорных изделий / *И.Г. Очакова* // Новости черной металлургии за рубежом. – 1997. – № 2. – С. 146 – 152. **6.** *Федоров В.Б.* Углерод и его взаимодействие с металлами / *Федоров В.Б.* – М.: Металлургия, 1978. – 207 с. **7.** *Семченко Г.Д.* Виявлення співіснування Ni та NiO₃ з компонентами системи Ni – Mg – O – C / [*Г.Д. Семченко, Д.А. Бражник, В.В. Повшук та ін.*] // Вісник НТУ «ХПІ» – 2014. – № 52. – С. 105 – 112. **8.** *Бражник Д.А.* Использование никелевых антиоксидантов в составе периклазоуглеродистых огнеупоров / [*Д.А. Бражник, Г.Д. Семченко, И.Н. Рожко и др.*] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 53. – С. 9 – 13.

Bibliography (transliterated): **1.** *Kashheev I.D.* Oksidnouglerodistye ogneupory (Oxidecarbon refractories) / *Kashheev I.D.* – Moscow: Intermet Inzhiniring, 2000. – 265 p. (in Russian). **2.** *Strelov K.K.* Teoreticheskie osnovy tehnologii ogneuporov (Theoretical bases of refractories technology) / *K.K. Strelov, I.D. Kashheev.* – Moscow: Metallurgija, 1996. – 608 p. (in Russian). **3.** *Semchenko G.D.* Uglerosoderzhashhie modifitsirovannye ogneupory (Modify refractories consist of carbon) / [*G.D. Semchenko, V.V. Povshuk, L.A. Angolenko, O.N. Borisenko*]. – Kharkov: ChP Olejnikova Ju.V., 2009. – 258 p. (in Russian). **4.** *Eljutin V.P.* Vzaimodejstvie okislov metallov s uglerodom (Reacting the metal oxide with carbon) / *Eljutin V.P.* – Moscow: Metallurgija, 1976. – 360 p. (in Russian) **5.** *Ochakova I.G.* Vlijanie antioksidantov na svojstva periklazouglerodistykh ogneupornykh izdelij (Effect of antioxidants on the properties of percalescarbon refractories) / *I.G. Ochakova* // Novosti chernoj metallurgii za rubezhom. – 1997. – № 2. – P. 146 – 152. (in Russian) **6.** *Fedorov V.B.* Uglerod i ego vzaimodejstvie s metallami (Carbon and its interaction with metals) / *Fedorov V.B.* – Moscow: Metallurgija, 1978. – 207 p. (in Russian). **7.** *Semchenko H.D.* Vyyavlennya spivisnuvannya Ni ta NiO₃ z komponentamy systemy Ni – Mg – O – C (Determination of coexistence of Ni and NiO₃ with components of system Ni – Mg – O – C) / [*G.D. Semchenko, D.A. Brazhnyk, V.V. Povshuk et all.*] // Visnyk NTU «KhPI» – 2014. – № 52. – P. 105 – 112. (in Ukrainian). **8.** *Brazhnik D.A.* Ispol'zovanie nikelovykh antilksidantov v sostave periklazouglerodistykh ogneuporov (The use of nickel antioxidants in the composition of percales refractory) / [*D.A. Brazhnik, G.D. Semchenko, I.N. Rozhko et all*] // Visnyk NTU «HPI». – 2014. – № 53. – P. 9 – 13. (in Russian).

Надійшла (Received) 25.06.15

В.В. УНКОВСКАЯ, асп., ВНУ им. В. Даля, Северодонецк,

Т.Э. РЫМАР, канд. техн. наук, доц., ВНУ им. В. Даля, Северодонецк

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ХОЛОДНОЙ ПОРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ЖИДКОСТЕКЛЬНОГО ГРАНУЛЯТА

В данной работе исследованы свойства теплоизоляционных материалов, изготовленных на основе вспученных жидкостекльных гранул и связующего, полученных путем холодного вспучивания с помощью различных газообразователей. Связующее состоит из натриевого жидкого стекла, наполнителя, отвердителя, поверхностно-активного вещества и газообразователя. Обоснован выбор газообразователей. Было подобрано оптимальное соотношение гранулированного материала и жидкостекльного связующего. Было изучено влияние количества и вида газообразователя на физико-механические свойства полученных вспененных блоков: плотность, предел прочности при изгибе, предел прочности при сжатии, водопоглощение, гигроскопичность. Определено оптимальное содержание разного газообразователя в системе связующего для получения теплоизоляционных материалов.

Ключевые слова: жидкое стекло, газообразователь, вспученные гранулы, связующее, вспенивание, отверждение, плотность.

Введение. Газонаполненные пластмассы – это двухфазные системы, состоящие из полимерной матрицы и относительно равномерно диспергированной газовой фазой. Такая структура пластмасс обуславливает некоторую общность их свойств, а именно – чрезвычайно малую массу, высокие тепло- и звукоизоляционные характеристики [1].

В последние десятилетия растет интерес к возможности замены органических утеплителей неорганическими пеноматериалами, сочетающими низкую теплопроводность с термостойкостью и негорючестью. Среди последних весьма перспективными представляются щелочно-силикатные пеноматериалы (ЩСПМ), получаемые путем термического или холодного вспенивания водных растворов силикатов щелочных металлов (жидкого стекла). К основным преимуществам ЩСПМ, по сравнению с другими неорганическими утеплителями, относятся возможность достижения весьма низких значений кажущейся плотности и теплопроводности: до 60 кг/м^3 и $0,03 \text{ Вт/(м}\cdot\text{°C)}$ соответственно при сохранении достаточной прочности структуры. Оба эти достоинства связаны с равновесностью и гомогенностью осно-

© В. В. Унковская, Т. Э. Рымар, 2015

вного компонента сырьевых смесей ЩСПМ – жидкого стекла.

Наиболее разработана технология получения щелочносиликатных пеноматериалов горячего вспенивания. Основным преимуществом горячего вспенивания является возможность достижения у пеноматериалов минимально возможных значений кажущейся плотности и теплопроводности и максимально возможной химической стойкости (водо- и паростойкости). Недостатками технологий горячего вспенивания силикатов щелочных металлов являются повышенная энергоёмкость и чрезвычайная трудность получения пеноматериалов в плитной форме вследствие плохого прогрева внутренних слоев плиты из-за низкой теплопроводности вспучившихся наружных слоев.

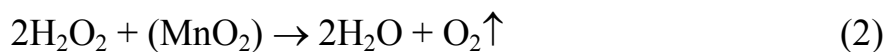
Этого недостатка лишены технологии получения щелочно-силикатных утеплителей путем вспенивания жидкостекольных сырьевых смесей при комнатной или слегка повышенной температуре за счет постороннего газообразователя. ЩСПМ холодного вспенивания обладают такими важными преимуществами перед ЩСПМ горячего вспенивания, как малая энергоёмкость и простота технологии производства, а также более низкая теплопроводность и более высокая прочность при равной кажущейся плотности – за счет большей доли закрытых пор [2]. Холодным вспениванием, однако, не удается получить прочные и безусадочные материалы. Данные свойства можно повысить путем введения вспученных гранул в жидкостекольную композицию.

Математическая модель. Пеноматериалы получают путем смешения гранул и компонентов сырьевых смесей в определенных формах, в которых они вспениваются и затем сушатся при температуре окружающей среды. Для получения пеноматериалов используется двухкомпонентная система связующего и вспученные гранулы. Первый компонент связующего представляет собой смесь жидкого стекла, газообразователя (перекиси водорода + перманганат калия или NaOH + алюминиевая пудра) и пеностабилизатора, готовится путем тщательного перемешивания до полного растворения компонентов. Реакция разложения перекиси водорода идет с выделением кислорода (который служит вспенивающим агентом) и выглядит следующим образом:

- сначала идет процесс (уравнение реакции 1):



- затем по мере появления диоксида марганца начинается конкурирующий процесс (уравнение реакции 2):



Алюминий же реагирует со щелочью (которая предварительно вводится в ЖС) с выделением водорода (уравнение реакции 3):



Второй компонент связующего – смесь сухих составляющих композиции: отвердителя и наполнителя. Далее при перемешивании в первый компонент добавляем второй. Затем связующее выливается в форму с гранулами, где происходит вспенивание и одновременное отверждения композиции. Сушка пенопласта происходит в течение 7 – 10 суток (по истечении этого времени достигается постоянная масса образца, что свидетельствует о полном удалении влаги и происходит максимальный набор прочности пеноматериала), после чего готовое изделие можно вводить в эксплуатацию.

На основании предварительно проведенных экспериментов было подобрано оптимальное соотношение гранулированного материала и жидкостекольного связующего. Оптимальным соотношением является 1 масс. ч. гранул к 2,5 масс. ч. связующего. При меньшем количестве связующего оно не покрывает гранулы, и поверхность блока становится бугристой. При большем количестве связующего увеличивается плотность блока.

В качестве газообразователей для вспенивания жидкостекольных композиций наиболее часто используются металлические газообразователи, действие которых основано на гетерогенной реакции металла со щелочным раствором, сопровождающейся выделением водорода.

Действие газообразователей химического типа основано на жидкофазной реакции разложения (H_2O_2 , выделяющей кислород). Наилучшим сочетанием свойств обладает алюминий.

Существенным недостатком его является сильная зависимость скорости и объема газовыделения от состояния поверхности частиц и от рН сырьевой смеси.

Этого недостатка лишен пероксид водорода (применяется совместно с KMnO_4), что с учетом близкого значения газовыделения на единицу стоимости позволяет считать его весьма перспективным вспенивателем.

Ниже приведены графики, которые позволяют исследовать влияние количества и вида газообразователя на свойства блочного теплоизоляционного материала.

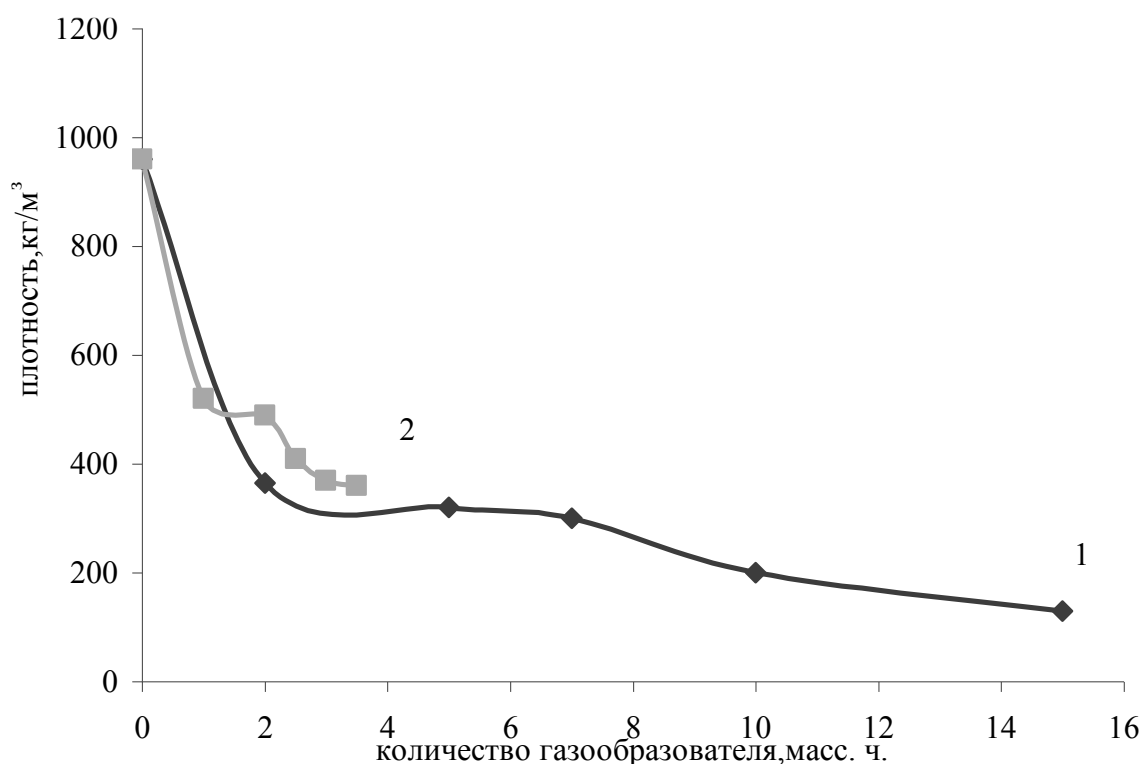


Рис. 1 – Влияние количества газообразователя на плотность материала: 1 – перекись водорода; 2 – алюминиевая пудра.

Согласно графику можно сделать вывод о том, что наименьшая плотность наблюдается при использовании перекиси водорода в количестве 15 масс. ч. и составляет 130 кг/м^3 . При использовании перекиси водорода в количестве 2 – 9 мас.ч. газообразователя недостаточно для вспенивания смеси, гранулы не полностью покрыты отвержденным связующим и выступают, из-за чего поверхность блока бугристая, а плотность таких блоков составляет $365 - 220 \text{ кг/м}^3$. Из графика видно, что при использовании алюминиевой пудры наименьшая плотность наблюдается в количестве 3,5 масс. ч. и составляет 300 кг/м^3 . Дальнейшее увеличение содержания газообразователя в связующем приводит к значительному падению прочности блоков.

Данные рис. 2 показывают, что при 10 % деформации сжатия наибольшим пределом прочности, который составляет 0,697 МПа характеризуется материал, для изготовления которого использовалась перекись водорода в количестве 2 масс. ч., но такой материал имеет высокую плотность, равную 365 кг/м^3 .

Так как при увеличении количества газообразователя снижается плотность блоков и увеличивается размер пор, это приводит к снижению прочности материала (для 15 масс. ч перекиси водорода предел прочности блока состав-

ляет на изгиб – 0,3 МПа, на сжатие – 0,431 МПа, в случае алюминиевой пудры для самого большого содержания – 3,5 масс. ч. – прочность при изгибе и сжатии составляют соответственно 0,578 и 0,621 МПа). При 10 % деформации сжатия наибольшим пределом прочности, который составляет 0,831 МПа, характеризуется материал, для изготовления которого использовалась алюминиевая пудра в количестве 1 масс. ч., однако плотность такого материала достаточно высокая и составляет 520 кг/м³.

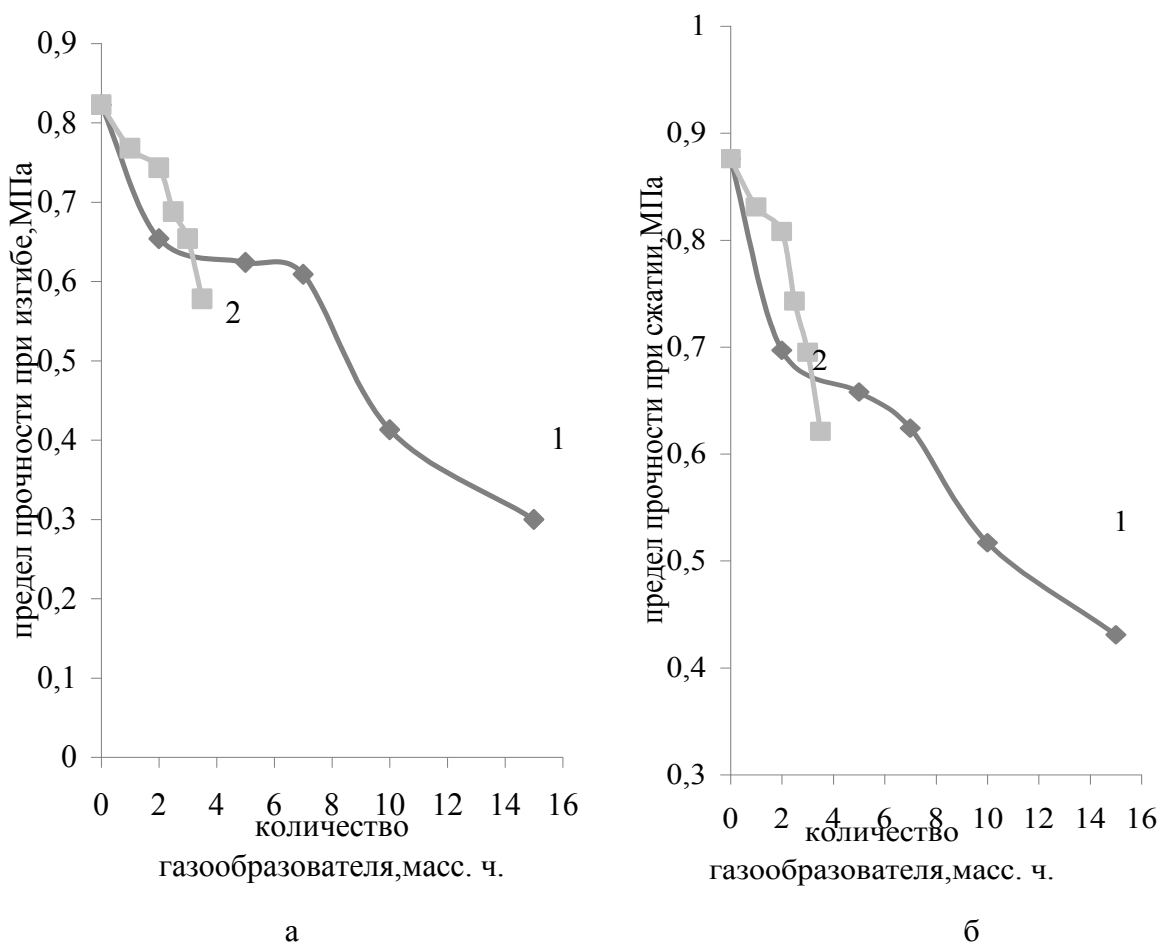


Рис. 2 – Влияние количества газообразователя на предел прочности: а – при изгибе; б – при сжатии (1 – перекись водорода; 2 – алюминиевая пудра).

Как видно из рис. 3, увеличение показателей водопоглощения и гигроскопичности зависит от увеличения количества газообразователя (как для перекиси водорода, так и для алюминиевой пудры) в составе связующего.

При минимальном содержании перекиси водорода (2 масс. ч.) водопоглощение составляет всего 29,8 %, а сорбционная влажность 12,4 %, так как плотность данного блока самая высокая – 365 кг/м³, а значит, пористость является низкой.

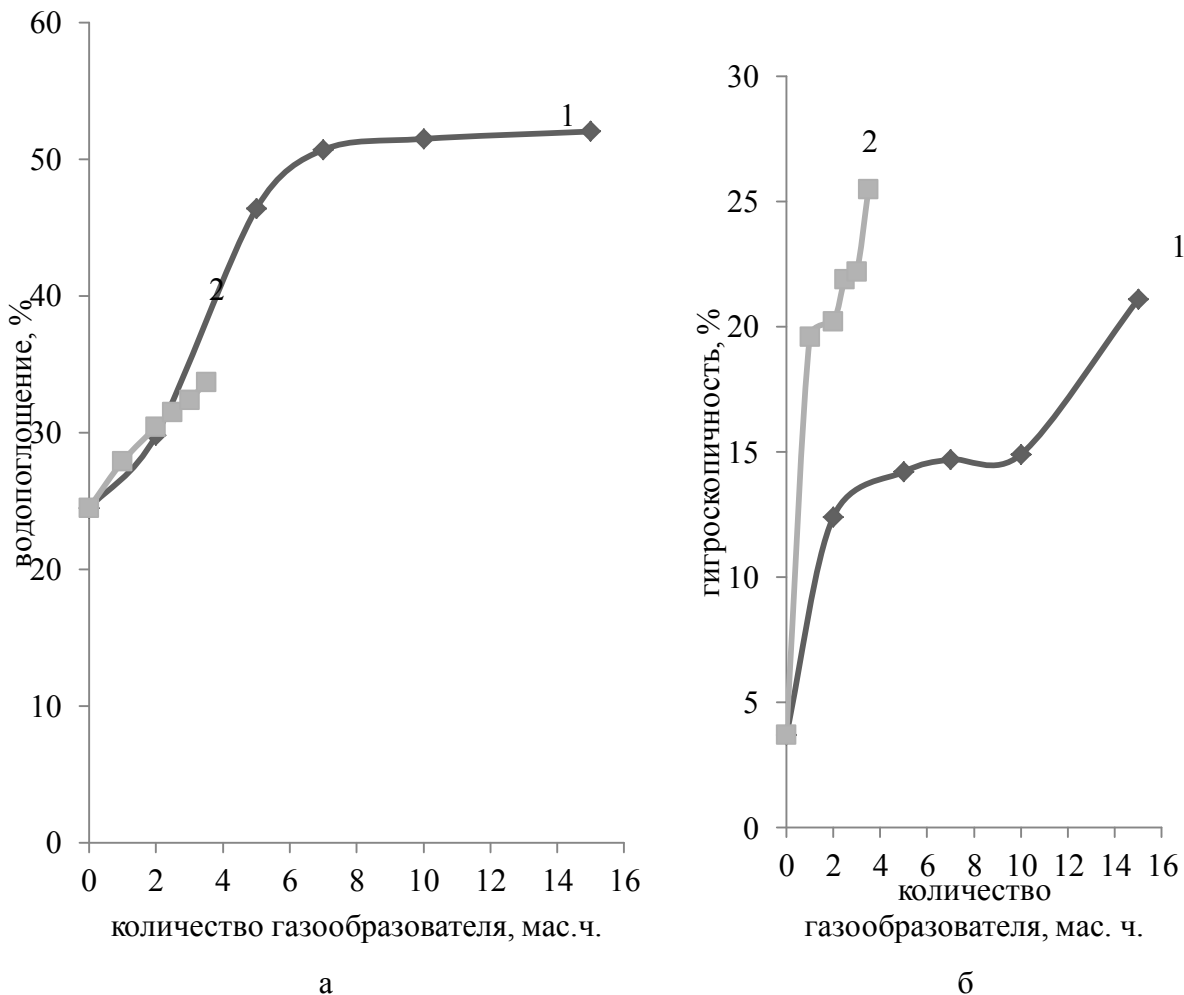


Рис. 3 – Влияние количества газообразователя на: а – водопоглощение; б – гигроскопичность (1 – перекись водорода; 2 – алюминиевая пудра).

При дальнейшем увеличении содержания газообразователя уменьшается плотность блоков, увеличивается их пористость, а, следовательно, растет водопоглощение и гигроскопичность. Например, водопоглощение блоков с содержанием 15 масс. ч. H_2O_2 составляет 52,4 %, а гигроскопичность 21,1 %.

При увеличении содержания алюминиевой пудры в составе связующего возрастают и показатели водопоглощения и сорбционной влажности. При минимальном содержании газообразователя (1,0 масс. ч) водопоглощение составляет всего 27,9 %, а сорбционная влажность 19,6 %, так как плотность данного блока самая высокая – 520 кг/м^3 .

При дальнейшем увеличении содержания алюминиевой пудры уменьшается плотность блоков, а, следовательно, растет водопоглощение и гигроскопичность. Например, водопоглощение блоков с содержанием 3,5 масс. ч. алюминиевой пудры составляет 33,7 %, а гигроскопичность 25,5 %.

Можно сделать вывод, что более низкими показателями водопоглоще-

ния обладают блоки с применением алюминиевой пудры. Это говорит о том, что в данном типе пеноматериала более закрытопористая структура.

Выводы.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что оптимальным количеством перекиси водорода в составе связующего является 10 мас.ч. При таком содержании газообразователя образцы обладают достаточно низкой плотностью – 200 кг/м^3 , прочностные показатели данного типа образцов достаточно высоки и составляют 0,413 МПа для предела прочности при изгибе и 0,517 МПа для предела прочности при сжатии, водопоглощение составляет 51,5 %, а гигроскопичность – 14,9 %.

Оптимальным количеством алюминиевой пудры в составе связующего является 3,5 масс. ч. При таком содержании газообразователя образцы имеют плотность – 300 кг/м^3 , предел прочности составляет: 0,578 МПа – при изгибе, и 0,621 МПа – при сжатии, водопоглощение – 33,7 %, а гигроскопичность составляет 25,5 %. Сравнивая оба типа газообразователя, можно сделать вывод, что лучшим газообразователем является алюминиевая пудра. Хотя наименьшая плотность блоков достигается при применении перекиси водорода, но прочность таких блоков ниже, чем в случае блоков с алюминиевой пудрой.

Список литературы: 1. Вспененные полимеры: классификация, сравнительная характеристика [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://plastinfo.ru/information/articles/46/>. 2. *Малявский Н.И.* Щелочно-силикатные утеплители. Свойства и химические основы производства [Электронный ресурс] / *Н.И. Малявский*. – Режим доступа: <http://bent.ru/modules/Articles/article.php?storyid=359>.

References: 1. Vспенennye polimery: klassifikacyja, sravnitel'naja harakteristika (Foamed polymers: classification, comparative characteristics) [Elektronnyj resyrs]. – Access mode: <http://plastinfo.ru/information/articles/46/>. 2. *Maljavskij N.I.* Shhelochno-silikatnye utepliteli. Svoystva i himicheskie osnovy proizvodstva (The alkali-silicate insulation. Properties and chemical bases of production) [Elektronnyj resyrs] / *N.I. Maljavskij*. – Access mode: <http://bent.ru/modules/Articles/article.php?storyid=359>.

Поступила (Received) 14.05.15

В.А. ШКУРОПАТЕНКО, канд. физ.-мат. наук, стар. науч. сотр., ННЦ ХФТИ, Харьков,

Р.В. ТАРАСОВ, науч. сотр., ННЦ ХФТИ, Харьков,

К.В. ЛОБАЧ, млад. науч. сотр., ННЦ ХФТИ, Харьков,

В.В. СТЕПИНА, млад. науч. сотр., ННЦ ХФТИ, Харьков,

А.Г. МИРОНОВА, вед. инж. исслед., ННЦ ХФТИ, Харьков,

М.А. ОДЕЙЧУК, вед. инж. исслед., ННЦ ХФТИ, Харьков

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПИРОХЛОРА $Gd_2Zr_2O_7$

Приведены результаты исследований твердофазного синтеза и получения плотных образцов пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$. Методом горячего прессования в вакууме при $T = 1450$ °С, $P = 50$ МПа и времени выдержки 1 час получены керамические образцы пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ с относительной плотностью 92,5 % и пределом прочности при изгибе 58,74 МПа. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показано, что полученный материал, в основном, представлен пирохлором $Gd_2Zr_2O_7$ и незначительным количеством исходных оксидов. Предоставлены рекомендации относительно использования данных исследований для разработки керамических материалов, предназначенных для иммобилизации актиноидов и РЗЭ-актиноидной фракции ВАО.

Ключевые слова: твердофазный синтез, керамические матрицы, пирохлор, радиоактивные отходы, горячее прессование, измельчение.

Введение. Среди радиоактивных отходов АЭС максимальную радиологическую угрозу представляют высокоактивные отходы (ВАО), образующиеся в процессе радиохимической переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ). Существующие в настоящее время технологии переработки ОЯТ позволяют выделять из ВАО актиноиды (U, Np, Pu), фракцию редкоземельных элементов (РЗЭ) с актиноидами или РЗЭ-Zr-актиноидную фракцию [1, 2].

Проблема утилизации таких фракций ВАО напрямую связана с разработкой иммобилизационных матриц, состав которых отвечает определенным требованиям. Такие матрицы должны обладать: высокими теплофизическими свойствами и изоморфной емкостью к радионуклидам, отсутствием фазовых превращений и термостойкостью, радиационной стойкостью и стабильными механическими свойствами, устойчивостью к агрессивным средам и наличи-

© В.А. Шкуропатенко, Р.В. Тарасов, К.В. Лобач, В.В. Степина, А.Г. Миронова,
М.А. Одейчук, 2015

ем природных аналогов, содержащих в своем составе радиоактивные элементы и сохраняющих свою кристаллическую структуру на протяжении геологических эпох.

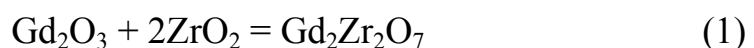
Существенным моментом является возможность эффективного получения материалов матриц в промышленных условиях.

Керамические матрицы являются более предпочтительными для фиксации ВАО по сравнению со стекломатрицами, так как отличаются высокой термодинамической стабильностью в течение длительного времени. Этими качествами в полной мере обладают соединения с кристаллической структурой типа пироклора, природные аналоги которых содержат РЗМ, уран и торий на протяжении длительных времен. Керамические матрицы на основе пироклора $(Ca, Gd, Hf, Pu, U)_2 Ti_2 O_7$ разработали в США для иммобилизации оружейного плутония. Для повышения радиационной устойчивости таких матриц вместо титана используют цирконий или гафний. Однако, при этом для синтеза пироклора требуется увеличение температуры или времени термообработки [3]. Как известно, высокие температуры и длительная термообработка материала матриц представляют собой серьезную проблему, как в экономическом плане, так и за счет потери летучих элементов.

Кроме того, при высоких температурах в системе $ZrO_2 - Gd_2O_3$ существует разупорядоченная фаза типа флюорита. Фаза типа пироклора претерпевает переход «порядок–беспорядок» при температуре ~ 1550 °C [4]. Тогда как при более низких температурах цирконат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ обладает упорядоченной кристаллической структурой типа пироклора.

Поэтому представляет интерес разработка материалов со структурой типа пироклора состава $Gd_2Zr_2O_7$ различными способами при более низких температурах и в течение сравнительно небольших промежутков времени.

Методы исследований. Для получения цирконата гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ использовали оксид гадолиния Gd_2O_3 и оксид циркония ZrO_2 (моноклинный) марки ЦрО-1 (ТУ У 14-10-021-99). Твердофазный синтез пироклора осуществляли по следующей реакции:



Смешивание исходных компонентов проводили в планетарной моно мельнице «Pulverisette 6» (Fritsch GmbH, Manufacturers of Laboratory Instruments, Germany) в среде изопропилового спирта в течение 6 часов со скоростью вращения 160 об./мин.

Синтез $Gd_2Zr_2O_7$ осуществляли при температуре 1450 °С и изотермической выдержке 2 часа в вакууме (Электропечь СШВЭ 1.25/25 ИЗ).

Образцы формовали при комнатной температуре в виде таблеток диаметром 14 мм и толщиной 5 мм методом двухстороннего осевого прессования на гидравлическом прессе при давлении прессования 240 МПа. Спекание образцов проводили в вакууме (Электропечь СШВЭ 1.25/25 ИЗ) в диапазоне температур 1500 – 1600 °С в течение 2 часов.

Горячее прессование проводили в вакууме на установке В4-Г конструкции и производства ННЦ ХФТИ. Для получения плотных образцов наиболее приемлемым оказалось горячее прессование при постоянном давлении (50 МПа) и температурах в диапазоне 1300 – 1450 °С. Выбор диапазона температур объясняется следующими соображениями. Применение температур ниже 1300 °С потребовало бы значительно больших давлений, чем 50 МПа, что нежелательно при использовании пресс-форм из графита. Использование температур выше 1450 °С для пироклора состава $Gd_2Zr_2O_7$ ограничено тем, что при температуре 1550 °С материал претерпевает термодинамический фазовый переход типа порядок-беспорядок с возможным образованием разупорядоченной флюоритной структуры [4].

Определение кажущейся плотности проводили методом гидростатического взвешивания в воде в соответствии с ГОСТ 2409-95 [5]. Фазовый состав горячепрессованных образцов определяли с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН УМ-1 в медном излучении.

Испытания на прочность горячепрессованных образцов проводили на машине Р-10 (скорость нагрузки 2 – 2,5 мм/мин, диапазон нагрузки до 2 тонн). Значение предела прочности определяли методом диаметрального сжатия. Расчет значений величин предела прочности при диаметральной сжатии ($\sigma_{д. сж.}$) и предела прочности при изгибе ($\sigma_{изг.}$) проводили по формулам [6]:

$$\sigma_{д.сж.} = 2F / \pi h d \quad (2)$$

$$\sigma_{изг.} = 2,2\sigma_{д.сж.} \quad (3)$$

где F – усилие разрушения, кг; d – диаметр образца, см; h – толщина образца, см.

электронном микроскопе с полевой эмиссией JSM-7001. Элементный анализ осуществляли с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA Penta FET (Oxford).

Исследование распределения по размерам частиц полученного порошка проводили с помощью лазерного дифракционного анализатора размера частиц «Analysette 22 NanoТес».

Результаты исследований. Смешивание исходных оксидов циркония и гадолиния осуществляли в планетарной моно мельнице «Pulverisette 6». Количества оксидов, взятых в стехиометрической пропорции $Gd_2Zr_2O_7$, помещали в контейнеры из оксида циркония, и проводили смешивание в среде изопропилового спирта в течение 6 часов при скорости вращения 160 об./мин. Для смешивания-измельчения использовали 4 шара из оксида циркония диаметром 25 мм. Отношение массы загрузки к массе шаров – 1 : 2.

После смешивания-измельчения исходной смеси было проведено определение распределения по размерам частиц полученного порошка.

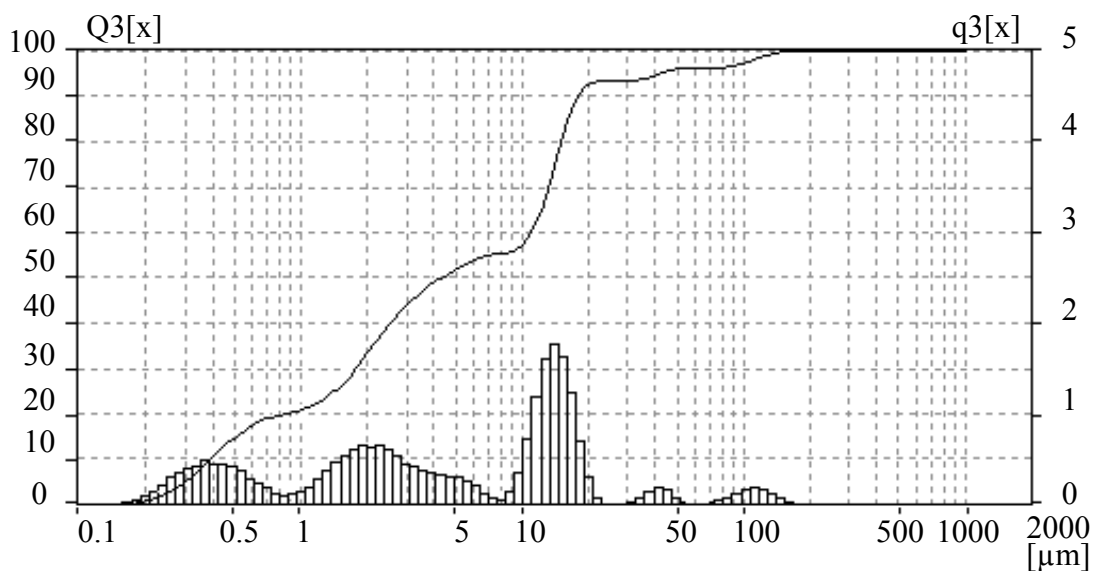


Рис. 1 – Распределение по размерам частиц порошка исходной смеси после смешивания-измельчения в планетарной мельнице

Установлено, что средний размер частиц составляет 11,74 мкм, удельная площадь поверхности – $44262,99 \text{ см}^2/\text{см}^3$ (рис. 1).

Исследование фазового состава синтезированного порошка пирохлора при $T = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2 \text{ ч}$ (рис. 2) показало, что при данных условиях на дифрактограмме вместе с линиями пирохлора (JCPDS 16-0799) наблюдаются рентгеновские линии оксидов исходных компонентов. Таким образом,

данные условия являются недостаточными для полного синтеза пирохлора.

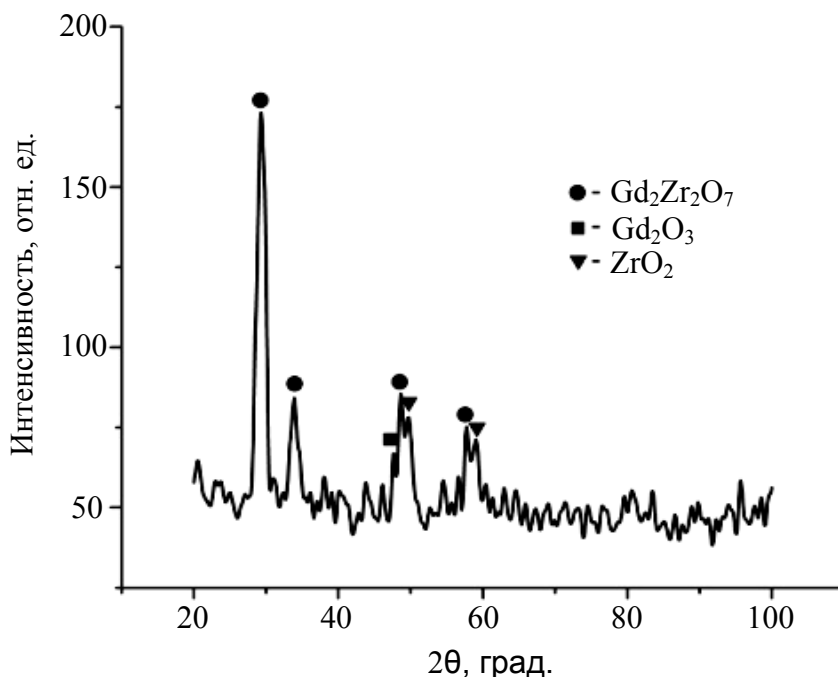


Рис. 2 – Дифрактограмма по 2θ , град. порошка $Gd_2Zr_2O_7$, после синтеза при $T = 1450\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2\text{ ч}$.

С целью проведения полного синтеза и получения плотных образцов пирохлора было проведено спекание в вакууме в интервале температур $1500 - 1600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов и горячее прессование в вакууме в интервале температур $1300 - 1450\text{ }^\circ\text{C}$ при постоянном давлении 50 МПа и времени выдержки 1 час.

Спеканием в вакууме при сравнительно небольших временах не достигнуто получение плотных образцов пирохлора. Максимальная относительная плотность спеченных при температуре $1600\text{ }^\circ\text{C}$ образцов не превышает 72,54 % (рис. 3).

В отличие от спекания, относительная плотность горячепрессованных при постоянном давлении 50 МПа образцов пирохлора с увеличением температуры существенно увеличивается и при $1450\text{ }^\circ\text{C}$ плотность составляет 92,49 % от теоретической (рис. 4).

При этом на дифрактограмме образцов пирохлора после горячего прессования при $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 50\text{ МПа}$ (рис. 5) наблюдается увеличение количества линий пирохлора и уменьшение интенсивности и количества рентгеновских линий оксидов исходных компонентов.

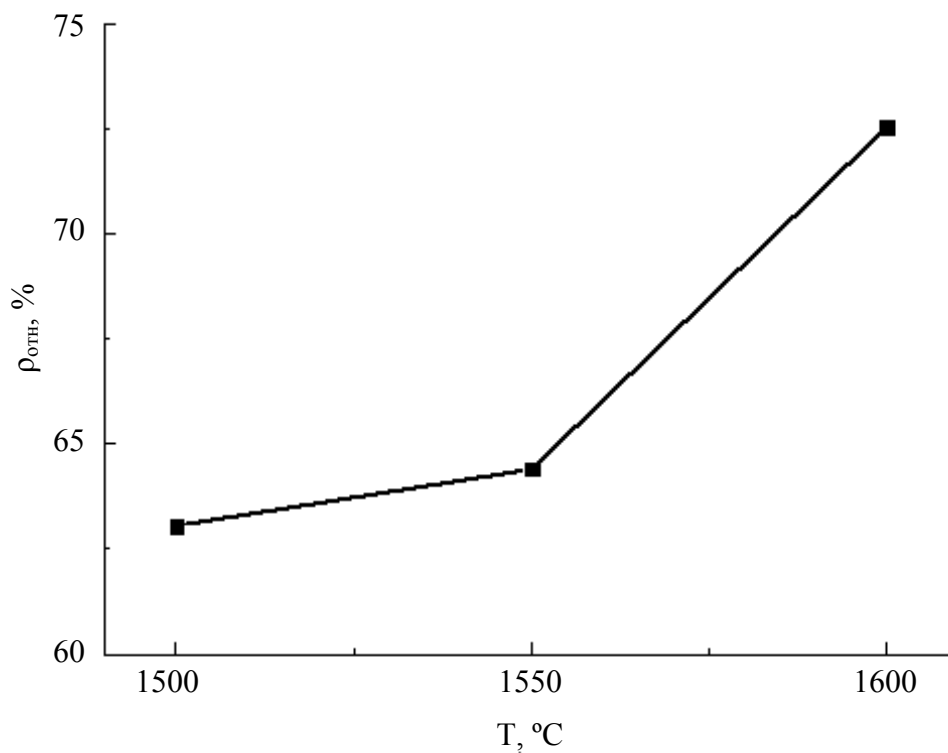


Рис. 3 – Зависимость относительной плотности образцов пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ от температуры спекания в вакууме ($\tau = 2$ ч)

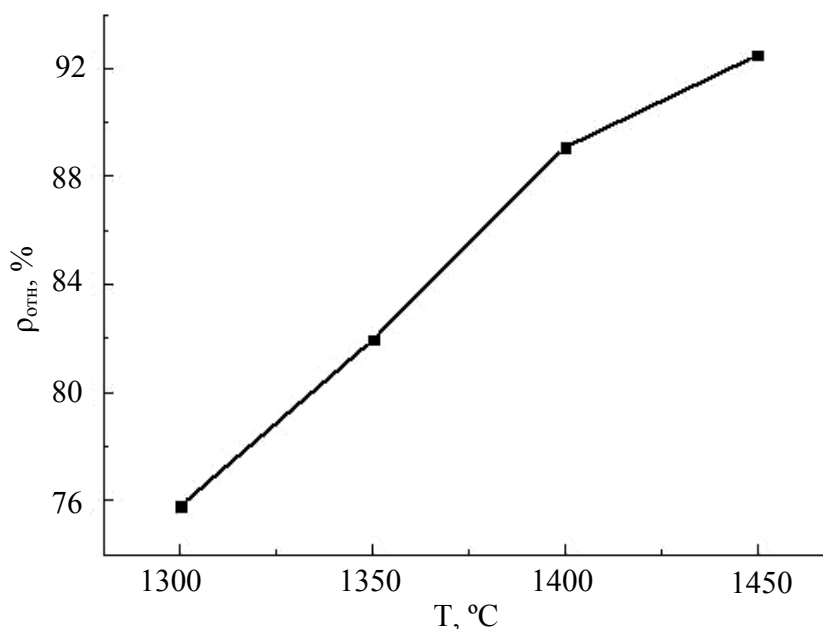


Рис. 4 – Зависимость относительной плотности образцов пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ от температуры горячего прессования при постоянном давлении $P = 50$ МПа

Результаты испытаний на предел прочности при диаметральном сжатии образцов пирохлора после горячего прессования представлены на рис. 6.

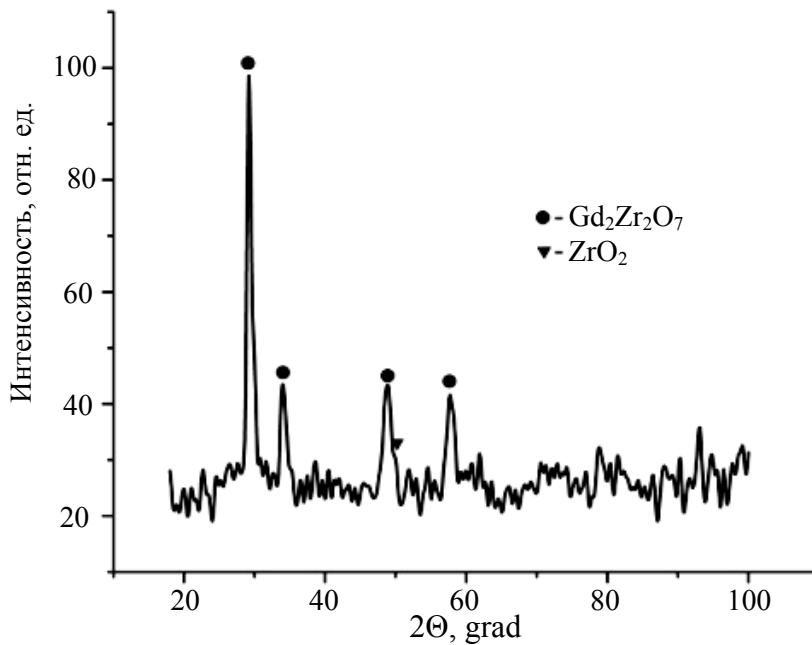


Рис. 5 – Дифрактограмма образца пироксера $Gd_2Zr_2O_7$ после горячего прессования в вакууме при $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 50\text{ МПа}$, $\tau = 1\text{ ч}$.

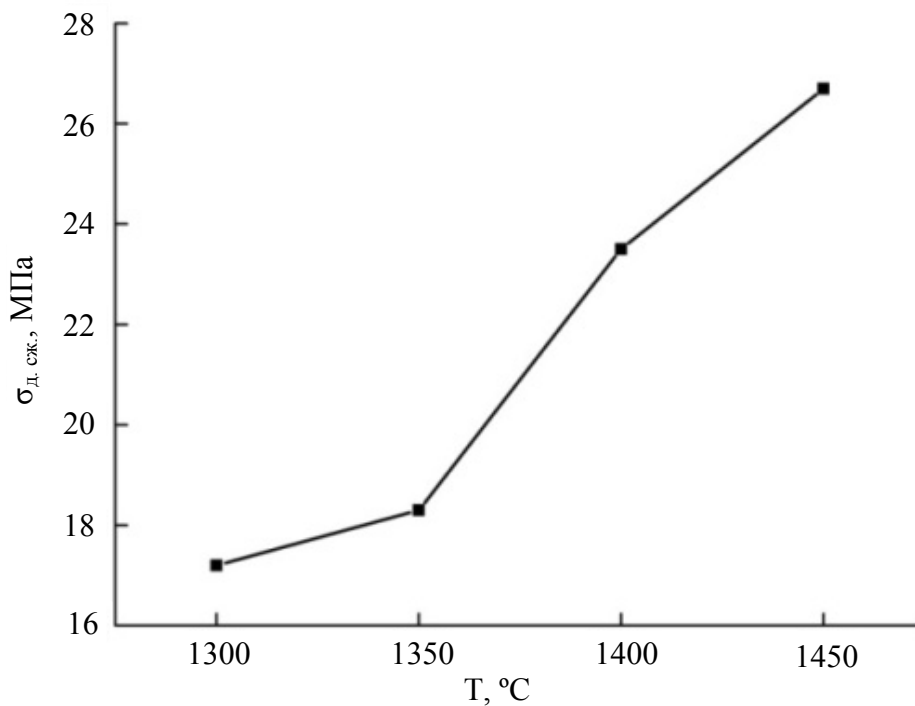


Рис. 6 – Зависимость предела прочности при диаметральном сжатии образцов пироксера $Gd_2Zr_2O_7$ от температуры горячего прессования: $P = 50\text{ МПа}$, $\tau = 1\text{ ч}$

При температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ значение $\sigma_{д.сж.}$ для образца пироксера составляет $17,24\text{ МПа}$. С повышением температуры горячего прессования значения $\sigma_{д.сж.}$ полученных образцов увеличиваются и при температуре $1450\text{ }^\circ\text{C}$ достигают максимального значения – $26,7\text{ МПа}$.

В соответствии с формулой (3), значение предела прочности при изгибе

такого образца $\sigma_{\text{изг.}} = 58,74$ МПа. Таким образом, полученная керамика на основе пироксера $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ отвечает требованиям ГОСТа Р 50926-96 [7] к механической прочности матриц, которые могут быть использованы для иммобилизации ВАО.

На рис. 7 приведены фотографии микроструктуры скола образца пироксера $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, который был получен горячим прессованием в вакууме при температуре 1400 °С и давлении 50 МПа.

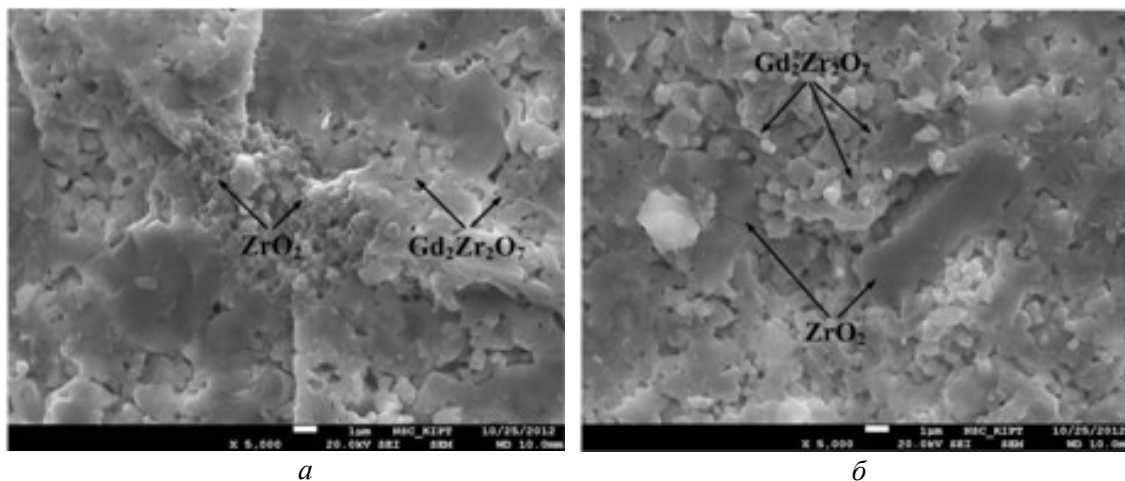


Рис. 7 – Микрофотография скола образца пироксера $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ после горячего прессования: $T = 1400$ °С, $P = 50$ МПа, $\tau = 1$ ч.

Поровое пространство образовано как закрытыми мелкими овальными, так и канальными порами. Просматривается тенденция дробления канальной пористости перемычками. Анализ зерен по их химическому составу показал, что микроструктура полученного при данных условиях образца представлена в основном зернами пироксера с размерами от $0,7$ мкм до $2,5$ мкм (рис. 7).

Кроме зерен пироксера $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в структуре образца присутствуют как скопления мелких < 1 мкм зерен ZrO_2 (рис. 7, а), так и отдельные крупные ~ 10 мкм непрореагировавшие зерна ZrO_2 (рис. 7, б).

Именно присутствие таких скоплений мелких зерен, наряду с наличием отдельных крупных зерен, не позволило провести полный синтез пироксера в данном случае.

Для проведения полного синтеза и повышения плотности образцов пироксера $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ необходимо оптимизировать условия измельчения исходных порошков, включающие такие параметры, как отношение массы загрузки к массе шаров, диаметр шаров, скорость и время измельчения и т.д.

Выводы.

Методом твердофазных реакций при $T = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2\text{ ч}$ в вакууме синтезирован цирконат гадолиния $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Показано, что полученный материал, в основном, представлен пироклором $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и незначительным количеством исходных оксидов.

Методом горячего прессования в вакууме при $T = 1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $P = 50\text{ МПа}$ получены керамические образцы пироклора $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с относительной плотностью 92,5 %. Предел прочности при изгибе, рассчитанный по результатам испытаний на диаметрально сжатие таких образцов, составляет 58,74 МПа. Этот результат соответствует требованиям ГОСТа Р 50926-96 к механической прочности отвержденных высокоактивных отходов.

Результаты данных исследований могут быть использованы для разработки керамических материалов, предназначенных для иммобилизации актиноидов и РЗЭ-актиноидной фракции ВАО.

Список литературы: 1. *Перевалов С.А.* Инкорпорирование актиноидов в минералоподобные матрицы / *С.А. Перевалов* // Российский химический журнал. – 2005. – Т. XLIX, № 2. – С. 107 – 114. 2. *Лаверов Н.П.* Искусственные минералы со структурой пироклора и граната: матрицы для иммобилизации актинидсодержащих отходов / [*Н.П. Лаверов, С.В. Юдинцев, Т.С. Лившиц и др.*] // Геохимия. – 2010. – № 1. – С. 3 – 16. 3. *Юдинцев С.В.* Изучение фазообразования в системах Ca-Ce-Ti-Zr(Hf)-O для оптимизации синтеза актинидных матриц на основе пироклора / *С.В. Юдинцев, С.В. Стефановский, С. Че* // Физика и химия обработки материалов. – 2008. – № 3. – С. 70 – 80. 4. *Андриевская Е.Р.* Взаимодействие оксида циркония с оксидом гадолиния при температуре 1500 °С / *Е.Р. Андриевская, О.А. Корниенко* // Сборник научных трудов ОАО УкрНИИ Огнеупоров им. А.С. Бережного. – 2009. – № 109. – С. 117 – 125. 5. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения (ISO 5017-88): ГОСТ 2409-95. – [Действует от 1997-01-01]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 7 с. – (Межгосударственный стандарт). 6. *Глаголев В.В.* Оценка прочности хрупких материалов методом диаметрального сжатия / *В.В. Глаголев, А.Г. Ланин* // Методы исследования тугоплавких материалов. – М.: Атомиздат. – 1977. – С. 148 – 156. 7. Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования: ГОСТ Р 50926-96. – [Действует от 1996-07-18]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1996. – 9 с. – (Государственный стандарт России).

References: 1. *Perevalov S.A.* Incorporation of actinides in the mineral-matrix / *S.A. Perevalov* // Russian Chemical Journal. – 2005. – Vol. XLIX, № 2. – P. 107 – 114. 2. *Laverov N.P.* Synthetic minerals with pyrochlore and garnet structures for immobilization of actinide-containing wastes / [*N.P. Laverov, S.V. Yudinsev, T.S. Livshits et al.*] // Geochemistry International. – 2010. – Vol. 48, № 1. – P. 1 – 14. 3. *Yudinsev S.V.* Izuchenie fazoobrazovaniya v sistemah Ca-Ce-Ti-Zr(Hf)-O dlja optimizacii sinteza aktinidnyh matric na osnove pirohloro (Reserch of phase formation in systems Ca-Ce-Ti-Zr (Hf)-O for optimization synthesis of actinide matrices based on pyrochlore) / *S.V. Judincev, S.V. Stefanovskij, S. Che* // Fizika i himija obrabotki materialov. – 2008. – № 3. – P. 70 – 80. (in Russian). 4. *Andrievskaya E.R.*

Vzaimodeystvie oksida tsirkoniya s oksidom gadoliniya pri temperature 1500 °C (Reaction of zirconium oxide with gadolinium oxide at the temperature 1500 °C) / *E.R. Andrievskaya, O.A. Kornienko* // Sbornik nauchnykh trudov OAO UkrNII Ogneuporov imeni A.S. Berezhnogo. – 2009. – № 109. – P. 117 – 125. (in Russian). **5.** Ogneupory. Metod opredelenija kazhushhejsja plotnosti, otkrytoj i obshhej poristosti, vodopogloshhenija (Refractories. Method for determination of bulk density, apparent and true porosity, water absorption) (ISO 5017-88): GOST 2409-95. – [Dejstvuet ot 1997-01-01]. – Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov, 2004. – 7 p. – (Mezhhgosudarstvennyj standart). (in Russian). **6.** *Hlaholev V.V.* Otsenka prochnosti khrupkykh materijalov metodom dyametral'noho szhatyja (Evaluation of the strength of brittle materials by diametrical compression) / *V.V. Hlaholev, A.H. Lanyn* // *Metody yssledovanyja tuhoplavkykh materijalov.* – Moscow: Atomyzdat. – 1977. – P. 148 – 156. (in Russian). **7.** Othody vysokoaktivnye otverzhdennye. Obshhie tehicheskie trebovanija (High-level solidified waste. General technical requirements): GOST R 50926-96. – [Dejstvuet ot 1996-07-18]. – Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov, 1996. – 9 p. – (Gosudarstvennyj standart Rossii) (in Russian).

Поступила (Received) 12.05.15

РЕФЕРАТИ

УДК 663.253.34

Оцінювання захисної дії антиоксидантів на антоціани рожевих столових виноматеріалів / М.В. БІЛЬКО // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 3 – 11. – Бібліогр.: 19 назв. – ISSN 2079-0821.

В статті представлені результати досліджень антоціанового комплексу рожевих столових виноматеріалів і модельних систем рожевих виноматеріалів методом високоефективної рідинної хроматографії та ефективності використання антиоксидантів для захисту різних форм антоціанів від окиснення. Встановлено, що антоціани рожевих столових сухих виноматеріалів із Піно Нуар і Мерло представлені глікозидами, їх ацетильними і п-кумароїл похідними. Доведено, що антиоксиданти діоксид сірки та відновлений глутатіон дріжджів забезпечують збереження антоціанів в модельних системах рожевих виноматеріалів на 94 %.

Ключові слова: рожеві вина, ВЕРХ, антоціани, антиокислювальний ефект, окиснення.

УДК 681.513.63 : 519.712

Двохкроковий адаптивний алгоритм ідентифікації нестационарних об'єктів / А.О. БОБУХ, О.М. ДЗЕВОЧКО, М.О. ПОДУСТОВ, О.С. КРАВЧЕНКО // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія і екологія). – С. 11 – 17. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Проаналізовані розроблені для ідентифікації стаціонарних технологічних об'єктів рекурентний метод найменших квадратів та різні його модифікації, які одержують шляхом мінімізації квадратичного функціонала та використання при побудові оцінки безпосередні виміри вхідних та вихідних параметрів. В статті показано, що для ідентифікації нестационарних об'єктів названі адаптивні алгоритми ідентифікації мають обмежені функціональні можливості та невелику точність, а тому запропоновано розроблений двохкроковий адаптивний алгоритм ідентифікації нестационарних технологічних об'єктів.

Ключові слова: рекурентний метод найменших квадратів, двохкроковий адаптивний алгоритм ідентифікації нестационарних технологічних об'єктів.

УДК 621.359.669

Комп'ютерний розрахунок рівноважного складу багатокомпонентного розчину / М.М. ВОЛОБУЄВ, Р.П. МИГУЩЕНКО, О.Л. СІНЧЕСКУЛ, А.В. КРАМАРЕНКО // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 18 – 21. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Для комп'ютерних розрахунків складу багатокомпонентних систем, зокрема електrolітних розчинів, запропоновано власну програму. Незначні обмеження щодо характеру взаємодій в системі дозволяють суттєво спростити алгоритм пошуку рішення, порівняно з алгоритмом Брінклі,

без втрати точності. Простота програмної реалізації дозволяє використовувати програму не лише для розв'язання технологічних задач, але й для роботи зі студентами та як основу для написання більш узагальненої програми.

Ключові слова: комп'ютерний розрахунок, програмна реалізація, алгоритм розв'язання, електролітний розчин, рівноважний склад, багатокомпонентна система.

УДК 628.34

Удосконалення технології очистки стічних вод заводів з виробництва сиру / І.В. ХИТРОВА, І.В. ПАШКІНА, К.С. ГЛЯДЯ // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 22 – 30. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

На лабораторній установці досліджена можливість вилучення амонійного азоту із стоків заводу з виробництва сиру методом іонного обміну з використанням катіоніту КУ-2-8, вермікуліту та кліноптилоліту «Аквामультолайт». Аналіз отриманих даних та порівняння динамічної об'ємної ємності трьох катіонітів показало, що катіоніт КУ-2-8 і вермікуліт мають майже однакову ємність щодо іонів амонію, яка є вищою за ємність кліноптилоліту. Розроблена технологічна схема очистки стічних вод заводу з виготовлення сиру, згідно з якою стічна вода послідовно проходить механічну очистку, іонообмінну очистку на катіонітовому фільтрі та двоступеневу біологічну очистку з використанням дискових біофільтрів.

Ключові слова: іонний обмін, амонійний азот, стічні води, виробництво сиру, катіоніт, динамічна об'ємна ємність, регенерація.

УДК 681.121.8

Способи модернізації щілинних регуляторів витрати рідких середовищ / А.Н. ДУБОВЕЦЬ, І.І. ЛИТВИНЕНКО, М.О. ПОДУСТОВ, Е.І. ЛИТВИНЕНКО // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 30 – 39. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Запропоновано спосіб модернізації щілинного регулятора рівня, що дозволяє виключити вплив щільності рідини на результати регулювання, зменшити поріг чутливості регулятора і похибка регулювання. Крім того, виключаються похибки, викликані наявністю піни і волнообразування на поверхні рідини, налипанням на чутливий елемент регулятора твердої фази пульп, суспензій. Поплавковий чутливий елемент регулятора доцільно замінювати чутливим елементом, що складається з двох щілин. Щілини встановлені так, що при заданому рівні рідини в прийомній ємності регулятор витрати Q_1 і Q_2 рідини з щілин мають однакові значення.

Ключові слова: рівнемір, щілина, суспензія, пульпа, бункер, патрубок, поплавков, щільність, циліндричний, диференціальний.

УДК 661.152.3 : 66.022.5

Інтенсифікація технології одержання біогазу та комплексних добрив з осадів міських стічних вод / А.В. ІВАНЧЕНКО, О.Р. БЕЛЯНСЬКА // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 39 – 45. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Зроблено аналіз перспектив впровадження технологій отримання біогазу і комплексних добрив з осадів міських стічних вод в Україні та за кордоном. Вперше встановлено вплив попереднього диспергування осадів стічних вод на тривалість процесу анаеробного зброджування. Показано, що диспергування прискорює швидкість виділення біогазу в 2,2 рази. Проведено хімічний аналіз збродженого комплексного добрива на основі відходів міських очисних споруд. Розроблено технологічну схему вузлу одержання біогазу та комплексного добрива з використанням диспергатора і установки анаеробного зброджування.

Ключові слова: активний мул, диспергування, анаеробне зброджування, біогаз, комплексні добрива, міські стічні води.

УДК 546.882.66.084

Механізм утворення наноактивних комплексів Rh-Pd каталізатора очистки CO₂ у виробництві карбаміду / В.В. КАЗАКОВ // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 46 – 50. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Представлені основні результати досліджень процесу регенерації відпрацьованого каталізатора РПК-1 під впливом електромагнітних та акустичних полів. Показано, що при обробці каталізатора монохроматичним пучком частот сонарів і поляритонів, відбувається утворення однорідних центрів нанокаталізу та паралельно анігіляція каталітичних центрів що відповідають за сторони хімічні реакції. Приведені диференційні рівняння, що описують механізм зміни концентрацій основних продуктів реакції.

Ключові слова: синтез карбаміду, вуглекислий газ, пальні домішки, каталізатор, регенерація каталізатора, акустичне поле, електромагнітне поле, наноструктурований каталітичний контакт.

УДК 620.22.419.8 : 667.663.41/42 : 621.359 : 621.762. 539.3 : 539.193

Композиційні електролітичні покриття на основі міді з вуглецевими наноматеріалами / Д.Г. КОРОЛЯНЧУК, В.Г. НЕФЕДОВ, М.Р. БУКАТІНА, М.П. ЩЕБЕЛЬСЬКА, В.Д. ЗАХАРОВ, В.Е. ВАГАНОВ // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 51 – 59. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821

Досліджено властивості крупнокристалічних та дрібнокристалічних композиційних покриттів на основі міді, осаджених з сірчаноокислих і пірофосфатних електролітів. В якості наповнювача використовувались вуглецеві нанотрубки, отриманні методом піролізу пропан-бутану на оксидних каталізаторах. При цьому в розчин вводилися як глобули нанотрубок, так і глобули після механічного руйнування. Показано, що при концентрації нанотрубок в електроліті біля 1 г/л структура

осаду подрібнюється, особливо осадів, отриманих з сірчанокислоного отриманих з сірчанокислих електролітів, а їх мікротвердість збільшується приблизно на 15 %.

Ключеві слова: Композиційні електролітичні покриття, вуглецеві наноматеріали (ВНМ), вуглецеві нанотрубки (ВНТ), вуглецеві нановолокна (ВНВ).

УДК 678.652 : 66.022.32

Дослідження властивостей гранульованого теплоізоляційного матеріалу на основі рідкого скла та різноманітних наповнювачів / К.Ю. КРЮЧКОВА, Т.Е. РИМАР // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 59 – 65. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

В даній праці вивчено фізико-механічні властивості гранульованого теплоізоляційного матеріалу, отриманого шляхом пропускання рідкоскляної композиції крізь фільтру та наступним термоспучуванням отриманих гранул у лабораторній СВЧ-установці. Рідкоскляна композиція складається з рідкого натрієвого скла та неорганічного мінерального наповнювача різноманітного типу та кількості у вихідній рідкоскляній суміші. Визначено вплив виду та кількості застосовуваного наповнювача на наступні властивості гранул: вдавану, дійсну та насипну щільність, сорбційну вологість і водопоглинання. Визначено оптимальні тип і вміст мінерального наповнювача для отримання гранульованого матеріалу з високими фізико-механічними показниками.

Ключові слова: теплоізоляція, негорючість, рідке скло, спучування, мінеральний наповнювач, щільність.

УДК 66.011 : 663.812

Управління процесом отримання цукрового сиропу при виробництві квасу / Є. І. ЛИТВИНЕНКО, С. М. БИКАНОВ, О. О. ЛИТВИНЕНКО, І. В. БАБКІНА // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 66 – 70. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Розроблено функціональну схему управління процесом отримання сахарного сиропу при виробництві квасу, розглянуто різні структури контурів регулювання. Рекомендовано вибір сучасних засобів контролю та управління, які дозволяють проводити процес отримання сахарного сиропу за оптимальними параметрами і отримувати продукт високої якості. Представлено технологію виробництва сахарного сиропу, методи його отримання та спеціальне технологічне обладнання.

Ключові слова: цукровий сироп, сироповарочний апарат, квас, автоматизований комплекс, управління, перетворювач, контур, регулювання, датчик, пускач.

УДК 665.58

Косметична олія для очищення шкіри / Т.Т. НОСЕНКО, Т.О. ВОЛОЩЕНКО, Т.В. СІДОРЕНКО // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 71 – 77. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.

Проведені дослідження по створенню косметичної олії для очищення шкіри, зокрема, створення композиції з рослинних олій із урахуванням фізіологічної дії рослинних олій, їх жирно-кислотного складу, рекомендованих співвідношень жирних кислот. Розроблено рецептури жирових композицій максимально наближені до рекомендованого співвідношення жирних кислот (олеїнова : лінолева, лінолева : ліноленова) для різних типів шкіри. В рецептурах косметичного засобу використано олію із насіння бузини, одержану в лабораторних умовах, яка є цінним джерелом поліненасичених жирних кислот та каротиноїдів. Визначено вміст каротиноїдів у косметичній олії.

Ключові слова: косметична олія, жирні кислоти, рослинні олії, полісорбат-20, кромоллент, ефірні олії, шкіра.

УДК 666.3.016

Отримання ультрадисперсних алюмооксидних порошоків, модифікованих добавками нанодисперсного діоксиду цирконію / С.Ю. САЄНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 78 – 84. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті представлені результати досліджень по розробці способу отримання бімодальних порошкових композицій складів $Al_2O_3 - ZrO_2$ (5 % Y_2O_3) і $Al_2O_3 - ZrO_2$ (4 % MgO), що заснований на насиченні глинозему ($\gamma-Al_2O_3$) водними розчинами азотнокислих солей Zr, Y і Mg з подальшою термообробкою. Даний спосіб дозволяє отримати рівномірно розподілені в глиноземі нанокристалічні зерна діоксиду цирконію переважно тетрагональної модифікації з розміром часток (0,05 – 0,1) мкм, що сприятливо впливає на якісне ущільнення і спікання виробів необхідної форми.

Ключові слова: порошки, діоксид цирконію, подрібнення, розподіл часток за розмірами, фазовий склад, алюмооксидна кераміка

УДК 666.9.015.7 : 536.78

Термодинамічний аналіз реакцій в системі Si – Ca(OH)₂ – H₂O / А.А. САЛЄЙ, Л.О. СНИЖКО, О.О. СІГУНОВ, Т.В. КРАВЧЕНКО, Л.О. ХМАРСЬКА, М.М. КОНОНОВИЧ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічні технології та екологія). – С. 85 – 91. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

В статті наведені результати термодинамічного аналізу реакцій в системі Si – Ca(OH)₂ – H₂O, яка характерна в технології виробництва коміркових газобетонів. Показана можливість виконувати направлений синтез мінералогічного складу продуктів гідратації в системі, що досліджується. В якості одного з продуктів реакції гідратації розглядалися такі гідросилікати кальцію, як тобермарит, фошагіт, ксонотліт, гіроліт, океніт і гіллекбрандит, що мають найбільш узгоджені вихідні термодинамічні характеристики. Аналіз отриманих результатів розрахунків свідчить про те, що найменшим значенням зміни енергії Гіббса реакцій утворення гідросилікатів відповідають стехіометричні співвідношення вихідних компонентів.

Ключові слова: газобетон, металічний кремній, термодинамічний аналіз, вапно, гідратація, мінералоутворення, енергія Гіббса.

УДК 502.31

Громадська активність населення міст та роль в ній екологічної інформації / Н.М. САМОЙЛЕНКО, О.М. РАССОХА, В.І. АВЕРЧЕНКО, О.О. МАМЕДОВА // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 92 – 98. – Библиогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Розглянуто питання участі громадськості у вирішенні екологічних проблем міста. На основі результатів анкетування визначений рівень поінформованості населення про екологічний стан міста та готовності представників громадськості до ініціативної участі у його покращанні. Охарактеризовані напрямки активізації поширення екологічної інформації серед містян як основи для формування їх екологічної поведінки і громадської активності. Відмічена необхідність посилення комунікаційного процесу між громадськими радами і населенням.

Ключові слова: урбанізовані території, екологічний стан, громадськість міста, екологічне інформування.

УДК 66.069.833

Контроль температури олійної сировини в процесі теплової обробки / В.В. СЕБКО, В.Н. БАБЕНКО, Т.С. ТИХОМИРОВА, К.А. ПЕТУХОВА, А.К. МІНКОВА // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 99 – 105. – Библиогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821

Досліджено трипараметровий вихорострумний метод вимірювального контролю середнього діаметра d_{cp} , питомого електричного опору ρ_t і температури t зразків олійної сировини. Наведено основні співвідношення, які описують даний метод вимірювального контролю. Розроблено алгоритм вимірювальних і розрахункових процедур визначення параметрів зразка олійної сировини на базі трансформаторного вихорострумного перетворювача (ТВП). Наведена схема теплового ТВП яка дозволяє імітувати нагрів проби олійної сировини в процесі сумісного вимірювального контролю трьох параметрів зразка.

Ключові слова: мікрохвильова камера, вихорострумний метод, вимірювальний контроль, вихорострумний пристрій, теплової перетворювач, спільний контроль трьох параметрів

УДК 666.762

Оптимізація складу комплексного антиоксиданту / Г.Д. СЕМЧЕНКО, Д.А. БРАЖНИК, В.В. ПОВШУК, І.М. РОЖКО, О.Є. СТАРОЛАТ // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 106 – 111. – Библиогр.: 8 назв – ISSN 2079-0821.

В роботі представлено результати оптимізації комплексного антиоксиданту, який складається з Al, етилсилікату та оксалату нікелю, для захисту від окиснення графіту в периклазовуглецевих виробках. Встановлено залежність розподілу показників міцності зразків і відкритої поруватості від вмісту компонентів в складі комплексного антиоксиданту. Показано, що незалежно від співвідношення компонентів в складі комплексного антиоксиданту відкрита поруватість периклазовуглецевих вогнетривів після термообробки при 180 – 200 °С не перевищувала 17 %.

Ключові слова: антиоксидант, етилсилікат, периклаз, оксалат нікелю, оптимізація

УДК 678.652;.66.022.32

Вивчення властивостей теплоізоляційних матеріалів холодної поризації на основі рідкоскляного гранулята / В.В. УНКОВСЬКА, Т.Е. РИМАР // Вісник НТУ «ХПІ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 112 – 118. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

У даній роботі досліджено властивості теплоізоляційних матеріалів, виготовлених на основі спучених рідкоскляних гранул і зв'язуючого, отриманих шляхом холодного спучування за допомогою різних газотворювачів. Зв'язуюче складається з натрієвого рідкого скла, наповнювача, отверджувача, поверхнево - активної речовини та газотворювача. Обґрунтований вибір газотворювачів. Було підібрано оптимальне співвідношення гранульованого матеріалу і рідкоскляного зв'язуючого. Було вивчено вплив кількості та виду газотворювача на фізико-механічні властивості отриманих спінених блоків: щільність, межа міцності при вигині, межа міцності при стисненні, водопоглинання, гігроскопічність. Визначено оптимальний вміст різного газотворювача в системі зв'язуючого для отримання теплоізоляційних матеріалів.

Ключові слова: рідке скло, газотворювач, спучені гранули, зв'язуюче, спучення, отвердіння, щільність.

УДК 621.039.736

Отримання керамічних матриць на основі пірохлору $Gd_2Zr_2O_7$ / В.А. ШКУРОПАТЕНКО, Р.В. ТАРАСОВ, К.В. ЛОБАЧ, В.В. СТЬОПИНА, А.Г. МИРОНОВА, М.О. ОДЕЙЧУК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 119 – 128. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Приведені результати досліджень твердофазного синтезу та отримання щільних зразків пірохлору $Gd_2Zr_2O_7$. Методом гарячого пресування у вакуумі при $T = 1450$ °С, $P = 50$ МПа та часу витримки 1 година одержані керамічні зразки пірохлору $Gd_2Zr_2O_7$ з відносною густиною 92,5 % та межею міцності при вигині 58,74 МПа. Методами рентгенофазового аналізу та електронної мікроскопії показано, що одержаний матеріал, в основному, представлений пірохлором $Gd_2Zr_2O_7$ і незначною кількістю вихідних оксидів. Надані рекомендації щодо використання даних досліджень для розробки керамічних матеріалів, призначених для іммобілізації актиноїдів і РЗЕ-актиноїдної фракції ВАВ.

Ключові слова: твердофазний синтез, керамічні матриці, пірохлор, радіоактивні відходи, гаряче пресування, подрібнення.

РЕФЕРАТЫ

УДК 663.253.34

**Оценка защитного действия антиоксидантов на антоцианы розовых столовых винома-
териалов / М.В. БИЛЬКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № № 30 (1139). – (Серия: Химия, хи-
мическая технология и экология). – С. 3 – 11. – Библиогр.: 19 назв. – ISSN 2079-0821.**

В статье представлены результаты исследования антоцианового комплекса розовых винома-
териалов и модельных систем розовых виноматериалов методом высокоэффективной жидкостной
хроматографии и эффективности использования антиоксидантов для защиты различных форм ан-
тоцианов от окисления. Установлено, что антоцианы розовых столовых сухих виноматериалов из
Пино Нуар и Мерло представлены гликозидами, их ацетильными и п-кумароил производными.
Доказано, что антиоксиданты диоксид серы и восстановленный глутатион дрожжей обеспечивают
сохранение антоцианов в модельных системах розовых виноматериалов на 94 %.

Ключевые слова: розовые вина, ВЭЖХ, антоцианы, антиокислительный эффект, окисле-
ние.

УДК 681.513.63 : 519.712

**Двухшаговый адаптивный алгоритм идентификации нестационарных объектов /
А.А. БОБУХ, А.М. ДЗЕВОЧКО, М.А. ПОДУСТОВ, А.С. КРАВЧЕНКО // Вестник НТУ «ХПИ».
– 2015. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 11 – 17. – Биб-
лиогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.**

Проанализированы разработанные для идентификации стационарных технологических объ-
ектов рекуррентный метод наименьших квадратов и различные его модификации, которые полу-
чаются путем минимизации квадратичного функционала и используют при построении оценки
непосредственные измерения входных и выходных параметров. В статье показано, что для иден-
тификации нестационарных объектов указанные адаптивные алгоритмы идентификации имеют
ограниченные функциональные возможности и малую точность, поэтому предложен разработан-
ный двухшаговый адаптивный алгоритм идентификации нестационарных технологических объ-
ектов.

Ключевые слова: рекуррентный метод наименьших квадратов, двухшаговый адаптивный
алгоритм идентификации нестационарных технологических объектов.

УДК 621.359.669

**Компьютерный расчет равновесного состава многокомпонентного раствора /
М.Н. ВОЛОБУЕВ, Р.П. МИГУЩЕНКО, А.Л. СИНЧЕСКУЛ, А.В. КРАМАРЕНКО // Вестник
НТУ «ХПИ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология).
– С. 18 – 21. – Библиогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.**

Для компьютерных расчетов состава многокомпонентных систем, в частности, электролит-

ных растворов, предложена авторская программа. Незначительные ограничения относительно характера взаимодействий в системе позволяют существенно упростить алгоритм поиска решения, по сравнению с методом Бринкли, без потери точности. Простота программной реализации позволяет использовать программу не только для решения технологических задач, но и для работы со студентами, а также как основу для написания более обобщенной программы.

Ключевые слова: компьютерный расчет, программная реализация, алгоритм решения, электролитный раствор, равновесный состав, многокомпонентная система.

УДК 628.34

Совершенствование технологии очистки сточных вод заводов по производству сыра / И.В. ХИТРОВА, И.В. ПАШКИНА, К.С. ГЛЯДЯ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 22 – 30. – Библиогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

На лабораторной установке исследована возможность изъятия аммонийного азота из стоков завода по производству сыра методом ионного обмена с использованием катионита КУ-2-8, вермикулита и клиноптилолиту «Аквамульталайт». Анализ полученных данных и сравнения динамической объемной емкости трех катионитов показало, что катионит КУ-2-8 и вермикулит имеют почти одинаковую емкость относительно ионов аммония, которая является выше емкость клиноптилолиту. Разработанная технологическая схема очистки сточных вод завода по изготовлению сыра, согласно которой сточная вода последовательно проходит механическую очистку, ионообменную очистку на катионитовые фильтры и двухступенчатую биологическую очистку с использованием дисковых биофильтров.

Ключевые слова: ионный обмен, аммонийный азот, сточные воды, производство сыра, катионит, динамическая объемная емкость, регенерация.

УДК 681.121.8

Способы модернизации щелевых регуляторов расхода жидких сред / А.Н. ДУБОВЕЦ, И.И. ЛИТВИНЕНКО, М.А. ПОДУСТОВ, Е.И. ЛИТВИНЕНКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 30 – 39. – Библиогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Предложен способ модернизации щелевого регулятора уровня, позволяющий исключить влияние плотности жидкости на результаты регулирования, уменьшить порог чувствительности регулятора и погрешность регулирования. Кроме того, исключаются погрешности, вызываемые наличием пены и волнообразования на поверхности жидкости, налипанием на чувствительный элемент регулятора твердой фазы пульп, суспензий. Поплавковый чувствительный элемент регулятора целесообразно заменять чувствительным элементом, состоящим из двух щелей. Щели установлены так, что при заданном уровне жидкости в приемной емкости регулятор расхода Q_1 и Q_2 жидкости из щелей имеют равные значения.

Ключевые слова: уровнемер, щель, суспензия, пульпа, бункер, патрубок, поплавков, плотность, цилиндрический, дифференциальный.

УДК 661.152.3: 66.022.5

Интенсификация технологии получения биогаза и комплексных удобрений из осадков городских сточных вод / А.В. ИВАНЧЕНКО, А.Р. БЕЛЯНСКАЯ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 39 – 45. – Библиогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Сделан анализ перспектив внедрения технологий получения биогаза и комплексных удобрений из осадков городских сточных вод в Украине и за рубежом. Впервые установлено влияние предварительного диспергирования осадков сточных вод на длительность процесса анаэробного сбраживания. Показано, что диспергирование ускоряет скорость выделения биогаза в 2,2 раза. Проведен химический анализ сброженного комплексного удобрения на основе отходов городских очистных сооружений. Разработана технологическая схема узла получения биогаза и комплексного удобрения с использованием диспергатора и установки анаэробного сбраживания.

Ключевые слова: активный ил, диспергирование, анаэробное сбраживание, биогаз, комплексные удобрения, городские сточные воды.

УДК 546.882 : 66.084

Механизм образования наноактивных комплексов Rh-Pd катализатора очистки CO₂ в производстве карбамида / В.В. КАЗАКОВ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 46 – 50. – Библиогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Представлены основные результаты исследований процесса регенерации отработанного катализатора РПК-1 под воздействием электромагнитных и акустических полей. Показано, что при обработке катализатора монохроматическим пучком частиц сонаров и поляритонов, происходит образование однородных центров нанокатализа и параллельно аннигиляция каталитических центров ответственных за сторонние химические реакции. Приведены дифференциальные уравнения, описывающие механизм изменения концентраций основных продуктов реакции

Ключевые слова: синтез карбамида, углекислый газ, горючие примеси, катализатор, регенерация катализатора, акустическое поле, электромагнитное поле, наноструктурированный каталитический контакт.

УДК 620.22 : 419.8, 667.663.41/42 : 621.359 : 621.762. 539.3 : 539.193

Композиционные электролитические покрытия на основе меди с углеродными наноматериалами / Д.Г. КОРОЛЯНЧУК, В.Г. НЕФЕДОВ, М.Р. БУКАТИНА, М.П. ЩЕБЕЛЬСКАЯ, В.Д. ЗАХАРОВ, В.Е. ВАГАНОВ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 51 – 59. – Библиогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821

Исследованы свойства крупнокристаллических и мелкокристаллических композиционных покрытий на основе меди, осажденной из серноокислых и пирофосфатных электролитов. В качестве наполнителя использовались углеродные нанотрубки полученные методом пиролиза пропан-

бутана на оксидных катализаторах. При этом в раствор вводились как глобулы нанотрубок, так и глобулы после механического разрушения. Показано, что при концентрации нанотрубок в электролите около 1 г/л структура осадка измельчается, особенно для осадков полученных из сернокислых электролитов, а их микротвердость увеличивается примерно на 15 %.

Ключевые слова: Композиционные электролитические покрытия, углеродные наноматериалы (УНМ): углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ).

УДК 678.652,:66.022.32

Исследование свойств гранулированного теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла и различных наполнителей / Е.Ю. КРЮЧКОВА, Т.Э. РЫМАР // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 59 – 65. – Библиогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

В данной работе изучены физико-механические свойства гранулированного теплоизоляционного материала, полученного пропусканием жидкостекольной композиции через фильеру и последующим термовспучиванием полученных гранул в лабораторной СВЧ-установке. Жидкостекольная композиция состоит из жидкого натриевого стекла и неорганического минерального наполнителя различного типа и количества в исходной смеси. Определено влияние вида и количества применяемого наполнителя на следующие свойства свойства гранул: кажущуюся, истинную и насыпную плотность, сорбционную влажность и водопоглощение. Определены оптимальные тип и содержание минерального наполнителя для получения гранулированного материала с высокими физико-механическими показателями.

Ключевые слова: теплоизоляция, негорючесть, жидкое стекло, вспучивание, минеральный наполнитель, плотность.

УДК 66.011 : 663.812

Управление процессом приготовления сахарного сиропа при производстве кваса / Е. И. ЛИТВИНЕНКО, С. Н. БЫКАНОВ, А. А. ЛИТВИНЕНКО, И. В. БАБКИНА // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 66 – 70. – Библиогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Разработана функциональная схема управления процессом получения сахарного сиропа при производстве кваса, рассмотрены различные структуры контуров регулирования. Рекомендован выбор современных средств контроля и управления, которые позволяют проводить процесс приготовления сахарного сиропа при оптимальных параметрах и получать продукт высокого качества. Представлена технология производства сахарного сиропа, способы его получения и специальное технологическое оборудование.

Ключевые слова: сахарный сироп, сироповарочный аппарат, квас, автоматизированный комплекс, управление, преобразователь, контур, регулирование, датчик, пускатель.

УДК 665.58

Косметическое масло для очищения кожи / Т.Т.НОСЕНКО, Т.А. ВОЛОЩЕНКО, Т.В. СИДОРЕНКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 71 – 77. – Библиогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.

Проведены исследования по созданию косметического масла для очищения кожи, в частности, создания композиции растительных масел исходя из физиологического действия растительных масел, их жирнокислотного состава и рекомендуемых соотношений основных жирных кислот. Разработаны рецептуры жировых композиций максимально приближенные к рекомендованным соотношениям жирных кислот (олеиновая : линолевая, линолевая : линоленовая). В рецептуре косметического масла было использовано масло семян бузины черной, полученное в лабораторных условиях, с высоким содержанием полиненасыщенных жирных кислот. Определено содержание каротиноидов в косметическом масле.

Ключевые слова: косметическое масло, жирные кислоты, растительные масла, полисорбат-20, кромоллент, эфирные масла, кожа

УДК 666.3.016

Получение ультрадисперсных алюмооксидных порошков, модифицированных добавками нанодисперсного диоксида циркония / С.Ю. САЕНКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 78 – 84. – Библиогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

В статье представлены результаты исследований по разработке способа получения бимодальных порошковых композиций составов $Al_2O_3 - ZrO_2$ (5 % Y_2O_3) и $Al_2O_3 - ZrO_2$ (4 % MgO), который основан на насыщении глинозема ($\gamma-Al_2O_3$) водными растворами азотнокислых солей Zr, Y и Mg с последующей термообработкой. Данный способ позволяет получить равномерно распределенные в глиноземе нанокристаллические зерна диоксида циркония преимущественно тетрагональной модификации с размером частиц (0,05 – 0,1) мкм, что благоприятно влияет на качественное уплотнение и спекание изделий требуемой формы.

Ключевые слова: порошки, диоксид циркония, измельчение, распределение частиц по размерам, фазовый состав, алюмооксидная керамика.

УДК 666.9.015.7 : 536.78

Термодинамический анализ реакций в системе $Si - Ca(OH)_2 - H_2O$ / А.А. САЛЕЙ, Л.А. СНЕЖКО, А.А. СИГУНОВ, Т.В. КРАВЧЕНКО, Л.А. ХМАРСКАЯ, М.М. КОНОНОВИЧ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 85 – 91. – Библиогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

В статье приведены результаты термодинамического анализа реакций в системе $Si - Ca(OH)_2 - H_2O$, характерной в технологии производства ячеистых газобетонов. Показана возможность осуществления направленного синтеза минералогического состава продуктов гидратации в

изучаемой системе. В качестве одного из продуктов реакции гидратации рассматривались такие гидросиликаты кальция, как тоберморит, фашагит, ксонотлит, гиролит, окенит и гиллебрандит, имеющие наиболее согласованные исходные термодинамические характеристики. Анализ полученных результатов расчетов свидетельствует о том, что наименьшим значениям изменения энергии Гиббса реакций образования гидросиликатов соответствуют стехиометрические соотношения исходных компонентов.

Ключевые слова: газобетон, металлический кремний, термодинамический анализ, известь, гидратация, минералообразование, энергия Гиббса.

УДК 502.31

Гражданская активность населения городов и роль в ней экологической информации / Н.Н. САМОЙЛЕНКО, А.Н. РАССОХА, В.И. АВЕРЧЕНКО, О.О. МАМЕДОВА // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 92 – 98. – Библиогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Рассмотрены вопросы участия общественности в решении экологических проблем города. На основе результатов анкетирования определен уровень информированности населения об экологическом состоянии города и готовности представителей общественности к инициативному участию в его улучшении. Показано недостаточное распространение экологической информации среди горожан. Охарактеризованы направления активизации получения экологической информации жителями города, являющейся основой формирования их экологического поведения и общественной активности. Отмечена необходимость усиления коммуникационного процесса между общественными советами и населением.

Ключевые слова: урбанизованные территории, экологическое состояние, анкетирование, экологическое информирование, общественные советы.

УДК 66.069.833

Контроль температуры масличного сырья в процессе тепловой обработки / В.В. СЕБКО, В.Н. БАБЕНКО, Т.С. ТИХОМИРОВА, К.А. ПЕТУХОВА, А.К. МИНКОВА // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 99 – 105. – Библиогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Исследован трехпараметровый вихретоковый метод измерительного контроля среднего диаметра $d_{\text{ср}}$, удельного электрического сопротивления ρ_t и температуры t образцов масличного сырья. Приведены основные соотношения, которые описывают данный метод измерительного контроля. Разработан алгоритм измерительных и расчетных процедур определения параметров образца масличного сырья на базе трансформаторного вихретокового преобразователя (ТВП). Приведена схема теплового ТВП которая позволяет имитировать нагрев пробы масличного сырья в процессе совместного измерительного контроля трех параметров образца.

Ключевые слова: микроволновая камера, вихретоковый метод, измерительный кон-

троль, вихретоковое устройство, тепловой преобразователь, совместный контроль трех параметров.

УДК 666.762

Оптимизация состава комплексного антиоксиданта / Г.Д. СЕМЧЕНКО, Д.А. БРАЖНИК, В.В. ПОВШУК, И.Н. РОЖКО, Е.Е. СТАРОЛАТ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 106 – 111. – Библиогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

В работе представлены результаты оптимизации комплексного антиоксиданта, состоящего из Al, этилсиликата и оксалата никеля, для защиты от окисления графита в периклазографитовых изделиях. Установлена зависимость распределения показателей прочности образцов и открытой пористости от содержания компонентов в составе комплексного антиоксиданта. Показано, что независимо от соотношения компонентов в составе комплексного антиоксиданта открытая пористость периклазоуглеродистых огнеупоров после термообработки при 180 – 200 °С не превышала 17 %.

Ключевые слова: антиоксидант, этилсиликат, периклаз, оксалат никеля, оптимизация.

УДК 678.652 : 66.022.32

Изучение свойств теплоизоляционных материалов холодной поризации на основе жидкостекольного гранулята / В.В. УНКОВСКАЯ, Т.Э. РЫМАР // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 112 – 118. – Библиогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

В данной работе исследованы свойства теплоизоляционных материалов, изготовленных на основе вспученных жидкостекольных гранул и связующего, полученных путем холодного вспучивания с помощью различных газообразователей. Связующее состоит из натриевого жидкого стекла, наполнителя, отвердителя, поверхностно - активного вещества и газообразователя. Обоснован выбор газообразователей. Было подобрано оптимальное соотношение гранулированного материала и жидкостекольного связующего. Было изучено влияние количества и вида газообразователя на физико-механические свойства полученных вспененных блоков: плотность, предел прочности при изгибе, предел прочности при сжатии, водопоглощение, гигроскопичность. Определено оптимальное содержание разного газообразователя в системе связующего для получения теплоизоляционных материалов.

Ключевые слова: жидкое стекло, газообразователь, вспученные гранулы, связующее, вспенивание, отверждение, плотность.

Получение керамических матриц на основе пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ / В.А. ШКУРОПАТЕНКО, Р.В. ТАРАСОВ, К.В. ЛОБАЧ, В.В. СТЕПИНА, А.Г. МИРОНОВА, М.А. ОДЕЙЧУК // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 30 (1139). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 119 – 128. – Библиогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Приведены результаты исследований твердофазного синтеза и получения плотных образцов пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$. Методом горячего прессования в вакууме при $T = 1450$ °С, $P = 50$ МПа и времени выдержки 1 час получены керамические образцы пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ с относительной плотностью 92,5 % и пределом прочности при изгибе 58,74 МПа. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показано, что полученный материал, в основном, представлен пирохлором $Gd_2Zr_2O_7$ и незначительным количеством исходных оксидов. Предоставлены рекомендации относительно использования данных исследований для разработки керамических материалов, предназначенных для иммобилизации актиноидов и РЗЭ-актиноидной фракции ВАО.

Ключевые слова: твердофазный синтез, керамические матрицы, пирохлор, радиоактивные отходы, горячее прессование, измельчение.

ABSTRACTS

UDC 663.253.34

Evaluation of the protective effect of antioxidants on anthocyanins in rose table wine / M.V. BIL'KO // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 3 – 11. – Bibliogr.: 19 names. – ISSN 2079-0821.

The anthocyanins are the most important components of rose. Anthocyanins show low-stability in rose wine. The article presents the results of the study of the anthocyanins complex in rose wine and rose wine model system by HPLC and antioxidants efficiency of using to protect the representatives of anthocyanins from oxidation. Rose table dry wine anthocyanins are presented in three groups. Glycosides delphinidin, cyanidin, petunidin, peonidin, malvidin, their acetyl and n-coumaroyl derivatives were found. It is found that the oxidation induced model systems results in reduced anthocyanin content at 3 – 32 % depending on the variant of the experiment. Installed greater resistance to oxidation glycosides malvidin and glycosides peonidin. It was proved that sulphur dioxide and reduced glutathione ensured preservation of model system rose wine anthocyanins by 94 %. It was shown that the combination of antioxidants, which include glutathione yeast recovery, sulfur dioxide with or without tannin in rose wine helps protect malvidin glycosides and their derivatives, to-torye account for more than 2/3 of anthocyanins from oxidation. Established some antioxidant effect of anthocyanins in relation to others.

Keywords: rose wine, high performance liquid chromatography, anthocyanins, antioxidative effect, oxidation.

UDC 681.513.63 : 519.712

Double-step adaptive algorithm of identification of non-stationary objects / A.A. BOBUKH, A.M. DZEVOCHKO, M.A. PODUSTOV, A.S. KRAVCHENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 11 – 17. – Bibliogr.: 9 names. – ISSN 2079-0821.

At design of the computer integrated control systems (CICS) of stationary and non-stationary objects of the majority of chemical and adjacent productions it is necessary to have rather reliably working algorithms of identification. The recurrent method of the smallest squares and its various modifications developed for identification of stationary technological objects, which turn out by minimization of square functional and use direct measurements of input and output parameters at creation of estimation, are analyzed. In article it is shown, that for identification of non-stationary technological objects the specified adaptive algorithms of identification have limited functionality and small accuracy. Therefore, the double-step speed-optimized algorithm of non-stationary technological objects identification is offered. It allows to use on each iteration not all available information on background of object, as it becomes in a recurrent method of the smallest squares, but data only of two last supervisions, that gives the chance to trace drift of identification objects parameters of the majority of chemical and adjacent productions that conducts to improvement of objects management process quality, and it in turn provides positive economic effect.

Keywords: recurrent method of the smallest squares, double-step adaptive algorithm of non-stationary technological objects identification.

Computer calculations of equilibrium composition for multicomponent solution / M.N. VOLOBUYEV, R.P. MIGUSCHENKO, A.L. SINCHESKUL, A.V. KRAMARENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 18 – 21. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

For computer calculations of multicomponent systems composition, including electrolyte solutions, provided an own program. Minor restrictions on the nature of interactions in system can significantly simplify algorithm for finding a solution without loss of accuracy. Program algorithm description contain only tree positions. Checking the program operation was carried out in two ways. First one is comparing program results with the exact calculation for simplest systems. For such purposes we used a multibasic acid (H_3PO_4) solution. In this case coincidence for obtained results is perfect. The second way is comparison of calculated and experimental values for buffer solution pH. In buffer systems $KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ higher calculation error was about 1 %. According to results of comparison it can be concluded that program allows to obtain particle concentrations with acceptable accuracy for most technological problems. Program implementation simplicity allows not only to solve technological problems, but also to work with students and as a basis for writing more generalized application.

Keywords: computer calculations, program realization, algorithm of solution, electrolyte solution, equilibrium composition, multicomponent solution.

Improved wastewater treatment technology factories producing cheese / I.V. KHITROVA, I.V. PASHKINA, K.S. GLYADYA // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 22 – 30. – Bibliogr.: 8 names. – ISSN 2079-0821.

The work deals with the problem of pollution of surface waters by nitrogen compounds resulting from the discharge of inadequately treated industrial wastewater treatment plants for the production of cheese. Various configurations of application for wastewater treatment of ammonia nitrogen tralytsiynyh methods nitryfykatsiyi and denitrification require significant costs or chemicals to meet the needs carbon sources or increased costs of electricity for pumping effluent. In this regard was investigated the possibility of removing ammonia nitrogen from sewage plant producing cheese by ion exchange, using cation exchanger KU-2-8, vermiculite and klinoptylolitu "Akvamultolayt." Comparison of three dynamic volumetric capacity cation showed that the cation exchanger KU-2-8 and vermiculite are almost the same capacity for ammonium ions, which is higher than the capacity klinoptylolitu. The developed technological scheme wastewater treatment plant for the manufacture of cheese.

Keywords: ion exchange, the ammonium nitrogen, waste water, production of cheese, cationic, dynamic volumetric capacity, regeneration.

The ways of modernization of annular flow of liquid media / A.N. DUBOVETS, I.I. LITVINENKO, M. A. PODUSTOV, E. I. LITVINENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 30 (1139). – (Series: Khimiy, khimichna tehnolohiya ta ecolohiya). – P. 30 – 39. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

A method is proposed modernization of the slot level control that allows you to eliminate the effect of liquid density on the results of the regulation, to reduce the sensitivity threshold of the regulator and control error. In addition, excludes errors caused by the presence of foam and wave formation on the surface of the liquid sticking on the sensor element controller of the solid phase of slurries, suspensions. Float sensing element of the regulator should be replaced with the sensor element, consisting of two slits. The gap is set so that when a predetermined level of liquid in the receiving tank flow regulator Q1 and Q2 of the liquid out of the slits are of equal value.

The sensitivity threshold and measurement error slotted regulator liquid medium can be reduced through use of sensitive elements that implement the differential principle, when the output signal of the sensing element is equal to 0 for a given level of liquid medium in the receiving capacity of the regulator, but is opposite in sign of the increment corresponding to the increase and decrease in the level relative to a predetermined value.

Float sensing element gap of the liquid flow regulator should be replaced with the sensor element, consisting of two slits in the choice of their parameters in accordance with the requirement

Keywords: sensor, air gap, suspension, slurry, hopper, tube, float, density, cylindrical, differential.

Intensification technology for production biogas and fertilizer from municipal sewage sludge / A.V. IVANCHENKO, A.R. BELIANSKA // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 39 – 45. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

The analysis prospects introduction technologies for production biogas and fertilizer from municipal sewage sludge in Ukraine and abroad. It is noted, that one of the unresolved issues in the implementation of biogas plants in Ukraine remains the reduction of duration their work. For the first time effect of preliminary dispersion sewage sludge the duration of the process anaerobic digestion. In a laboratory reactor was loaded with 8 g of sludge at the exit from the installation mass of digested sludge was 5,44 g (68 %), 2,56 g (38 %) raw materials refracted into biogas volume 0,07 dm³. It is shown that the dispersion accelerates speed separation of biogas in 2,2 times. Investigated the structure dispersed activated sludge, as a result of dispersing it becomes thicker and processes have been intensified. Chemical analysis fermented complex fertilizers based on the urban waste water treatment facilities this composition, %: organic – 62,8; total nitrogen (N) – 6,5; phosphorus (P₂O₅) – 4,2; potassium (K₂O) – 0,4. The technological scheme the site biogas production and complex fertilizers with the use of a dispersant and anaerobic digestion plant.

Keywords: activated sludge, dispersing, anaerobic digestion, biogas, complex fertilizers, urban wastewater.

The mechanism of nano activity complexes formation Rh-Pd catalysts for cleaning CO₂ in production of carbamid / *V.V. Kazakov* // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 45 – 50. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

The main results of research on the regeneration of spent catalyst RPK-1 under the influence of electromagnetic and acoustic fields. It is shown that the treatment of the catalyst particles monochromatic beam sonar and polaritons, the formation of homogeneous centers nanokataliza and parallel to the annihilation of the catalytic sites are responsible for third-party chemical reactions. Differential equations that describe the mechanism for changing concentrations of the major products of the reaction. It is concluded that the spatial and temporal distribution of radical (H[•], OH[•]) and molecular products (H₂, H₂O₂) produced when exposed to water electromagnetic and acoustic waves. Analysis of physical, chemical and technical characteristics of the catalyst shown that electromagnetic and acoustic fields generated nanostructured catalytic contact with a physico-chemical characteristics, previously not observed in similar catalysts.

Keywords: synthesis of carbamid, carbon dioxide, combustible impurities, catalyst, catalyst regeneration, acoustic field, electromagnetic field, nanostructured catalyst contact.

UDC 620.22 : 419.8, 667.663.41/42 : 621.359 : 621.762. 539.3 : 539.193

Composite electrolytic coatings based on copper and carbon nano-materials / *D.G. KOROLLYANCHUK, V.G. NEFEDOV, M.R. BUKATINA, M.P. SHCHEBELSKAYA, V.D. ZAKHAROV, V.E. VAGANOV* // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 51 – 59. – Bibliogr.: 7 names. – ISSN 2079-0821.

This work is devoted to the continuation of studies of the properties of composite electrolytic coatings with carbon nanotubkami as a filler. Usually, for obtaining wear-resistant and hard composite electroplating in an electrolyte injected to fill at a concentration of 500 g/l. As a filler, the most commonly used powders of hard materials: diamond, carbides, nitrides and oxides of metals. To reduce friction coating may introduce graphite. A special form of carbon nanotubes are, nanofibers, fullerenes. In our previous work it was shown that the composite electrolytic nickel based coatings containing carbon nanotubes at a concentration of 1 g/l of the crystal size decreases, and the microhardness increased to 30 %. In the above paper we continue the investigation of composite electrolytic coatings with carbon nanomaterials. The template used copper precipitates derived from sulfuric acid electrolytes and pyrophosphate. The filler used globule carbon nanotubes produced by pyrolysis of propane-butane mixture in the catalyst of nickel oxide, and magnesium. Concentration of the suspension was also up 1 %. It is shown that, when introduced into the electrolyte nanocarbon particles crystallite size is significantly reduced. Old polarization studies have shown that over-voltage slightly shorter. Current output on the concentration of carbon nanotubes in the electrolyte is practically independent and is about 98 %. The microhardness of the composite coatings obtained from sulfuric acid electrolyte is increased by 15 %, and from pyrophosphate – 7 %.

Keywords: Composite electrolytic coatings, carbon nanomaterials (CNM), carbon nanotubes (CNT), carbon nanofibers (CNF).

UDC 678.652 : 66.022.32

Study of the properties of granular insulation material based on liquid glass and various fillers / E.Ju. KRJuChKOVA, T.E. RYMAR // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 59 – 65. – Bibliogr.: 2 names. – ISSN 2079-0821.

In recent years in the field of building materials there is great interest in finding new inorganic insulation and methods for their production.

This study examined the physical-mechanical properties of the granular thermal insulating material, obtained by passing the liquid glass composition through a drawplate and subsequent thermal swelling of obtained granules in a laboratory microwave unit. Liquid glass composition consists of soda glass and an inorganic mineral filler of various types and quantities which is in the initial mixture. The influence of the type and amount of filler on the next properties of the granules is defined: apparent, true and bulk densities, sorption humidity and water absorption. The optimum content and type of the filler to obtain a granular material with high physical-mechanical characteristics is defined. It is proved that zinc oxide is acceptable filler for the production of thermal insulation materials.

Keywords: thermal insulation, fire protection, liquid glass, swelling, mineral filler, density.

UDC 66.011 : 663.812

Sugar syrup preparation process control in kvass production / E.I. LYTVYENKO, S.N. BYKANOV, A.A. LYTVYENKO, I.V. BABKINA // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 66 – 70. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

The functional block diagram of the control process of obtaining sugar syrup in the production of kvass is developed. The different structures of control loops are developed. Control loop water supply, contour dosing feed sugar, the control loop process temperature, control loop time cooking syrup, contour control sugar levels, water and finished syrup, control loop pump motor, control circuit filter differential pressure, the contour of the quality control of sugar syrup, are considered. The structure and operation of control circuits are described. The choice of modern process control has been recommended. In functional control scheme was used automated complex (programmable logic controller). Selection converters, diaphragms, actuators, actuators, valves, sensors, thermocouples, sensors, densitometers for the operation of the functional control scheme was recommended. Control and management process proposed in the paper allow for the preparation of sugar syrup with the optimal parameters and to receive a specified product quality. Technology of production of sugar syrup, methods for its preparation and special technological equipment are presented.

Key words: sugar syrup, apparatus for cooking syrup, kvass, automated complex, control, converter, circuit, regulation, sensor, actuator.

UDC 665.58

Cosmetic oil for skin cleaning / T.T. NOSENKO, T.O. VOLOSCHENKO, T.V. SIDORENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 71 – 77. – Bibliogr.: 11 names. – ISSN 2079-0821.

Researching for creation of cosmetic oil for skin cleaning was carried out in this work. In particu-

lar, vegetable oil compositions were created on the basis of their physiological effect, fatty acids composition and recommended ratio of main fatty acids. Designed formulations of fat compositions maximally approximated to recommended ratios of main fatty acids (oleic : linoleic, linoleic : linolenic). The main oils for dry skin were sunflower higholeic oil, containing about 84 % oleic acid, and rape oil which contains α -linolenic acid. Apricot and grape seed oil, jojoba and almond oils were predominated in fat formulations for normal skin type. The laboratory obtained oil from *Sambucus nigra* seeds was also included in oil compositions. It was abounded on polyunsaturated fatty acids – linoleic and α -linolenic acid. The content of carotenoids was determined in cosmetic compositions too. These pigments increase the regeneration of skin epithelium due to their antioxidant properties. The sources of carotenoids in designed formulations were *Sambucus* and rape oils. Thus, the formulations of new cosmetic oils that can be used for skin cleaning were designed in this study.

Key words: cosmetic oil, fatty acids, vegetable oil, polysorbate-20, cromollent, essential oils, skin

UDC 666.3.016

Production of ultra dispersed alumina powders, modified by additives of nanosized zirconia / S.YU. SAYENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 78 – 84. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

In article the results of researches on development of a method of production bimodal powder compositions of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (5 % Y_2O_3) and $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (4 % MgO) are presented, which is based on oxide alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) saturation by water solutions of nitrate Zr, Y and Mg salts with the subsequent heat treatment. It is set that this method allows to produce the nanocrystal grains of dioxide zirconia which are evenly distributed in oxide alumina structure of mainly tetragonal modification with a size of particles 0,05 – 0,1 μm , that favorably influences high-quality consolidation and sintering of products of the demanded form. This method provides the high degree of transformation of transitional forms of alumina oxide into stable modification – corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) with fine-grained structure (< 4 μm).

Uniform distribution of the modifying additives composition of $\text{ZrO}_2 - 5\% \text{Y}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2 - 4\% \text{MgO}$ also promotes the effective growing of material to the high degree of dispersion, that must favourably influence on a quality of samples formation and sintering.

The made powders are perspective for production of high density ceramics of different setting.

Keywords: powders, zirconia, milling, particle size distribution, phase composition, alumina ceramics.

UDC 666.9.015.7 : 536.78

Thermodynamic analysis of the reactions in the system $\text{Si} - \text{Ca}(\text{OH})_2$ / A.A. SALEY, L.O. SNIZHKO, O.O. SIGUNOV, T.V. KRAVCHENKO, L.O. KHMARSKA, M.M. KONONOVICH // Visnyk NTU "KhPI". – 2015. – № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 85 – 91. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

It was presented the results g thermodynamic analysis of the reactions in system $\text{Si} - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$, that is typical for technology of cellular gas concrete The possibility of realization of directional synthesis mineralogical composition of hydration product has been revealed in the investigated system.

As one of hydration products were considered calcium hydrosilicate as tobermorite, foshagite, xonotlite, girolite, okenite and hillebrandite. They have possessed the most consistent initial thermodynamic characteristics. Analysis of calculation results achieved that the smallest value of Gibbs energy change of formation reactions hydrosilicates are corresponding to the stoichiometric ratio of the initial components. Nature of Gibbs energy change from temperature is ambiguous and depends on the ratio of calcium hydroxide and metal silicon in the hydrated system. Analysis of research results displays that the least stable with increasing pH of solution is girolite, and most sustainable is hillebrandite, solubility occurs almost at the equilibrium pH of saturated solution of calcium hydroxide. Under normal conditions of hydration and lime surplus all previously formed low-basic hydrous directly or sequentially transformed into high-basic: okenite in girolite, girolite in tobermorite, xonotlite in tobermorite, xonotlite in foshagite, foshagite in hillebrandite. Thermodynamic probability of passing of such reactions has been confirmed by negative values of Gibbs energy reactions.

Keywords: concrete, metal silicon, thermodynamic analysis, lime, hydration, mineralization, Gibbs energy.

UDC 502.31

Public activity of the population of cities and the role of environmental information therein / N.N. SAMOILENKO, A.N. RASSOHA, V.I. AVERCHENKO, O.O. MAMEDOVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 92 – 98. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The current trend of growth of urbanized areas and the deteriorating environmental situation in their is shows. The problems of community participation in making decisions on environmental concerns of the city are considered. Based on the results of questionnaire the level of public awareness about the ecological state of the city is defined, as well as preparedness of initiative citizens in improving it. Insufficient dissemination of ecological information among townspeople was observed. This fact is an obstacle for the formation of environmental awareness of inhabitants of the city, as well as in the implementation of practical activities to protect the environment in their place of residence. In order to increase their awareness, joint work is needed for all participants of information process in society: authorities of environmental management, enterprises, public service organizations and others. Revitalization of the work of community councils operating in Ukraine with state authorities is appropriate. This will expand the functions of the citizens in finding solutions for ecologically important social tasks. Thus, it is necessary to increase the level of dissemination of information about the activities of such councils in the population, as well as significantly improve the communications between them.

Keywords: urbanized territories, ecological condition, questionnaire, ecological informing, community council.

UDC 66.069.833

Temperature control of oilseeds during thermal processing / V.V. SEBKO, V.N. BABENKO, T.S. TIKHOMIROVA, K.A. PETUKHOVA, A.K. MINKOVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 99 – 105. – Bibliogr.: 9 names. – ISSN 2079-0821.

Investigated three-parameter eddy current method of measuring the average diameter control d_{sr} , electrical resistivity ρ_t and temperature t samples of oilseeds. The basic relationships that describe this method of measuring control. The algorithm of the measurement and calculation procedures for the measurement of the sample on the basis of oilseeds transformer eddy probe TVP. The scheme of heat RTA which allows you to simulate the heating of the sample of oilseeds during the joint control of the measuring three parameters of the sample. Thus, the aim is to develop a method of measuring three-parameter eddy current control of geometrical, electrical and thermal parameters of the sample on the basis of oilseeds heat transformer eddy probe TVP when simulating the process of heating at temperatures ranging from 20 °C to 160 °C, which corresponds to the process of thermal treatment of industrial. In this case, if you use a fixed frequency f , measured with the heating of the samples and to determine the temperature-dependent parameter x_t taken from the test range, you can get a rational modes of heat eddy current device.

Keywords: micro camera, eddy current method, measurement control, eddy current device, thermal converter, joint control of three parameters.

UDC 666.762

Optimization of complex antioxidant composition / G.D. SEMCHENKO, D.A. BRAZHNIK, V.V. POVSHUK, I.N. ROZHKO, E.E. STAROLAT // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 106 – 111. – Bibliogr.: 8. – ISSN 2079-0821.

The protection of carbon from oxidation at high temperatures is carried out by using antioxidants. Development of new complex of antioxidants and their distribution around the particles of graphite in the carbon sheaf of periclescarbon refractories is presented a considerable practical interest.

The results of the optimization of complex antioxidant consisting of Al, ethylsilicate and nickel oxalate, for protect against oxidation of carbon in periclescarbon products are presented. The dependence of the samples strength rates distribution and open porosity from the content of components in the composition of complex antioxidant are found. It is shown that irrespective of the components ratio in the composition of the complex antioxidant the open porosity periclescarbon se refractory after heat treatment at 180 – 200 °C does not exceed 17 %. High porosity may be related to the fact that during the temperature heat treatment the gaseous products of decomposition of nickel salt are allocated as a result of physical-chemical transformations of nickel oxalate. Therefore, synthesized precipitate of nickel oxalate has heat advisable before using of nickel organic precursor for remove of decomposition products of salt.

Keywords: antioxidant, ethylsilicate, periclas, nickel oxalate, optimization.

UDC 678.652:66.022.32

Studying the properties of insulation materials cold porization based on liquid glass granulate / V.V. UNKOVSKAYA, T.E. RYMAR // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 112 – 118. – Bibliogr.: 2 names. – ISSN 2079-0821.

In recent decades, a growing interest in the possibility of replacing organic polymeric inorganic insulation foam that combine low thermal conductivity of heat resistance and incombustibility.

In this paper we investigate the properties of thermal insulation materials made on the basis of swollen liquid glass granules and binder obtained by cold swelling by dint of different blowing agents.

The binder consists of sodium liquid glass, filler, hardener, surface - active substance and a blowing agent. The choice of blowing agents. Was to find the optimal ratio of the granular thermal insulation material and liquid glass binder. Was investigated the effect of the amount and type of blowing agent in the physical and mechanical properties of the received swelling blocks: density, flexural strength, compressive strength, water absorption, hygroscopicity. The optimal content of different blowing agent in a communication system for thermal insulation materials.

Keywords: liquid glass, a blowing agent, swollen granules, the binder, foaming, curing, density.

UDC 621.039.736

Obtaining of ceramics matrix based on the pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$ / V.A. SHKUROPATENKO, R.V. TARASOV, K.V. LOBACH, V.V. STYPINA, A.G. MYRONOVA, M.A. ODEYCHUK // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 30 (1139). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 119 – 128. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The solid-state synthesis of gadolinium zirconate pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$ and obtaining of dense samples $Gd_2Zr_2O_7$ are investigated. The solid-state synthesis of pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$ spent in vacuum at temperature 1450 °C within 2 hours. Research of phase structure of the synthesized pyrochlore powder has shown, that under the given conditions on the X-ray diffraction pattern together with pyrochlore lines x-ray lines of oxides initial components are observed. Ceramic samples of pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$ with relative density 92,5 % were produced by the method of hot pressing in vacuum at temperature 1450 °C, compacting pressure 50 MPa and mold-cycle time 1 hour. By methods X-ray diffraction analysis and electronic microscopy it is shown, that the received material, basically, it is presented pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$ and insignificant quantity initial oxides. Bending strength, calculated by results of tests for diametrical compression of such samples, makes 58,74 MPa. Recommendations concerning use of the given researches for development of the ceramic materials intended for immobilization of actinide elements and REE-actinide of fraction high-level radioactive waste are given.

Keywords: solid-state synthesis, ceramic matrix, pyrochlore, radioactive waste, hot pressing, milling.

Зміст

1.	М.В. БИЛЬКО ОЦЕНКА ЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ АНТИОКСИДАНТОВ НА АНТОЦИАНЫ РОЗОВЫХ СТОЛОВЫХ ВИНМАТЕРИАЛОВ	3
2.	А.А. БОБУХ, А.М. ДЗЕВОЧКО, М.А. ПОДУСТОВ, А.С. КРАВЧЕНКО ДВУХШАГОВЫЙ АДАПТИВНЫЙ АЛГОРИТМ ИДЕНТИФИКАЦИИ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ОБЪЕКТОВ	11
3.	М.Н. ВОЛОБУЕВ, Р.П. МИГУЩЕНКО, А.Л. СИНЧЕСКУЛ, А.В. КРАМАРЕНКО КОМПЬЮТЕРНЫЙ РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО РАСТВОРА	18
4.	І.В. ХИТРОВА, І.В. ПАШКІНА, К.С. ГЛЯДЯ УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИСТКИ СТІЧНИХ ВОД ЗАВОДІВ З ВИРОБНИЦТВА СИРУ	22
5.	А.Н. ДУБОВЕЦ, И.И. ЛИТВИНЕНКО, М.А. ПОДУСТОВ, Е.И. ЛИТВИНЕНКО СПОСОБЫ МОДЕРНИЗАЦИИ ЩЕЛЕВЫХ РЕГУЛЯТОРОВ РАСХОДА ЖИДКИХ СРЕД	30
6.	А.В. ІВАНЧЕНКО, О.Р. БЄЛЯНСЬКА ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ ТА КОМПЛЕКСНИХ ДОБРІВ З ОСАДІВ МІСЬКИХ СТІЧНИХ ВОД	39
7.	В.В. КАЗАКОВ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОАКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ Rh-Pd КАТАЛИЗАТОРА ОЧИСТКИ CO ₂ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАРБАМИДА	46
8.	Д.Г. КОРОЛЯНЧУК, В.Г. НЕФЁДОВ, М.Р. БУКАТИНА, М.П. ЩЕБЕЛЬСКАЯ, В.Д. ЗАХАРОВ, В.Е. ВАГАНОВ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ МЕДИ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ	51
9.	Е.Ю. КРЮЧКОВА, Т.Э. РЫМАР ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАНУЛИРОВАННОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА И РАЗЛИЧНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ	59
10.	Е.И. ЛИТВИНЕНКО, С.Н. БЫКАНОВ, А.А. ЛИТВИНЕНКО, И.В. БАБКИНА, УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ПРИГОТОВЛЕНИЯ САХАРНОГО СИРОПА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КВАСА	66
11.	Т.Т. НОСЕНКО, Т.О. ВОЛОЩЕНКО, Т.В. СІДОРЕНКО КОСМЕТИЧНА ОЛІЯ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ШКІРИ	71
12.	С.Ю. САЕНКО ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ ПОРОШКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ	78
13.	А.А. САЛЕЙ, Л.А. СНЕЖКО, А.А. СИГУНОВ, Т.В. КРАВЧЕНКО,	

	<i>Л.А. ХМАРСКАЯ, М.М. КОНОНОВИЧ</i>	
	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ В СИСТЕМЕ Si – Ca(OH) ₂ – H ₂ O	85
14.	<i>Н.М. САМОЙЛЕНКО, О.М. РАССОХА, В.І. АВЕРЧЕНКО, О.О. МАМЕДОВА</i>	
	ГРОМАДСЬКА АКТИВНІСТЬ НАСЕЛЕННЯ МІСТ ТА РОЛЬ В НІЙ ЕКОЛОГІЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ	92
15.	<i>В.В. СЕБКО, В.Н. БАБЕНКО, Т.С. ТИХОМИРОВА, К.А. ПЕТУХОВА, А.К. МИНКОВА</i>	
	КОНТРОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ МАСЛИЧНОГО СЫРЬЯ В ПРОЦЕССЕ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ	99
16.	<i>Г.Д. СЕМЧЕНКО, Д.А. БРАЖНИК, В.В. ПОВШУК, І.М. РОЖКО, О.Є. СТАРОЛАТ</i>	
	ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ КОМПЛЕКСНОГО АНТИОКСИДАНТУ	106
17.	<i>В.В. УНКОВСКАЯ, Т.Э. РЫМАР</i>	
	ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ХОЛОДНОЙ ПОРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ЖИДКОСТЕКЛЬНОГО ГРАНУЛЯТА	112
18.	<i>В.А. ШКУРОПАТЕНКО, Р.В. ТАРАСОВ, К.В. ЛОБАЧ, В.В. СТЕПИНА, А.Г. МИРОНОВА, М.А. ОДЕЙЧУК</i>	
	ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПИРОХЛОРА Gd ₂ Zr ₂ O ₇	119
19.	РЕФЕРАТИ	129
20.	РЕФЕРАТЫ	136
21.	ABSTRACTS	144

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

«ХП»

Збірник наукових праць

Серія:
Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 30 (1139)

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

Технічний редактор С.З. Зеленцов

Відповідальний за випуск канд. техн. наук Г.Б. Обухова

***АДРЕСА РЕДКОЛЕГІЇ:** 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21, НТУ «ХП»*

Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей

Тел. (057) 707-60-51, e-mail: szelentcov@mail.ru

Обл.-вид. № 25-15

Підп. до друку 06.07.2015 р. Формат 60×84 1/16.

Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.

Друк – різнограф. Ум. друк. аркушів 8,6

Наклад 300 прим. Зам. 801374. Ціна договірна.

Видпвничий центр НТУ «ХП». Свідоцтво про державну реєстрацію суб'єкта видавничої справи ДК № 3657 від 24.12.2009 р.
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Надруковано у ТОВ «ПЛАНЕТА-ПРИНТ»

61002, Харків, вул. Фрунзе, 16

ЄДРПОУ 312531 від 19.12.2000 р.