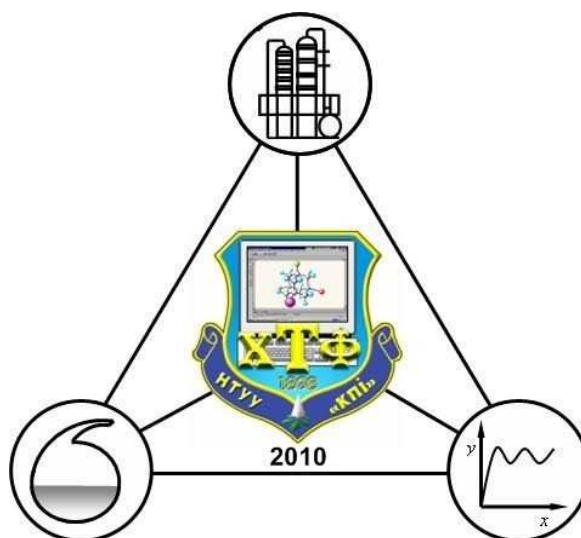


Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

Хіміко-технологічний факультет
Наукове товариство студентів та аспірантів



III Міжнародна
конференція студентів, аспірантів та молодих
вчених з хімії та хімічної технології

21-23 квітня
Збірка тез доповідей учасників

Київ 2010

Рецензенти: д.т.н., проф. Астрелін І.М.
д.х.н., проф. Фокін А.А.
д.т.н., проф. Свідерський В.А.
д.х.н., проф. Корнілович Б.Ю.
д.т.н., проф. Статюха Г.О.
д.х.н., проф. Андрійко О.О.
д.т.н., доц. Лінючова О.В.
к.т.н., доц. Племянніков М.М.

В авторській редакції
Укладач: Гайдай О. В.
Дизайн обкладинки: Жаркова А.О.

Збірка тез доповідей III Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (21-23 квітня 2010 р., м. Київ)/Укладач Гайдай О. В. -308с.

Збірка тез містить тези доповідей, в яких висвітлюються сучасні проблеми хімії та хімічної технології, розглядаються методи розробки та впровадження нових технологічних рішень, фундаментальні проблеми створення нових матеріалів, кінетики та каталізу хімічних процесів, екологічні аспекти хімічної технології.

Наклад 150 примірників
(с) Усі права авторів захищені. Використання
матеріалів тільки з письмової згоди авторів, 2010

Звернення голови оргкомітету конференції

Шановні учасники конференції!

Ані економічна криза, ані політичний регрес у промисловості, ані політичні пристрасті об'єктивно не можуть призупинити або загальмувати непереборний потяг людини до нових знань, до наукового прогресу. При цьому в авангарді поступального в своєму розвитку руху людства вперед завжди буде молодь – з її невдоволенням існуючим і націленістю на майбутнє. Запал до нового – це характерна риса молоді. І тим більше молоді, яка з пристрастю захоплюється такою старою, такою молодою і завжди революційно спроможною наукою – хімією та її складовою – хімічною технологією. Хімія – це життя і життя – це хімія. Не дарма один з Нобелівських лауреатів (до речі, не з хімії) визнав : „Тільки хіміки дійсно розуміють життя, бо немає сумніву в тому, що усі прояви життя можна (поки що частково, а з розвитком хімічної науки – майже повністю) виразити через хімічні реакції і хімічні перетворення”.

Отже, ви знайомтесь з найжиттєвішою із наук. І немає сумніву, що запорукою стабільного розвитку держави, фундаментом її квітучого майбутнього є Ви – освічена молодь з вашим науковим ентузіазмом, з науковою сміливістю і молодістю відвагою.

Бажаю успіхів вашій конференції, хай Вам щастить в житті й науці!

І.М.Астрелін, декан хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України „Київський політехнічний інститут”, завідувач кафедри технологій неорганічних речовин та загальної хімічної технології, доктор технічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України.

СКЛАД ОРГАНІЗАЦІЙНОГО КОМІТЕТУ

Астрелін І.М.	професор, декан ХТФ, завідувач кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології, голова оргкомітету конференції
Лісовська І.В.	доцент, заст. декана ХТФ, заступник голови оргкомітету конференції
Лінючева О.В.	доцент, заст. декана ХТФ
Токарчук В.В.	доцент, заст. декана ХТФ
Сангінова О.В.	доцент, заст. декана ХТФ
Дуда Т.І.	доцент, заст. декана ХТФ
Пасічний О.М.	аспірант ІПСА, голова НТСА НТУУ «КПІ»
Жук Т.С.	м.н.с. ХТФ
Барабаш А.В.	аспірантка ХТФ
Гайдай О.В.	аспірант ХТФ
Кримець Г.В.	асистент ХТФ
Цирульова Ю.С.	студентка ХТФ, голова студради ХТФ
Мелешко Г.Є.	студент ХТФ
Пащенко О.Є	студент ХТФ
Васильєв Г.С.	студент ХТФ

СКЛАД ПРОГРАМНОГО КОМІТЕТУ

Астрелін І.М.	декан хіміко-технологічного факультету, д.т.н., професор, зав. кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології, голова програмного комітету
Лінючева О.В.	д.т.н., доцент, зав. кафедри технології електрохімічних виробництв, заступник голови програмного комітету
Фокін А.А.	д.х.н., професор, зав. кафедри органічної хімії та технології органічних речовин
Рудницька Г.А.	к.х.н., доцент, в.о. зав. кафедри фізичної та колоїдної хімії
Корнілович Б.Ю.	д.х.н., професор, чл.-кор. АН України, зав. кафедри хімічної технології кераміки та скла
Свідерський В.А.	д.т.н., професор, зав. кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
Статюха Г.О.	д.т.н., професор, зав. кафедри кібернетики хіміко-технологічних процесів
Андрійко О.О.	д.х.н., професор, зав. кафедри загальної та неорганічної хімії
Лісовська І.В.	к.х.н., заступник декана, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії
Концевой А.Л.	к.т.н., доцент кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології
Павленко В.М.	к.т.н., доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла
Сангінова О.В.	к.т.н., заступник декана, доцент кафедри кібернетики хіміко-технологічних процесів
Токарчук В.В.	к.т.н., заступник декана, доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів
Толстопалова Н.М.	к.т.н., доцент кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології
Плем'янніков М.М.	к.т.н., доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла

СЕКЦІЯ 1	ХІМІЯ, ФІЗИКО-ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН.	18
Буряк О. О., Ругаль А. О., Барвінченко В. М., Туров В. В., Супрунчук В. І.	ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТИВ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ ПІРОГЕННОГО НАНОКРЕМНЕЗЕМУ, БІОМАКРОМОЛЕКУЛ ТА КВЕРЦЕТИНУ	19
Ткаченко Ю.А., Апостолова Р.Д., Коломоец О.В., Тысячный В.П., Шембель Е.М.	БИНАРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В МАКЕТАХ ЛИТИЕВОГО И ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРОВ	20
Чигиринец Е.Э., Чебан Т.В.	К ВОПРОСУ О ФИЗИКО-ХИМИИ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ МАЛОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ	21
Погодін А.І., Кохан О.П.	ОДЕРЖАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ТА ВИРОШУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ СИСТЕМИ $Cu_6PS_5I - Cu_6PS_5Cl$	22
Дійчук В.В., Волощук А.Г., Нечипорук В.В.	ВПЛИВ СКЛАДУ СИСТЕМИ HNO_3-HCl НА ШВИДКІСТЬ РОЗЧИНЕННЯ ТА СТАН ПОВЕРХНІ МОНОКРИСТАЛІВ РТУТЬ ІНДІЙ ТЕЛУРИДУ	23
Тищенко Я.С., Ткач В.В., Лакиза С.М	ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ СИСТЕМИ $Al_2O_3 - HfO_2 - La_2O_3$	24
Ермолаева М. С., Брылёва Е.Ю.	СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ТИТАНА СУБМИКРОННОГО РАЗМЕРА	25
Кудіна О.О., Хоменко О.І., Будішевська О.Г., Воронов С.А.	ФОРМУВАННЯ НАНОРЕАКТОРІВ АМФІФІЛЬНИМИ ГРЕБІНЧАТИМИ КОПОЛІМЕРИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА	26
Костынюк А.О., Кузьмин Д.П.	СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА В РАСПЛАВЕ НИТРАТА КАЛИЯ	27
Корниенко О.А., Вавшко В.В., Холодцько Ю.М.	ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФАЗ В СИСТЕМАХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ЛАНТАНОИДОВ ПРИ 1100 °С	28
Мовчан І.Н., Червоний І.Ф., Воляр Р.Н., Реков Ю.В.	ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БОРА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ	29
Найденко С.В.	ДЕКАРБОНІЗАЦІЯ ФОСФОРИТІВ ЛАКТАТНОЮ КИСЛОТОЮ	30
Николенко А.Н., Чабан Е.В., Мельников Б.И.	СИНТЕЗ РУТИЛ-АНАТАЗНОГО КОМПОЗИТНОГО ФОТОКАТАЛИЗАТОРА	31
Понуровский В.С., Кормовицкий С.О., Ткаченко Т.В., Гетьман Е.И.	ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ КАЛЬЦИЯ НА РЗЭ В ГИДРОКСИАПАТИТЕ	32
Знак З.О., Романович І.М.	ДОСЛІДЖЕННЯ СТАБІЛІЗАЦІЇ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ КУПРУМУ (II) ХЛОРИДОМ	33
Сема О.В., Волощук А.Г., Кобаса І.М.	ВПЛИВ pH ТА СПОСОБИ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ CdSb НА ЙОГО ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ У РОЗЧИНАХ КОНТАКТНОГО ВИДІЛЕННЯ КУПРУМУ	34
Опарій О.О., Зульфїгаров А.О.	МОДИФІКУВАННЯ НАНОДИСПЕРСНОГО SnO_2 КОМПЛЕКСАМИ $2Co-Ni$ З АМІНОСПИРТАМИ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТАКИХ МАТЕРІАЛІВ	35
Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Цигика В.В.	ХАРАКТЕР ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ У ВТОРИННІЙ КВАЗІПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $SnSe_2-Ti_2Sn_2Se_5-TiBiSe_2$	36
Панчева А.М., Гринь Г.И., Козуб П.А., Козуб С.Н.	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МАКРОМЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СУЛЬФИДА КАДМИЯ	37
Клименко Р.Н., Дудка С.В.	ПЕНООБРАЗОВАНИЕ ПРИ КИСЛОТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ФОСФОРИТОВ	38
Василенко І.А., Мельников Б.И., Калашников Ю.В.	ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА(II)	39
Богомол Є.В.	ЗАЛУЧЕННЯ НИЗЬКОЯКІСНИХ ФОСФОРИТІВ У ВИРОБНИЦТВО ДОБРІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРОЦЕСІВ ВЕРМІКОПОСТУВАННЯ	40
Бондарець Ю.А.	ОСОБЛИВОСТІ РОЗЧИНЕННЯ ФОСФОРИТОВО-ГЛАУКОНІТОВОЇ РУДИ АМВРОСІЄВСЬКОГО РОДОВИЩА В РОЗВЕДЕНІЙ МОЛОЧНІЙ КИСЛОТІ	41

Лавриненко О.М., Шостік В.І.	СТАБІЛІЗАЦІЯ ВОДНОГО ЗОЛЮ НАНОРОЗМІРНОГО МАГЕМІТУ γ - Fe_2O_3	42
Нагірняк С.В.	ПЕРСПЕКТИВИ ПЕРЕРОБКИ ФОСФАТОВМІСНОЇ СИРОВИНИ ОРГАНОХІМІЧНИМ ВИЛУГОВУВАННЯМ	43
Натина Ю.І.	ПОВЕДІНКА ЗЕРНОВИХ НЕЗБАГАЧЕНИХ ФОСФОРИТІВ МАНЕВИЦЬКОГО РОДОВИЩА В УМОВАХ БІОВИЛУГОВУВАННЯ ОРГАНІЧНИМИ КИСЛОТАМИ	44
Небога Т.І.	ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ФОСФАТІВ РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ З КАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ	45
Піндур М.Л.	ОДЕРЖАННЯ ХАРЧОВОЇ ОРТОФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ З УКРАЇНСЬКИХ ФОСФОРИТІВ БІОВИЛУГОВУВАННЯМ	46
Цукренко В.В., Дудник Е.В.	ГИДРОТЕРМАЛЬНИЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ	47
Крещик Ю.И.	ПАРАМЕТРЫ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ МАСЛИЧНЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР	48
Овчаров М.Л., Носач Л.В.	СТАБІЛІЗАЦІЯ ВОДРОЗЧИННИХ НЕОРГАНІЧНИХ СОЛЕЙ У ВИСОКОДИСПЕРСНОМУ СТАНІ ШЛЯХОМ УТВОРЕННЯ МОНОШАРУ НА ПОВЕРХНІ НАНОКРЕМНЕЗЕМУ В УМОВАХ МЕХАНОАКТИВАЦІЇ	49
Василенко І. А., Довгаль Т. Н.	ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ КАРБАМІДУ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ У ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ ЗАЛІЗА МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ	50
Водяник О.В., Бараков Р.Ю.	ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПОГЛИНАННЯ ОКСИДУ АЗОТУ (II) ОЗОНОВАНИМ РОЗЧИНОМ	51
Загальская Е.Ю., Семенова К.А., Радио С.В.	ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ $\text{M}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$; $\nu(\text{M}) : \nu(\text{WO}_4^{2-}) : \nu(\text{H}^+) = 1 : 6 : 6$)	52
Дуліна І.О., Концевой С.А.	ВПЛИВ КОМПЛЕКСОУТВОРЮВАЧА НА МЕХАНІЗМ РОЗКЛАДАННЯ ГІДРОКАРБОНАТНИХ ІОНІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ	53
Наливайченко М.Г., Концевой С.А.	ПОТЕНЦІАЛ КАРБОНАТНОГО НАКИПОУТВОРЕННЯ ГЛИБОКО ПОМ'ЯКШЕНОЇ ВОДИ	54
Омелянец В.И., Концевой С.А.	ИМИТАЦИЯ КИСЛОРОДНОЙ КОРРОЗИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	55
Сівенок Д.В1., Новікова О.В2.	ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРООРГАНІЗМІВ – ПОТЕНЦІЙНИХ ВИЛУГОВУВАЧІВ МЕТАЛІВ З МІНЕРАЛЬНИХ РУД	56
Ковтун Є.В., Сазонова О.Ю., Кримець Г.В.	ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІНИ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМИ В ПРОЦЕСІ СУЛЬФАТИЗАЦІЇ КАОЛІНУ	57
Одосий Л.И., Кондратьева И.В., Кобаса И.М.	ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И БИСЦИАНИНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО	58
Гусяк Н.Б., Кондратьева И.В., Кобаса И.М.	СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР ЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ С ZnO , ZrO_2 и SiO_2	59
Ощাপовський І. В., Павлюк В. В.	СТРУКТУРА СПОЛУКИ ТВZN0.3SN1.7	60
Коновалов С.В., Патриляк К.І., Волошина Ю.Г., Випірайленко В.Й.	НОВІ ПІДХОДИ ДО ПІДВИЩЕННЯ ПАРА-СЕЛЕКТИВНОСТІ ЦЕОЛІТНОГО КАТАЛІЗАТОРА ДИСПРОПОРЦІОНУВАННЯ ТОЛУОЛУ	61
Іваненко В.В., Охріменко М.В., Волошина Ю.Г., Патриляк К.І., Патриляк Л.К.	ДИНАМІКА КОКСОВИХ ВІДКЛАДЕНЬ У ПРОЦЕСІ СТАРІННЯ ДЕЗАКТИВОВАНИХ ЦЕОЛІТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ	62
Шовкопляс Ю. А., Тарасов В. Ю., Гликина И.М., Зубцов Е.И.	ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В РАСПЛАВАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ	63
Саркисян Л.Г., Банюк К.М.	МОДИФІКАЦІЯ МЕЗОПОРИСТИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИТ ВИЩІМИ ОКСИДАМИ МЕТАЛІВ	64
Скиба И. А., Шевченко А. В.	МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2	65

Сліпець О.О., Князєв Ю.В., Губарені Є.В.	ТРИ-РИФОРМІНГ МЕТАНУ НА СТРУКТУРОВАНИХ Ni-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ, МОДИФІКОВАНИХ ОКСИДАМИ ЛУЖНИХ (Na ₂ O, K ₂ O) ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ (CeO ₂ , La ₂ O ₃)	66
Попович Н.А., Кириєнко П.И.	РАЗРАБОТКА МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПОВ ДВС	67
Репецький І.А., Волошина Ю.Г., Патриляк Л.К., Патриляк К.І., Випирайленко В.Й., Коновалов С.В.	ВПЛИВ МОДИФІКАЦІЇ КИСЛОТНИХ ЦЕОЛІТІВ РІЗНИХ ТИПІВ ГЕКСАФТОРСИЛІКАТОМ АМОНІЮ НА ЇХ ЕФЕКТИВНІСТЬ У КАРБОНІЙ-ІОННИХ РЕАКЦІЯХ ВУГЛЕВОДНІВ	68
Концевой С.А.	АВТОПОДЩЕЛАЧИВАНИЕ ПРИ Na-КАТИОНИРОВАНИИ ВОДЫ	69
Медюх Н. Р.	ОТРИМАННЯ ГАЛЬВАНОФОРЕТИЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК ХРОМУ	70
СЕКЦІЯ 2	ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН.	71
Торлак С.О., Новіковський А.О., Сухова А.М.	ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ КАТІОН-РАДИКАЛУ ГОМОАДАМАНТАНУ У ГАЗОВОМУ ТА КОНДЕСОВАНОМУ СЕРЕДОВИЩАХ	72
Нетеса Т.Д., Новіковський А.О., Сухова А.М.	ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ НИЖЧИХ ДІАМАНДОЇДІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ	73
Маковский Р.В., Бутузова Л.Ф., Будинова Т.	ВЛИЯНИЕ ТИПА ПО ВОССТАНОВЛЕННОСТИ НА ПАРАМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕЙ И ПРОДУКТОВ ИХ ПИРОЛИЗА	74
Сухова А.М., Новіковський А.О.	СЕЛЕКТИВНОСТІ ТА МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЇ ФОТОАЦЕТИЛЮВАННЯ ДІАМАНДОЇДІВ	75
Склярєва Г.С., Шамота Т.В., Орел О.О., Мішура А.М., Родіонов В.М.	СИНТЕЗ ПЕНТАЦИКЛО[5.4.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,11} .0 ^{4,8}]УНДЕКАН-6-ОНУ	76
Склярєва Г.С., Шамота Т.В., Мішура А.М., Решовська Т.К., Родіонов В.М.	СИНТЕЗ ПЕНТАЦИКЛО[5.4.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,11} .0 ^{4,8}]УНДЕКАН-10-ОНУ	77
Потапенко Е.В., Андреев П.Ю., Погорєлова І.П.	КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ 4-НІТРОТОЛУОЛУ ОЗОНОМ В РОЗЧИНІ ОЦТОВА КИСЛОТА – СУЛЬФАТНА КИСЛОТА	78
Погорєлова І.П., Андреев П.Ю., Потапенко Е.В.	СИНТЕЗ НАФТОСТИРИЛ-6-ТІОЛУ І ЙОГО S-АЛКІЛЗАМІЩЕНИХ	79
Борзенков М.М., Гевусь О.І.	СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ 6-ГІДРОКСИГЕКСАНОВОЇ КИСЛОТИ НА ОСНОВІ (-КАПРОЛАКТОНУ	80
Куриленко Ю.М., Солодовнік Т.В., Унрод В.І., Бененко С.П.	ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ЗАХИСНО - СТИМУЛЮЮЧИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ АМІНОПОЛІСАХАРИДІВ В СІЛЬСЬКОМУ ГОСПОДАРСТВІ	81
Петруша Ю.Ю., Омельянчик Л.О.	ПОШУК ПОТЕНЦІЙНИХ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН СЕРЕД ПОХІДНИХ S-(АКРИДИНІЛ-9-ІЛ)-L-ЦИСТЕЇНУ	82
Барабаш А.В., Бутова К.Д., Фокин А.А.	СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ РАСШИРЕНИЕ ОКСАЦИКЛОВ МЕТИЛИДОМ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСОНИЯ	83
Барабаш А.В., Петрова А.А., Бутова К.Д., Фокин А.А.	ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ РАСШИРЕНИЕ ОКСАЦИКЛОВ МЕТИЛИДОМ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСОНИЯ	84
Ana Paula Soares Dias, Joana Bernardo, PedroFelizardo, Joana Neiva Correia, Турчанина О. Н.	МЕТАНОЛИЗ СОЕВОГО МАСЛА С УЧАСТИЕМ МАГНИЙ-СТРОНЦИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА: ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА КИСЛОТНОСТИ МАСЛА	85
Потапенко Е.В., Андреев П.Ю., Погорєлова І.П.	КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ 4-НІТРОТОЛУОЛУ ОЗОНОМ В РОЗЧИНІ ОЦТОВА КИСЛОТА – СУЛЬФАТНА КИСЛОТА	86
Погорєлова І.П., Андреев П.Ю., Потапенко Е.В.	СИНТЕЗ НАФТОСТИРИЛ-6-ТІОЛУ І ЙОГО S-АЛКІЛЗАМІЩЕНИХ	87
Зьома І.А., Галстян А.Г., Головченко А.С., Панасенко С.В.	РІДКОФАЗНЕ ОКИСНЕННЯ АМІНОТОЛУОЛІВ ОЗОНОМ	88
Косо Т.В., Коваленко О.В., Фокин А.А., Шрайнер П.Р.	СИНТЕЗ АДАМАНТИЛИДЕНДИАМАНТАНА МЕТОДОМ МАКМУРРИ	89
Харченко С.Г., Драпайло А.Б., Шишкін С., Шишкін О.В., Кальченко В.І.	СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРА ТІАКАЛІКС[4]АРЕН ФОСФІНОКСИДІВ	90

Шамота Т.В., Склярова А.С., Нгуен Дик Лан Ань, Железняк А.В., Родионов В.Н.	НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ПЕНТАЦИКЛО[6.3.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,10} .0 ^{5,9}]-УНДЕКАН-4-ОНА (D ₃ -ТРИСГОМОКУБАН-4-ОНА)	91
Шамота Т.В., Склярова А.С., Нгуен Дик Лан Ань, Железняк А.В., Родионов В.Н.	НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА D ³ -ТРИСГОМОКУБАН-4-ОНА	92
Черниш Л.В., Тихончук Є.Ю., Головчук Б. Ю., Корнієко В. В.	НОВИЙ ШЛЯХ ДО СТВОРЕННЯ СУПЕРДОВГОГО ЗВ'ЯЗКУ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЬ	93
Slynko I.A., Keum Gyochang, Deepak Bhattarai	SYNTHESIS AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY EVALUATION OF TRICLOSAN DERIVATIVES AS FAB INHIBITORS	94
Іващук О.С., Реутський В.В., Мудрий С.О.	ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ У ПРИСУТНОСТІ ОРГАНІЧНИХ МОДИФІКАТОРІВ	95
Гликин М.А., Кудрявцев С.А., Кашеев А.С.	ПОЛУЧЕНИЕ СВЕТЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ ИЗ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ АЭРОЗОЛЬНЫМ НАНОКАТАЛИЗОМ	96
Осипова Н.Л., Гликина И.М., Кудрявцев С.А.	ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ СЖИГАНИЯ УГЛЯ И КОКСОВОГО ОСТАТКА ОТ SOX	97
Тарасов В.Ю., Гликина И.М., Чумак М.В., Нечистяк К.Ю.	ПИРОЛИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СОЛЕВОМ РАСПЛАВЕ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДА.	98
Митленко А.Г., Шарапа Д.И., Жигадло Е.Ю., Левандовский И.А.	ХЛОРСУЛЬФАТИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ [5.4.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,10} .0 ^{5,9}]-УНДЕКАНДИОНА	99
Митленко А.Г., Шарапа Д.И., Жигадло Е.Ю., Левандовский И.А.	СИНТЕЗ 1-ХЛОР-D ₃ -ТРИСГОМОКУБАНА	100
Митленко А.Г., Шарапа Д.И., Жигадло Е.Ю., Левандовский И.А.	СИНТЕЗ 4,7-ДИПРОИЗВОДНЫХ-D ₃ -ТРИСГОМОКУБАНА	101
Митленко А.Г., Жигадло Е.Ю., Гайдай А.В., Шарапа Д.И., Левандовский И.А.	СИНТЕЗ 1-ХЛОР-C ₅ -ТРИСГОМОКУБАНА	102
Митленко А.Г., Жигадло Е.Ю., Шарапа Д.И., Саватеев А.С., Левандовский И.А.	СИНТЕЗ C ₂ -БИСГОМОКУБАН-6-ОН-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ	103
Черенкова О.О., Капран Л.А., Логвиненко І.Г., Левандовський І.А.	ОДЕРЖАННЯ КАРКАСНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ.	104
Павлов В.О., Гайдай О.В., Левандовський І.А., Шубіна Т. Є.	КАРКАСНІ ДІАМІНИ – ПОТЕНЦІЙНІ ПРОТИПУХЛИННІ АГЕНТИ	105
СЕКЦІЯ 3	ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ.	106
Демченко М.В., Сокольський Г.В., Іванов С.В.	ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ЕТАНОЛУ НА ОКСИД МАНГАНОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ	107
Ткаченко Ю.А., Апостолова Р.Д., Коломеец О.В., Тысячный В.П., Шембель Е.М.	БИНАРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В МАКЕТАХ ЛИТИЕВОГО И ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРОВ	108
Букет О.І., Яцюк Л.А.	МЕТОДИКА ВИКЛАДАННЯ ПОНЯТТЯ РОЗСИЮВАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТУ ЯК ФУНКЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИСТЕМИ КАТОД-ЕЛЕКТРОЛІТ	109
Баніна М.В., Глушкова М.О., Савченко В.О., Штефан В.В.	СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ НА МЕТАЛАХ ТА СПЛАВАХ	110
Поліщук Ю.В., Максюта І.М., Шембель О.М.	ВИКОРИСТАННЯ ІМПУЛЬСНИХ РЕЖИМІВ ДЛЯ ЗАРЯДУ АКУМУЛЯТОРІВ СИСТЕМИ Li-FeS ₂	111
Потапенко А.В., Диамант В.А., Глоба Н.И.	ЛИТИЙ-ИОННЫЙ ИСТОЧНИК ТОКА СИСТЕМЫ LiMn ₂ O ₄ - LiV ₃ O ₈	112
Королянчук Д.Г., Нефедов В.Г.	ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ ЭЛЕКТРОЛИТА НА АНОМАЛЬНУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ	113
Косогін О.В.	ЗАГАЛЬНІ ПРИНЦИПИ ВИБОРУ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ДЛЯ ТВЕРДОТІЛЬНИХ СЕНСОРІВ З МАТРИЧНИМ ЕЛЕКТРОЛІТОМ	114

Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П.	КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ГИДРОКСИЭТИЛИМИНОДИАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)	115
Смирнова Е.В., Серебритский В.М., Перец А.К.	АКТИВИРОВАННЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ИОНИЗАЦИИ ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ С ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ	116
Куриная О.О., Коваленко В.Л., Коток В.А., Малышев В.В.	ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ В ЩЕЛОВОМ ДИАФРАГМЕННОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ	117
Лобода А. В., Коток В.А., Коваленко В.Л., Малышев В.В.	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ	118
Топчак Р.В., Охремчук Є. В., Білань О. І.	ІМПУЛЬСНИЙ ЕЛЕКТРОЛІЗ РОЗЧИНІВ PdCl ₂ У ДИМЕТИЛФОРМАМІДІ	119
Пагер С.М., Герасименко Ю.С.	ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКУ НА ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАКИПУ НА ТЕПЛООБМІННІЙ ПОВЕРХНІ	120
Пилипенко О.І., Поспелов О.П., Александров Ю.Л., Камарчук Г.В.2	ПІДВИЩЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ЖЕЛАТИН-ІММОБІЛІЗОВАНИХ РОЗЧИНІВ СУЛЬФАТУ МІДІ	121
Проскурін М.М., Сахненко М.Д., Ведь М.В.	ЗАХИСНА ДІЯ КОМПОЗИЦІЇ ІНГІБІТОРІВ ДЛЯ СИСТЕМ ОХОЛОДЖЕННЯ ДВС	122
Ніхорошко І.В., Апостолова Р.Д., Коломоєць О.В., Шембель О.М.	ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ КОЕФІЦІЄНТУ ХІМІЧНОЇ ДИФУЗІЇ ЛІТІУ В ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ СУЛЬФІДАХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД СТУПЕНЮ ЇХ ЛІТІРУВАННЯ	123
Трость А.В., Максютя И.М., Шембель Е.М.	ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТНЕВОГО ЭЛЕКТРОДА НА МЕДНОЙ ПОДЛОЖКЕ В СИСТЕМАХ С ТВЕРДЫМ И ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ	124
Трость А.В., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М.	МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ В МАКЕТАХ ЛИТИЕВЫХ И ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ	125
Малышев В.В., Кошель Н.Д.	ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА NiOON/Ni(OH) ₂ В ПРОЦЕССАХ ЗАРЯДА И РАЗРЯДА	126
Шевченко М.В., Коток В.А., Коваленко В.Л., Малышев В.В.	ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ (II), КАК АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ЩЕЛОЧНОГО АККУМУЛЯТОРА, ПОЛУЧЕННОГО РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ.	127
Погребова И.С., Янцевич К.В.	КОМБИНИРОВАННАЯ ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ХРОМОСИЛИЦИДНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ И ИНГИБИТОРАМИ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ	128
Бистрицький С.В., М.І.Донченко, Редько Р.М.	ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ НЕСТАЦІОНАРНОГО ЕЛЕКТРОЛІЗУ НА ПРОЦЕС ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ НІКЕЛЮ	129
Шматок Ю.В., Диамант В.А., Потапенко А.В., Глоба Н.И.	НОВЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА	130
Силкин С.А., Белевский С.С., Грэдинарь А.В.	МИКРО- И МАКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Co-W ПОКРЫТИЙ В КОНТРОЛИРУЕМЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ	131
Смирнова Е.В., Сухойван А.С.	ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА ТОПЛИВНОГО-ЭЛЕМЕНТА С ИОННООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ	132
Мартиненко А.П.	ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С СЕРУ И АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ	133
Васильєв Г.С., Герасименко Ю.С.	ФОРМУВАННЯ ОСАДІВ НА ПОВЕРХНІ СТАЛІ ПРИ ПІДВИЩЕННІ рН	134
Вишневская Ю.П., Цирулева Ю.В., Нижник Т.Ю., Ткаленко Д.А.	ФАЗОВЫЕ ЗАЩИТНЫЕ СЛОИ НА МЕТАЛЛАХ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ	135
Вишневська Ю.П., Карпчук Л.Л., Ткаленко Д.А.	ВПЛИВ МЕТІОНІНУ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНУ ТА КОРОЗІЙНУ ПОВЕДІНКУ СТАЛІ У КИСЛИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	136

Гречанюк А. А., Малышев В. В., Коваленко В. Л., Коток В. А.	РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ КАК АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ЩЕЛОЧНЫХ ХИТ ИЗ ПРОМЫВНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ	137
Gromadskyi D. , Izotov V.	LEAKAGE CURRENT LIKE SELF-DISCHARGE PERFORMANCE IN SUPERCAPACITORS	138
Букет О.І., Ващенко О.М., Головерса Є.В.	ВПЛИВ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК СВИНЦЮ НА КОРОЗИЮ ПІДЗЕМНИХ КОМУНІКАЦІЙ	139
Шендрик М.А., Белоусова Н.А.	ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ФОСФАТОВ И ПОЛИФОСФАТОВ В ВОДЕ РАЗНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ	140
Мірошніченко Ю. С., Лінючева О. В., Кушмирук А. І.	ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ МОДУЛЬ З ПАРАЛЕЛЬНИМ РОЗМІЩЕННЯМ СЕНСОРА І ГЕНЕРАТОРА ГАЗУ ДЛЯ МОНІТОРИНГУ ПОВІТРЯНОГО СЕРЕДОВИЩА	141
Нагорний О. В., Лінючева О. В.	ПРОБЛЕМИ СТВОРЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ТИПУ	142
Муратова Е.Н., Хассан Мусса Диаб	РАЗРАБОТКА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ОКСИДНО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ МАЛОИЗНАШИВАЕМОГО АНОДА	143
Смирнов О.О., Бровін О.Ю., Тулський Г.Г.	ПЕРСПЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОДНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ЕЛЕКТРОЛІЗУ РОЗЧИНІВ ХЛОРИДІВ	144
Алієв Т.А., Лінючева О.В.	ПРОБЛЕМАТИКА СТВОРЕННЯ ЕЛЕКТРОЛІТУ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ГАЛЬВАНІЧНОГО НІОБІЄВОГО ПОКРИТТЯ	145
Даців Р.В., Донченко М.І., Срібна О.Г.	НАНЕСЕННЯ ЗАХИСНО-ДЕКОРАТИВНИХ ПЛІВОК НА СТАЛЬ З МОЛІБДАТНИХ РОЗЧИНІВ	146
Фроленкова С.В., Донченко М.І., Срібна О.Г.	СТАБІЛЬНІСТЬ ПАСИВНОГО СТАНУ СТАЛІ ПРИ ЗМЕНШЕННІ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПАСИВАТОРА	147
СЕКЦІЯ 4	ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ, ПОЛІМЕРНИХ, В'ЯЖУЧИХ, КЕРАМІЧНИХ, СКЛЯНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА НЕОРГАНІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО.	148
Зайцев А.В., Недобій І.Ю.	ДО ПИТАННЯ ОДЕРЖАННЯ АМОРФНОЇ ЗАГОТІВКИ ДЛЯ НАСТУПНОЇ БІОРІЄНТАЦІЇ	149
Басалкевич В.В., Недобій І.Ю., Петухов А.Д.	МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ ТЕРМООБРОБКИ ПЛІВКОВОГО РУКАВА НА ДІЛЯНЦІ РОЗДУВУ	150
Горбунов А.А., Недобій І.Ю.	ФОРМОУТВОРЕННЯ РУКАВНОЇ ПЛІВКИ КАЛІБРУВАННЯМ	151
Грушецька А.Ю., Малюта М.А., Свідерській В.А., Куц Л.І., Черняк Л.П.	РОЗВИТОК ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ БІЛОГО ТА КОЛЬОРОВОГО ЦЕМЕНТІВ	152
Аршук М.В., Лоскутова Т.В., Лесечко Д.В., Заболотна О.Ю., Заболотний І.В.	ТИТАНУВАННЯ ТА ТИТАНОАЛІТУВАННЯ СТАЛІ 12Х18Н10Т	153
Лоскутова Т.В., Медова І.Ю, Малихіна О., Охремчук М.	ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ ТИТАНОАЛІТУВАННЯ СПЛАВІВ В СЕРЕДОВИЩІ ХЛОРУ	154
Соловар О.М., Бобін А.Б., Смокович І.Я., Заболотна О.Ю., Фігурна О.	ТЕРМОДИНАМІКА ДИФУЗІЙНОГО НАСИЧЕННЯ ТИТАНУ ТА ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ АЗОТОМ, ВУГЛЕЦЕМ ТА КИСНЕМ	155
Тимик Д.В.	СПОСОБИ АКТИВУВАННЯ ПОВЕРХНІ ЛУЩЕНОГО ШПОНУ В ТЕХНОЛОГІЇ ФАНЕРИ	156
Питак Я.Н., Биглов Д., Питак О.Я.	СОПРЯЖЕННЫЕ РЕАКЦИИ И ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ CaO-MgO-FeO-SiO ₂	157
Чепурко С.М., Токарчук В.В.	КОМПОЗИЦІЙНІ ЦЕМЕНТИ З МІКРОНАПОВНЮВАЧАМИ	158
Діденко Ю.В., Михайлюта О.С., Колєда В.В.	ТУРБІВСЬКІ КАОЛІНИ – ПЕРСПЕКТИВНА СИРОВИНА ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ САНІТАРНОЇ КЕРАМІКИ	159
Питак Я.Н., Гончарова В.А., Питак О.Я.	КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ: МУЛЛИТОКРЕМЕНЗЕМИСТОЕ ВОЛОКНО - АЛЮМОФОСФАТНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ	160
Осадчук Я.В.	Нові тенденції розвитку в технології виробництва силікатної цегли	161
Ортинська Г.Є.	ФОРМУВАННЯ АДГЕЗІЙНИХ ЗВ'ЯЗКІВ ПІД ЧАС СКЛЕЮВАННЯ ШПОНУ ПІДВИЩЕНОЇ ВОЛОГОСТІ	162

Пескова Н.П., Салей А.А.	ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КАЛЬЦИЕВО-БАРИЕВОГО СУЛЬФОФЕРРИТНОГО КЛИНКЕРА	163
Філеп М.Й., Сабов М.Ю.	ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМАХ $Ti_4SnSe_3-Ti_4PbSe_3$ ТА $Ti_4SnTe_3-Ti_4PbTe_3$	164
Брагина Л.Л., Покроева Я.О., Пилипенко Ю.А.	ВЛИЯНИЕ ПАВ И ВМС НА СТАБИЛИЗАЦИЮ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ШЛИКЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СУХИХ СМЕСЕЙ	165
Рондяк І.І.	СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ ПЛІВОК	166
Бринь О.І.	ВПЛИВ АНТИПІРЕНІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ФАНЕРИ	167
Подплетько Н.О., Кислична Р.І., Мінакова Н.О., Науменко С.Ю., Білий Я.І.	ВПЛИВ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНОГО ОКСИДУ MgO НА СКЛАД КРИСТАЛІЧНИХ ФАЗ ТИТАНОКАЛЬЦІЄВИХ ЕМАЛЕЙ	168
Прачковська Ю. В., Дудченко Н. О., Спасьонова Л. Н.	ОСАДЖЕННЯ МАГНІТОВПОРЯДКОВАНИХ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА ЗА ДОПОМОГОЮ КАРБАМІДУ	169
Гапеев С.О., Волинець Р. П., Годованюк О.В.	ВИЗНАЧЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ КРИВИХ ПЕ-80	170
Рыщенко А.С.	ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ МАСС МУЛЛИТОКОРУНДОВЫХ СТОПОРНЫХ ТРУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИМПЛЕКС-РЕШЕЧАТОГО МЕТОДА ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА	171
Салдан Р. Й.	МАЛОТОКСИЧНІ КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНІ КЛЕЇ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТОЇ ФАНЕРИ	172
Шпілер Г., Токарчук В.В.	МОЖЛИВІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ БАЗАЛЬТІВ В ЦЕМЕНТНОМУ ВИРОБНИЦТВІ	173
Шульга Т.Ф., Савільченко М.М., Маховська І.А., Галеус В.І.	ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОДАТКІВ КВАРЦОВОГО ПІСКУ ТА ДИНАСУ НА ТЕРМІЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕМАЛЕВИХ ШЛІКЕРІВ	174
Сионский В.С., Гасанова Ю.Р.	ТЕОРИТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МАЛОЭНЕРГОЕМКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА	175
Пирій Р.В., Майстришин А.М., Курташ Ю.А., Субтельний Р.О.	ДИСПЕРСІЙНА КООЛІГОМЕРИЗАЦІЇ СУМІШІ ВУГЛЕВОДНІВ	176
Земке В.М.	НОВЫЕ АСПЕКТЫ В ИЗУЧЕНИИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА	177
Агулян А.А., Подгорная Л.Ф., Фармазян З.М., Аракелова Э.Р.	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМИ ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ	178
Лукашов В.К., Старикова Т.М., Єфименко А.О.	ВПЛИВ УМОВ ВІДГОНКИ РОЗЧИННИКА НА ГРАНУЛОУТВОРЕННЯ ЕФІРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ ПРИ ЛАКОВОМУ СПОСОБІ ГРАНУЛЮВАННЯ	179
Дерменжиєв В.І., Скачков В.О., Іванов В.І.	МОДИФІКУВАННЯ ТРИБОТЕХНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТІВ	180
Дайнеко К.Б., Федоренко О.Ю.	ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФАРФОРУ	181
Миколаєнко С. М., Федоренко О.Ю.	ДО ПИТАННЯ ЩОДО ОТРИМАННЯ ТОНКОКАМ'ЯНИХ ВИРОБІВ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ГІРНИЧОВИДОБУВНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ	182
Ильиных А.А., Бурмистр М.В., Будник А.Ф.	РОЛЬ И МЕСТО ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ЕГО КОМПОЗИЦИЙ	183
Миرونюк Я. В., Цуманчук Л.В., Миرونюк О. В.	МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ МІНЕРАЛЬНИХ НАПОВНЮВАЧІВ ПОЛІМЕРНИМИ ПЛІВКОУТВОРЮВАЧАМИ	184
Солодка О.В. , Флейшер А.Ю.	Расширяющийся тампонажный цемент для повышения качества цементирования скважин.	185
Нікітішин Є.Ю., Чайківський Т.В.	КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ ОЛІГОМЕРІВ	186
Салабай Р.Г., Салабай І.І.	ВПЛИВ МІНЕРАЛЬНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КЛЕЇВ	187

Ганчо А.В., Наконечна Н.М., Левицький В.Є.	ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ НАТРІЄВИХ ВОДОРОЗЧИННИХ СИЛІКАТІВ	188
Безухова Я.В., Дубініна К.В., Кліменко А.О., Тимошенко М.П.	ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧА ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СТІНОВОЇ КЕРАМІКИ З КОМПЛЕКСНИМ ВИКОРИСТАННЯМ ОРГАНОВМІСНИХ ВІДХОДІВ*	189
Цуманчук Л.В., Миронюк Я.В.	МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ СИЛІКАТНИХ НАПОВНЮВАЧІВ ГІДРОФОБІЗАТОРОМ.	190
Давидова З.Я., Цуманчук Л.В.	ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОКРИТТІВ З КРЕЙДОВИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ НА ОСНОВІ ЛАТЕКСУ	191
Бабіч О.В., Саввова О.В.	БИОРЕЗОРБУЮЧІ СИТАЛИ НА ОСНОВІ СТЕКОЛ СИСТЕМИ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$	192
Турунок О.Ч., Турунок А.О., Турунок І.О.	Глино-полимерные акриловые эмульсии, полученные радикальной полимеризацией in situ	193
Лютий П. В.	ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ДЕРЕВИННИХ ВІДХОДІВ ТА ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ	194
Томас А.А., Бурмистр М.В.	РОЛЬ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ФОРМОВАНИЯ И ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЯ УГЛЕФТОРОПЛАСТОВОГО КОМПОЗИТА	195
Мартыненко Н.М., Гончаренко М.В., Лобода П.И., Гончаренко В.В.	МЕТАЛЛО-ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ ДЛЯ МОДЕРНИЗАЦИИ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМ	196
Соболь Ю.О., Брагіна Л.Л.	ПЕРСПЕКТИВНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ СКЛОМАТЕРІАЛІВ У КОЛЬОРОВІЙ МЕТАЛУРГІЇ	197
Журенко Д.Є., Скачков В.О., Іванов В.І.	МОДИФІКУВАННЯ ТРИБОТЕХНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТІВ	198
Тарас Р.С., Тарнавчик. І.Т., Пузько Н.В.	ГІДРОГЕЛІ НА ОСНОВІ ПОЛІАКРИЛАМІДУ ЯК МАТРИЦІ ДЛЯ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ	199
Горобець Т.В., Нагорна Т.І, Кислична Р.І., Білий Я.І.	ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДИ ФТОРИДІВ НА ВЛАСТИВОСТІ БЕЗБОРНІХ ГРУНТОВИХ ЕМАЛЕЙ	200
Гогунець М.В., Нагорна Т.І., Кислична Р. І., Білий Я. І.	ОДНОШАРОВІ ЕМАЛЕВІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ГАЗОВОЇ АПАРАТУРИ	201
Шовкопляс Е.В., Дунаевская И.В., Зайчук А.В., Белый Я.И.	ОЛИВКОВО-ЗЕЛЕННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДОМЕННОГО ШЛАКА	202
Худомака К.В, Науменко С.Ю., Кислична Р.І., Мінакова Н.О., Білий Я.І.	ОТРИМАННЯ ЯСКРАВОЗАБАРВЛЕНИХ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ БЕЗФТОРИСТОЇ БЕЗБОРНОЇ ТИТАНОКАЛЬЦІЄВОЇ ЕМАЛІ	203
<u>Щетина О.Ю.</u> , Науменко С.Ю., Кислична Р. І., Мінакова Н.О., Білий Я. І.	ОТРИМАННЯ СВІТЛОЗАБАРВЛЕНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ БЕЗФТОРИСТОЇ БЕЗБОРНОЇ ТИТАНОКАЛЬЦІЄВОЇ ЕМАЛІ	204
Сікорський О.О., Фомічова І.С., Вознюк А.О.	ОЦІНКА МІЖФАНЗНОГО КОНТАКТУ ПОЛІМЕРУ З НАПОВНЮВАЧАМИ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДУ ІЧ- СПЕКТРОСКОПІЇ	205
Уголькова Т.О., Круглицька В.Я., Пахомова В.М.	СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В ПОЧАТКОВИЙ ПЕРІОД ТУЖАВІННЯ ЦЕМЕНТУ ПРИ ВИКОРИСТАННІ РІДКИХ ВІДХОДІВ ВОДООЧИЩЕННЯ	206
Глобін О.Ю., Пітак О.Я., Лісачук Г.В., Пітак Я.М., Чиркіна М. А., Монахова Н.О.	КОЛЬОРОВІ ПОКРИТТЯ ПО КЕРАМІЦІ З ЗАСТОСУВАННЯМ ВІДХОДІВ БОКСИТОВОГО ШЛАМУ.	207
Диптан О.М., Токарчук В.В.	ХОЛОДНА БІТУМНА МАСТИКА	208
Толошняк Т.В., Круглицька В.Я., Пахомова В.М., Осьмаков О.Г., Нікуліна Г.Ф.	ПОЛІПШЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРЕМНІОРГАНІЧНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ	209
Каулін В.Ю. , Крутько І.Г.	КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИЙ ПІК ЯК ПОЛІМЕРНИЙ МАТЕРІАЛ	210
Ковальов Ю.О., Підлісна Ю.О., Павленко В.М.	МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ КЕРАМІЧНИХ ФІЛЬТРУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ	211

Кравченко А.А., Дашкова Т.С.	ЕФЕКТИВНІ БЕЗКЛІНКЕРНІ В'ЯЖУЧІ НА ОСНОВІ ДОМЕННИХ ГРАНУЛЬОВАНИХ ШЛАКІВ	212
Панько А.В., Шолудько Д.П., Зубкова В.А., Ковзун І.Г., Проценко І.Т.	НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕСИЛИКАТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗООБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ СРЕД	213
Лебедєв В.В., Авраменко В.Л., Бланк Т.А., Експеріандова Л.П., Мішуров Д.О., Тицька В.Д., Шадриков О.С.	ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ВИСОКОПРОЗОРИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ З ПІДВИЩЕНИМ КОМПЛЕКСОМ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ МЕЛАМІНО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ОЛІГОМЕРІВ	214
Миронова Г.И., Шалыгина О.В.	РАЗРАБОТКА БЕЗГРУНТОВОГО ЭМАЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ НАГРЕВАТЕЛЬНОЙ АППАРАТУРЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ PUESTA	215
Верис Є.В., Самсоніков П.В., Лисюк А.Г.	ВИВЧЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ШЛАКУ СИЛІКОМАРГАНЦЯ ТА ЛИВАРНОГО ШЛАКУ У ВИРОБНИЦТВІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ З ДОБАВКОЮ ШЛАКУ	216
Муравко К.В., Токарчук В.В.	ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЛЕТ-ГЛІЦЕРИНОВОГО ЦЕМЕНТУ	217
Підлісна Ю.О., Іншина О.І., Павленко В.М.	АЛЮМОСИЛІКАТНІ СОРБЕНТИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ВОДНИХ СИСТЕМ	218
Фомічова І.С., Сікорський О.О., Нагірна І.І.	ПІДВИЩЕННЯ СТУПЕНЯ БІЛИЗНИ КРЕЙДИ ШЛЯХОМ УТВОРЕННЯ КЕРНОВИХ НАПОВНЮВАЧІВ	219
Цапко Н.С., Шабанова Г.Н., Мокрицкая В.К.	ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ И МЕХАНИЗМА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	220
Голембіовський А.О.	МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ПАЛИГОРСЬКІТОВИХ ГЛИН КАТІОННИМИ ПАР	221
Пилипенко І.В.	ПОЛУЧЕНИЕ ПИЛАРДИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТОКСИКАНТОВ	222
Сыч Е.Е., Пинчук Н.Д., Иванченко Л.А.	СМАЧИВАННЯ НАТРИЙБОРОСИЛІКАТНИМ СТЕКЛОМ БІОГЕННОГО ГІДРОКСИПАТІТА	223
Сердюк В.О., Шевчук О.М., Токарев В.С.	ФОРМУВАННЯ МІКРОКАПСУЛ З ІНКАПСУЛЬОВАНИМ ПАРАФІНОМ	224
Коваленко Т.П., Бузіна Я.А., Ван- Чин-Сян Ю.Я.	ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ІНІЦІАТОРА НА КІНЕТИКУ ГОМОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ЛАУРИЛМЕТАКРИЛАТУ В БЕНЗОЛІ	225
Коваленко Т.П., Волошинець В.А.	ПОЛІДИСПЕРСНІСТЬ (КО)ПОЛІМЕРІВ МЕТИЛАКРИЛАТУ З ДЕЦИЛМЕТ- ТА ДЕЦИЛАКРИЛАТОМ	226
Вринчану Н.В., Свірщук М.В., Токарчук В.В.	ЦЕМЕНТИ З ОКСИДНОЮ ФОРМОЮ РОЗШИРЕННЯ	227
Попадюк А. І.	ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ХІТОЗАН-пр-ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН	228
Рижова О.В., Дашкова Т.С.	ЕФЕКТИВНІ ДЕКОРАТИВНІ В'ЯЖУЧІ НА ОСНОВІ ДОМЕННИХ ГРАНУЛЬОВАНИХ ШЛАКІВ	229
СЕКЦІЯ 5	ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА: РОЛЬ І ЗАВДАННЯ ХІМІЇ У ВИРІШЕННІ ЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ.	230
Степанова О.П., Яцюта З.В.	ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ МАНГАНУ (IV) У АМОНІЙ-ХЛОРИДНИХ РОЗЧИНАХ	231
Костенко Ю.С., Вазієв Я.Г., Павленко О.В., Пепеляєв І.О.	РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВИДІЛЕННЯ АЦЕТОНУ З ВОДНО-СПИРТОВО-АЦЕТОНОВОЇ СУМІШІ	232
Остапчук В.В., Павленко О.В., Павленко А.А.	АНАЛІТИЧНІ АСПЕКТИ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛІЗА У РОЗЧИНАХ ПЕРЕРОБКИ ТИТАНВІСНИХ ВІДХОДІВ	233
Ковальова О.П., Павленко О.В.	ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ АКТИВАЦІЇ БЕНТОНІТОВИХ МАТЕРІАЛІВ ЕКОЛОГІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ	234
Булава П.А.	ПОШУК ЕФЕКТИВНИХ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ ВІДХІДНИХ ГАЗІВ ВІД ОКСИДІВ АЗОТУ ЯК ШЛЯХ ДО РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ	235
Часова Э.В., Ермак Л.Д., Ивчук В.В.	ВОЗДЕЙСТВИЕ ОСНОВНЫХ ЭМИССИЙ ПРЕДПРИЯТИЙ КРИВОРОЖЬЯ НА ЭКОЛОГИЮ НАСЕЛЕНИЯ	236

Делеган-Кокайко С.В., Сухарев С.М., Сухарева О.Ю.	КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ АЛЮМІНІЮ З ОРГАНІЧНИМИ ПОХІДНИМИ ГІДРАЗИНУ В МОНІТОРИНГУ ОБ'ЄКТІВ ДОВКІЛЛЯ	237
Вазієв Я.Г., Вазієва А.Г., Павленко О.В., Мараховська О.Ю.	ФОСФОГІПС ЯК ЦІННА ВТОРИННА СИРОВИНА	238
Пономарьова М.В.	ПЕРЕДОЧИЩЕННЯ ВОДИ Р. ДНІПРО	239
Косогіна І.В., Кухар А.О.	ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ВТОРИННИХ ПРОДУКТІВ У ТЕХНОЛОГІЇ ВОДООЧИЩЕННЯ	240
Куманев С. А., Сухой М. П., Булычев В. В., Каюн И. Г.	МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОПОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧЕТОМ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ	241
Лаврентьева И.В., Вяткина О.В.	ПЕРОКСИДАЗА РЕДЬКИ ЧЕРНОЙ - БИОКАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ	242
Ламбуцкая С М., Малинка Е.В., Ливенцова Е.О.	СОРБЦИОННО – ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОМЕФЛОКСАЦИНА В КОМБИКОРМАХ	243
Мороз В.В.	ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗУ ДЛЯ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗІВ ДВИГУНІВ ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРАННЯ	244
Перекупко Т.В., Мудрий О.О	ВПЛИВ ШИВДКОСТІ ПЕРЕМІШУВАННЯ НА ПРОЦЕС КОНТАКТНОГО ОСАДЖЕННЯ СРІБЛА НА МАГНІЄВІЙ СТРУЖЦІ	245
Школьніий І.І., Веренич О.О., Павленко О.В.	АНАЛІЗ СКЛАДУ ТВЕРДИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ З МЕТОЮ ЇХ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ	246
Годзевич В.И., Шахновский А.М., Бендюг В.И.	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ВЗАИМОСВЯЗЕЙ ПРИ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ВОД ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	247
Пульникова Ю.В., Крутько І.Г.	ВИЗНАЧЕННЯ КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ СМОЛИСТОЇ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ ВОДНИХ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ЕМУЛЬСІЙ	248
Смолій І.І., Косів Р.Б., Паляниця Л.Я., Березовська Н.І.	ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД	249
Охріменко М.В., Патриляк Л.К., Патриляк К.І., Левтеров А.М., Мараховський В.П., Іваненко В.В., Репецький І.А., Петрович В.В., Волошина Ю.Г.	БІОДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО НА ОСНОВІ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ ТА ЕТАНОЛУ: ТЕХНОЛОГІЯ, МОТОРНІ Й ЕКОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ	250
Ворожцов М.А., Демиденко М.М., Гулькова Т.О.	ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ЗАЛІЗА (III) З НИЗЬКОКОНЦЕНТРОВАНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ	251
Феденко Ю.Н., Копотун В.П., Батюк В.О.	ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФЛОТОЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ (II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	252
Василенко И. А., Мельников Б. И., Евтеева И. Е.	ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ТРАВильНЫХ РАСТВОРОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ СОРБЕНТА	253
Жданюк Н.В.	АНАЛІЗШКІДЛИВИХ ВИКИДІВ У ВИРОБНИЦТВІ СКЛЯНОЇ ТАРИ	254
Співак В.В., Стельмах Н.О., Атаманюк І.М.	СПОСІБ УТИЛІЗАЦІЇ ШЛАМУ ВІДПРАЦЬОВАНОГО САПОНІТОВОГО СОРБЕНТУ	255
Алексеенко Е.Ю., Доленко С.А.	ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЕНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ АПАВ В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	256
Фарбітна М.М., Пітак І.В.	ВПЛИВ МАШИНОБУДІВНОГО ПІДПРИЄМСТВА НА СТАН НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	257
Крюковська О.А., Гасило Ю.А., Левчук К.О.	РОЛЬ ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ У ЗАБРУДНЕННІ ДОВКІЛЛЯ МІСТА ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬК	258
Светлейшая Е.М., Шенкарук Е.Н., Годабская Е.Н.	Реагентный способ оптимизации процесса удаления органических веществ из воды методом ультрафильтрации	259
Сусь М., Малецкий З.	ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕЛЕЗО-СЕЛЕКТИВНЫХ И БИОЦИДНЫХ ГИБРИДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ПРЕДПОДГОТОВКИ ВОДЫ ПЕРЕД ОБРАТНЫМ ОСМОСОМ	260

Савічева К.Ю., Сударушкіна Т.В., Легенька К.А.	ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМ ФЕРУМ (III) – ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ	261
Сребродольский В.Ю., Горох Т.Я.	РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЭЛЕМЕНТОВ КОМПРЕССОРНОЙ ТЕХНИКИ	262
Сударушкіна Т.В., Горох Т.Я.	ТЕХНИЧЕСКИЕ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННОГО РАПСОВОГО МАСЛА	263
Ходаківська А.С.	ОЦІНКА БЮДЖЕТУ ВУГЛЕЦЮ ЛІСОВИХ МАСИВІВ УКРАЇНИ	264
СЕКЦІЯ 6	ХІМІЧНА КІБЕРНЕТИКА.	266
Шоботов С. С.	ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ПРОДУТИВНІСТЬ РОБОТИ НАНОФІЛЬТРАЦІЙНИХ МЕМБРАН ТА МЕМБРАН ЗВОРОТНОГО ОСМОСУ	267
Крикун В.В., Безносик Ю.О.	ІНТЕЛЕКТУАЛЬНА ОБРОБКА МОНИТОРИНГОВИХ ДАНИХ ОЦІНЮВАННЯ СТАНУ ДОВКІЛЛЯ	268
Федорець С.О., Безносик Ю.О.	КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО - ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ У СЕРЕДОВИЩІ HYSYS	269
Гаврилук М. В., Юрим М.Ф.	ДЕЯКІ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗСІЮВАННЯ ГАЗОПОДІБНИХ ВИКИДІВ БУРШТИНСЬКОЇ ТЕС.	270
Исаченко И.И., Безносик Ю.А.	РАЗРАБОТКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ ПРОЦЕССОВ	271
Яриш Д.А., Безносик Ю.О.	КОМП'ЮТЕРНИЙ РОЗРАХУНОК ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ МЕТАНОЛУ	272
Куманев С. А., Сухой М. П., Булычев В. В., Каюн И. Г.	МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОПОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧЕТОМ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ	273
Осійчук В.М.	ОПТИМІЗАЦІЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ В УМОВАХ ІНТЕРВАЛЬНОЇ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ	274
Антоненко Ю.Н., Годзевич В.И., Шахновский А.М.	ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ СЦЕНАРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	275
Полонська А.А., Безносик Ю.О.	МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСУ ПРЯМОГО РОЗКЛАДУ ОКСИДУ АЗОТУ НА ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ	276
Шкварун К.Б., Безносик Ю.О.	КОМП'ЮТЕРНИЙ РОЗРАХУНОК ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ СТИРОЛУ	277
Старостін А.Р., Плахотнік С.А.	ПРОЦЕС УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ПЕТ ШЛЯХОМ РОЗКЛАДУ ПІД ДІЄЮ ЛУГІВ	278
Колябіна Д.О	ВИКОРИСТАННЯ ЗАСОБІВ КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНИХ МЕТОДІВ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ЕТИЛЕНОКСИДУ	279
Полякова К.М., Бугаєва Л.М.	НЕЧІТКЕ ОЦІНЮВАННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ ДЛЯ ГАЗОТУРБІННИХ УСТАНОВОК	280
Ткаченко А.А., Безносик Ю.О.	МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО ТРИ- РИФОРМІНГУ МЕТАНУ В ІНТЕГРАЛЬНОМУ ПРОТОЧНОМУ РЕАКТОРІ	281
Запорожець Ю.А.	ДО ПИТАННЯ ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНОГО РИЗИКУ НЕБЕЗПЕЧНОГО ОБ'ЄКТУ	282
Гуля Н.В., Безносик Ю.О.	МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ГЛИБОКОГО ОКИСЛЕННЯ МЕТАНУ НА ПАЛАДІЄВОМУ КАТАЛІЗАТОРІ В ПРИСУТНОСТІ ДВООКСИДУ СІРКИ	283
Демидовский Р.Ю., Безносик Ю.А.	ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ НЕЧЕТКИХ МНОЖЕСТВ	284
Плашихин С.В., Безносик Ю.А.	ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ИЗ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ В ЦИКЛОНЕ С ТАНГЕНЦИАЛЬНЫМ ПОДВОДОМ	285
Бруснік С.Н., Сангінова О.В.	КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ТЕХНІЧНОГО ВУГЛЕЦЮ	286

Гаршин В.Р.	КОМП'ЮТЕРНИЙ РОЗРАХУНОК ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ЕТАНАЛЮ	287
Гопкало О.В.	ОЦІНКИ ТЕХНОГЕННОГО РИЗИКУ ПРИ РЕГЛАМЕНТНІЙ РОБОТІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБ'ЄКТА	288
Климюк О.О., Складанний Д.М.	МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ВИРОБНИЦТВА СОЛЯНОЇ КИСЛОТИ МЕТОДОМ ЗАНУРЕНОГО ГОРІННЯ	289
Лосева А.М., Сангінова О.В.	КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ АРСЕНАТУ КАЛЬЦІЮ	290
Назаренко М.В.	ОСОБЛИВОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО РИЗИКУ НА ОБ'ЄКТАХ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПРИ ПРОЕКТУВАННІ	291
Ніньовська М.І.	КОМП'ЮТЕРНИЙ РОЗРАХУНОК ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ВІНІЛХЛОРИДУ З ЕТИЛЕНУ	292
Голубева М.В.	РОЗРАХУНОК РІВНОВАЖНОГО СКЛАДУ ПРОДУКТІВ ГАЗИФІКАЦІЇ ТВЕРДОГО ПАЛИВА В СЕРЕДОВИЩІ EXCEL ТА MATHCAD	293
Кацалап О.С., Бугаєва Л.М.	МОДЕЛЮВАННЯ ІМПУЛЬСНОГО ОЧИЩЕННЯ ПОВІТРЯНИХ ФІЛЬТРІВ	294
Хоменко А.О., Бондаренко С.Г.	ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ ЕКОЛОГІЧНОГО ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА З СИРОВИНИ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ	295
Тарасюк В. А.	КОМП'ЮТЕРНИЙ РОЗРАХУНОК ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ 1,2-ДИХЛОРЕТАНУ	296
Путієнко Т.В.	КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНУ	297
Самулік Н. В., Бугаєва Л. М.	ОЦІНКА МОЖЛИВОСТІ ОБЛЕДЕНІННЯ ГАЗОТУРБІННИХ ДВИГУНІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ДЕРЕВ РІШЕНЬ	298
Горб М.П., Бугаєва Л.М.	РОЗРОБКА СИСТЕМИ ДЛЯ ВИБОРУ ГАЗОТУРБІННОГО УСТАТКУВАННЯ	299
Салко М.Т.	К ВОПРОСУ ОПТИМАЛЬНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ИОНООБМЕННЫХ ФИЛЬТРОВ В СИСТЕМАХ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ	300
Овчарова М.В.	МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ АБСОРБЦІЙНОЇ КОЛОНИ У ВИРОБНИЦТВІ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ РЕАЛІЗАЦІЯ ЗАСОБАМИ ПАКЕТУ MATHCAD	301
Задорожний А.С., Бугаєва Л.М.	МОДЕЛЮВАННЯ СХЕМИ ПЕРЕРОБКИ ПРИРОДНОГО ГАЗУ	302
АЛФАВІТНИЙ ПОКАЖЧИК		303

СЕКЦІЯ № 1:
ХІМІЯ, ФІЗИКО-ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ ПРОГЕННОГО НАНОКРЕМНЕЗЕМУ, БІОМАКРОМОЛЕКУЛ ТА КВЕРЦЕТИНУ

Буряк О. О., Ругаль А. О., Барвінченко В. М., Туров В. В, Супрунчук В. І.

Національний технічний університет України «КПІ»

Інститут хімії поверхні ім. А. А. Чуйко НАН України

вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164

MissHelga@i.ua

Непористі нанорозмірні кремнеземи з розвиненою поверхнею мають унікальні протео- та бактеріонектичні властивості, високу хімічну чистоту, хімічну, термічну, радіаційну, мікробіологічну стійкість і широко застосовуються в медичній практиці. Відомо, що одним з найбільш біологічно активних природних сполук є поліфеноли лікарських рослин, що мають широкий спектр фармакологічної дії та характеризуються антиоксидантною активністю. Кверцетин є агліконом рослинних флавоноїдних глікозидів і належить до вітамінних препаратів групи Р. Оскільки основними біополімерними складовими рослин є целюлоза і крохмаль, а нанокремнезем здатний впливати на біоактивність одержаних на їх основі композитів, тому значний інтерес становить вивчення взаємодії кверцетину з цими біомакромолекулами.

Метою даної роботи є розробка комплексних препаратів на основі кверцетину, крохмалю, целюлози та нанокремнезему та вивчення процесів адсорбції-десорбції кверцетину з модельних двох- і трьохкомпонентних композитів.

Закріплення кверцетину на поверхні нанокремнезему та біополімерів проводили методами імпрегнування зі спиртових розчинів кверцетину і механічним змішуванням. Було досліджено взаємодію між компонентами модельних матриць та проведено аналіз отриманих зразків методом ІЧ- і УФ-спектроскопії. Встановлено, що в композитах відбувається взаємодія між компонентами шляхом утворення водневого зв'язку молекул кверцетину з ОН-групами біополімерів та нанокремнезему. Для систем реєструється зменшення інтенсивності смуги поглинання 3750 см^{-1} для ОН-груп кремнезему та зсув смуги валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ групи кверцетину при 1660 см^{-1} , що свідчить про взаємодію вільних гідроксильних груп кремнезему з молекулами целюлози, крохмалю та кверцетину з утворенням адсорбційних комплексів. Кверцетин сорбується в молекулярному стані, так як в електронних спектрах композитів спостерігається незначний батохромний зсув полоси поглинання кверцетину в порівнянні із спектрами поглинання відповідних розчинів. Десорбцію кверцетину в водний розчин ($\text{pH} = 6,86$) з двох- та трьох-компонентних композитів вивчали в статичних умовах методом електронної спектроскопії по світлопоглинанню при довжині хвилі 376 нм . Встановлено, що природа матриць суттєво впливає на десорбцію і забезпечує пролонговану дію кверцетину в лікарських препаратах.

Керівники робіт: від НТУУ «КПІ» доц. Супрунчук В. І., від ІХП НАН України проф. Туров В. В.

БИНАРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В МАКЕТАХ ЛИТИЕВОГО И ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРОВ

Ткаченко Ю.А.¹, Апостолова Р.Д.¹, Коломоец О.В.¹, Тысячный В.П.², Шембель Е.М.¹

¹ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
Днепропетровск, 49005, пр. Гагарина, 8 shembel@onil.dp.ua

²Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск

Электролитические (e) сульфиды кобальта и никеля привлекают возможностью использовать их в тонкослойных литиевых аккумуляторах [1]. В модели литиевого аккумулятора с алкилкарбонатным электролитом получена разрядная емкость сульфида кобальта e-Co₉S₈ 250 - 450 мА·ч/г в ряду напряжения 2.80-0.02 В [2]. Сульфид никеля e-NiS в макете литиевого ХИТ при разрядно-зарядном гальваностатическом циклировании ($I_{\text{разр}}=25$ мА/г) на 50-м цикле обеспечивает емкость 400 мА·ч/г [3].

В целях дальнейшего повышения удельных разрядных характеристик электролитических сульфидов Ni и Co синтезирован бинарный e-Co,Ni-сульфид осаждением на катоде из раствора сульфатов соответствующих металлов в присутствии тиосульфат-ионов и ряда добавок. Исследованы физико-химические, структурные свойства синтезированных бинарных соединений, а также электрохимические характеристики в макетах литиевого и литий-ионного ХИТ с электролитами этиленкарбонат – диметилкарбонат – 1 М LiClO₄ и пропиленкарбонат – диметоксиэтан – 1 М LiClO₄. Разрядная емкость бинарных сульфидов в макетах литиевых ХИТ выше, чем соответствующих отдельных сульфидов. Установлена связь между морфологией поверхности синтезированных сульфидов и их разрядными характеристиками.

Предложена двухвольтовая литий-ионная система с e-Co,Ni-сульфидом и LiMn₂O₄ в качестве отрицательного и положительного электродов соответственно. Разрядная емкость литий-ионного макета превышает 400 мА·ч/г e-Co,Ni-сульфида.

Принимая во внимание то, что теоретическая разрядная емкость графита, анодного материала в коммерческих литий-ионных батареях, равняется 372 мА·ч/г, полученные нами результаты можно считать вполне удовлетворительными, показывающими возможность применения синтезированных e-Co, Ni-сульфидов в тонкослойных литий-ионных системах.

Ссылки:

1. Шембель Е.М., Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Баскевич А.С., Новак П. // Электрохимический синтез оксидных соединений как основа получения высокоэффективных материалов для литиевых аккумуляторов. Днепропетровск: УГХТУ. 2006. С. 207.
2. Apostolova R., Shembel E., Talyosef J., Grinblat J., Genish I., Markovsky B., Aurbach D. // 8th Advanced Batteries and Accumulators – ABA-2007. Brno 2007. P.23-26.
3. Apostolova R., Maksjuta I., Shembel E., Markovsky B., and Aurbach D. // Russia-Japan Seminar on Advanced Materials and Processing. Novosibirsk, 16-20 September, 2007, P.97-100.

К ВОПРОСУ О ФИЗИКО-ХИМИИ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ МАЛОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

Чигиринец Е.Э., Чебан Т.В.

Национальная металлургическая академия Украины, кафедра покрытий, композиционных материалов и защиты металлов

49600, Украина, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 4

E-mail: kapitokay@rambler.ru

Вопросы формирования искусственных оксидных слоев на поверхности стали в процессе ее обработки в вакууме непосредственно перед осаждением защитных покрытий как в теоретическом плане, так и с точки зрения практической реализации изучены далеко не полностью. Отсутствие системного подхода к решению этой проблемы затрудняет выдачу научно обоснованных рекомендаций по оптимальным технологическим параметрам подготовки поверхности стали перед нанесением функциональных покрытий.

В данной работе проанализированы закономерности формирования оксидных слоев на поверхности малолегированной стали при обработке ее в тлеющем разряде. Этот способ подготовки поверхности стали перед нанесением конденсационных покрытий рекомендуется как альтернативный термическому прогреву в вакууме.

Самой существенной отличительной особенностью аномального тлеющего разряда является возрастание катодного падения потенциала с увеличением прикладываемого внешнего напряжения. Катодное падение потенциала определяет энергию ионов, поступающих на катод и, следовательно, оказывает влияние на интенсивность бомбардировки поверхности катода. Именно интенсивность ионной бомбардировки и определяет режим создания оксидных слоев на поверхности малолегированных сталей. По данным предварительных исследований основными параметрами тлеющего разряда, определяющими характер формирования пассивных слоев, можно считать род тока (постоянный или переменный), величину напряжения U , плотность тока разряда j , давление в вакуумной камере p , форму и материал электродов и обрабатываемой поверхности, состав остаточной атмосферы, время обработки t . В наших исследованиях были изучены три основных параметра - напряжение на электродах U , плотность тока разряда j и время обработки t . Остальные параметры поддерживались постоянными. Как было отмечено в работах, именно эти три параметра предварительной подготовки поверхности металлизированной продукции являются определяющими при обеспечении качественного сцепления покрытий с подложками.

Особое внимание было уделено взаимному расположению электродов и обрабатываемого образца. Известно, что непроводящие материалы (стекло, керамика, пластмассы и др.) располагают в темной области катодного пространства тлеющего разряда. Металлические образцы располагают, как правило, на электродах. Это имеет технологические и конструктивные преимущества: упрощается форма электродов, отпадает необходимость применения дополнительных держателей образцов. Второй электрод располагался симметрично относительно обрабатываемой поверхности с целью обеспечения максимально возможной равномерности электрического поля.

Оптимизация режимов выращивания оксидных слоев была выполнена с использованием метода планирования эксперимента и статистической обработки данных наблюдения, применяемых при изучении закономерностей формирования многокомпонентных вакуумных покрытий. В нашем случае опыты проводились по матрице трехфакторного эксперимента с варьированием факторов на двух уровнях.

ОДЕРЖАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ТА ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ СИСТЕМИ $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

Погодін А.І., Кохан О.П.

ДВНЗ “Ужгородський національний університет”
88000, м.Ужгород, вул. Підгірна 46, (031-22)-3-71-63
frics@mail.ru

Одним з можливих шляхів управління властивостями функціональних матеріалів є одержання твердих розчинів на основі елементів або сполук. Сполуки $\text{Cu}_6\text{B}^{\text{V}}\text{X}_5\text{Hal}$ (B^{V} – P, As; X – S, Se; Hal – Cl, Br, I) відносяться до складних галогенхалькогенідних двоокатіонних фаз, що кристалізуються в структурі аргіродиту. Особливістю цих сполук є висока рухливість іонів Купруму(I) у твердій фазі.

У зв'язку з тим, що сполуки $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ мають інконгруентний характер плавлення, синтези сплавів системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ проводили методом твердофазних реакцій по модифікованій методиці, розробленій для синтезу тернарних сполук з інконгруентним характером плавлення. Сплави системи синтезували прямим одотемпературним методом з попередньо синтезованих тетрарних сполук, які були одержані з елементарних компонентів в двонозонній трубчатій печі опору. Сплави системи $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ – $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ були одержані у вигляді полікристалічних взірців від темно-вишневого до цегляного кольору (по мірі збільшення вмісту $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$), розтерті в порошок – від карміново-червоного до жовтого кольору. Усі сплави стійкі на повітрі.

Дослідження властивостей тетрарних $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ та сплавів на основі них проводили методами рентгенівського фазового аналізу, визначення густини та дослідженням спектрів дифузійного відбивання.

Розрахунки дифрактограм проводились за допомогою програми Dicvol 04. Дифрактограми сполук $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ та сплавів на основі них проіндексовані в гранецентрованої кубічній комірниці $F\bar{4}3m$, визначено параметр елементарної комірки. Кількість і характер рефлексів на дифрактограмах сплавів, що містять 10 – 90 мол. % $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, вказують на те, що у системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів.

Для сплавів системи зняті спектри дифузійного відбивання порошків. За результатами концентраційних досліджень встановлено, що короткохвильовий край спектрів дифузійного відбивання зміщується у “червону” область при заміщенні іонів Cl іонами I. Зміни спектрального положення краю відбивання при аніонному заміщенні $\text{Cl}^- \rightarrow \text{I}^-$ є типовими для рядів твердих розчинів заміщення. За короткохвильовою границею відбивання розраховано оптичну ширину забороненої зони E_g .

Вирощування монокристалів проводили методом газотранспортних реакцій, температура в зоні випаровування підтримувалась на 50 - 55 K вищою, ніж в зоні росту кристалів. В якості носія використовували суміш CuCl + CuI з розрахунку 20 мг/мл вільного об'єму ампули. Методом ХТР вирощено монокристали розміром до $5 \times 4 \times 2.5$ мм³.

Утворення неперервного ряду твердих розчинів у системі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ - $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ можна пояснити тим, що вихідні сполуки кристалізуються в комірках одного структурного типу $F\bar{4}3m$ з близькими геометричними параметрами, близькими іонними та атомними радіусами Cl⁻ та I⁻, що дозволяє їм необмежено заміщувати один одного в аніонній підґратці структури аргіродиту.

ВПЛИВ СКЛАДУ СИСТЕМИ $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ НА ШВИДКІСТЬ РОЗЧИНЕННЯ ТА СТАН ПОВЕРХНІ МОНОКРИСТАЛІВ РТУТЬ ІНДІЙ ТЕЛУРИДУ

Дійчук В.В., Волощук А.Г., Нечипорук В.В.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича
58012 м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2, Хімічний факультет, т. (0372) 584897
v_diychuk@ukr.net

Вузькозонний напівпровідниковий матеріал системи $(\text{HgTe})_x\text{-(In}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ формули $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ характеризується високою радіаційною стійкістю, що відкриває широкі перспективи його застосування для виготовлення датчиків рентгенівського та космічного випромінювання.

Відомо, що для хімічного поліруючого травлення телур-вмісних напівпровідникових матеріалів використовують бром-метанольні травники, які є нестабільними та високотоксичними.

В зв'язку з цим нами було досліджено можливість застосування "традиційної" системи $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ з метою розробки поліруючих травників для монокристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$.

Встановлено, що в системі $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ існує ряд співвідношень (30-75 % HNO_3), в яких вихідна поверхня напівпровідника не зазнає помітних змін, тобто залишається блискучою після п'ятихвилинної витримки монокристалів у розчині. Дане явище може бути зумовлене двома причинами: 1) розчин абсолютно хімічно інертний до поверхні напівпровідника; 2) у системі розчин-напівпровідник має місце поліруюче травлення поверхні.

Для встановлення природи процесів, що протікають при взаємодії монокристалів $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ з розчинами $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ нами була досліджена швидкість їх розчинення.

Узагальнення одержаних результатів та їх аналіз в контексті теорії гетерогенних процесів показує, що кінетика і механізм розчинення $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ узгоджуються з основними положеннями окисно-гідратаційної теорії розчинення напівпровідників. Зроблений висновок підтверджується такими експериментальними фактами:

1. різке зменшення швидкості розчинення $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ в сумішах, багатих на вміст HNO_3 ($C(\text{HNO}_3) > 81\%$) зумовлене окисненням напівпровідника і утворенням на його поверхні оксидних плівок, які складаються, як показав хімічний аналіз, в основному з TeO_2 .

2. зменшення швидкості розчинення $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ із збільшенням частоти обертання диска є наслідком протікання процесів автокаталітичного відновлення HNO_3 .

3. збільшення швидкості розчинення $\text{Hg}_3\text{In}_2\text{Te}_6$ при перемішуванні ($C(\text{HNO}_3) < 20$ об.%) вказує на те, що швидкість розчинення лімітується процесами дифузії окисника до межі поділу фаз.

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ СИСТЕМИ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ Тищенко Я.С.,¹ Ткач В.В.,² Лакиза С.М.¹¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Кржижанівського, 3, Київ-142, 03680, Україна, e-mail: tyshjana@ukr.net² Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”, просп. Перемоги, 37, корп. 21, каф., Київ, 03560 Україна

Оксид лантану цікавить нас, в першу чергу, як стабілізатор для різних поліморфних модифікацій ZrO_2 та HfO_2 .

Сполуки з участю La_2O_3 поступово знаходять застосування в техніці. Так, La_2O_3 входить до складу матеріалу для виготовлення ущільнень між керамічними виробами, керамікою і металом. Цирконат лантану $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ перспективний як теплозахисне покриття. Оскільки матеріали можна отримувати як з розплаву, так і методом спікання, представляє інтерес дослідження взаємодії у системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ і представлення результатів у вигляді проекції поверхні ліквідусу та ізотермічного перерізу діаграми стану системи при 1650 °С.

Зразки для дослідження системи вибирали з врахуванням будови діаграми стану системи-аналога $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$. Для побудови елементів діаграми стану використовували дані літератури з подвійних обмежуючих систем.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ при 1650 °С показано на рис. 1, а. На перерізі знайдено десять областей, з яких одна однофазна (М), п'ять двофазні: $\text{AL}+\text{M}$, $\beta+\text{M}$, $\text{LA}+\text{M}$, $\text{LA}+\text{LH}_2$, $\text{LA}+\text{A}$ та чотири трифазні: $\text{AL}+\text{M}+\beta$, $\beta+\text{M}+\text{LA}$, $\text{M}+\text{LA}+\text{LH}_2$, $\text{LA}+\text{LH}_2+\text{A}$. Фази двофазних та трифазних областей можуть використовуватись як взаємно ізолюючі шари при створенні конструкційних та функціональних матеріалів.

На рис. 1, б наведено проекцію поверхні ліквідусу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$, яка утворена дев'ятьма полями первинної кристалізації фаз на основі F- і T-кристалічних модифікацій HfO_2 , X-, H- та A-кристалічних модифікацій La_2O_3 та фаз $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (LH_2), LaAlO_3 (LA), $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (β) та Al_2O_3 (AL). Координати потрійних евтектик можна використати для одержання високотемпературних конструкційних матеріалів методом спрямованої кристалізації.

Нові фази і помітні області розчинності в потрійній системі, як і прогнозувалось, не виявлені.

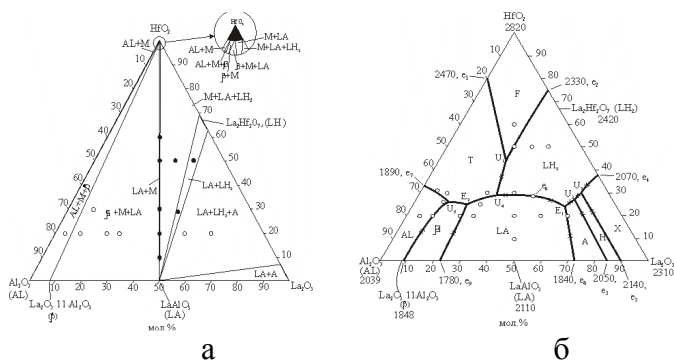


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$: а – ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ при 1650 °С; \circ – трифазні області, \bullet – двофазні області, б – проекція поверхні ліквідусу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$, \circ – склади експериментальних точок.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ТИТАНА СУБМИКРОННОГО РАЗМЕРА

Ермолаева М. С.*, Брылёва Е.Ю.**

Студент

* Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина

61000, Украина, г. Харьков, Площадь Свободы 4

** НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины

61001, Украина, г. Харьков, пр-т. Ленина 60

E-mail: ermolaeva_maya@mail.ru

Диоксид титана субмикронного размера в последнее время все больше привлекает внимание исследователей в качестве сорбентов, катализаторов, фотокатализаторов и сенсоров

Для определения следовых количеств элементов в биологических, геологических и экологических образцах необходимы чувствительные, быстрые и воспроизводимые аналитические методы. Прямое определение следовых концентраций даже с использованием современных высокочувствительных методов зачастую затруднено. В связи с этим, получение новых сорбционных материалов с заданными характеристиками является актуальной задачей.

Диоксид титана субмикронного размера получали методом осаждения. В литературных источниках исходными веществами являются органические соединения титана. В нашей работе исходным веществом для синтеза был гидроксид титана, полученный путем медленного осаждения сернокислого раствора титана аммиаком до pH 7-7,5 при постоянном перемешивании. Полученную суспензию отфильтровывали и промывали осадок бидистиллированной (БД) водой до негативной реакции на сульфаты. Влажный осадок гидратированного диоксида титана высушивали при 100 °С, а также подвергали обработке в муфельной печи при 300 °С, 500 °С и 700 °С. Также для увеличения удельной площади поверхности перед осаждением добавляли этиленгликоль 1:1000, а также не большие количества активированного угля. Промытый влажный осадок прокаливали в муфельной печи при 700 °С.

Во всех синтезах исходным веществом был металлический титан, который растворяли в смеси H₂SO₄ с H₂O в соотношении 1:5.

Состав и морфология поверхности образцов были исследованы при помощи сканирующей электронной микроскопии, структура подтверждена методом РФА; определены удельная поверхность методом БЭТ и пористость полученных образцов.

Изучено влияние pH на сорбционные свойства полученных материалов по отношению к ионам Tb, Eu, Cd, Ce, Y, Nd, Sm, Sr, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn.

Изучены сорбционная емкость образцов и оптимальные условия извлечения Ce, Eu и Cd из водных растворов.

Показано отсутствие мешающего влияния со стороны макроэлементов, присутствующих в природных водах.

ФОРМУВАННЯ НАНОРЕАКТОРІВ АМФІФІЛЬНИМИ ГРЕБІНЧАТИМИ КОПОЛІМЕРИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

Кудіна О.О., Хоменко О.І., Будішевська О.Г., Воронов С.А.

Національний університет «Львівська політехніка»

79013, м. Львів, пл. Св. Юра, 4, тел. (032)2582550

okudina@gmail.com

Поверхнево-активні амфифільні кополімери, які представляють собою гребінчасті макромолекули з прищепленими уздовж основного ланцюга гідрофільними та ліпофільними фрагментами представляють великий науковий та практичний інтерес. Вони здатні розчинятись як у полярному, зокрема, водному, так і у неполярному середовищах та змінювати конформацію у розчинах у залежності від природи розчинника. У розведених розчинах вони утворюють мономолекулярні структури, але з ростом концентрації формують полімерні агрегати, які можуть бути використані як нанореактори для одержання наночастинок металів, наноконтейнери для транспортування лікарських засобів тощо.

Такі амфифільні гребінчасті кополімери були одержані ацилуванням монометилового етеру поліетиленгліколю МПЕГ-350 альтернативними бінарними кополімерами α -олефін-ко-малеїновий ангідрид. Одержані кополімери α -олефін – ко – малеїновий ангідрид – ко - метоксиполіоксиетиленмалеїнату містять у бокових відгалуженнях ліпофільні алкільні замісники ланок α -олефінів, вміст яких складає 50 % мольн, які чергуються з ланками малеїнового ангідриду та гідрофільними ланцюгами ланок метоксиполіоксиетиленмалеїнату.

Зокрема, кополімер 1-додецен – ко – малеїновий ангідрид – ко – метоксиполіоксиетиленмалеїнату (ДДЦ-МА-МПЕГМ) розчиняються у водному середовищі та у бензолі, утворюючи супрамолекулярні агрегати (СА). Підтвердженням таких інвертабельних властивостей є здатність солюбілізувати олеофільний барвник Nile Red у водному середовищі і, разом з тим, солюбілізувати водорозчинний барвник малахітовий зелений у бензолному розчині. Методом динамічного світлорозсіювання були визначені розміри СА у водному буферному розчині з рН 9,0 та у бензолному розчині. Помічено, що у розведених (0,05 %) водних буферних розчинах з рН 9,0 присутні агрегати двох рівнів розмірів – 1,2 нм та 7,7 нм. Зі збільшенням концентрації ДДЦ-МА-МПЕГМ зникають агрегати мінімальних розмірів (1 рівня) і залишаються агрегати 7,7 нм (2 рівня). Вони існують у водних розчинах концентрацією до 4%, а при концентрації більше 5% виникають полімерні агрегати біля 60 нм (3 рівень). Характер такого зростання розмірів полімерних агрегатів у залежності від концентрації кополімеру вказує на утворення самовпорядкованих супрамолекулярних агрегатів різного рівня – мономолекулярних міцел (1,2 нм), більш складних агрегатів з розмірами біля 8 нм, які при зростанні концентрації утворюють самовпорядковані супрамолекулярні структури з розмірами біля 60 нм.

У бензолі за концентрацій кополімери ДДЦ-МА-МПЕГМ більше 2 % існують СА двох рівнів 7-10 нм та 60-90 нм. Такі СА у бензолі було використано як нанореактори для проведення окисно-відновних реакцій і одержання монодисперсних наночастинок срібла. При цьому складова поліоксиетиленових ланцюгів у складі інвертабельного кополімеру приймає участь в окисно-відновних реакціях прекурору.

СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА В РАСПЛАВЕ НИТРАТА КАЛИЯ

Костынюк А.О., Кузьмин Д.П.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
49005, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 8
andry_kost@mail.ru

В настоящее время активно проводятся работы по изучению и совершенствованию железо-молибденового катализатора, что, несомненно, свидетельствует о его промышленной важности. Достоверно определено, что кроме химического состава на активность катализатора существенно влияют способ и условия его приготовления. Подготовка катализаторной массы в виде смесей мелкодисперсных оксидных или металлических порошков позволяет управлять микроструктурой катализатора, а потому и целенаправленно улучшать его эксплуатационные свойства. Известно, что для получения твердофазным методом синтеза равномерно легированных твердых растворов железо-молибденового катализатора требуются несколько десятков часов термообработки. Также твердофазный метод синтеза имеет ограниченные возможности получения частиц высокой дисперсности, так как размеры продуктов реакции возрастают по сравнению с исходной дисперсностью реагентов вследствие спекания частиц. Преодолеть эти недостатки возможно при проведении процесса синтеза в расплавах солей. В качестве среды проведения реакции можно использовать нитрат калия, имеющего температуру плавления 337°C, а в качестве реагентов – нитрат железа(III) и оксид молибдена(VI).

Образование молибдата железа в изученных условиях подтверждает принципиальную возможность формирования в расплаве соли твердой фазы молибдата. Чтобы объяснить причины столь малого выхода целевого продукта нами были рассмотрены возможные реакции между компонентами системы: $\text{KNO}_3\text{-Fe(NO}_3)_3\text{-H}_2\text{O-MoO}_3$. Синтез молибдата в расплаве солей следует рассматривать как сложный гетерогенный процесс, состоящий из таких стадий, как дегидратация нитрата железа и триоксида молибдена, расплавление нитрата железа и калия, диффузия ионов железа к поверхности триоксида молибдена, возникновение и роста зародышей фазы молибдата железа, диффузия ионов железа через слой продукта к поверхности растущей фазы молибдата. По нашему мнению, механизм синтеза молибдатов должен быть дополнен стадией диссоциации молекул воды в начальный момент нагревания смеси прекурсоров. Важность этой стадии определяется тем, что в присутствии избытка нитрат-ионов увеличение температуры способствует сдвигу равновесия процесса диссоциации воды, так как часть ионов водорода будет выведена из раствора в связанном состоянии в виде молекул азотной кислоты, а оставшиеся гидроксид-ионы будут реагировать с ионами железа. Конечным результатом этих процессов является образование сначала гидроксида, а при дальнейшем нагревании смеси – оксида железа. Очевидно, что количество образуемого оксида железа должно определяться как скоростью нагрева, так и исходным содержанием кристаллизационной воды в смеси солей. Предложенный механизм хорошо объясняет факт наличия в расплаве соли KNO_3 избыточных количеств оксида железа и незначительный выход молибдата железа. Концентрация “реакционно-способных” (т.е. находящихся в растворе в свободном состоянии, а не в составе фазы оксида железа) ионов железа контролируется присутствием в системе воды, количество которой определяется прежде всего остаточной влажностью прекурсора – нитрата железа(III).

Таким образом, нами было установлено, что синтез молибдата железа в расплаве соли с его 100%-ым выходом возможен только при использовании безводных прекурсоров железа. Очевидно, метод синтеза в расплаве соли следует считать довольно перспективным в связи с возможностью получения высокодисперсных кристаллических порошков молибдатов и снижения затрат, связанных с их длительной температурной обработкой.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФАЗ В СИСТЕМАХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ЛАНТАНОИДОВ ПРИ 1100 °С

Корниенко О.А.,* Вавшко В.В., Холодьюко Ю.М.

*Институт проблем материаловедения НАНУ имени И.Н. Францевича, г. Киев 03142, г. Киев, ул. Кржижановского, 3, +38 (044) 424 21 31, era@ipms.kiev.ua
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»
03056, г. Киев, пр-т Победы, 37, корпус № 21, +38 (044) 454 97 78,

Диаграммы состояния систем на основе оксидов церия и РЗЭ представляют значительный научный и практический интерес для разработки материалов твердых электролитов для топливных ячеек, кислородных газовых датчиков, огнеупорной футеровки печей и защитных покрытий на сплавы.

Целью данной работы является изучение взаимодействия и свойств, образующихся фаз в двойных системах $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}$.) при температуре 1100 °С.

С помощью комплекса методов физико-химического анализа: РФА, петрографии, ЛРСА и электронной микроскопии впервые исследованы фазовые равновесия в двойных системах при 1100 °С на воздухе во всем концентрационном интервале.

В качестве исходных веществ использовали La_2O_3 марки ЛаО-1, Sm_2O_3 марки СМО-Е с содержанием основного компонента не менее 99,99 %, азотнокислые соли циркония $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также азотную кислоту марки «ч.д.а.».

Исследования твердофазного взаимодействия CeO_2 (тип флюорита, F) и La_2O_3 (гексагональная модификация, A) при 1100 °С показали, что в системе $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ образуются два типа твердых растворов, имеющих кубическую структуру, на основе F- CeO_2 и гексагональную на основе A- La_2O_3 , которые разделены двухфазным полем (F+A). Растворимость оксида церия в гексагональной кристаллической модификации оксида лантана составляет 15 мол. % CeO_2 . Растворимость оксида лантана в F- CeO_2 составляет 49 мол. %. Период кристаллической решетки возрастает от $a=0.5409$ нм для чистого CeO_2 до $a=0.5587$ нм для образца, содержащего 50 мол. % La_2O_3 .

Исследования твердофазного взаимодействия CeO_2 (тип флюорита, F) и Sm_2O_3 (моноклинная модификация оксидов редкоземельных элементов, B) при температуре 1100 °С показали, что в системе $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ образуются три типа твердых растворов, имеющих кубическую структуру, на основе F- CeO_2 и C- Sm_2O_3 , а также моноклинной модификации на основе B- Sm_2O_3 , которые разделены двухфазными полями (F+C) и (C+B).

ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БОРА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

Мовчан И.Н., Червоный И.Ф., Воляр Р.Н., Реков Ю.В.
Запорожская государственная инженерная академия
69006, г. Запорожье, пр. Ленина 226, т. 061 223 82 61
rot44@yandex.ru, voron@meta.ua

Поликристаллический кремний является основным сырьем для производства монокристаллов кремния, который идет на производство солнечных элементов и полупроводниковых приборов. Поэтому необходимо контролировать качество исходного поликристаллического кремния, одним из таких параметров является содержание бора.

Целью работы являлось разработка оперативного метода определения концентрации бора ρ_B в поликристаллическом кремнии и снижение затрат на ее определение.

Для решения поставленного задания для определения содержания бора в поликристаллическом кремнии включающем вырезку и шлифование заготовки из исходного поликристаллического кремниевого стержня, химическое травление заготовки и отмычку ее деионизированной водой, сушку заготовки, проведение бестигельной зонной плавки заготовки, измерение на плавном стержне удельного электрического сопротивления, проводят два процесса методом бестигельной зонной плавки, после каждого процесса измеряют в контрольных точках удельное электрическое сопротивление на плавном стержне на начальном участке стержня длиной равной 0,9...1,0 диаметра плавного стержня и определяют уровень по бору (содержание бора) ρ_B по эмпирической зависимости:

$$\rho_B = -\frac{1,35 \rho_2 \cdot \rho_1}{0,52 \rho_2 - \rho_1},$$

где ρ_1 – удельное электрическое сопротивление после первого процесса,

ρ_2 – удельное электрическое сопротивление после второго процесса.

При проведении одного процесса методом бестигельной зонной плавки невозможно точно и достоверно определить концентрацию бора ρ_B в контрольном образце кремния, что приведет к получению брака на последующих переделах его переработки. При проведении более двух процессов методом бестигельной зонной плавки измеряемое удельное электрическое сопротивление и определение концентрации бора ρ_B практически не изменяется, а проведение большего количества проходов зоны приводит к затратам электроэнергии, вспомогательных материалов и увеличивает время определения концентрации бора ρ_B .

Бестигельной зонной плавке подвергали партию из 10 стержней поликристаллического кремния. Очищаемый стержень поликристаллического кремния имел диаметр 27 мм, Внутренний диаметр витка индуктора 30 мм, частота индуктора 1,76 МГц, скорость перемещение зоны 3 мм/мин. Плавку проводили в вакууме при остаточном давлении менее $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Проводили двухпроходную зонную очистку контрольного стержня. После каждого прохода замерялось удельное электрическое сопротивление на контрольном стержне и производили расчет по заявляемой в способе зависимости. Среднее удельное электрическое сопротивление, измеренное на контрольных образцах, равное $\rho_B = 3500 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Данный способ обеспечивает снижение затрат на электроэнергию и вспомогательные материалы, существенно сокращает длительность процесса определения содержания бора ρ_B , делая его более оперативным.

ДЕКАРБОНІЗАЦІЯ ФОСФОРИТІВ ЛАКТАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Найденко С.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4

dontsova@ua.fm

Більшість фосфатної сировини в світі використовується для отримання фосфорних та комбінованих мінеральних добрив та для виробництва фосфору та фосфорної кислоти. Україна володіє численними родовищами фосфоритів та апатитів. Але на жаль, багато родовищ малопотужні або ж мають руди низької якості і тому вони непридатні для промислового використання. В той же час з кожним роком зростає споживання фосфорних добрив, фосфору і фосфорної кислоти та потреба в них, а тому високоякісні фосфатні руди стають все більш дефіцитними. У зв'язку з цим виникає інтерес до альтернативних та більш ефективних методів переробки та збагачення фосфатної сировини. На наш погляд, ефективним буде застосування до переробки вітчизняної фосфоритної сировини нових та нетрадиційних – біотехнологічних методів, які є цілком екологічно безпечними. При цьому, дуже великий інтерес визиває вилуговування мінеральної сировини саме карбоновими кислотами – так зване органохімічне вилуговування.

Відомо, що вітчизняна фосфатна сировина характеризується наявністю в ній різноманітних домішок. Одними з найпоширеніших домішок фосфоритів є карбонати (вміст їх може досягати 25÷30 %), які можуть дуже легко бути розчинені практично будь-якою органічною кислотою. Тому, в першу чергу стає питання попередньої підготовки фосфатовмісної сировини до біовилуговування – декарбонізації фосфоритів за допомогою карбонових кислот.

Для дослідження процесу вилуговування карбонатів були використані фосфорити трьох родовищ: амвросіївського, ратнівського та сирійського. Аналіз показав, що вміст фосфору у фосфоритах українських родовищ становить від 4,41 до 6,7 %, а у сирійському фосфориті – 14,5÷15,0 %. В той же час вміст карбонатів у вихідних фосфоритах коливається для амвросіївських фосфоритів в межах 22÷23 %, ратнівських – 20÷21 %, сирійських – 16÷18 %.

Для вилуговування карбонатів із фосфоритів була обрана лактатна кислота серед інших карбонових кислот. Вона має певні переваги: має силу більш ніж вугільна, але меншу ніж ортофосфатна та не утворює важкорозчинний осад з іонами кальцію, що дає можливість в подальшому відділити утворену сіль від фосфориту.

Було досліджено кінетику вилуговування карбонатів із фосфоритів лактатною кислотою при температурах 293 К та 318 К. Отримані результати свідчать, що вилуговування практично закінчується після 1,5÷2 годин та при $T = 318$ К ступінь декарбонізації вища ніж при вилуговуванні при $T = 293$ К і дорівнює для ратнівського та амвросіївського 83÷84 %, а для сирійського – 74 %. Дослідження впливу кількості лактатної кислоти на процес вилуговування карбонатів показали, що ступінь декарбонізації зростає при збільшенні концентрації лактаної кислоти до 1,5-2 рази від стехіометрії та практично не змінюється при подальшому її збільшенні. Таким чином, в результаті отриманих даних можна запропонувати наступні технологічні параметри процесу вилуговування карбонатів із фосфоритів: температура вилуговування – 318 К, час вилуговування – 1,5 години, підтримка рН середовища при вилуговуванні на рівні 3÷4.

Робота виконана під керівництвом асистента кафедри ЗХТ та ТНР, к.х.н. Донцової Т.А.

СИНТЕЗ РУТИЛ-АНАТАЗНОГО КОМПОЗИТНОГО ФОТОКАТАЛИЗАТОРА

Николенко А.Н., Чабан Е.В., Мельников Б.И.

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”
49008, Днепропетровск, пр. Гагарина, 8

Одним из лучших фотокатализаторов сегодня считается диоксид титана(IV). Достоверно установлено, что повышенной фотокаталитической активностью обладает преимущественно его анатазная форма. Причины такой закономерности до сих пор остаются непонятными, так как известен целый ряд исключений. Например, один из лучших коммерческих фотокатализаторов – диоксид титана Degussa P-25 состоит на 30% из рутильной и на 70% из анатазной модификации кристаллической решетки оксида. Ряд авторов объясняют высокую фотокаталитическую активность рутил-анатазной структуры тем, что межфазная граница раздела благоприятствует росту концентрации свободных электрон-дырочных носителей заряда, так как ингибирует процесс их рекомбинации.

В данной работе нами проведены исследования по синтезу рутил-анатазного композитного материала, в котором на поверхности частиц рутила находятся микрочастицы анатаза. Предполагали, что поглощение квантов света рутилом будет способствовать увеличению концентрации свободных носителей заряда не только в рутильной структуре, но и в анатазной “надстройке” частицы композита.

Синтез рутил-анатазного композита проводили путем осаждения оксигидроксида титана(IV) на поверхности частиц рутила при контролируемой степени пересыщения маточного раствора с последующей его дегидратацией и прокаливанием до формирования кристаллической фазы анатаза. Для получения материалов с воспроизводимыми физико-химическими свойствами при проведении синтеза особое внимание уделяли контролю его основных параметров. На основании литературных данных и экспериментальных исследований установлено, что суспензию рутила в растворе соли титана(IV) следует выдерживать не менее 5 часов для установления гидролитического и адсорбционного равновесия. В противном случае осаждение гидроксида проходит при неконтролируемом составе гидроксокомплексов титана, что влияет на параметры формирующихся зародышей твердой фазы.

Предложено осаждение гидроксида титана(IV) на поверхности частиц рутила проводить при pH ~ 2. При такой кислотности золь гомогенно-осажденного $TiO(OH)_2$ коагуляционно устойчив и поэтому его можно легко отделить от осадка оксигидроксидного композита. В качестве осадителя использовали 10-кратный избыток карбамида. Постепенный гидролиз карбамида при температуре 60°C позволил провести осаждение при низкой степени пересыщения маточного раствора. После осаждения осадок выдерживали при перемешивании в маточном растворе не менее 2-х часов для завершения процессов внутричастичной оляции.

Для выбора условий превращения оксид-гидроксидного композита в его оксидную рутил-анатазную форму использовали данные дериватографических и рентгеноструктурных исследований. Показано, что прокалывание композита при температуре 400°C на протяжении 5 часов позволяет повысить степень кристалличности анатаза и увеличить прочность связи частиц анатаза с поверхностью рутила.

На примере парциального окисления паров пиридина в условиях проточного модельного реактора показана высокая фотокаталитическая активность синтезированного композитного материала по сравнению с анатазом и рутилом.

ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ КАЛЬЦИЯ НА РЗЭ В ГИДРОКСИАПАТИТЕ

Понуровский В.С., Кормовицкий С.О., Ткаченко Т.В., Гетьман Е.И.

Донецкий национальный университет

83001 Донецк, ул. Университетская, 24; тел. 38(062)3029238

E-mail solids2004@list.ru

Гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ является основным неорганическим компонентом костной ткани млекопитающих, однако в живом организме он содержит различные катионы и анионы, изоморфно замещающие как кальций, так и другие компоненты. Вследствие структурного и химического подобия с костной тканью, синтетические гидроксиапатиты идеально совместимы с тканями организма. Однако такие материалы, особенно полученные методом высокотемпературного синтеза, не способны к активному ионному обмену с тканевыми жидкостями и не замещаются живой костной тканью, т.е. не являются биоактивными.

Изоморфные замещения в структуре апатита являются одним из средств получения материалов с требуемыми свойствами. Изоморфное замещение кальция на церий или серебро обеспечивает бактериостатический эффект по отношению к определенным группам микроорганизмов. Сопряженное замещение кальция и фосфора на лантан и кремний приводит к увеличению растворимости материала. На сегодняшний день считается, что разработка технологических приемов улучшения свойств апатитовой керамики себя практически исчерпала и необходимо создание «карты» апатитов, модифицированных по составу.

Целью работы было определение области гомогенности и изучение строения твердых растворов на основе апатита с замещением кальция на трехвалентные ионы тулия и иттербия. Компенсация заряда при этом происходит замещением OH^- на O^{2-} . В описанных ранее исследованиях по замещению кальция на РЗЭ для тулия и иттербия гомогенные растворы получены не были.

В качестве исходных веществ использовали карбонат кальция, гидрофосфат аммония и оксиды редкоземельных элементов. Анализ образцов, прокаленных последовательно при температурах 300, 800 и 1100°C, показывает, что увеличение времени высокотемпературной стадии синтеза приводит к постепенному уменьшению скорости реакции при наличии фаз, способных взаимодействовать между собой. Методом рентгенофазового анализа было показано, что во всем интервале составов $\text{Ca}_{10-x}\text{Ln}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-x}\text{O}_x$, $0 < x \leq 1,0$, образуются гетерогенные твердые растворы на основе структуры апатита, где дополнительно обнаружены фазы витлокита $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и оксидов тулия или иттербия. Предположение о кинетических препятствиях для достижения равновесия были проверены изменением химической природы компонентов, участвующих в твердофазном синтезе. Для этого гетерогенные твердые растворы после прокаливания при 1100°C растворили при нагревании в воде с добавлением концентрированной азотной кислоты. Гомогенные растворы по каплям вносили в печь, разогретую до 460-480°C, а затем повторяли две высокотемпературные стадии синтеза.

Полученные твердые растворы изучены методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения. Показано, что в гетерогенной области природа примесных фаз не изменилась. Область гомогенности твердых растворов определяли по изменению параметров решетки и методом «исчезающей фазы». Обработкой данных по методу Ритвельда определен характер распределения ионов Tm^{3+} по кристаллографически неравноценным позициям. Показано, что изменение межатомных расстояний в твердых растворах в большей степени определяется зарядом замещающего иона, чем его размерами.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТАБІЛІЗАЦІЇ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ КУПРУМУ (II) ХЛОРИДОМ

Знак З.О., Романович І.М.

Національний університет “Львівська політехніка”

79013, м.Львів, вул. С.Бандери, 12

vund@inbox.ru

Полімерна сірка – продукт, який використовують у багатьох галузях промисловості. Здатність полімерної сірки не розчиняється в органічних розчинниках і каучуках зумовила її широке використання в шинній і гумовотехнічній галузях.

Промислове використання полімерної сірки ставить певні вимоги до її стабільності за різних умов та під дією різноманітних факторів. З усіх причин, що викликають руйнування високомолекулярних сполук, найбільшої уваги заслуговує температурна деструкція. Термодинамічно стабільною полімерна сірка є лише за температур вищих 432 К. Повільний перехід в ромбічну спостерігається навіть в кімнатних умовах. Стабільність полімерної сірки може бути значно збільшена шляхом введення в неї деяких речовин – стабілізаторів. Для стабілізації полімерної сірки використовують різні речовини, механізм дії яких мало вивчений. У літературних джерелах є дані про використання солей металів як стабілізаторів, тому метою даної роботи було дослідження впливу купруму (II) хлориду на процес стабілізації полімерної сірки.

Дослідження виконували за різних концентрацій стабілізатора, температур, а також за різного часу перемішування маточного розчину після закінчення змішування реагентів.

Одержана сірка – дрібнодисперсний продукт, колір якого змінюється від червоного до темнокоричневого при збільшенні температури. Також вона характеризується виходом практично дорівнюючим теоретичному, високим вмістом полімерної складової (~50%) і низькою адгезією, тому протягом перемішування на відміну від продукту одержаного без стабілізаторів, майже не агрегується.

Встановлено, що із збільшенням температури від 40 до 60 °С вихід продукту зростає. Це пояснюється тим, що із ростом температури, збільшується ймовірність стабілізації макромолекул сірки іонами міді та хлору, що призводить до утворення сірки із високим вмістом полімерної складової. Однак, у одержаного продукту дещо зростає зольність.

Отримані результати дають підстави стверджувати, що полімеризація сірки, яка утворюється при кислотному розкладі натрію тіосульфату відбувається за змішаним радикально-іонним механізмом.

Проведені дослідження показують, що купруму (II) хлорид, який міститься в розчині, загалом позитивно впливає на утворення полімерної сірки внаслідок кислотного розкладу натрію тіосульфату.

ВПЛИВ рН ТА СПОСОБИ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ CdSb НА ЙОГО ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ У РОЗЧИНАХ КОНТАКТНОГО ВИДІЛЕННЯ КУПРУМУ

Сема О.В., Волощук А.Г., Кобаса І.М.

Чернівецький національний університет імені Ю.Федьковича
58000, м. Чернівці, вул. Коцюбинського, 2, Хімічний факультет
oksisema@rambler.ru

Відомо, що суттєвий вплив на процес контактного виділення металів має рН електроліту та стан поверхні електроду і хімічна форма катіона металу в розчині.

Термодинамічний аналіз системи CdSb-H₂O показав, що в залежності від рН середовища поверхня CdSb може знаходитися як в активному так і в пасивному станах. Активний стан поверхні напівпровідника зумовлений процесами його розчинення в сильнокислих розчинах (рН<2).

В слабкокислих, нейтральних і слаболужних середовищах на поверхні монокристалів CdSb формуються оксидні та гідроксидні сполуки. Такими сполуками в залежності від рН та величини потенціалу окисника можуть бути Sb(OH)₃, HSbO₂, Sb₂O₃, Cd(OH)₂. Зрозуміло, що різний хімічний стан поверхні напівпровідника буде в значній мірі впливати на реакцію контактного виділення Купруму, оскільки остання, як уже відзначалося відбувається за участю поверхневих атомів кадмію.

Оптимальними умовами виділення Купруму буде атомарно чиста поверхня CdSb, тобто поверхня, вільна від оксидних і гідроксидних сполук. З другого боку рН визначає форму існування іонів Купруму у водному розчині. Відомо, що в залежності від рН, Купрум у водних розчинах може існувати у вигляді іонів Cu²⁺, CuOH⁺, Cu(OH)₂⁰, Cu(OH)₃⁻ та Cu(OH)₄²⁻.

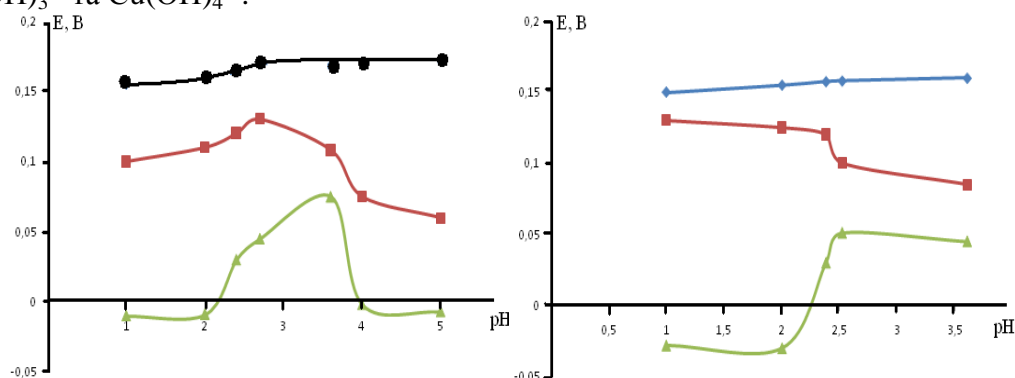


Рис. 1 Вплив рН на потенціал Cu (крива 1), Cd (крива 2) та CdSb (крива 3) електродів. Попередня обробка – хімічне травлення та анодна поляризація при E=1,0В.

Встановлено, що залежності E=f(pH) для CdSb-електродів представляють собою характерні S-подібні криві, що мають тенденцію до різкого зниження значень потенціалу при рН>2,5. При цьому величини максимальних значень потенціалу, які досягаються при рН 2,4-2,6, залежать від способу попередньої обробки поверхні електроду і складають 0,028 В для хімічно травлених електродів, і 0,06 В для анодно поляризованих електродів. Характерно, що у розчинах з рН<2,5 потенціали CdSb-електроду лежать в області від'ємних значень, і найнижче значення (-0,036 В) спостерігається для електроду, який піддавався попередній анодній поляризації. Дана обставина підтверджує відомий факт, що хімічний стан поверхні CdSb-електроду залежить від способу попередньої обробки, і найбільш активною в електрохімічному відношенні є поверхня після анодної поляризації.

МОДИФІКУВАННЯ НАНОДИСПЕРСНОГО SnO₂ КОМПЛЕКСАМИ 2Co-Ni З АМІНОСПИРТАМИ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТАКИХ МАТЕРІАЛІВ

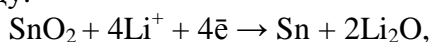
Опарій О.О., Зульфiгаров А.О.

Національний технічний університет України «Київський Політехнічний Інститут»

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4

Ljucja@bigmir.net

Нанодисперсні оксиди металів мають цінні властивості, що зумовлюють можливість їх нетрадиційного використання. Зокрема, нанодисперсний оксид Sn (IV) розглядається як перспективний матеріал негативного електроду літій-іонного акумулятора. Його відновлення в апротонних електролітах містить необоротну стадію утворення металічного олова за реакцією що обумовлює значну втрату ємності на першому циклі заряду:



Метою роботи було хоча б часткове усунення цього недоліку шляхом модифікування нанодисперсного діоксиду SnO₂ поліядерними комплексами на основі аміноспиртових комплексів Co (III) та Ni (II).

Методика експерименту складалася з кількох етапів: синтез нанодисперсного SnO₂ методом окиснення в нітратному середовищі, синтез поліядерних комплексів 2Co-Ni з етаноламінами та модифікація отриманими комплексами зразків діоксиду стануму шляхом піролізу в інертній атмосфері аргону при температурах 550⁰С (для діетаноламінового) та 650⁰С(для триетаноламінового комплексів).

Результати електрохімічних досліджень модифікованих зразків представлені на рисунку 1:

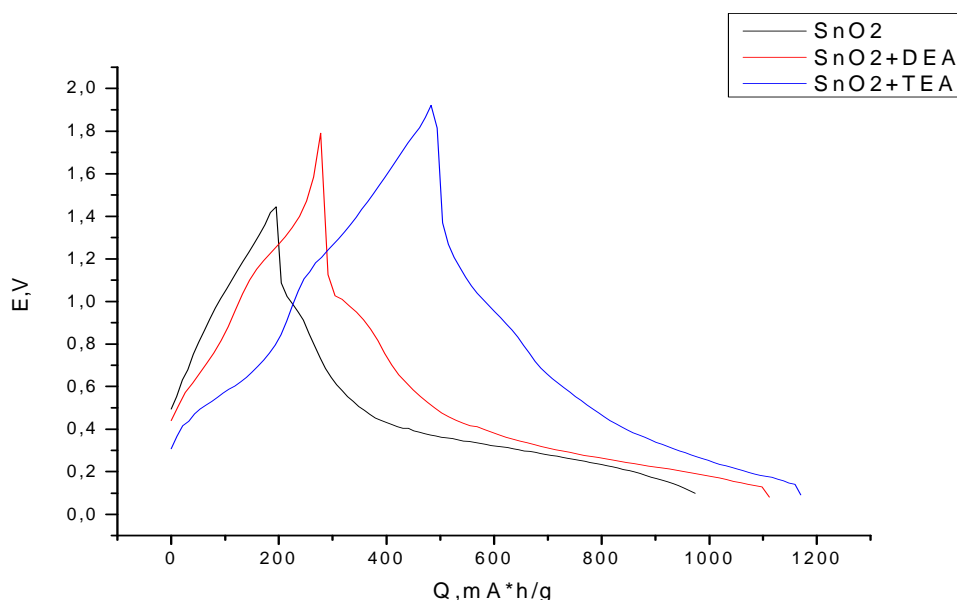


Рис.1 Втрати питомої ємності на першому циклі

Як показують результати електрохімічних досліджень, ємність на першому циклі модифікованих зразків значно вища, ніж немодифікованих, що ймовірно обумовлене частковим відновленням олова.

ХАРАКТЕР ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ У ВТОРИННІЙ КВАЗІПОТ- РІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{SnSe}_2\text{-Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{-TlBiSe}_2$

Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Цигика В.В.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

хімічний факультет кафедра неорганічної хімії

88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46 (031-22) 3-71-63

Anton.Kozma@yahoo.com

Квазіпотрійна система $\text{SnSe}_2\text{-Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{-TlBiSe}_2$ є частковою вторинною відносно вихідної $\text{Tl}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3$. Для дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії у системі було синтезовано 20 потрійних сплавів. Склад сплавів підбирали таким чином, щоб вони лягали на перерізи $\text{SnSe}_2\text{-Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$, $\text{SnSe}_2\text{-TlBiSe}_2$, $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{-TlBiSe}_2$, відповідали вузлам симплексних трикутників і дали можливість дослідити межі існування граничних твердих розчинів на основі тернарних сполук. Одержані сплави досліджували методами ДТА та РФА із залученням математичного моделювання.

Вторинна квазіпотрійна система $\text{SnSe}_2\text{-Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{-TlBiSe}_2$ обмежується квазібінарною системою $\text{SnSe}_2\text{-TlBiSe}_2$ та двома частковими квазібінарними системами $\text{SnSe}_2\text{-Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ і $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{-TlBiSe}_2$. У системі утворюються граничні тверді розчини β -кристалів на основі SnSe_2 , σ -кристалів на основі TlBiSe_2 , μ -кристалів на основі низькотемпературної поліморфної модифікації $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3$. Переріз $\text{SnSe}_2\text{-TlBiSe}_2$ характеризується проходженням нонваріантного евтектичного процесу $L \leftrightarrow \beta + \sigma$ (координати евтектики e_3 : 45 моль.% TlBiSe_2 , 727 К). В системі $\text{SnSe}_2\text{-Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3$ тернарна сполука $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ утворюється за перитектичною реакцією $L + \beta \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ при 732 К і твердофазно розкладається при 655 К за реакцією $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5 \leftrightarrow \beta + \mu(\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3)$. Система $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{-TlBiSe}_2$ є частково квазібінарною у температурному 596–979 К та концентраційному 7–100 моль.% TlBiSe_2 інтервалах. Гілки первинних виділень β - і σ -кристалів, які утворюють ліквідус системи, перетинаються у точці з координатами: 18 моль.% TlBiSe_2 , 720 К. Даний переріз дозволяє розглядати систему $\text{SnSe}_2\text{-Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{-TlBiSe}_2$ як часткову від вторинної $\text{SnSe}_2\text{-Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_3\text{-TlBiSe}_2$.

Система $\text{SnSe}_2\text{-Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{-TlBiSe}_2$ характеризується проходженням моноваріантного евтектичного процесу $L \leftrightarrow \beta + \sigma$ (відбувається в інтервалі температур 727–720 К вздовж лінії $e_3\text{-s}_1$). Лінія моноваріантної рівноваги поділяє ліквідус системи на поля первинних кристалізацій вихідних бінарного стану (IV) селеніду ($L + \sigma$, обмежена лініями $\text{SnSe}_2\text{-Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{-s}_1\text{-e}_3\text{-SnSe}_2$) та тернарної сполуки TlBiSe_2 ($L + \sigma$, обмежена лініями $\text{TlBiSe}_2\text{-s}_1\text{-e}_3\text{-TlBiSe}_2$). Трифазні об'єми вторинних виділень $L + \beta + \sigma$ та $L + \beta + \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ поділені між собою двофазним об'ємом співіснування розплаву L і первинних виділень β -кристалів ($L + \beta$). Нижні сторони об'ємів вторинних виділень утворюють поверхню нонваріантного перитектичного перетворення, на якій проходить процес $L + \beta \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5 + \sigma$ при 687 К. Нижче за перитектичну площину трифазна область є сумішню β -, σ - та $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ -кристалів. Завдяки твердофазному розкладу $\text{Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ нижче температури 596 К тверда фаза складається із суміші β -, σ - та μ -кристалів. Утворення нових проміжних тернарних та тетрарних сполук у системі $\text{SnSe}_2\text{-Tl}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5\text{-TlBiSe}_2$ не зафіксовано.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МАКРОМЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Панчева А.М., Гринь Г.И., Козуб П.А., Козуб С.Н.

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"

61002, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21 тел. (057)707-67-45

E-mail: panchevaana@mail.ru

Процесс осаждения сульфида кадмия сложный и на сегодняшний день известно несколько механизмов описывающих этот процесс, которые предполагают образование таких промышленных продуктов как цианамид, цианид, роданид и сероводород, однако проведенные нами анализы позволяют усомниться в верности существующих механизмов. По нашему мнению причиной этого является отсутствие согласованности их с термодинамическими показателями процесса. Поэтому для разработки альтернативного механизма были использованы не только методы замера физико-химических характеристик процесса, но и обязательное их согласование с расчетом термодинамических показателей.

При определении массового содержания цианамида использовался метод газовой хроматографии (масс-спектрокопии). В качестве средства измерения применяли газовый хроматограф HP-6890/5972 А с масс-селективным детектором. Определение массового содержания цианид-ионов и роданид-ионов выполняли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. В качестве средства измерения использовался жидкостный хроматограф HP-1050/1100. Определение массового содержания сульфат-иона выполняли фотометрическим методом на фотокалориметре КФК-3 и определение массового содержания сульфит-иона, сульфид-иона выполняли титриметрическим методом. Замеры концентраций веществ проводились в определенные, технологически обоснованные отрезки времени процесса осаждения CdS.

Совместно с измерениями концентраций проводили замеры рН и ОВП, которые позволили идентифицировать процессы, протекающие при участии ионов водорода и связанные с реакциями при которых происходит изменение степени окисления одного из реагентов. Эти данные сопоставлялись с термодинамическими расчетами возможных химических взаимодействий в растворе, что позволило экспериментально подтвердить набор химических реакций приводящих к образованию CdS из тиомочевины и соли кадмия.

При этом за основу метода термодинамических расчетов был взят стандартный метод минимизации энергии Гиббса, модифицированный ограничениями на структуру возможных взаимодействий между реагентами, а также на последовательность возможных окислительно-восстановительных взаимодействий и практическую вероятность образования нестойких веществ.

В результате на основании такого комплексного анализа полученных данных были проанализированы возможные варианты макромеханизма и предложен вариант, учитывающий как результаты экспериментальных данных, так и термодинамических расчетов, который представляет собой образование сульфида кадмия не через цианамид, а через тиокарбонат-ион. Это объясняет низкое содержание роданид-ионов и цианид-ионов в растворе, которые должны были бы образовываться по известным механизмам. Предложенный макромеханизм способствует пониманию причин влияния каждого из технологических параметров на химический процесс и позволяет целенаправленно регулировать параметры технологического процесса осаждения CdS с целью получения покрытий с заданными физико-химическими свойствами.

ПЕНООБРАЗОВАНИЕ ПРИ КИСЛОТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ФОСФОРИТОВ

Клименко Р.Н., Дудка С.В.

ОАО «Сумыхимпром»

40012, Украина, г. Сумы, ул. Харьковская, п/о 12. Тел.: 0542 683 965

klimenko@sumykhimprom.org.ua

В настоящее время сырьевой базой производства фосфорсодержащих минеральных удобрений в Украине являются зарубежные фосфориты, которые поставляются в основном из стран Ближнего Востока и Северной Африки. Ввиду того, что все вышеуказанные фосфориты характеризуются наличием карбонатсодержащих соединений, предприятия Украины столкнулись с проблемой интенсивного пенообразования при их кислотном разложении. Обильное выделение пены приводит к значительным трудностям в проведении стабильного технологического режима экстракции, к снижению производительности оборудования на 20 – 40 % .

Причиной образования пены в процессе кислотной экстракции фосфоритов является большое количество выделяющегося оксида углерода (IV) вследствие разложения карбонатных соединений, присутствующих в сырье. Их содержание в фосфоритах может достигать 9% в перерасчете на CO_2 в зависимости от происхождения и способа обогащения сырья. Действующими техническими условиями ТУ У 24.1 – 14005076-065-2003 „Фосфориты зарубежные” содержание карбонатов в фосфоритах ограничивается 1,5; 6,0; 7,0 % в пересчете на двуокись углерода для марок А, Б, В соответственно.

Исследован процесс пенообразования фосфоритов марки 63 – 65 ВРЛ ряда месторождений: Кнейфис, Сирия; Джебел Онк, Алжир и Орон, Израиль. Изучение химического состава твердой фазы пены показало, что она характеризуется низким содержанием фосфатов: 8 – 16 % P_2O_5 . В связи с этим были проведены определения содержания общих фосфатов и карбонатов в рассеянных по фракциям усредненных пробах вышеуказанных фосфоритов (таблица 1).

Таблица 1. Результаты определения P_2O_5 общ. и карбонатов в пересчете на CO_2 в различных фракциях фосфоритов.

Наименование фракции фосфорита	Массовая доля P_2O_5 , %			Массовая доля CO_2 , %		
	Алжир	Сирия	Израиль	Алжир	Сирия	Израиль
более 0,315 мм	29,6	30,1	32,6	7,0	4,2	3,8
более 0,1 мм	28,6	29,6	32,0	7,1	5,2	5,2
более 0,05 мм	23,5	28,6	28,9	12,5	7,7	7,0
менее 0,05 мм	18,7	26,5	28,2	18,0	11,0	7,5

Как следует из приведенных данных, фосфориты с преобладанием фракции менее 0,05 мм практически непригодны для кислотной переработки по причине высокого содержания карбонатов: в зависимости от месторождения фосфорита массовая доля CO_2 достигает 7 – 18 %. В свою очередь, концентрации P_2O_5 в данных фракциях минимальны. Применение фосфоритов фракции более 5 мм также нежелательно, т.к. при этом значительно снижается скорость гетерогенной реакции разложения фосфата.

Таким образом, оптимальной для кислотной переработки фосфоритов является фракция 0,1 – 0,5 мм, характеризующаяся максимальным содержанием общих фосфатов при достаточно низком содержании карбонатов.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ЗОЛЯ ГИДРОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА(II)

И.А. Василенко, Б.И. Мельников, Ю.В. Калашников

ГБУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”,
49000, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 8,
xxleb@yandex.ru

В процессах получения различных железооксидных продуктов (пигментов, катализаторов, сорбентов, магнитных носителей) методами химического осаждения из растворов образуются золи гидроксидов железа, как промежуточные реагенты или полупродукты. Например, при производстве желтого и красного железооксидного пигментов на первой стадии получают золь гидроксида железа. При этом дисперсность золя его структура и концентрация играют определяющую роль в формировании качественного конечного пигмента с заданными свойствами.

Золи гидроксида железа образуются в результате гидролиза солей железа, который включает химические реакции образования ряда промежуточных продуктов и образование твердой фазы гидроксида железа(III) из труднорастворимых соединений. При этом в зависимости от pH раствора, температуры, вида соли и ее концентрации могут образовываться гидроксиды и оксигидроксиды железа с различной структурой и дисперсностью.

Большинство исследований гидролиза солей железа проведены при изменяющемся pH путем однократного ввода щелочного реагента в реакционную смесь и, только некоторые из них выполнены при фиксированном его значении. В этих исследованиях не ставились задачи получения устойчивых зелей солей железа, а исследовалась морфология твердых осадков при длительной выдержке их в маточном растворе от нескольких суток до нескольких лет. Конкретных исследований образования зелей гидроксидов железа и затравочных кристаллов в литературе имеется ограниченное количество.

В данной работе проведены исследования условий образования золя гидроксида железа в ацетатном буферном растворе с целью определения количественных характеристик процесса и его математического описания.

В качестве объекта исследований выбран золь гидроксида железа(III) получаемый как затравочный в форме гетита α -FeOOH для синтеза желтого железооксидного пигмента из растворов сульфата железа(II) окислением последнего кислородом воздуха. При этом поставлена задача: исследовать влияние основных технологических параметров (pH раствора, температуры и начальной концентрации сульфата железа(II)) на процесс образования устойчивого золя, его дисперсность и концентрацию в условиях близких к условиям производства.

Установлено, что в диапазоне pH 1,4 ÷ 4,0 образовывается устойчивый золь гетита в растворе сульфата железа(II) при окислении его воздухом.

Процесс образования золя гидроксида железа(III) можно описать при постоянном pH как обратимую реакцию первого порядка по сульфату железа(II) и образующемуся гетиту с суммарной константой скорости $k = 1,58 \cdot 10^7 \cdot e^{-61220/RT}$.

В результате экспериментальных исследований определены характерные размеры частиц образующихся зелей, константы скоростей прямой и обратной реакций их образования, приведенная константа равновесия и их математические зависимости от основных технологических параметров pH, температуры и исходной концентрации сульфата железа(II).

Таким образом, полученные данные позволяют прогнозировать ход процесса образования золя гидроксида железа(III), управлять его параметрами и получать золи заданной дисперсности для выпуска качественной готовой продукции.

ЗАЛУЧЕННЯ НИЗЬКОЯКІСНИХ ФОСФОРИТІВ У ВИРОБНИЦТВО ДОБРИВ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРОЦЕСІВ ВЕРМІКОПОСТУВАННЯ

Богомол Є.В.

Кафедра ТНР та ЗХТ НТУУ «КПІ»

03056, Київ-56, пр-т Перемоги, 37, 1440

(044) 454-96-58 lapinskiy@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Для підтримання стабільно високого рівня родючості ґрунтів і збереження в них балансу між мінеральними і органічними речовинами доцільно використовувати мінерально-органічні або органо-мінеральні добрива. Один із сучасних різновидів промислового виробництва такого типу добрив – це вермікомпостування, яке дозволяє викидні органічні рештки перетворювати у поживні гумусові речовини. Проте, вермітехнології (базуються на переробці сировини дощовими хробаками) не насичують продукти незамінними поживними мінеральними речовинами. Нами запропоновано для поліпшення біогумусу вводити до його складу низькоякісні українські фосфорити у нативній формі, тобто без хімічної обробки. Низька якість фосфоритів обумовлена їх мінералогічним і хімічним складом (мала кількість загального вмісту P_2O_5 на фоні значної кількості карбонатних та силікатних порід).

Мета даної роботи - встановити, чи можна за допомогою вермікультури «вбудувати» часточки розмеленого фосфоритового борошна до складу біогумусу і чи має місце під час застосування вермітехнології перехід нерозчинної форми P_2O_5 у рухому в ґрунтового розчині. Процес вивчався на прикладі мінералу амвросієвського родовища, фосфориту із переважними домішками глауконіту, загальна масова частка P_2O_5 - 5,46%.

Отримані результати свідчать про наступне. Фосфоритове борошно, насипане на харчовий субстрат суцільним шаром, механічно переноситься та споживається хробаками (*E. fetida*) лише випадковим чином. Проте, якщо той самий фосфорит розтерти разом з харчовим субстратом, має місце цілеспрямоване і повне споживання фосфориту, як частини живлення хробаків. Тобто хробаки не відрізняють харчовий субстрат з мінеральними фосфоритовими добавками від субстрату без них. Такий підхід надає можливість збагачувати біогумус водночас і фосфоритовим борошном і глауконітом (калієвмісним мінералом), причому має практично рівномірний розподіл мінералів у біогумусі, що створює передумови для збільшення їх доступності до кореневої системи рослин.

Для вивчення можливості переходу P_2O_5 у водорозчинну форму було проведено наступний експеримент. Були взяті три бокси з універсальною ґрунтовою сумішшю. До першого було внесено фосфоритове борошно (контроль), до другого була підселена колонія дощових хробаків, а в третій бокс була підселена колонія дощових хробаків і внесене фосфоритове борошно в складі харчового субстрату. Результат показав, що через 30 діб найбільший вміст рухомих форм P_2O_5 спостерігався у пробі ґрунту з підселеною колонією хробаків без внесення фосфоритового борошна. Отриманий результат - низький рівень мобілізації фосфору з внесеного мінералу, можна пояснити наступним: під час вермікомпостування під дією ґрунтової мікрофлори і мікрофлори травного тракту хробаків швидше відбулася мінералізація органічних наперед водорозчинних форм фосфору. Разом з тим, фізіологічна діяльність вапнових залоз хробаків призводить до блокування поверхні частинок фосфориту карбонатами і уповільнення їх розчинності у ґрунтового розчині.

Науковий керівник – ст. викл. кафедри ТНР та ЗХТ, к.т.н. Лапінський А.В.

ОСОБЛИВОСТІ РОЗЧИНЕННЯ ФОСФОРИТОВО-ГЛАУКОНІТОВОЇ РУДИ АМВРОСІЄВСЬКОГО РОДОВИЩА В РОЗВЕДЕНІЙ МОЛОЧНІЙ КИСЛОТІ

Бондарець Ю.А.

Кафедра ТНР та ЗХТ НТУУ «КПІ»

03056, Київ-56, пр-т Перемоги, 37, 1440

(044) 454-96-58 lapinskiy@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Одне з найпростіших у виготовленні мінеральних фосфорних добрив - це фосфоритове борошно. Саме ця форма є привабливою до застосування для українських низькогатурних фосфоритів. Незважаючи на невеликий загальний вміст P_2O_5 , такі фосфорити за рахунок наявності суттєвих кількостей карбонатних порід та глинистих мінералів здатні додатково ще й меліорувати ґрунти. До таких фосфоритових руд відноситься Амвросієвські жовнові фосфорити, які є природною сумішшю фосфориту, карбонату кальцію і глауконіту.

В даній роботі вивчалася взаємодія Амвросієвської фосфоритової руди (масова частка P_2O_5 – 0,087, масова частка карбонатів – 0,2527) із розведеними розчинами молочної кислоти (0,01 моль/дм³ та 0,025 моль/дм³). Молочна кислота – це органічна кислота-продуцент, яка виробляється як у біотехнологічних виробництвах, так і в ґрунтових розчинах мікроорганізмами. Тому вивчення взаємодії вказаного фосфориту із молочною кислотою дає відомості як щодо хімізму перетворень фосфоритного борошна у ґрунтах, так і відомості щодо можливості вскривання фосфоритів слабкими органічними кислотами в технологічних умовах. Для взаємодії нами обиралося нестехіометричне співвідношення (кислота:фосфоритна руда) таким чином, щоб суміш була відносно густою (Р:Т=5:1). Це перешкоджало бурхливому виділенню CO_2 . До того ж, до ґрунтів фосфоритове борошно не вноситься виходячи з явних хімічних стехіометричних розрахунків.

Експерименти проводилися з метою отримати кінетичну криву взаємодії. Перемішування здійснювалося в апараті-струшувачі при температурі навколишнього середовища.

Нами отримані наступні дані щодо переходу P_2O_5 у водорозчинну форму при розкладанні його молочною кислотою 0,01 моль/дм³. До 120 хвилини взаємодії відбувалося збільшення кількості P_2O_5 у водорозчинній формі, до 180-ї хвилини зниження від 0,006 до 0,0015 %, а потім знову мало місце зростання.

Експериментальні дані свідчать, що взаємодія фосфоритової руди Амвросієвського родовища із розведеними розчинами молочної кислоти має кінетичну топохімічну залежність в умовах не інтенсивного перемішування. На наш погляд це можна пояснити тим, що карбонатні породи розчиняються швидше, аніж фосфорит. Внаслідок цього має місце, по-перше, насичення технологічного розчину катіонами Ca^{2+} , по-друге, відбувається підвищення значення рН розчину, майже від 2,8 до 6,9. В таких умовах можливими є вторинні взаємодії, внаслідок яких на поверхні часточок фосфориту утворюється малорозчинний трикальційфосфат і розчинення фосфориту на деякий час уповільнюється.

В практичному плані це може означати, що висококарбонатні жовнові фосфорити в умовах навіть кислих ґрунтів можуть повільніше проявляти живильну дію, аніж збагачені фосфорити. Тому фосфоритове добриво, яке виготовляється саме з незбагачених фосфоритів з підвищеним вмістом карбонатів, на наш погляд має бути або попередньо декарбонізоване, хоча б слабкими кислотами, або вноситься до ґрунту заздалегідь.

Науковий керівник – ст. викл. кафедри ТНР та ЗХТ, к.т.н. Лапінський А.В.

СТАБІЛІЗАЦІЯ ВОДНОГО ЗОЛЮ НАНОРОЗМІРНОГО МАГЕМІТУ-Fe₂O₃О.М. Лавриненко¹, В.І. Шостік²¹Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України
03142, м. Київ, бульвар Академіка Вернадського, 42²Національний технічний університет України «КПІ»
03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37

На теперішній час розвиток колоїдної хімії тісно пов'язаний з потребами в створенні новітніх матеріалів, які можуть бути використані в біології та медицині. В першу чергу мова йде про функціональні матеріали з магнітними властивостями, наприклад, оксиди заліза та ферити ряду металів [1]. Нанометровий розмір частинок надає їм унікальні колоїдно-хімічні та фізико-хімічні властивості, підвищену біологічну активність, і, в той же час, сприяє їх швидкому агрегуванню та фазовим перетворенням.

Метою роботи було вивчення впливу стабілізуючих домішок розчинів гумінової кислоти та ЕДТА на водні золі нанорозмірних частинок магеміту □-Fe₂O₃.

Частинки магеміту □-Fe₂O₃ отримані електрохімічним шляхом на поверхні сталевого електроду [2]. Стабілізуючими розчинами було вибрано гумінову кислоту та ЕДТА з концентраціями 100 мг/дм³. Стабілізацію зразків об'ємом 50 см³ проводили додаванням 0, 1, 3, 5, 10, 25 см³ стабілізуючих розчинів. Стійкість оцінювали методом нефелометрії за стандартними методиками. Згідно отриманих залежностей (Рис.1 а, б), повна коагуляція золів проходить без додавання стабілізатора протягом 20 діб, в той час, як введення стабілізуючих розчинів значною мірою підвищує їх агрегативну та седиментаційну стійкість. Найкращі результати отримані при додаванні в зразки золю 5 см³ гумінової кислоти (Рис. 1 а); в такій системі за час експерименту стійкість втратило близько 12% частинок магеміту. При низьких концентраціях стабілізатора золі втрачають стійкість протягом однієї доби, а при високих – за весь термін експерименту більше 30% частинок утворюють агрегати і втрачають седиментаційну стійкість.

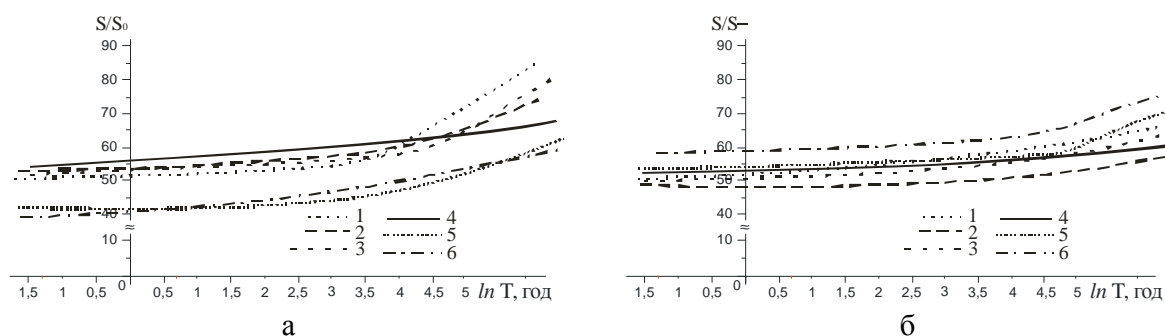


Рис. 1. Кінетика стійкості водних золів нанорозмірного магеміту □-Fe₂O₃ при додаванні: а – розчинів гумінової кислоти, б – розчин ЕДТА. Цифрами позначено об'єм доданого стабілізатору: 1 – без додавання, 2 – 1 см³, 3 – 3 см³, 4 – 5 см³, 5 – 10 см³, 6 – 25 см³

При використанні для стабілізації золів магеміту □-Fe₂O₃ розчинів ЕДТА (Рис. 1 б) найкращі результат теж отримано при додаванні 5 см³ стабілізуючого розчину. В цьому випадку протягом 20 діб близько 13% частинок втратило агрегативну і седиментаційну стійкість. За всіх інших умов вже протягом доби простежується коагуляція частинок і повне осадження золів.

1.The use of nanoferrromagnetics to increase cytotoxic effect of antitumor drugs / V.F. Chekhun, I.N. Todor, N.Yu. Lukyanova et al. // Expl Oncol.– 2009.– V. 31(3).– P. 163–167.

2.Лавриненко Е.Н. Формирование нано- и микроразмерных железо-кислородных структур в системах Fe⁰-H₂O-O₂ и Fe⁰-C-H₂O-O₂ // Сб. научн. тр. „Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии” – 2007. – Т. 5, спецвыпуск 1. – С. 141-159.

ПЕРСПЕКТИВИ ПЕРЕРОБКИ ФОСФАТОВІСНОЇ СИРОВИНИ ОРГАНОХІМІЧНИМ ВИЛУГОВУВАННЯМ

Нагірняк С.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4

dontsova@ua.fm

Відомо, що промислова переробка фосфатовмісної сировини традиційно базується на кислотному вилуговуванні сірчаною кислотою. Однак, цей процес супроводжується рядом негативних явищ, а саме:

- утворенням великої кількості фосфогіпсу;
- викидами небезпечних, забруднюючих атмосфери фтор-газів;
- наявність в продукційній екстракційній кислоти чималого залишкової концентрації кальцію сульфату.

У зв'язку з цим виникає інтерес до альтернативних та більш ефективних методів переробки та збагачення фосфатної сировини – біотехнологічних, які є цілком екологічно безпечними. Біотехнологічні методи переробки мінеральної сировини ґрунтуються на біологічному вилуговуванні різноманітними мікроорганізмами і хімічно активними продуктами їх метаболізму – в першу чергу карбоновими кислотами. При цьому великий інтерес становить взаємодія саме карбонових кислот з мінеральними компонентами сировини.

Серед мінеральних компонентів фосфатовмісної сировини в першу чергу з карбоновими кислотами будуть вступати в реакцію карбонати, вміст яких може досягати до 30 %. Попереднім аналізом та розрахунками здійснений вибір карбонатової кислоти для вилуговування карбонатів з фосфоритів – це лактатна кислота. Вона відповідає наступним необхідним умовам:

- карбонати повинні добре розкладатися;
- утворена сіль в результаті взаємодії карбонатів з карбонною кислотою повинна бути розчинною;
- кислота повинна бути досить сильною щоб розкласти карбонати, але при цьому фосфати не повинні розкладатися.

Так, нами був досліджений процес декарбонізації фосфатовмісної сировини, якій показав, що при вилуговуванні карбонатів із фосфоритів лактатною кислотою ступінь декарбонізації досягає 85 %, при цьому вилуговування фосфатів майже не відбувається.

Вилуговування нерозчиненого фосфату необхідно проводити більш сильною кислотою. Теоретичний аналіз та попередні експерименти показали, що такою кислотою може бути тільки оксалатна кислота. Вона набагато сильніша ніж ортофосфатна кислота та утворює важкорозчинну сполуку з іонами кальцію. В той же час при використанні оксалатної кислоти ми позбавляємося одразу двох недоліків, які присутні при вилуговуванні сульфатною кислотою, а саме: не буде відбуватися небезпечних викидів фтор-газу та залишкова концентрація іонів кальцію буде набагато менша.

Таким чином, виходячи з вищезазначеного можна бачити, що використання карбонових кислот – продуктів метаболізму мікроорганізмів для вилуговування фосфатовмісної сировини є дуже перспективним, що й планується підтвердити у подальших дослідженнях.

Робота виконана під керівництвом асистента кафедри ЗХТ та ТНР, к.х.н. Донцової Т.А.

ПОВЕДІНКА ЗЕРНОВИХ НЕЗБАГАЧЕНИХ ФОСФОРИТІВ МАНЕВИЦЬКОГО РОДОВИЩА В УМОВАХ БІОВИЛУГОВУВАННЯ ОРГАНІЧНИМИ КИСЛОТАМИ

Натина Ю.І.

Кафедра ТНР та ЗХТ НТУУ «КПІ»
03056, Київ-56, пр-т Перемоги, 37, 1440
(044) 454-96-58 lapinskiy@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Особливість українських фосфоритових руд полягає в тому, що вони містять порівняно малу кількість P_2O_5 при суттєвому вмісті супутніх домішок. Вкрай небажаними в технологічному плані є карбонатні породи, до того ж, вони практично не піддаються збагаченню. Такі фосфорити доцільно взагалі не переробляти хімічно, а вносити до ґрунтів у вигляді борошна. Відомо, що ефективність живильної подвійної дози фосфоритного борошна така сама, як у простого суперфосфату. Проте, це стосується вже збагачених фосфоритів, в яких загальна масова частка P_2O_5 становить не менш 14%.

Зернові фосфорити вітчизняного Маневицького родовища до таких руд не належать, за нашими даними вміст P_2O_5 сягає лише 1,75%, а вміст карбонатів 31,74%. При їх внесенні до ґрунтів треба враховувати, що карбонатні породи будуть скоріше меліорантом для кислих ґрунтів. В агрохімії достатньо повно описані хімічні та біологічні перетворення, в яких в ґрунтових розчинах беруть участь фосфатні, карбонатні аніони та кальцієві катіони. Інформація щодо суто хімічних перетворень компонентів фосфоритових руд із ґрунтовими розчинами та можливі вторинні взаємодії є недостатньо повно вивчені.

В даній роботі вивчався хімічний бік перетворень фосфоритових руд (на прикладі зернових Маневицького родовища) із слабкою органічною кислотою, притаманною тим, що утворюються в ґрунтах. Процес розчинення моделювався на прикладі взаємодії фосфоритової руди із молочною кислотою з концентраціями 0,01 моль/дм³ та 0,025 моль/дм³. Співвідношення (Р:Т) дорівнювало (5:1) і обиралося таким, щоб технологічна суміш була достатньо густою (це запобігає піноутворенню). Таке співвідношення не є стехіометричним, проте і в реальних умовах ґрунтів фосфоритне борошно не вноситься у стехіометрії відносно кількості наявних ґрунтових кислот.

Ступінь переходу P_2O_5 у водорозчинну форму визначали після струшування суміші молочної кислоти 0,01 моль/дм³ з фосфоритом при температурі навколишнього середовища. Протягом перших 240 хвилин йде збільшення вмісту водорозчинної форми, до 300-ї хвилини – зниження від 0,0027% до 0,0003%, а потім ступінь розкладання фосфориту знову підвищується.

Отримані дані свідчать, що кінетична крива має явний топохімічний характер, спочатку кількість водорозчинного P_2O_5 зростає, потім зменшується, потім знов зростає. На наш погляд, такі дані свідчать про те, що навколо часточок фосфориту накопичується значна надлишкова кількість катіонів Ca^{2+} , джерелом яких є супутні карбонатні породи, останні розчиняються швидше, аніж фосфатні. В результаті відбувається, скоріш за все, утворення вторинних малорозчинних форм, наприклад, трикальційфосфату, який блокує поверхню фосфориту. На практиці це означає, що висококарбонатні фосфорити або мають бути перед внесенням до ґрунтів попередньо декарбонізовані, хоча б тими ж слабкими кислотами, або ж їх треба вносити заздалегідь, до початку сівби.

Науковий керівник – ст. викл. кафедри ТНР та ЗХТ, к.т.н. Лапінський А.В.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ФОСФАТІВ РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ З КАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ

Небога Т.І.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4

dontsova@ua.fm

Україна володіє багаточисельними родовищами рідкісних металів, які різноманітні за віком, складом та походженням. Такі родовища виявлені в межах Українського щита (головним чином в докембрійських утвореннях). Рудні об'єкти є у Волинському, Подільському, Центральному, Криворізько-Кременчуцькому і Приазовському районах. Всі відомі рудопрояви приурочені до гранітних пегматитів, берилієвих лужних метасоматитів, фосфорвмісних основних лужних гірських порід, карбонатитів, нефелінових та лужних сієнітів. На Приазовському блоці виявлені і розвідуються великі родовища рідкісних і рідкоземельних металів (Азовське, Мазурівське).

В цьому сенсі особливу увагу привертають українські фосфорити, які містять рідкісні метали. Значні поклади таких фосфоритів є у Волинській, Рівненській і Тернопільській областях, а також — у Донецькій, Луганській, Сумській та інших областях. У цілому родовища України бідні на вміст фосфору (пересічно 5-7 % P_2O_5 , максимум — 10-15 %), але при цьому вони мають корисні домішки – титан і рідкоземельні метали.

Технології переробки таких фосфоритів на сьогодні в Україні, на жаль, нема. Тому виникає необхідність розробки комплексної переробки цих фосфоритів. З цього приводу привабливим є, на наш погляд, органохімічне вилуговування, яке базується на взаємодії карбонівих кислот (продукти метаболізму мікроорганізмів) з компонентами мінеральної сировини. Таким чином, виникає необхідність дослідити таку взаємодію карбонівих кислот з цими мінеральними компонентами, зокрема з кальцію фосфатом та фосфатами рідкоземельних металів (нами були обрані – церій та лантан).

Був проведений теоретичний аналіз придатності карбонівих кислот до біовилуговування фосфатовмісної сировини (кальцію, церію та лантану фосфатів) якій показав, що серед розглянутих кислот (див. табл.) здатність до розчинення цих фосфатів має оксалатна кислота, так як тільки вона сильніша ніж ортофосфорна кислота.

Таблиця – Від'ємний логарифм константи дисоціації деяких кислот

Кислота	pK_a
H_3PO_4 (ортофосфорна)	$pK_1 = 2,12, pK_2 = 7,21, pK_3 = 12,3$
$C_2H_2O_4$ (оксалатна)	$pK_1 = 1,25, pK_2 = 4,27$
$C_2H_4O_2$ (оцтова)	$pK = 4,76$
$C_3H_6O_3$ (лактатна)	$pK = 3,83$
$C_6H_8O_7$ (цитратна)	$pK_1 = 3,07, pK_2 = 4,77, pK_3 = 6,4$

Також, були виконані термодинамічні розрахунки розкладання кальцію, церію та лантану фосфатів оксалатною кислотою, які свідчать про принципову можливість протікання процесу навіть за низьких температур.

Робота виконана під керівництвом асистента кафедри ЗХТ та ТНР, к.х.н. Донцової Т.А.

ОДЕРЖАННЯ ХАРЧОВОЇ ОРТОФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ З УКРАЇНСЬКИХ ФОСФОРИТІВ БІОВИЛУГОВУВАННЯМ

Піндур М.Л.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4

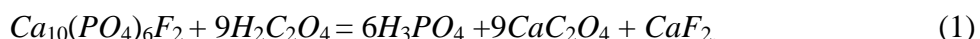
dontsova@ua.fm

Проблеми і задачі переробки фосфатної сировини в цільові продукти з дотриманням умов виходу із екологічної кризи є не сумнівно актуальними і представляють велике наукове і практичне зацікавлення. Умови загально відомі: раціональне і комплексне використання фосфатної сировини, а також розробка ресурсо- і енергозберігаючих, екологічно безпечних технологій її переробка і отримання по можливості чистих продуктів. Особливо це стає актуально при виробництві харчової ортофосфорної кислоти з вітчизняної сировини, яка характеризується низькою якістю (5-7 % P_2O_5).

Так, традиційно харчову фосфорну кислоту одержують термічним способом або сульфатнокислотним розкладанням нерозчинного фосфату в дигідратну екстракційну ортофосфатну кислоту з подальшим її очищенням. Термічний спосіб одержання ортофосфорної кислоти дозволяє одержати більш чисту кислоту, але потребує значних енергетичних витрат. Кислотний метод переробки менш енергоємний, але екологічно небезпечний та одержана кислота потребує подальшої очистки для доведення її до кваліфікації «харчова».

На наш погляд перспективним буде використання біопереробки за допомогою органічних кислот – продуктів життєдіяльності мікроорганізмів (так званих метаболітів). Відомо, що цей метод потребує набагато менших економічних та енергетичних витрат в порівнянні з кислотним методом переробки (тим більше з термічним) і є майже екологічно безпечним.

Для розчинення нерозчинного фосфату доцільно використовувати оксалатну кислоту, так як вона сильніша ніж ортофосфатна, та утворює більш нерозчинний осад (кальцію оксалат) аніж кальцію фосфат. Реакція в цьому випадку буде відбуватися за схемою:



Були виконані термодинамічні розрахунки розкладання кальцію фосфату оксалатною кислотою, які свідчать про принципову можливість протікання процесу навіть за низьких температур. Відповідно до термодинамічних розрахунків в процесі біовилуговування не буде відбуватись виділення HF, що являється досить значною перевагою цього методу. Також визначено, що при збільшенні температури вилуговування фосфору з нерозчинного фосфату оксалатною кислотою ймовірність протікання процесу збільшується, але збільшувати температуру більш ніж 343-353 К не варто, тому що збільшується вірогідність утворення фтор-газів, що при виробництві харчової фосфорної кислоти є неприпустимим.

Проведений нами експеримент розчинення амросіївського фосфориту оксалатною кислотою показав, що ступінь вилуговування фосфору у розчин з ростом температури збільшується з 35 % ($T = 298$ К) до 70% ($T = 333$ К), що підтверджує виконані теоретичні термодинамічні розрахунки.

Робота виконана під керівництвом асистента кафедри ЗХТ та ТНР, к.х.н. Донцової Т.А.

ГИДРОТЕРМАЛЬНИЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Цукренко В.В., Дудник Е.В.

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
03680, Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, тел: (044) 424-35-73
dep25@ipms.kiev.ua

Создание эффективной технологии получения исходных нанокристаллических порошков сложного химического состава с узкой функцией распределения частиц по размерам, отличающихся высокой чистотой и повышенной активностью к спеканию – актуальная задача современного материаловедения, поскольку свойства керамики в первую очередь определяются свойствами исходных порошков.

Универсальной технологии получения нанокристаллических порошков на основе ZrO_2 для создания любого класса керамики не существует. Поэтому сейчас во всем мире продолжается разработка научно-технических программ, ориентированных на усовершенствование процессов синтеза порошков сложного химического состава и определение четкой корреляции между физическими свойствами порошков и характеристиками полученных из них материалов. В целом, необходимы нанокристаллические порошки с узким распределением частиц по размерам, высокой степени чистоты и гомогенности, активные при спекании. Для получения нанокристаллических порошков на основе ZrO_2 в настоящее время используют «мокрые» химические методы: совместное осаждение, криохимическую и золь-гель технологии, гидротермальный синтез.

Многообразие гидротермальных методов получения нанокристаллических порошков на основе ZrO_2 обусловлено тем, что для изготовления определенного класса материала необходимо разрабатывать индивидуальные алгоритмы получения исходных порошков. Главное преимущество гидротермальных методов синтеза порошков заключается в гомогенности процессов образования и роста зародышей по механизму «растворение-кристаллизация» и с участием реакций поликонденсации, протекающих при относительно низких и средних температурах и давлениях, вследствие чего формируются гомогенные первичные частицы, содержащие меньше структурных дефектов, чем полученные другими методами.

Гидротермальная обработка водных растворов гидроксидов является наиболее приемлемым методом производства нанокристаллических порошков сложного состава на основе ZrO_2 , учитывая качество синтезированных порошков и экономичность процесса.

Оптимальным режимом проведения гидротермальной обработки смеси совместно осажденных гидроксидов исходных компонентов растворов является температура 210°C и время выдержки до 5 часов.

После многократной декантации и сушки полученных суспензий установлено, что в них образуется низкотемпературный метастабильный кубический твердый раствор на основе диоксида циркония ($F-ZrO_2$). Порошки содержат первичные частицы размером менее 12 нм, собранные в мягкие агломераты округлой формы, размером до 7 мкм.

Использование оптимальных режимов формования и спекания полученных порошков позволяет проектировать на их основе различные классы материалов – конструкционные, функциональные и для медицинских целей.

ПАРАМЕТРЫ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ МАСЛИЧНЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

Крещик Ю.И.

НТУУ “КПИ” ФБТ

03056, Украина, г. Киев, проспект Победы, 37, корпус 4, тел. – (044) 241 68 84

crabby@ukr.net

Переэтерификация растительных масел впервые была проведена Даффи и Патриком в 1853 г, а через 50 лет на выставке в Париже Р. Дизель представил двигатель оригинальной конструкции, который работал на арахисовом масле. Дизельный двигатель дал возможность фермерам выращивать на своих полях сырье для моторного топлива. С тех пор интерес к биодизельному топливу снижался или возрастал соответственно колебаниям цены нефтяного барреля на всемирной фондовой бирже – чем дороже нефть, тем больше внимания альтернативным источникам топлива. Сегодня актуальность производства и использования биодизеля возрастает также в связи с необходимостью сокращения выбросов парниковых газов в атмосферу. Биодизельное топливо используют в двигателях внутреннего сгорания, как самостоятельно, так и в смеси с обычным дизельным (нефтяным) топливом в количестве от 2 до 30 % [1].

Традиционной масличной культурой, которую выращивают в Украине, является подсолнечник однолетний *Helianthus annuus*. В последнее десятилетие в качестве именно технической культуры для дизельного топлива на полях Украины стали активно выращивать ярые и озимые сорта рапса *Brassica napus*. Свойства биотоплива из разного сырья, по нашему мнению, во многом определяет как состав самого масла, полученного по технологии холодного отжима так и фракционный состав продуктов переэтерификации (количественный выход метиловых эфиров, остаточного метанола, содержание свободных жирных кислот и т.д.). Стандартизированные значения плотности биодизельного топлива при 15 °С и кинематической вязкости при 40 °С выше чем у дизельного (плотность на 10 %, вязкость в 1,5 раза), что меняет параметры дальнотойности топливного факела и может привести к увеличению попадания топлива на стенки камеры сгорания. С другой стороны - температура вспышки биодизельного топлива в закрытом тигле 120 °С и более, обеспечивает высокую пожаробезопасность. При эксплуатации дизельных двигателей на биодизельном топливе важно обращать внимание на фракционный состав топливной смеси. К примеру, избыток метанола может вызывать коррозию алюминиевых и цинковых деталей двигателя и снижать температуру вспышки, а свободный глицерин – засорение фильтров и сопел топливных форсунок [2].

Цель нашей дальнейшей экспериментальной работы – сравнить количественный выход и свойства биодизельного топлива, полученного по метаноловой технологии с применением катализатора КОН (ТУ У 24.1-34582279-002:2006) из рапсового и подсолнечного (рафинированного и нерафинированного) масел. Полученные значения планируем сравнить с нормативными значениями согласно ДСТУ 6081:2009 [3] и рассмотреть возможность добавления биодизельного топлива в большем количестве к традиционному моторному топливу и его использованию без внесения изменений в конструкцию двигателя.

Литература:

1. Біопалива: технології, машини і обладнання / [В. О. Дубровін та ін.]. – К. : Енергетика і електрифікація, 2004. – 256 с.
2. Дослідження впливу якості сумішоутворення на показники дизельного двигуна під час роботи на біодизельному і дизельному паливі / В. Г. Семенов, І. П. Васильєв, А. І. Атамась // Вісник НАУ – 2009, № 1.
3. Паливо моторне. Ефіри метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги: ДСТУ 6081:2009; чинний від 2009-01-20. – К. : Держспоживстандарт України, 2009. – 11 с.

СТАБІЛІЗАЦІЯ ВОДОРОЗЧИННИХ НЕОРГАНІЧНИХ СОЛЕЙ У ВИСОКОДИСПЕРСНОМУ СТАНІ ШЛЯХОМ УТВОРЕННЯ МОНОШАРУ НА ПОВЕРХНІ НАНОКРЕМНЕЗЕМУ В УМОВАХ МЕХАНОАКТИВАЦІЇОвчаров М.Л.^{1,2}, Носач Л.В.²¹НТУУ “Київський політехнічний інститут”, 03056, Київ, пр. Перемоги, 37
mihailleonidovich@gala.net²Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України,
03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17
lyuda_v@ukr.net

Неорганічні солі у конденсованому стані існують у вигляді кристалітів різноманітних розмірів і, як правило, характеризуються низькою дисперсністю. Надання їм високої дисперсності є важливою задачею при створенні кристалізуючих реагентів для метеорології, засобів обробки насіння, лікарських препаратів тощо. Різноманітні види механічного диспергування не дозволяють одержувати частинки розміром меншим за 0,1 мкм, а переведення солей у високодисперсний (нанорозмірний) стан шляхом вакуумної термічної сублимації часто є малоефективним внаслідок проблем з його стабілізацією. Тому мета роботи полягала у дослідженні можливості стабілізації високодисперсного стану розчинних неорганічних солей шляхом створення на поверхні нанорозмірних частинок кремнезему моношару сольватованих катіонів та аніонів або невеликих кластерів.

Як нанокремнезем було використано пірогенний високодисперсний кремнезем А-300 ($S_{\text{БЕТ}} = 340 \text{ м}^2/\text{г}$), що складається з сферичних частинок діаметром 9-10 нм, на поверхні яких знаходяться силанольні групи $\equiv\text{Si-OH}$ і сорбовані молекули води. Концентрація вільних силанольних груп ($\alpha_{\text{ОН}}$) – головних сорбційних центрів поверхні – для використаного зразка складала 0,8 ммоль/г.

Для диспергування було використано такі водорозчинні солі: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KCl , NaCl , NH_4Cl , $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, KH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Диспергування проводили шляхом механоактивації суміші солі та нанокремнезему у спеціально підібраній атмосфері. Вміст солі у суміші складав 0,8 ммоль на 1 грам кремнезему, що відповідає ємності моношару.

Одержані зразки було досліджено методами ІЧ-спектроскопії, рентгенофазового аналізу і термогравіметрії. З аналізу одержаних даних випливає, що після механоактивації вищенаведених сумішей в спеціально підібраних умовах солі перебувають на поверхні наночастинок у вигляді моношару високогідратованих іонів (8-10 молекул води) або кластерів, розмір яких не перевищує 2 нм (чутливість приладу). Такі висновки базуються на: 1) відсутності піків на дифрактограмах одержаних зразків, 2) повному зникненні смуги поглинання вільних силанольних груп в ІЧ-спектрах в області 3750 см^{-1} в результаті її зсуву у більш короткохвильовий бік приблизно на 400 см^{-1} , 3) величинах десорбованої води при термолізі зразків: мольне співвідношення сіль – вода складало приблизно 1 : 16 – 1 : 19.

Таким чином, одержані результати довели можливість стабілізації водорозчинних неорганічних солей у високодисперсному стані шляхом їх механосорбції на поверхні нанокремнезему в умовах регульованого газового дисперсійного середовища. Це відкриває перспективи для розробки недорогої і ефективної технології створення іонних наноструктур із заданими властивостями.

Робота виконана під керівництвом к.х.н. Вороніна Є.П. (Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка), доц. Толстопалової Н.М. (НТУУ „КПІ”).

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ КАРБАМІДУ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ У ПРИСУТНОСТІ СОЛЕЙ ЗАЛІЗА МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ

Василенко І. А., Довгаль Т. Н.

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”,
49000, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 8,

InnaV@i.ua

У багатократно використаних травильних розчинах концентрація солей важких металлів досягає 150-700 г/л, а залишкових кислот – 20-70 г/л. Такі стічні води є екологічно небезпечними відходами. На великих металургійних і сталепрокатних заводах відпрацьовані травильні розчини регенерують на купоросних установках, де регенерується сірчана кислота і відбирається залізний купорос. При споживанні сірчаної кислоти менше 500 т на рік будівництво купоросних установок економічно нерентабельно, і травильні розчини на очисних спорудах нейтралізують реагентним методом, використовуючи вапняне молоко (кальцію гідроксид). При цьому утворюються малорозчинні сульфат кальцію і гідроксид заліза (III).

Тому найважливішим завданням на сьогодні є розробка економічного і простого за технологією способу знешкодження залізовмісних кислих розчинів з отриманням цільових продуктів.

Один з нових методів очищення залізовмісних стічних вод полягає в осадженні гідроксидів заліза (III) з продуктами конденсації карбамідоформальдегідних смол, який забезпечує високий ступінь очищення початкового розчину від іонів важких металів. Осадження здійснюється шляхом проведення сумісного процесу гідролізу солей заліза і поліконденсації карбаміду з формальдегідом у кислому середовищі при $\text{pH} \leq 4$. В результаті утворюються осади гідроксиду заліза (III) і тверді продукти поліконденсації карбамідоформальдегідного полімеру (КФП), які структурно зв'язані із гідроксидом заліза (III). Вони володіють регульованою колірною гамою, високою дисперсністю і можуть використовуватися як залізоокисні пігменти з високими пігментними якостями. Перероблені таким методом залізовмісні відходи можуть значно розширити сировинну базу лакофарбних виробництв.

У даній роботі поставлене завдання ідентифікувати хімічні зв'язки в одержаних продуктах поліконденсації карбаміду з формальдегідом у присутності солей заліза методом ІЧ-спектроскопії з метою виявлення механізму цього процесу.

В результаті експерименту були отримані кінетичні залежності зміни концентрації вільного формальдегіду, метилольних груп та загального формальдегіду від часу. На 20-ій та 30-ій хвилині ведення процесу на кривих спостерігаються екстремуми, тому отримані порошки в цьому інтервалі часу були проаналізовані на ІЧ-спектрометрі. В ІЧ-спектрах синтезованих карбамідоформальдегідних полімерів наявні полоси поглинання «Амід I» (1650-1630 cm^{-1}), «Амід II» (1515-1570 cm^{-1}) та «Амід III» (630-530 cm^{-1}). Наведені полоси відповідають коливанням $\text{C}=\text{O}$ зв'язку («Амід I»), деформаційним коливанням NH , а також $\text{C}-\text{N}$ угруповання («Амід II») та іншим («Амід III»). Смуга поглинання в області 3360-3320 відповідає валентним коливанням зв'язаної $-\text{NH}$ групи карбаміду, що не прореагувала в процесі конденсації.

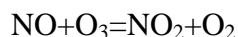
Таким чином, можна констатувати, що в кислому середовищі, при $\text{pH} \leq 4$, процес взаємодії карбаміду з формальдегідом проходить через утворення спочатку метилольних груп, які взаємодіють з утворенням простих ефірних зв'язків, а згодом останні трансформуються в метиленові групи. В результаті реакції утворюються нерозчинні продукти твердої фази.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПОГЛИНАННЯ ОКСИДУ АЗОТУ (II) ОЗОНОВАНИМ РОЗЧИНОМ

Водяник О.В., Бараков Р.Ю.

Черкаський державний технологічний університет
18006, м. Черкаси, бул. Шевченка, 460, тел. (0472) 73-02-21
chem_asistant@ukr.net

Проблема очищення газових викидів від оксидів азоту є значною для хімічної промисловості України, оскільки широко розповсюдженим є виробництво азотної кислоти шляхом окислення аміаку та подальшою абсорбцією отриманих оксидів азоту. В результаті роботи абсорбційної колони утворюється значна кількість газових викидів в яких міститься до 0,8 % об. оксиду азоту (II). Для його знезараження та зменшення концентрації до значень ГДК була запропоновано і впроваджено у виробництво методом каталітичної деструкції. Проте даний метод не дає змогу повернути оксиди азоту у виробництво, оскільки полягає у відновленні їх до елементарного азоту. Як альтернатива даному методу була розроблена і досліджена технологія поглинання оксиду азоту (II) озонованою водою. Цей метод побудований на швидкісній реакції взаємодії оксиду азоту (II) з озоном:



Утворений в результаті проходження реакції оксид азоту (IV) поглинається водою з утворенням азотної кислоти. Для дослідження даного процесу була побудована дослідна установка, що складалася з 3 блоків: отримання озону, поглинання озону водою, абсорбція озонованим розчином оксиду азоту (II). В результаті проведення досліджень було встановлено, що наявність озону сприяє поглинанню оксидів азоту. В залежності від співвідношення кількості озону в рідині до кількості оксиду азоту в газі ступінь очистки газу спочатку швидко зростає, що пояснюється високим значенням зміни градієнта концентрації NO, а потім сповільнюється. Максимальний ступінь вилучення NO, при відношенні $[\text{O}_3]/[\text{NO}] = 2,75$ моль/моль (рис. 1), становить 89 % при атмосферному тиску.

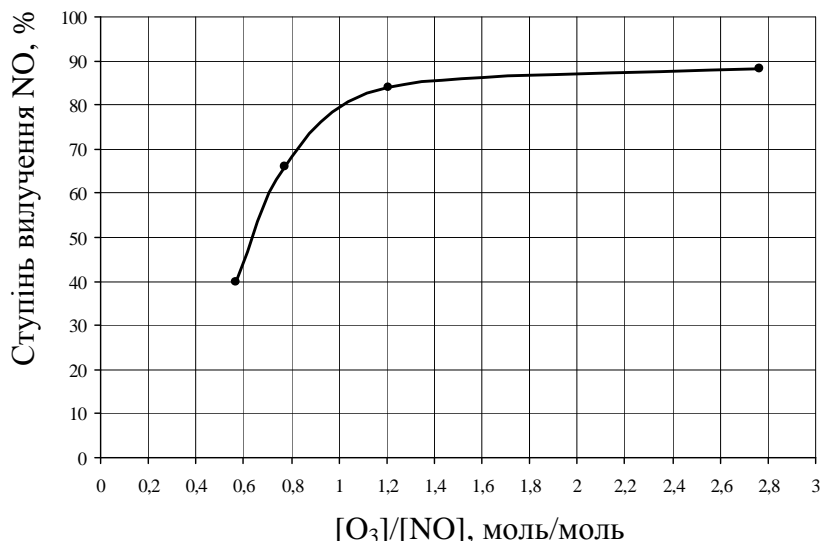


Рисунок 1 – Залежність ступеня вилучення NO від відношення $[\text{O}_3]/[\text{NO}]$

Отже, метод абсорбції озонованим розчином однаково ефективний, як при високих так і при низьких концентраціях NO і його можна використовувати для очистки технологічних газів у виробництві розбавленої азотної кислоти.

Робота виконана під керівництвом д.т.н., професора Столяренко Г.С.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ $M(NO_3)_2 - Na_2WO_4 - HNO_3 - H_2O$ ($M = Co, Ni; \nu(M) : \nu(WO_4^{2-}) : \nu(H^+) = 1 : 6 : 6$)

Загальська Е.Ю., Семенова К.А., Радио С.В.

Донецкий национальный университет

83001, Украина, г. Донецк, ул. Университетская, 24

helen.zagalskaya@rambler.ru

В представленной работе методами УФ-Вид. спектроскопии, рН-потенциометрии и математического моделирования исследовано взаимодействие в подкисленной до $Z = \nu(H^+)/\nu(WO_4^{2-}) = 1,00$ системе $M^{2+} - WO_4^{2-} - H^+ - H_2O$ ($M = Co, Ni; C(W) = C(H^+) = 0,01$ моль/л; $C_M = 0,00167$ моль/л) при добавлении кислоты (щелочи) в интервале $Z = 0,6-2,5$ при $298 \pm 0,1$ К с фоновым электролитом KNO_3 ($I = 0,1$ моль/л).

Для построения математической модели равновесных химических процессов в системах $M^{2+} - WO_4^{2-} - H^+(Z = 1,00) - H_2O$ ($M = Co, Ni$) последовательным поиском адекватных моделей в форме закона действия масс и уравнений материального баланса использован метод Ньютона (quasi-Newton), реализованный в программе CLINP 2.1. Для математического воспроизведения экспериментальных данных (зависимости $pH = f(Z)$) формировали модель из наиболее вероятных реакций образования изополи- и гетерополианионов на основе теоретических данных, что является эффективным способом ускорения сходимости результатов расчета и эксперимента. В рамках исследования в набор задаваемых уравнений включали как широко известные изополивольфрамат-анионы, так и реакции образования гетерополивольфрамометаллат-анионов со структурой Андерсона ($[M(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$) и Кеггина ($[MW_{12}O_{40}]^{6-}$). Далее проводили последовательную выбраковочную оптимизацию модели путем включения в ее состав реакций образования только тех комплексов, которые улучшали статистические характеристики модели (χ^2 -критерий, критериальная функция, математическое ожидание) по сравнению с полученными на предшествующих этапах моделирования. При таком подходе получали модели, учитывающие все наиболее весомые частицы.

Установлено, что в системе $Co^{2+} - WO_4^{2-} - H^+(Z = 1,00) - H_2O$ протекают процесс гидролиза $Co(+2)$ и реакции образования изополивольфрамат-анионов ($[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$; $H[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{9-}$; $H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$; $H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$; $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$). А со временем наблюдается образование кристаллов паравольфрамата Б кобальта $Co_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 34H_2O$ и гетерополианионов $[CoW_{12}O_{40}]^{6-}$, которые остаются в растворе. В системе $Ni^{2+} - WO_4^{2-} - H^+(Z = 1,00) - H_2O$ протекают процессы образования гетерополивольфрамоникелат (+2)-анионов ($[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}$; $H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}$) и изополивольфрамат-анионов ($[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}$; $H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}$; $H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}$; $[W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}$). А со временем наблюдается образование кристаллов гетерополивольфрамоникелата(+2) натрия со структурой Андерсона $Na_4[Ni(OH)_6W_6O_{18}] \cdot 16H_2O$.

В результате математического моделирования с доверительной вероятностью 95 % были рассчитаны концентрационные константы равновесия образования K_C полиоксвольфрамат-анионов, которые составляли химическую модель:
 $\lg K_C([W_{12}O_{40}(OH)_2]^{10-}) = 119,45$; $\lg K_C(H_2[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{8-}) = 129,40$;
 $\lg K_C(H_3[W_{12}O_{40}(OH)_2]^{7-}) = 133,65$; $\lg K_C([W_{12}O_{38}(OH)_2]^{6-}) = 136,40$; $\lg K_C(CoOH^+) = -6,37$;
 $\lg K_C([CoW_{12}O_{40}]^{6-}) = 131,2$; $\lg K_C([Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{4-}) = 55,6$; $\lg K_C(H[Ni(OH)_6W_6O_{18}]^{3-}) = 61,6$.

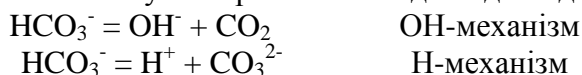
ВПЛИВ КОМПЛЕКСОУТВОРЮВАЧА НА МЕХАНІЗМ РОЗКЛАДАННЯ ГІДРОКАРБОНАТНИХ ІОНІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Дуліна І.О., Концевой С.А.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”
п-т Перемоги 37, м. Київ, 03056, Україна; тел.: 38(044)2369774

e-mail: serkon@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Як було встановлено раніше [1,2], вуглекислотну рівновагу слід розглядати як гідрокарбонатну за допомогою наступних рівнянь на відповідних діапазонах рН:



Для визначення впливу комплексоутворювача на механізм дисоціації гідрокарбонатних іонів за кімнатної температури була використана наступна методика [1,2]. Встановлювались однакові значення рН кожного робочого розчину NaHCO_3 та CaCl_2 окремо. Після цього розчини зливались (50 та 50 мл) і вимірювалось значення рН отриманої суміші. Молярна концентрація еквівалентів окремих розчинів - 7 ммоль/дм³, а суміші – 3,5 ммоль/дм³. За напрямком зміни рН встановлювався механізм розкладання гідрокарбонатів: якщо рН отриманої суміші менший значення, встановленого у робочих розчинах, то відбувається розкладання HCO_3^- за Н-механізмом, а навпаки - за ОН.

При встановленні рівноваги (до 15 хвилин) значення рН суміші наближується до вихідного значення внаслідок реакцій H^+ або OH^- з розчиненими компонентами у воді. Припускається, що механізм дисоціації у стані рівноваги відповідає механізму розкладання, який було визначено, оскільки протилежне малоймовірно.

Було досліджено вплив еквівалентної до концентрації CaCl_2 кількості комплексоутворювача (розчин CaCl_2 з додаванням трилону Б) на механізм розкладання (див. таблицю).

Таблиця – Вплив трилону Б на механізм розкладання HCO_3^-

рН реагентів (NaHCO_3 та CaCl_2)	7,71	рН реагентів (NaHCO_3 та CaCl_2 +ТрБ)	7,40	7,98	8,75
рН суміші	7,59	рН суміші	7,41	7,98	8,74

Слід зазначити, що при збільшенні рН розкладання за Н-механізмом без комплексоутворювача посилюється і, як наслідок, збільшується різниця між рН реагентів та суміші.

Таким чином, встановлено, що додавання трилону Б призводить до попередження розкладання HCO_3^- за будь-яким механізмом на діапазоні рН від 7,4 до 8,8. Вже досліджується вплив комплексоутворювача на механізм розкладання за даною температурою згідно відповідної методики [1,2], при цьому визначається зміна рН до і після термостатування. Зменшення рН відповідає утворенню CaCO_3 .

Перелік посилань

1. Концевой С.А. Експериментальне визначення потенціалу карбонатного накипоутворення / Концевой С.А., Астрелін І.М., Позднякова Н.В. // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки) Тематичний випуск „Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”.-Дніпродзержинськ: ДДТУ.-2008.-С.7-10.

2. <http://xtf.ntu-kpi.kiev.ua/z/tmr/vykladachi/kontsevovJr/publikaciji/> Сторінка Концевого С.А. на сайті кафедри ТНР та ЗХТ

ПОТЕНЦІАЛ КАРБОНАТНОГО НАКИПОУТВОРЕННЯ ГЛИБОКО ПОМ'ЯКШЕНОЇ ВОДИ

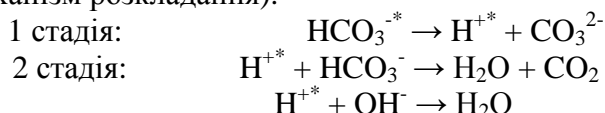
Наливайченко М.Г., Концевой С.А.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

п-т Перемоги 37, м. Київ, 03056, Україна; тел.: (044)2369774

e-mail: serkon@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Було встановлено, що причиною утворення карбонатів у воді при нагріванні (в якій вони були відсутні до цього) до заданої температури є зміна механізму дисоціації гідрокарбонатів: до нагрівання – реалізація ОН-механізму; після нагрівання – Н-механізму [1]. Більш точно, у нерівноважних умовах відбувається реакція розкладання HCO_3^- у дві стадії (Н-механізм розкладання):



Таким чином, в умовах відсутності контакту води з повітрям, розкладання HCO_3^- відбувається зі зменшенням рН. При цьому утворюються CO_3^{2-} та CO_2 . При досягненні пересичення за CaCO_3 відбувається утворення його осаду та подальше зменшення значення рН відповідно до кількості осаду.

Це зменшення рН ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_1 - \text{pH}_2$) і характеризує потенціал карбонатного накипоутворення, а фіксується згідно розробленої раніше [1] методики до і після термостакування протягом 30 хвилин у реакторах з нержавіючої сталі (попереджує вплив кисневої корозії на рН) об'ємом 150 см^3 , в яких вода не контактує з повітрям. Це попереджує збільшення рН при виділенні CO_2 та відповідає умовам роботи реальних водогрійних установок. За величиною ΔpH судили про утворення CO_3^{2-} : $\Delta\text{pH} > 0$ – Н-механізм розкладання гідрокарбонатів у воді.

Нами було проведено дослід з визначення потенціалу карбонатного накипоутворення із застосуванням автоклаву ($155 \text{ }^\circ\text{C}$) за вище наведеною методикою у трьох зразках води: пом'якшеній воді та пом'якшеній воді з наступним підлужуванням до рН 9,0 та 9,5 (див. табл.). Суттєво, що твердість води дорівнює 0 (блакитний колір розчину без додавання трилону Б), а лужність дорівнює 4 ммоль/дм^3 .

Таблиця - Результати експерименту за температурою $155 \text{ }^\circ\text{C}$

	Зразок води	рН ₁	рН ₂	ΔрН
	пом'якшена	8,18	8,52	-0,34
	пом'якшена підлужена до рН 9,0	8,99	9,28	-0,29
	пом'якшена підлужена до рН 9,5	9,51	8,86	0,65

Як свідчать результати, для третього зразку води, на відміну від першого та другого, потенціал карбонатного накипоутворення ($\Delta\text{pH}=0,65$) додатний, що свідчить про утворення CaCO_3 . Це, ймовірно, пояснюється термічним руйнуванням природних комплексів катіонів Ca^{2+} , наявність яких не визначалась при титруванні з трилоном Б, та суттєвим пересиченням (CO_3^{2-} до 15% від лужності) за CaCO_3 при цьому.

Література

1. Концевой С.А. Експериментальне визначення потенціалу карбонатного накипоутворення / Концевой С.А., Астрелін І.М., Позднякова Н.В. // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки) Тематичний випуск „Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”.-Дніпродзержинськ: ДДТУ.-2008.-С.7-10.

ИМИТАЦИЯ КИСЛОРОДНОЙ КОРРОЗИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Омелянец В.И., Концевой С.А.

НТУУ «Киевский политехнический институт»
п-т Победы 37, г. Київ, 03056, Украина; тел.: 38(044)2369774
e-mail: serkon@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Методика и результаты имитации коррозии (изменение концентрации кислорода от 8 до 0 мг/л) без учёта образовавшегося Fe^{2+} были представлены ранее [1]. В данной работе в качестве рабочего раствора использовали водопроводную воду, имитация коррозии в которой осуществляется одновременным добавлением реагентов: раствор NaOH (0,1 моль/дм³) и FeSO_4 (1г/дм³ по Fe^{2+}) в разных комбинациях:

- сначала добавляем 0,1мл раствора NaOH , а потом 0,28 мл FeSO_4 ;
- сначала добавляем 0,28 мл раствора FeSO_4 , а потом 0,1мл NaOH ;
- добавление смеси с 0,1 мл NaOH и 0,28 мл FeSO_4 .

Добавление реагентов осуществлялось в 5 порций, что соответствует степени коррозии от 20 до 100% с шагом 20% (суммарный объём NaOH - 0,5 дм³, а FeSO_4 - 1,4 дм³, что соответствует изменению концентрации O_2 1 мг-экв/л или 0,05 мг-экв на 50 мл пробы). После каждого добавления фиксировалось значение pH.

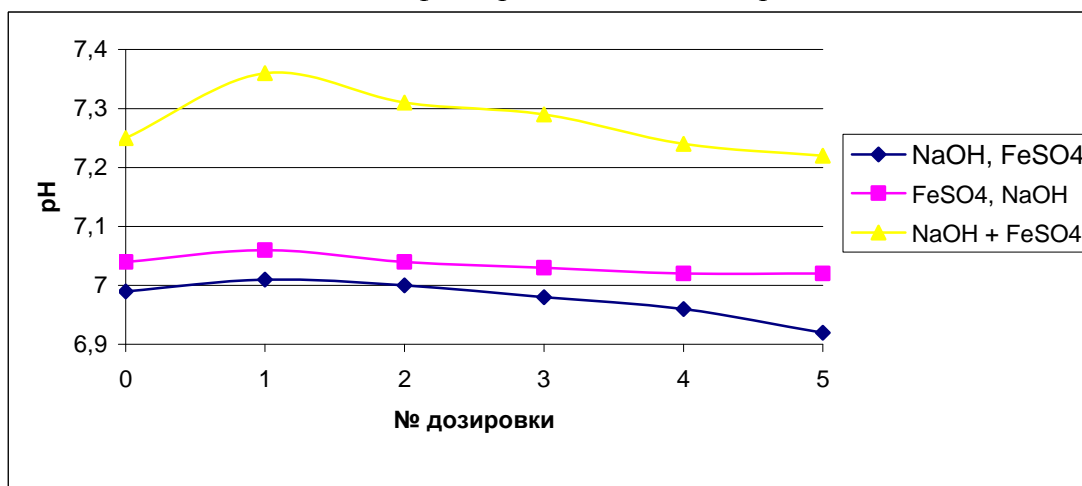
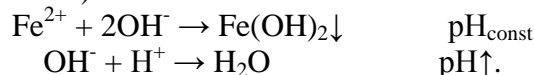
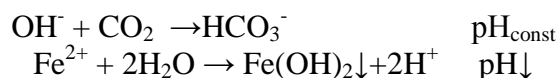


Рисунок – Данные экспериментов по имитации кислородной коррозии

Из приведенных данных следует, что при первом добавлении реагентов значения pH возрастают (избыточный OH^-)



При 2 - 3 добавлении значение pH уменьшается, а при 4 - 5 становится ниже начального значения pH, в результате реакции OH^- с другими (кроме Fe^{2+}) компонентами раствора (прежде всего с растворённым CO_2) на фоне реакции образовавшихся ионов железа (II) с водой (избыточный H^+):



Литература

1. Концевой С.А., Клесовец В.И. Основы методики оценки эффективности антикоррозионных реагентов при заданной температуре воды. Збірка тез доповідей II Міжнародної (IV Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (22-24 квітня, 2009 р., м. Київ), - с. 44.

ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРООРГАНІЗМІВ – ПОТЕНЦІЙНИХ ВИЛУГОВУВАЧІВ МЕТАЛІВ З МІНЕРАЛЬНИХ РУД

Сівенок Д.В.¹, Новікова О.В.².

1 – Кафедра промислової біотехнології Факультету Біотехнології НТУУ “КПІ”;

2 – Кафедра хімічної технології неорганічних речовин Хіміко-технологічного факультету Дніпродзержинського Державного Технічного Університету.

03056, г. Киев, пр. Победы, 37, корпус 4

<http://conference-xtf.org.ua>

Днепропетровская область, г. Днепродзержинск, ул. Днепростроительная, 2-а
www.dstu.dp.ua

На сьогоднішній час відомі наступні мікробіологічні процеси, що є важливими для гідрометалургії:

- Окиснення сульфідних мінералів, елементної сірки та закисного заліза;
- Утворення органотрофними мікроорганізмами органічних (карбонових) кислот, біополімерів, перекису водню (H_2O_2) і т.д., що здатні деструктувати мінерали та окиснювати чи відновлювати хімічні елементи з змінною валентністю (Fe, Cu, Zr, U, Au та ін.);
- Акумуляція мікроорганізмами хімічних елементів чи їх осадження.

Ряд процесів, які вивчаються в даний час - деструкція силікатних мінералів, вилугування мангану, купруму, ауруму, рідких елементів та процеси біосорбції металів тощо, здійснюються різними групами широко відомих мікроорганізмів.

В роботі в якості досліджуваних зразків використовували технологічні відходи після переробки поліметалевої руди Вольногорського ГМК та гематит – головний мінерал заліза (Fe_2O_3) Дніпродзержинського ГМК. З поліметалевої руди отримують такі важливі метали, як цирконій та титан, а з гематитової руди виплавляють чавун та отримують мінеральний пігмент, що використовується у фарбах для кераміки та живопису.

При мікробіологічному дослідженні зразків Вольногорського ГМК були отримані та ідентифіковані мікроорганізми роду *Clostridium*.

Типові види цього роду мікроорганізмів *C. butyricum* та *C. pasteurianum* - збудники маслянокислого бродіння, строгі анаероби (ростуть у безкисневому середовищі), грампозитивні, рухомі, утворюючи захисну капсулу палички.

У процесі маслянокислого бродіння вуглеводів (глюкози), клостридії утворюють бутанову (масляну) ($CH_3CH_2CH_2COOH$) та оцтову (CH_3COOH) кислоти, а при підкисненні середовища до рН 5,5 – значну кількість бутанолу ($CH_3(CH_2)_3OH$) та диметилкетону або ацетону ($CH_3C(O)CH_3$).

Загальна схема маслянокислого бродіння має вигляд:



Маслянокислі бактерії широко розповсюджені у ґрунтах (як правило, містяться в 90% зразків ґрунту), відкритих водоймах, на поверхні рослин та рослинних залишках, які розкладаються. Енергетичним матеріалом для маслянокислих бактерій слугує крохмаль, водорозчинні вуглеводи (декстрини, ди-, моноцукри), органічні кислоти (лактатна, піровиноградна) та спирти (гліцерин, маніт). В якості джерела азоту бактерії використовують різноманітні азотовмісні сполуки: амінокислоти, солі амоніаку, а деякі – навіть атмосферний азот.

Привабливим для технології мікробного вилугування металів є той факт, що бутанова (масляна) кислота, яку утворюють клостридії, є досить важливим селективним екстрагентом лужно-земельних елементів – Ca, Sr, Mg та Ba, видалення яких при рафінуванні рідкоземельних елементів (РЗЕ) має принципове значення.

Штами мікроорганізмів, виділені нами з гематиту (Fe_2O_3) належать до інших родів. Серед них присутні мікрогриби та коки, ідентифікація яких потребує додаткових досліджень згідно сучасних вимог систематики мікроорганізмів.

Робота виконується спільно з науково-дослідним колективом хіміко-бактеріологічної лабораторії кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології Хіміко-технологічного факультету НТУУ “КПІ”.

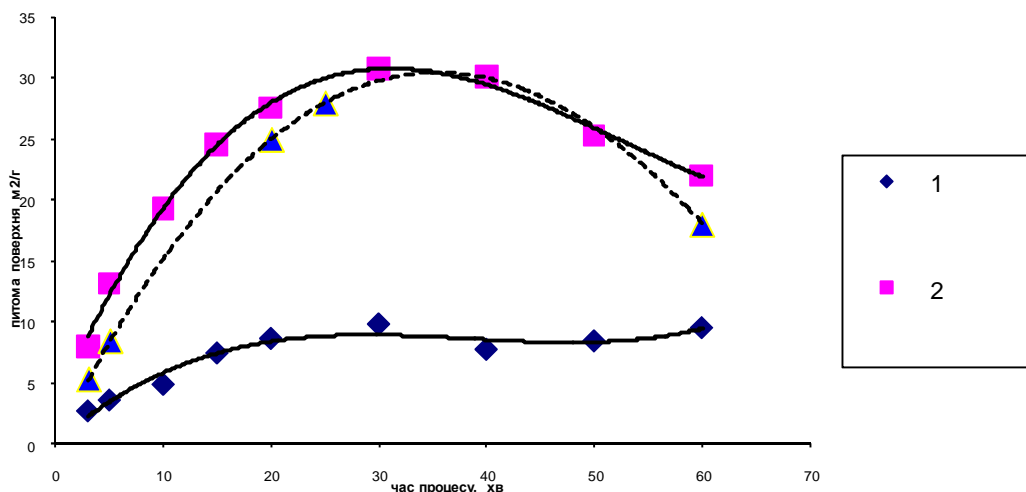
ДОСЛІДЖЕННЯ ЗМІНИ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМИ В ПРОЦЕСІ СУЛЬФАТИЗАЦІЇ КАОЛІНУ

Ковтун Є.В., Сазонова О.Ю., Кринець Г.В.
ТНР та ЗХТ ХТФ НТУУ „КПІ”
пр. Перемоги 37 корп. 4
krimets@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

В практиці вітчизняного водоочищення одне з основних місць займає процес коагуляційного очищення води, в якому в якості коагулянтів використовують сульфат алюмінію очищений і не очищений. В Україні для виробництва сульфату алюмінію використовують дорогу сировину (боксити), проте Україна має поклади алюміній вмісних глин, які можна було б застосовувати для отримання сульфату алюмінію.

Існуючі технології отримання сульфату алюмінію в основному базуються на методі попереднього випалу каолінової сировини з послідовним вилуговуванням слабкими кислотами. Проте на нашу думку перспективнішим є метод прямого спікання каолінової сировини з кислотами, але в літературі є лише рецептурні та частково технологічні вказівки без теоретичних основ.

Метою досліджень є встановлення імовірного механізму протікання процесу спікання каоліну з сульфатною кислотою. В якості каолінової сировини використовували каолін Просянівського родовища та 80%-ву сульфатну кислоту. Одним із можливих шляхів пошуку ймовірного механізму є припущення, що зміна питомої поверхні реакційної суміші під час спікання каоліну з кислотою, може суттєво змінюватись в залежності від тривалості і температури процесу. Зміну питомої поверхні визначали за допомогою методу теплової десорбції азоту. Результати досліджень наведено на рисунку.



Температура спікання : 1- 200⁰С, 2-250⁰С, 3-300⁰С

Рисунок. Зміна питомої поверхні системи - каолін сульфатна кислота від часу і температури процесу.

З рисунку видно, що процес протікає в 2 стадії (0-30 хвилин збільшується питома поверхня ,30-60 зменшується (250-300⁰С) або не змінюється(200⁰С)). На першій стадії має місце бурхливе виділення газоподібних продуктів, що призводить до збільшення питомої поверхні, на другій - виділення газів закінчується і процес в основному протікає на поверхні розділу фаз твердих тіл (найімовірніше тверда фаза представлена каолінітом, кварцом та кристалами сульфату алюмінію.)

Для опису такого процесу на першій стадії можна рекомендувати застосовувати рівняння прямої дифузії з поправкою на топохімічний механізм. На другій стадії доцільно використовувати топохімічні рівняння не обмежуючись лише рівнянням Колмогорова-Срофеева, а і використовувати інші рівняння , які можуть описувати топохімічний процес

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И БИСЦИАНИНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО

Одосий Л.И., Кондратьева И.В., Кобаса И.М.

Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича

58012, г. Черновцы, ул. М. Коцюбинского, 2, тел. 0372584897

IKobasa@rambler.ru

Важнейшим физико-химическим принципом, на котором базируется успешный дизайн фотокаталитических систем, таких, например, как гетероструктуры (ГС) полупроводника с красителем-сенситизатором, является обеспечение полного соответствия электрохимических и электрофизических параметров компонентов, при котором электронные процессы, ведущие к требуемому результату, термодинамически разрешены и характеризуются значительной движущей силой [1, 2]. Соблюдение этого принципа является, однако, лишь необходимым, но вовсе не достаточным условием, выполнение которого может позволить создавать системы, обладающие повышенной эффективностью фотокаталитического действия. На последнюю, согласно [1] могут влиять кинетические, адсорбционные и другие факторы. Установлено, что у ряда ГС полупроводников с цианиновыми красителями-сенситизаторами начальный рост фотокаталитической активности (ФКА), происходящий при повышении содержания красителя и вызванным этим более полным поглощением света сменяется падением эффективности действия этих фотокатализаторов.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование спектральных и фотохимических свойств ГС диоксида титана с красителями-сенситизаторами, принадлежащими к классу бисцианинов – цианиновых красителей.

Получены ГС TiO_2 с карбоцианином и стирилом, исследованы отражения и поглощения света ими и на основе теории спектров бисцианинов проведен анализ изменений важнейших спектральных параметров, вызванных осаждением красителя на полупроводник. Установлено, что этот процесс сопровождается изменениями угла между направлениями хромофоров и сделан вывод о том, что это связано с влиянием полупроводника на электронную структуру молекул красителя. Оно особенно сильно проявляется в ГС с очень низким содержанием красителя и ослабляется с его увеличением. Фотокаталитическая активность, которая была установлена на примере реакции восстановления метиленового голубого находится в прямой зависимости от эффективности этих темновых взаимодействий компонентов ГС. В ряду гетероструктур с увеличивающимся содержанием красителя ФКА после начального роста, обусловленного более полным поглощением света, спадает симбатно с уменьшением изменений спектральных параметров и, следовательно, с ослаблением темновых взаимодействий. Сопоставление показало, что при почти одинаковой энергетике процессов переноса электрона значительно большей ФКА обладают ГС с тем красителем, спектры которого претерпевают большие изменения при нанесении на полупроводник.

Литература

1. Крюков А.И., Кучмий Я.С., Походенко В.Д. // Теорет. и эксперим. химия. – 1994. – Т. 30, №4. – С. 175 – 191.
2. Крюков А.И., Кучмий Я.С., Походенко В.Д. // Теорет. и эксперим. химия. – 2000. – Т. 36, №2. – С. 69 – 84.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР ЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ С ZnO, ZrO₂ и SiO₂

Гусьяк Н.Б., Кондратьева И.В., Кобаса И.М.

Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича
58012, г. Черновцы, ул. М. Коцюбинского, 2, тел. 0372584897

IKobasa@rambler.ru

Создание гетероструктур (ГС) полупроводников с красителями является одним из перспективных направлений дизайна фотокаталитически активных материалов с расширенным диапазоном светочувствительности [1]. В них уменьшаются потери квантовой эффективности благодаря возможности нанесения на полупроводник большего количества молекул красителя-сенситизатора, фотовозбуждение которых ведет к первичным фотопроцессам, чем равновесные количества, удерживающиеся на его поверхности при динамическом процессе адсорбции из раствора. Для приготовления ГС в [2, 3] было применено осаждение красителя на дисперсные частицы полупроводника испарением раствора и последующая защита депозита от действия растворителя нанесением полимерной пленки. Толщина ее подбиралась таким образом, чтобы, предотвращая растворение, она не препятствовала электронным процессам на границе раздела фаз ГС – раствор. Получен ряд ГС, которые при действии света с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны полупроводника, способны весьма эффективно выполнять функции фотокатализаторов реакций получения молекулярного водорода из спиртоводных растворов [2, 3] и восстановления метиленового голубого (МГ). В качестве молекулярных составляющих использовались цианиновые красители различных типов, а как полупроводники – пока только CdS и TiO₂. В настоящей работе синтезированы и исследованы ГС, содержащие ZnO, ZrO₂, и для сравнения спектральных и фотокаталитических характеристик также ГС с оксидом кремния, который полупроводниковыми свойствами не обладает.

Установлено, что при действии на ГС бисцианина с ZrO₂ света λ 310-400 нм происходит фотовозбуждение в результате чего краситель, по-видимому, из основного состояния S₀ переходит во второе возбужденное синглетное состояние.

При облучении ГС бисцианина с ZnO светом того же спектрального диапазона фотоактивация полупроводника, по-видимому, почти полностью осуществляется в результате несенсибилизированного (прямого) переноса электрона на субстрат после генерации пары “электрон-дырка”, так как в этом спектральном участке доминирует очень интенсивная полоса оксида цинка, а присутствие красителя не вносит заметного вклада в регистрируемое поглощение.

Разработаны новые ГС, содержащие оксиды и краситель с двумя сопряженными хромофорами. Получены и проанализированы спектры поглощения этого красителя в растворах и в составе ГС. Установлена фотокаталитическая активность ГС с оксидами-полупроводниками в реакции восстановления метиленового голубого и ее изменения в зависимости от спектрального диапазона возбуждающего света. Предложены трактовки полученных результатов.

Литература

1. Крюков А.И., Кучмий Я.С., Походенко В.Д. // Теорет. и эксперим. химия. – 1994. – Т. 30, №4. – С. 175 – 191.
2. Кучмий Я.С., Коржак А.В., Губа Н.Ф., Кулик С.В., Крюков А.И. // Теорет. и эксперим. химия. – 1995. – Т. 31, №6. – С. 370 – 374.
3. Pokhodenko V., Guba N., Krykov A., Kuchmy S., Korzhak A. // Functional Materials. – 1998. – Vol. 5. – 387 – 390.

СТРУКТУРА СПОЛУКИ TbZn_{0.3}Sn_{1.7}

Ощাপовський І. В., Павлюк В. В.

Львівський національний університет ім. І. Франка, кафедра неорганічної хімії
79000, вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів, Україна, тел.: +38 (032) 239-45-06romaniuk@ua.fm

При дослідженні фазового складу сплаву TbZnSn₂, виготовленого методом дугової плавки, було знайдено монокристал нової сполуки складу TbZn_{0.3}Sn_{1.7}, для якої проведено повне рентгеноструктурне дослідження. Структура споріднена до типу ZrSi₂, просторова група Cmc21. Фаза TbZn_xSn_{2-x}, можливо, є твердим розчином на основі бінарного станніду TbSn₂. В даній структурі є взамовиключаючі положення, які частково зайняті атомами Sn2 і Zn. Утворення цієї фази відбувається шляхом одночасного включення атомів Цинку і віднімання атомів Стануму (див. рисунок). Координаційні многогранники атомів: **для Тербію** - кубооктаедр (КЧ=12);

для Стануму :Sn1-спотворений аналог кубооктаедра (КЧ=12);

Sn2-одношарпкова тетрагональна антипризма (КЧ=9);

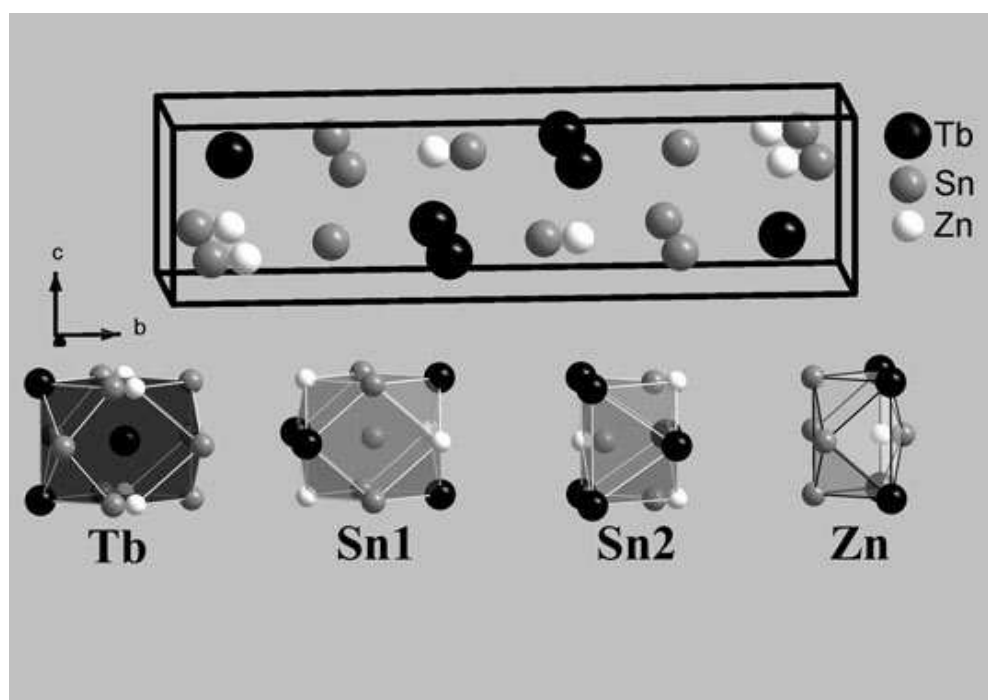
для Цинку - одношарпкова тетрагональна антипризма (КЧ=9).

В подальшому було синтезовано і досліджено рівноважний зразок складу TbZn_{0.3}Sn_{1.7} і результати монокристалних досліджень були підтверджені порошковими даними.

Координати та параметри теплових коливань атомів сполуки TbZn_{0.3}Sn_{1.7}

Параметри комірки $a=4.407(1)$ Å, $b=16.308(3)$ Å, $c=4.306(1)$ Å, 203 незалежних відбить, $R1 = 0.0458$

Атом	ПСТ	x	y	z	КЗП, %	U _{eq}	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃
Tb	4c	0	0.40524	0.25	100	0.0109	0.01206	0.00974	0.01091
Sn1	4c	0	0.74380	0.25	100	0.0211	0.01723	0.03157	0.01444
Sn2	4c	0	0.05584	0.25	70	0.0143	0.01009	0.02480	0.00798
Zn	4c	0	0.10571	0.25	30	0.0211	-	-	-

Структура та координаційні многогранники атомів у сполуці TbZn_{0.3}Sn_{1.7}

НОВІ ПІДХОДИ ДО ПІДВИЩЕННЯ *para*-СЕЛЕКТИВНОСТІ ЦЕОЛІТНОГО КАТАЛІЗАТОРА ДИСПРОПОРЦІОНУВАННЯ ТОЛУОЛУ

Коновалов С.В., Патриляк К.І., Волошина Ю.Г., Випірайленко В.Й.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

02660, м. Київ, вул. Мурманська, 1, тел. (044) 559-70-93

E-mail: earendil2009@gmail.com

Реакція диспропорціонування толуолу до бензолу і ксилолів є вельми важливою як у теоретичному, так і в практичному відношеннях. Практичний інтерес, насамперед, викликає так зване *para*-селективне диспропорціонування, спрямоване на перетворення малоцінного толуолу, який виробляється в надлишкових кількостях, на більш запотребовані бензол і *para*-кислол.

Процес *para*-диспропорціонування здійснюють на кислотних цеолітах типу ZSM-5 виходячи з того, що канали даного типу цеолітів завдяки своїм розмірам, співмірним з розмірами молекули бензолу, можуть забезпечувати утворення найкомпактнішого з ізомерів – *para*-кислолу. Тим не менше, продуктами диспропорціонування на HZSM-5 є, як правило, рівноважна суміш ксилолів із домінуванням *meta*-ізомеру з причини ізомеризації утворюваного всередині каналної структури *para*-кислолу до *орто*- та *meta*-кислолів на кислотних центрах зовнішньої поверхні цеолітних кристалів. А тому актуальним є модифікування зовнішньої поверхні у напрямку дезактивації, тобто знекислотнення.

Одним з найперспективніших методів пригнічення зовнішньоповерхневої активності цеолітних каталізаторів є селективне ізоморфне заміщення зовнішньоповерхневого алюмінію на кремній. У цьому відношенні добре себе зарекомендував метод селективного деалюмінівання зовнішньої поверхні з використанням парів тетрахлориду кремнію. Проте, дана процедура є вельми складною у технологічному виконанні, оскільки використання SiCl_4 при високих температурах вимагає проведення всіх операцій під тиском в автоклаві зі спеціальних матеріалів.

Цікавою з цієї точки зору виглядає спроба селективної дезактивація зовнішньої поверхні цеолітних кристалів з використанням водних розчинів гексафторсилікату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ замість парів хлориду кремнію з попереднім тампонуванням внутрішньокристалічного об'єму цеоліту *n*-тетрадеканом.

Метою даної роботи є реалізація цих підходів до підвищення *para*-селективності диспропорціонування.

Нами було синтезовано каталізатори з дезактивованою зовнішньою поверхнею, виходячи з натрійової, амонійної і водневої форм цеоліту високомодульного (ЦВМ). Отримані зразки випробувано в диспропорціонуванні толуолу при 400–500 °С. Найкращий результат одержано у випадку NaЦВМ як вихідного цеоліту: селективність *para*-диспропорціонування на даному каталізаторі в результаті вилучення зовнішньоповерхневого алюмінію зросла на ~15 % при збереженні величини конверсії на рівні немодифікованого HЦВМ. На цьому етапі дослідження нам не вдалось, на жаль, досягти належного ступеня блокування внутрішньопористого об'єму цеоліту тетрадеканом, в результаті чого не весь взятий $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ витрачався на деалюмінівання зовнішньої поверхні. Цим пояснюється неповнота деалюмінівання, а отже, і не надто висока досягнута *para*-селективність.

Тим не менше, можна стверджувати, що тампонування мікропор цеолітних кристалів вуглеводневим агентом з наступним зовнішньоповерхневим ізоморфним заміщенням алюмінію на кремній у водних розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ є перспективним способом підвищення *para*-селективності. Подальший прогрес дослідження бачиться у підвищенні ступеня блокування внутрішнього об'єму цеоліту.

ДИНАМІКА КОКСОВИХ ВІДКЛАДЕНЬ У ПРОЦЕСІ СТАРІННЯ ДЕЗАКТИВОВАНИХ ЦЕОЛІТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Іваненко В.В., Охріменко М.В., Волошина Ю.Г., Патриляк К.І., Патриляк Л.К.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

02660, МСП-660, м. Київ-94, вул. Мурманська, 1, тел.: (044) 559-70-93

E-mail: gabrial@bigmir.net

Як відомо, карбоній-іонні гетерогенно-каталітичні перетворення вуглеводнів на кислотних цеолітах супроводжуються коксоутворенням, яке веде до дезактивації каталізаторів. Отримання інформації щодо утворюваного коксу та його динаміки в дезактивованих зразках становить передусім практичний інтерес з точки зору регенерації закоксованих каталізаторів, особливо тих, які працюють при невисоких парціальних тисках водню або за відсутності останнього – крекінг, алкілування, ароматизація тощо – і які вимагають вельми частих регенерацій. Така інформація є цінною і з теоретичної точки зору, оскільки дозволяє робити висновки щодо механізмів перебігу відповідних реакцій.

Дуже інформативним у цьому відношенні виявився нещодавно розроблений принципово новий метод дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК), яким у попередні роки нами досліджено динаміку дезактивації каталізаторів алкілування ізобутану бутенами, ізомеризації *n*-парафінів і диспропорціонування моноалкілзаміщеної ароматики, а також динаміку мікроокиснення утворюваного в цих перетвореннях коксу і його локалізацію в цеолітній структурі у поєднанні з природою активності того чи іншого зразка, рівно ж як і природу самих коксових відкладень.

Метою даної роботи є подальше вивчення характеру коксових відкладень, їх локалізації та еволюції у процесі старіння на кислотних цеолітних каталізаторах різних структурних типів – водневій формі цеоліту високомодульного типу пентасилу (ароматизація *n*-гексану) та полікатион-декатіонованій формі цеоліту X (алкілування ізобутану ізобутеном). В останньому випадку – як з активною, так і з пасивованою зовнішньою поверхнею мікрокристалів.

Завдяки реалізованому в методі ДПМК дуже суттєвому сповільненню окиснення коксових відкладень цей процес вдалося розгорнути у послідовність окремих стадій, що відбивають перебіг окиснення відкладень різної локалізації, в тому числі – в окремих елементах цеолітної структури.

Вперше у практиці гетерогенного каталізу несподівано виявлено високу рухливість коксу у процесі старіння при кімнатній температурі зразків, дезактивованих в обох названих реакціях. Залежно від наявності чи відсутності кислотних центрів на зовнішній поверхні цеолітних кристалів вектор міграції коксу може бути спрямований як у напрямі цієї поверхні, так і углиб тих елементів цеолітних структур, які характеризуються найменшими розмірами пор. Спостережено тенденцію до збіднення коксу воднем у процесі старіння каталізаторів.

Дані з локалізації та міграції коксу свідчать про високодисперсну (можливо, атомарну) природу вуглецю у складі коксових утворень. Міграція такого вуглецю на зовнішню поверхню цеолітних кристалів може бути уподібнена відомому явищу міграції атомарних металів після відновлення катіонів останніх до нуль-валентного стану на зовнішню поверхню цеолітів.

Одержані результати лягли в основу механізму дезактивації каталізаторів в залежності від природи зовнішньої поверхні цеолітних кристалів. Можна прогнозувати, що поглиблене вивчення динаміки коксу на дезактивованих зразках сприятиме також глибшому розумінню динаміки металів у метал-цеолітних каталізаторах.

ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В РАСПЛАВАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

Шовкопляс Ю. А., Тарасов В. Ю., Гликина И.М., Зубцов Е.И.
Технологический институт Восточноукраинского Национального
университета имени В.Даля (г. Северодонецк).
93400 г.Северодонецк, пр. Советский, 59а. т.(06452)2-88-14
maratglik@rambler.ru

С развитием производств органического синтеза и увеличением потребления полимерных материалов возрастает спрос на олефины и водород.

В настоящее время олефины получают пиролизом газов и прямогонных бензиновых фракций, а также каталитическим крекингом вакуумного конденсата. Существующие технологии требуют затрат на первичную подготовку нефтяного сырья – обезвоживание и обессоливание сырой нефти, процессы первичной перегонки. Однако этот комплекс мероприятий не решает основных проблем технологии - коксообразования в реакторах пиролиза и каталитического крекинга и необходимости очистки исходного сырья от сернистых соединений, содержащихся в нефтяных фракциях. Указанные процессы требуют сложного аппаратного оформления и значительных энергозатрат. Перспективным является получение олефинов с переработкой жидких органических отходов и сырой нефти.

Рациональным методом является пиролиз углеводородов в расплаве неорганического теплоносителя. Достоинства процесса: возможность переработки практически любого вида сырья – от легких углеводородных газов до тяжелых прямогонных фракций и сырой нефти; высокоэффективный контактный теплообмен, развитая поверхность массообмена. Ввиду простоты аппаратного оформления процесса решается проблема коксообразования в реакторе.

Предлагаемая технология оказалась эффективной при пиролизе бензиновой фракции. Выход олефинов составил более 40%_{масс.}, что в 1,25 раза больше чем при пиролизе аналогичного сырья в трубчатых печах. Углерод равномерно распределен в расплаве теплоносителя. Сера, содержащаяся в сырье осталась в расплаве, в виде неорганических соединений.

Дальнейшим этапом исследования является отработка параметров пиролиза высококипящих углеводородов сырья и сырой нефти. В разрабатываемой технологии в качестве неорганического теплоносителя используется расплав натрия хлорида, имеющий физические характеристики, удовлетворяющие параметрам процесса пиролиза жидких углеводородов.

Еще одним преимуществом технологии является возможность организации как крупнотоннажных производств олефинов, так и малотоннажных процессов утилизации отработанных органических веществ (масел ДВС), что позволит решить проблему утилизации отходов в регионах.

МОДИФІКАЦІЯ МЕЗОПОРИСТИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИТ ВИЩІМИ ОКСИДАМИ МЕТАЛІВ

Саркісян Л.Г., Банюк К.М.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4

kati7@ukr.net

Неорганічні мезопористі молекулярні сита (ММС) завдяки рівномірному розподілу пор за розмірами, значній питомій площі поверхні, великому загальному об'єму пор, високій хімічній, термічній та механічній стійкості можуть бути використані як носії для каталізаторів, адсорбенти, матеріали для розділення багатокомпонентних газових сумішей, в якості сенсорів тощо.

Порівняно із кристалічними мікропористими матеріалами мезопористі матеріали мають два головних недоліки:

- відносно низьку каталітичну активність, пов'язану з аморфним характером стінок пор;
- недостатню гідролітичну та термічну стабільність, обумовлену низьким ступенем конденсації гідроксидних груп.

Стабільність таких матеріалів може бути покращена збільшенням ступеню конденсації при контрольованих умовах синтезу, а каталітична активність – внесенням активних центрів на основі оксидів металів.

Мезопористі матеріали з нанесеними оксидами металів знаходять широке застосування при створенні різноманітних газових, хімічних та біологічних сенсорів.

Принцип дії цих сенсорів заснований на впливі зовнішніх молекул на електронний стан поверхні, у випадку ММС сенсори мають високу чутливість.

Було синтезовано чотири серії композитних матеріалів із використанням в якості матриць зразків мезопористих молекулярних сит SBA-15 та KIT-6, а в якості джерела вольфраму - гетерополікислоти $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ та $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ із різним співвідношенням W/Si.

Зразки ММС SBA-15 та KIT-6 обробляли гетерополікислотами $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ та $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ із різним співвідношенням W/Si і оксидом стануму (IV) методом вологого просочення розчином $\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в етанолі в атмосфері сухого азоту.

Структура модифікованих матеріалів досліджувалась рентгенофазовим аналізом, ІЧ-Фур'є-спектроскопією, об'ємнометричним методом адсорбції азоту і результати досліджень представлені в таблиці.

Таблиця – Результати аналізів структури модифікованих ММС

Зразок	Si/Sn	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$V_{\text{мікропор}}$, см ³ /г	$D_{\text{пор}}$, нм	Товщина стінки, нм
SnO ₂ /MCM-48-1	80			0,02	3,0	1,6
SnO ₂ /MCM-48-2	5			0,03	2,9	1,8
SnO ₂ /SBA-15-1	80	860	0,78	0,04	6,8	4,8
SnO ₂ /SBA-15-2	5	670	0,67	0,01	6,5	5,0
SnO ₂ /KIT-6-1	80	610	1,08	0,08	7,2	5,3
SnO ₂ /KIT-6-2	5	425	0,65	0,05	6,8	5,8

Робота виконувалась в Інституті фізичної хімії імені Л.В.Писаржевського під керівництвом к.х.н. Швеця О.В.

МЕХАНОХІМІЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2

Скиба И. А., Шевченко А. В.

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, Киев-142, 03680, Украина
dep25@ipms.kiev.ua

Механохимическая обработка (МХО) позволяет управлять свойствами порошков, необходимых для формирования микроструктуры высокотехнологичной керамики на основе ZrO_2 . Простота осуществления и оптимальные условия проведения процесса позволяют синтезировать нанокристаллические порошки сложного состава, которые, в частности, могут быть использованы в медицинских целях.

Цель настоящего исследования – изучение свойств порошков составов 90% мол. ZrO_2 -8% мол. CeO_2 -2% мол. Y_2O_3 ($ZrCeY$) и [94,5 % мол. ZrO_2 - 2,5 % мол. Y_2O_3 - 3% мол. CeO_2] - 1 % вес. CoO - 10 % вес. Al_2O_3 ($ZrYCeCoAl$), полученных методом механохимической обработки.

Порошки получены при механохимической обработке нанокристаллического порошка оксида циркония моноклинной модификации (синтезированного методом гидротермальной обработки) растворами азотнокислых солей иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, взятых в необходимом соотношении.

После термической обработки $ZrCeY$ при температуре 600 °С ($\phi=4$ ч) и $ZrYCeCoAl$ при 500 °С ($\phi=3$ ч) содержат ZrO_2 моноклинной модификации ≈ 3 и ≈ 5 %, соответственно. Определено, что термическая обработка порошков в интервале 500 – 600 °С способствует образованию смесей твердых растворов на основе ZrO_2 . В порошке $ZrCeY$ образовались два твердых раствора низкотемпературный метастабильный кубический (F- ZrO_2) и моноклинный (M- ZrO_2), а в порошке $ZrYCeCoAl$ – M- ZrO_2 и тетрагональный (T- ZrO_2) твердые растворы.

Полученные порошки обладают высокой степенью кристалличности. Размер первичных частиц порошка $ZrCeY$ находится в интервале 20 – 25 нм. В порошке $ZrYCeCoAl$ сформировалось небольшое количество мягких агломератов, по форме близких к сферической, размером до 1 – 3 мкм.

Установлено, что с повышением термической обработки до 1250 °С фазовый состав порошка $ZrYCeCoAl$ не изменяется, тогда как в порошке $ZrCeY$ ($t=700$ °) образуется смесь трех твердых растворов на основе ZrO_2 . Кроме F- ZrO_2 и M- ZrO_2 образуется также низкотемпературный метастабильный T- ZrO_2 . Содержание M- ZrO_2 не изменяется, тогда как в порошке $ZrYCeCoAl$ содержание M- ZrO_2 возрастает примерно в два раза. Размер первичных частиц обоих порошков находится в интервале 20 – 30 нм.

Из полученных порошков методом шликерного литья в гипсовые формы и холодного одноосного прессования с последующей термической обработкой изготовлены образцы в форме таблеток. Прочность образцов из порошка $ZrCeY$, определенная методом биаксиального изгиба, составляет 650 МПа. Исследование фазовой стабильности образцов $ZrYCeCoAl$ в гидротермальных условиях показало, что содержание оксида циркония моноклинной модификации в них практически не изменилось.

Полученные результаты перспективны для разработки биоинертных имплантатов с повышенной прочностью и устойчивостью к процессу низкотемпературного «старения».

ТРИ-РИФОРМІНГ МЕТАНУ НА СТРУКТУРОВАНИХ Ni-ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ, МОДИФІКОВАНИХ ОКСИДАМИ ЛУЖНИХ (Na_2O , K_2O) ТА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ (CeO_2 , La_2O_3)

Сліпець О.О. Князев Ю.В. Губарені Є.В.

Національний технічний університет України «Київський Політехнічний Інститут»

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4

ratatyl@i.ua

Процес три-риформінгу метану - це комбінація CO_2 -риформінгу (вуглекислотної конверсії), парового риформінгу та парціального окислення метану у реакторі для ефективного виробництва синтез-газу ($\text{CO} + \text{H}_2$) з потрібним відношенням H_2/CO . Слід очікувати, що підвищити стабільність роботи Ni-вмісних каталізаторів в кисень-вмісному середовищі можна шляхом додавання металів з низьким окисно-відновним потенціалом, наприклад оксидів рідкісноземельних металів - CeO_2 , La_2O_3 . Також модифікування каталізаторів оксидами рідкісноземельних та лужних металів дозволить збільшити дисперсність нанесених нікелевих часток. Реалізація даної концепції також дозволяє знизити високу ендотермічність процесу, що є основною проблемою процесу вуглекислотної конверсії метану, а використання структурованого носія з невеликою товщиною стінки дозволить зменшити енергетичні затрати, та збільшити ефективність процесу, відносно активного компоненту.

Метою роботи було дослідження впливу оксидів лужних (K_2O , Na_2O) і рідкісноземельних (CeO_2 , La_2O_3) металів на умови перебігу процесу три-риформінгу метану на структурованих Ni-вмісних каталізаторах.

Дослідження проводились на зразках Ni- Al_2O_3 -каталізаторів, нанесених на керамічну матрицю з синтетичного кордієриту ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO} \cdot 5\text{SiO}_2$).

Дослідження поверхні каталізатору методом СЕМ показало рівномірне розподілення

частинок нікелю на поверхні керамічного носія (рис.1).

За наявності навіть невеликої кількості кисню за низьких температур немодифікований каталізатор є малоактивним у процесі три-риформінгу метану, що може бути пов'язане з окисленням металічного нікелю. Додавання оксидів лужних та рідкісноземельних металів підвищує стійкість каталізаторів до окислення. Процес конверсії на Ni/ Al_2O_3 -каталізаторах починається стрибкоподібно при 700°C зі 100% конверсією метану. При сумарному надлишку окисників 20% відносно стехіометричної суми відповідних реакції каталізатор, модифікований La_2O_3 проявляє високу активність і концентрації реагентів близькі до рівноважних, розрахованих для умов процесу. Каталізатор, модифікований CeO_2 має нижчу активність в порівнянні з модифікованим La_2O_3 за однакових умов проведення реакції. Зміна концентрацій окисників (водяної пари та кисню) майже не впливає на вихід водню в присутності K- та Na-модифікованих каталізаторів.

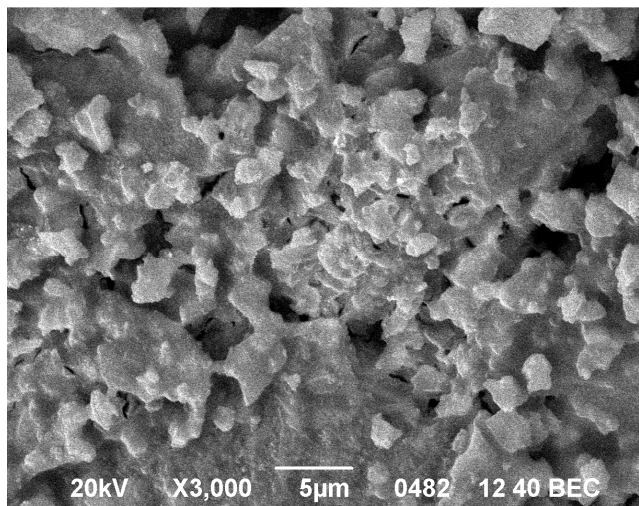


Рис. 1. Поверхня Ni/ La_2O_3 / Al_2O_3 -каталізатору

РАЗРАБОТКА МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПОВ ДВС

Попович Н.А.¹, Кириенко П.И.²

¹НТУУ «КПІ» 03056, г. Киев, пр. Победы, 37, корпус 4. Тел.: (044) 236-97-74

²Институт физической химии им.Л.В.Писаржевского НАН Украины. 03028, г. Киев, пр. Науки, 31. тел.: (044) 525-62-22, e-mail: pavlo_kirienko@ukr.net

Для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания (ДВС) используются катализаторы на основе платиновых металлов (Pt, Pd, Rh), нанесенные на керамические или металлические блоки сотовой структуры. Эти катализаторы эффективны в процессах одновременной нейтрализации CO, NO_x и углеводородов, но являются достаточно дорогостоящими.¹ Альтернативой катализаторам на основе платиновых металлов могут быть многокомпонентные каталитические системы, в состав которых входят оксиды переходных металлов, промотированные небольшими количествами металлов платиновой группы².

На рис. приведены результаты исследования активности катализаторов в одной из основных модельных реакций - CO+NO. Как видно из результатов эксперимента, добавка Pd увеличивает активность оксидно-кобальтового катализатора в реакции CO+NO. Особо существенным является то, что катализатор 0,1%Pd/Co₃O₄/кордиерит в этой реакции CO+NO (кривая 2) не уступает по активности палладиевому катализатору, который содержит 0,2% масс. палладия (кривая 5). Введение CeO₂ в состав палладий

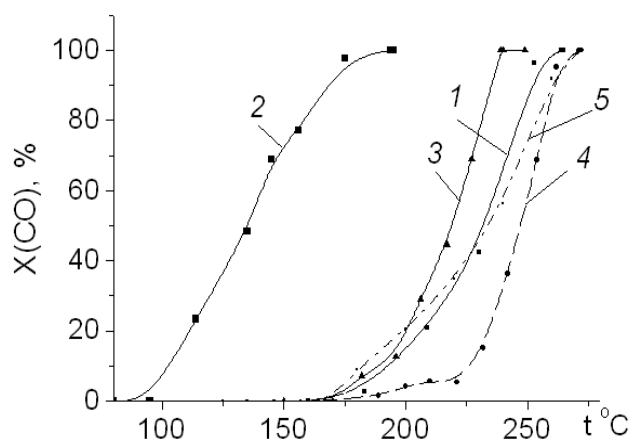


Рис. – Активность катализаторов в реакции CO+NO:

- 1-0,1%Pd/Co₃O₄/кордиерит;
- 2-0,1%Pd/Co₃O₄-CeO₂/кордиерит;
- 3-0,1%Pd/Co₃O₄/4,8%Al₂O₃/кордиерит;
- 4-0,1%Pd/Co₃O₄/9%Al₂O₃/кордиерит
- 5-0,2%Pd/кордиерит.

¹ Sigov A.S., Yevdokimov A.A., Shinkarenko V.V.. Platinum metals in modern industry, hydrogen energy and life-support spheres//China, 2008. -P. 1-4.

² Luo J.Y., Meng M., Li X. at al. // J. Catal., 2008. – 254, P 310–324.

оксидно-кобальтового катализатора приводит к значительному увеличению его активности благодаря образованию активных кластеров типа Co-O-Ce²⁺.

При использовании вторичного носителя (γ-Al₂O₃) наблюдается экстремальная зависимость активности катализатора от содержания Al₂O₃. С увеличением содержания Al₂O₃ от 0 до 4,8 % масс. (кривая 3) активность возрастает, последующее увеличение до 9% масс. (кривая 4) приводит к ее снижению.

Можно сделать вывод, что катализаторы на основе оксида кобальта, промотированные Pd и модифицированные CeO₂, могут быть альтернативой катализаторов на основе платиновых металлов в процессах очистки выхлопов ДВС.

ВПЛИВ МОДИФІКАЦІЇ КИСЛОТНИХ ЦЕОЛІТІВ РІЗНИХ ТИПІВ ГЕКСАФТОРСИЛКАТОМ АМОНІЮ НА ЇХ ЕФЕКТИВНІСТЬ У КАРБОНІЙ-ІОННИХ РЕАКЦІЯХ ВУГЛЕВОДНІВ

І.А.Репецький, Ю.Г.Волошина, Л.К.Патриляк, К.І.Патриляк, В.Й.Випирайленко, С.В.Коновалов

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
02660, МСП-660, м. Київ-94, вул. Мурманська, 1, тел.: (044) 559-70-93

E-mail: igor_repetskyi@yahoo.com

Кислотні цеоліти широко використовують як каталізatori існуючих і перспективних процесів нафтопереробки та нафтохімії, в основі яких лежать карбоній-іонні перетворення вуглеводнів. Зокрема водневі форми цеолітів застосовують у процесах крекінгу, ароматизації, ізомеризації, *para*-диспропорціонування моноалкілароматичних вуглеводнів. Що ж до перспективних процесів, то актуальною залишається заміна використовуваних нині каталізаторів алкілування ізопарафінових вуглеводнів олефінами – сірчаної та фтористоводневої кислот – цеолітними кислотними каталізаторами. Перепоною на шляху промислової реалізації цього процесу, одного з найважливіших у нафтопереробці, є швидка дезактивація кислотних цеолітів. Її спричиняють переважно зовнішньоповерхневі кислотні центри, на яких безперешкодно утворюється кокс, що блокує доступ реагуючих молекул до внутрішньопористих центрів і різко зменшує ресурс активності каталізатора. Пасивація зовнішньої поверхні цеолітних кристалів запобігає зовнішньоповерхневому коксоутворенню і сприяє значно повнішому використанню цього ресурсу.

Одним з найефективніших методів пригнічення зовнішньоповерхневої активності кислотних цеолітів виявилось ізоморфне заміщення алюмінію в їх структурі на кремній тетрахлоридом кремнію у паровій фазі з використанням хлориду натрію як тампонуєчого агента - останній перешкоджає вилученню алюмінію з внутрішньопористого об'єму цеолітних кристалів, підвищуючи селективність зовнішньоповерхневого dealюмініування. Така процедура, з огляду на агресивність парів SiCl_4 , є досить складною у технологічному виконанні.

Метою даної роботи є розробка нового, технологічнішого способу селективної дезактивації зовнішньої поверхні цеолітних кристалів, яким може стати застосування водного розчину гексафторсилікату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ як джерела кремнію. В ролі тампонуєчого агента при реалізації такого варіанту dealюмініування запропоновано сполуку вуглеводневої природи – *n*-тетрадекан.

Цим способом нами синтезовано каталізatori алкілування на основі цеоліту X та диспропорціонування на основі цеоліту типу пентасилу.

Показано позитивний вплив застосованої процедури модифікування на перебіг алкілування ізобутану ізобутеном. По-перше, спостерігається зростання конверсії ізобутену: якщо найвище зафіксоване значення проскоку неконвертованого ізобутену за шар каталізатора на немодифікованому зразку становить ~10 % мас, то за той самий період роботи модифікований зразок демонструє втричі менший проскок ізобутену. По-друге, при переході від немодифікованого до модифікованого зразка суттєво зменшується концентрація небажаних продуктів ущільнення - фракції C_{9+} . Встановлені закономірності алкілування на модифікованих каталізаторах дозволяють прогнозувати збільшення тривалості їх міжрегенераційної роботи при реалізації твердокислотного алкілування.

Продемонстровано також зростання ефективності синтезованих каталізаторів диспропорціонування внаслідок підвищення *para*-селективності реакції.

АВТОПОДЩЕЛАЧИВАНИЕ ПРИ Na-КАТИОНИРОВАНИИ ВОДЫ

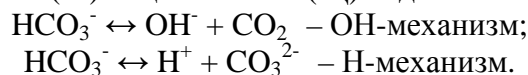
Концевой С.А.

НТУУ «Киевский политехнический институт»
 п-т Победы 37, г. Київ, 03056, Украина; тел.: 38(044)2369774
 e-mail: serkon@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Хорошо известен эффект увеличения рН при Na-катионировании воды (для водопроводной воды в г. Киеве значение рН изменяется от 7,4 до 7,9), объяснение которому на сегодняшний день фактически не дано. Наиболее популярна точка зрения про изменение активности ионов в воде в результате изменения ионной силы раствора (замена двухвалентных катионов на одновалентный Na^+). Следовательно предполагается, что активность OH^- увеличивается по отношению к активности H^+ в этих условиях, хотя коэффициенты активности каждого из них итак близки к 1.

Логично предположить, что рН увеличивается в результате увеличения концентрации гидроксид-ионов или уменьшения концентрации ионов H^+ . Следовательно, необходимо определить какая реакция протекает при этом, и объяснить почему.

В рамках рассмотренного ранее гидрокарбонатного равновесия [1], было установлено, что растворённые гидрокарбонатные ионы диссоциируют по одной из реакций в зависимости от рН, жёсткости (Ж) и щёлочности (Щ) воды:



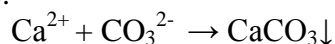
Существенно, что в равновесных условиях обратимо протекает одна из этих реакций, а значение рН, при котором меняется механизм диссоциации, зависит от Ж и Щ воды – чем эти показатели выше, тем значение рН меньше (от 7,6 до 8,5 при переходе от водопроводной воды в г. Киеве до глубоко умягчённой).

Расположение указанной границы (названной «максимум гидрокарбонатного равновесия» - $\text{pH}_{\text{МГК}}$) в щелочной среде обусловлено большей движущей силой реакции по OH-механизму по сравнению с реакцией по H-механизму:

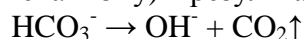
- образование OH^- и нейтральной молекулы CO_2 не требует кислотной среды (аналогия с сильноосновным анионитом);

- образование H^+ и двухзарядного CO_3^{2-} требует щелочной среды для сдвига равновесия в сторону их образования.

Концентрация катионов Ca^{2+} влияет на положение $\text{pH}_{\text{МГК}}$ через реакцию образования плохо растворимого CaCO_3 , которая сдвигает равновесие реакции по H-механизму вправо (аналогия – наличие гидрокарбонатов в воде как условие работы слабокислотных катионитов при рН меньше 7):



При существенном уменьшении концентрации Ca^{2+} в результате Na-катионирования (менее 0,1 ммоль/дм³), усиление H-механизма через указанную выше реакцию практически исчезает и вода переходит в новое состояние равновесия (диссоциация HCO_3^- по-прежнему по OH-механизму) в результате уже реакции:



Это явление названо «автоподщелачиванием» по аналогии с автокаталитическими реакциями, поскольку подщелачивающий агент образуется в самой водной системе, а не вносится извне.

Перечень ссылок

1. <http://xtf.ntu-kpi.kiev.ua/z/tnr/vykladachi/kontsevovJr/publikaciji/teksty/aktualna>
 Страница Концевой С.А. на сайте кафедры ТНВ и ОХТ.

Тези наукової роботи МАН з хімії
ОТРИМАННЯ ГАЛЬВАНОФОРЕТИЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК ХРОМУ

учня 11-го класу КПНЛ №145 Печерського району
Медюха Назарія Романовича

Мета роботи – дослідження закономірностей формування гальванодифузійних покриттів шляхом просочення дифузійних осадів тугоплавких сполук хрому при рідкофазному спіканні з метою отримання захисних композиційних покриттів із регульованою структурою та наперед заданими властивостями.

В теоретичній частині роботи проаналізовані сучасні методи захисту поверхні металів і виробів від різного виду руйнувань шляхом нанесення багатофункціональних покриттів, створення принципово нових матеріалів з удосконаленими властивостями. До найбільш перспективних матеріалів належать тугоплавкі металопоподібні і неметалічні сполуки типу карбідів, боридів, силіцидів. Аналіз літературних джерел показує суттєві переваги застосування комбінованого методу отримання покриттів, що сполучає електролітичне та електродифузійне осадження з наступною термічною обробкою. Метод називається гальванодифузійним і відрізняється простотою, швидкістю нанесення, можливістю змінювати склад покриття.

В практичній частині відпрацьовані оптимальні режими отримання КЕП Ni-B із вмістом бору 4,2 мас.%, що відповідає евтектичному складу композиції Ni-B і є необхідною умовою отримання рідкої фази при температурі евтектики. Також були отримані електродифузійні осадки Cr_3C_2 з $CrSi_2$ згідно раніше відпрацьованої методики. В результаті зміцнюючої термообробки отримали щільне, повністю просочене композиційне гальванодифузійне покриття з хорошою адгезією до основи.

Вивчення мікроструктури після термообробки показало можливість утворення різних типів структур, що залежить від різних факторів. Розглянуті можливі механізми структуроутворення кожного типу і зроблено висновок, що регулюючи товщинами електролітичного і дифузійного покриттів, а також змінюючи режими термообробки, можна управляти структурою покриття, а, значить, і їх властивостями.

Науковий керівник: Гуслієнко Юрій Олександрович, к.т.н., ст. н. співр.

Пед. керівник: Дружиніна Наталія Василівна, засл. вчитель України

СЕКЦІЯ № 2:
ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ОРГАНІЧНИХ
РЕЧОВИН

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ КАТІОН-РАДИКАЛУ ГОМОАДАМАНТАНУ У ГАЗОВОМУ ТА КОНДЕСОВАНОМУ СЕРЕДОВИЩАХ

Торлак С.О., Новіковський А.О., Сухова А.М.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

просп. Перемоги 37, 03056, Київ

serg_torlak@ukr.net

Використання насичених вуглеводнів в органічному синтезі обмежене низькою селективністю їх перетворення – реакції з радикальними реагентами призводять до складних сумішей продуктів, а альтернативне використання металокомплексів або пероксисполук ускладнене препаративно. Перспективні методи функціоналізації насичених вуглеводнів ґрунтуються на електрофільних перетвореннях, які включають катіонні та катіон-радикальні інтермедіати. Останні здатні суттєво стабілізуватись як за рахунок делокалізації заряду і спіну, так і за рахунок сольватації.

Гомоадамантан **1** у реакціях з електрофілами-окисниками утворює суміші продуктів заміщення, залишаючи відкритим питання про те, наскільки, з одного боку, структура катіон-радикалу гомоадамантану відповідальна за напрямок його реакції з електрофілами і, з іншого, наскільки адекватно комп'ютерне моделювання дозволяє передбачати перетворення вуглеводневих катіон-радикалів у розчині. Мета даної роботи полягає у теоретичному структурному дослідженні катіон-радикалу **1** і в попередженні шляхів його перетворень як у газовій, так і в конденсованій фазах. Враховуючи розміри системи, нами проведений порівняльний аналіз розрахункових даних, отриманих як DFT, так і *ab initio* (MP2) методами, а також експериментально досліджені продукти окиснення **1**.

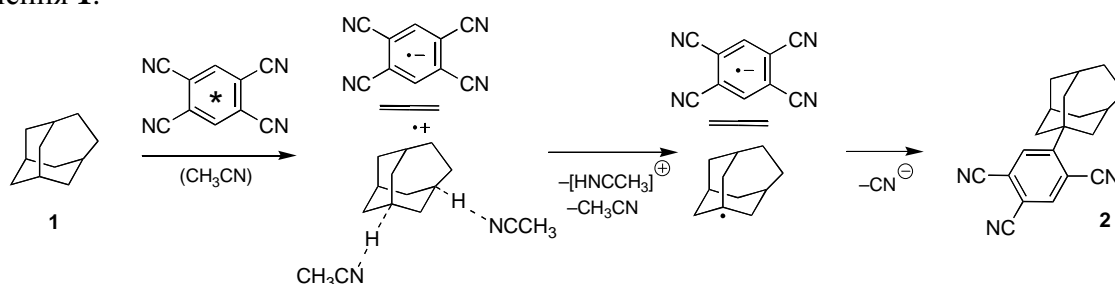


Рис. 1 – Механізм одноелектронного окиснення гомоадамантану 1,2,4,5-тетраціанобензолом

В цілому, результати аналізу катіон-радикалу гомоадамантану розрахунковими методами залежать від використовуваного методу (DFT чи *ab initio*), але вказують на те, що основні структурні зміни при іонізації відбуваються в одній і тій же області молекули – у містку $C^1-C^9-C^8$ з подовженням зв'язку C^1-H . Як DFT, так і MP2 методи узгоджено показують, що при взаємодії з розчинником можливе екзотермічне утворення комплексів у різних *трет*C–H положеннях, що очевидно і відбувається, оскільки селективність окиснення адамантану, який має тільки одне *трет*C–H положення дещо вища, ніж гомоадамантану. Порівняльний аналіз розрахункових та експериментальних даних дозволяє впевнено стверджувати, що відносна стійкість карбокатионів та алкільних радикалів не є визначаючими факторами перетворення вуглеводневих катіон-радикалів у конденсованих середовищах.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ НИЖЧИХ ДІАМАНДОЇДІВ ТА ЇХ ПОХІДНИХ

Нетеса Т.Д., Новіковський А.О., Сухова А.М.
 Національний технічний університет України
 «Київський політехнічний інститут»
 просп. Перемоги 37, 03056, Київ
tolik-tito@ukr.net

Алкани являють собою важливу групу органічних сполук, і вихідну сировину для синтезу різноманітних, в тому числі, і промислових продуктів. Основна проблема безпосереднього хімічного перетворення алканів ускладнюється низькою селективністю реакцій C–H заміщення. Радикальна функціоналізація насичених вуглеводнів проходить в жорстких умовах і призводить до утворення великої кількості продуктів: 3°:2°:1° селективності звичайно низькі, виходи в таких реакціях невисокі і часто буває проблематично передбачити можливий напрям перебігу реакції. Подібні вади можна віднести і до молекулярно активованої функціоналізації алканів. Електрофільна функціоналізація в більшій мірі позбавлена цих вад, але для багатьох субстратів можливості таких реакцій виявляються обмеженими.

Альтернативною радикальним і електрофільним методам можна назвати окиснювальну функціоналізацію алканів. Вона може бути здійснена як в газовій, так і у конденсованій фазах. Реакції в газовій фазі у порівнянні з реакціями у розчині проходять менш селективно, виходи часто виявляються заниженими. Натомість реакції в розчинах вигідно відрізняються; особливе місце серед них посідає електрохімічна функціоналізація, а саме – анодне електроокиснення. Такі реакції відрізняються селективністю, високими виходами, що робить їх препаративно цінними, особливо якщо прийняти до уваги їх екологічність. При окисненні на аноді вдається досягати таких потенціалів, що часто бувають недосяжними при роботі зі звичайними хімічними окисниками. Це дає можливість проводити значну кількість перетворень, що були б неможливими при використанні традиційних реагентів. Електрохімічна функціоналізація є одним із найбільш зручних методів функціоналізації для каркасних вуглеводнів.

Виходячи зі значних перспектив реакцій електрохімічного окиснення, надзвичайно важливим є вивчення механізмів перетворень на аноді. Це дозволить передбачати ймовірність перебігу реакцій, створювати процеси, що дозволять отримувати цінні продукти методами високоефективного електрохімічного синтезу. Вивчення даного роду реакцій дасть можливість створювати універсальні моделі, що здатні визначити перебіг реакцій перенесення електрона, які, крім того, надзвичайно поширені в біологічних процесах.

Виміряно потенціали напівхвиль електрохімічного окиснення ряду каркасних вуглеводнів: адамантану, твістану, норадамантану, кубану, 2,4-дегідроадамантану, протонадамантану, 1-ізобутил-3,5-диметиладамантану, 4-феніл-3,6-дегідроадамантану, 1-феніл-адамантану, гомоадамантану та побудовано залежності: $I_v = f(E_{1/2}^2)$, $I_a = f(E_{1/2}^2)$, $E_{1/2}^2 = f(E_{1/2}^1)$, $I_v = f(E_{1/2}^1)$, $I_a = f(E_{1/2}^1)$, а також $I_a = f(I_v)$.

Залежності адіабатичного потенціалу іонізації від потенціалу першої напівхвилі окиснення вуглеводнів та першого адіабатичного потенціалу іонізації вуглеводнів від першого вертикального потенціалу іонізації вуглеводнів свідчать про наявність кореляції.

ВЛИЯНИЕ ТИПА ПО ВОССТАНОВЛЕННОСТИ НА ПАРАМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕЙ И ПРОДУКТОВ ИХ ПИРОЛИЗА

Маковский Р.В., Бутузова Л.Ф., Будинова Т.*

Донецкий национальный технический университет

* Институт органической химии с центром фитохимии БАН, г. София

83000, г. Донецк, ул. Артема, 58

butuzova@feht.dgtu.donetsk.ua

Совершенствование понимания структуры и реакционной способности углей, в том числе наименее изученных углей разных генетических типов по восстановленности, позволит более целенаправленно решать практические вопросы, связанные с подбором углей для наиболее рационального их использования в промышленности.

Исходя из свободнорадикального механизма протекания процессов термодеструкции, представилось интересным проследить за изменением парамагнитных характеристик газовых и жирных углей восстановленного (**в**) и слабовосстановленного (**а**) типов, а также шихт на их основе при термической деструкции.

В качестве объектов исследования использовали две пары изометаморфных газовых и жирных углей Донбасса, а также шихты (Ж:Г=70:30) при всех возможных сочетаниях углей типов «а» и «в».

ЭПР спектры углей регистрировали на радиоспектрометре Bruker ER 200D SRC при комнатной температуре. В качестве эталона использовали активный уголь с содержанием парамагнитных центров (ПМЦ) $N=6.25 \times 10^{16}$.

Как видно из табл. 1, концентрация ПМЦ (N) в исследуемых образцах существен-

Угли, жидкоподвижные продукты углей и шихт	N, спин $g^{-1} \times 10^{17}$	Ширина линии ΔH , Э	g-фактор
Га	2,24	6,43	2,0039
Гв	64,25	6,79	2,0040
Жа	64,28	7,02	2,0039
Жв	43,16	5,21	2,0040
ЖНПГа	38,50	6,06	2,0040
ЖНПГв	1,78	6,01	2,0040
ЖНПЖа	114,9	6,25	2,0040
ЖНПЖв	159,9	6,26	2,0040
ЖНП(Гв + Жв)	110,50	7,07	2,0040
ЖНП(Га + Жв)	111,40	6,92	2,0040
ЖНП(Га + Жа)	43,14	5,79	2,0040
ЖНП(Гв + Жа)	45,38	5,68	2,0040

ным образом зависит от ГТВ компонентов. По величине этого показателя особенно резко отличаются газовые угли типов «а» и «в» (Га и Гв).

Напротив, в процессе термофльтрации уголь Га, содержащий минимальное число ПМЦ, генерирует свободные радикалы в ЖНП. Аналогичным образом ведут себя угли Жа и Жв. Последний образует ЖНП с концентрацией ПМЦ в ≈ 4 раза выше, чем в исходном угле. Увеличение значения N, по-видимому, связано с протеканием процессов мономолекулярного радикального распада и сохранением системы полисопряжения, способной стабилизировать радикалы в жидкой фазе.

Представленные данные позволяют объяснить оптимальные свойства шихты Га+Жв максимально высокой концентрацией ПМЦ в пластическом слое.

СЕЛЕКТИВНОСТІ ТА МЕХАНІЗМ РЕАКЦІЇ ФОТОАЦЕТИЛЮВАННЯ ДІАМАНДОЇДІВ

А.М. Сухова, А.О. Новіковський

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»,
просп. Перемоги 37, 03056, Київ

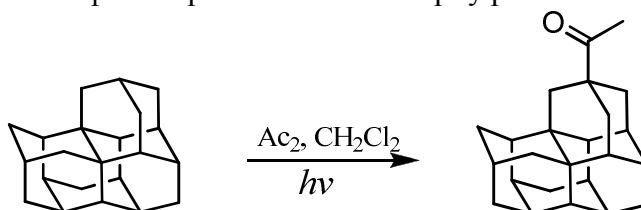
Останнім часом знайшло подальшого розвитку застосування матеріалів на основі діамандоїдів, які демонструють деякі особливі властивості, а саме: твердість, хімічну стійкість, високу теплопровідність, низьку густину і біологічну сумісність.

Велика кількість нееквівалентних С-Н зв'язків існує у вищих діамандоїдах, роблячи їх селективну функціоналізацію складнішою. Диференціювання між вторинними і третинними С-Н зв'язками може легко досягатися з сильними електрофілами, які дають виключно третинні похідні.

Дійсна проблема виникає у селективному заміщенні певних типів третинних С-Н зв'язків. Збільшення розміру діамандоїду і зменшення симетрії структури зазвичай призводить до більшої кількості різних третинних С-Н позицій. Наприклад, два різні третинні зв'язки С-Н знаходяться у високо симетричному діамантані, чотири в менш симетричному триамантані та [1212] пентамантані.

Реакція діамантану, [1212] пентамантану, [1(2,3)] пентамантану та [123] тетрамантану з діацетилом привела майже виключно до апікальних ацетил похідних.

Механізм фотоацетилювання був досліджений на порівняльному аналізі експериментальних даних кінетичних ізотопних ефектах і спостережувана селективність підтверджується розрахунками DFT-методів. Висока апікальна селективність фотоацетилювання діамандоїдів визначається високою поляризуємосттю каркасів у апікальному положенні у перехідних структурах при відщепленні водню триплетним діацетильним радикалом. Стеричні ефекти грають тільки мінорну роль.

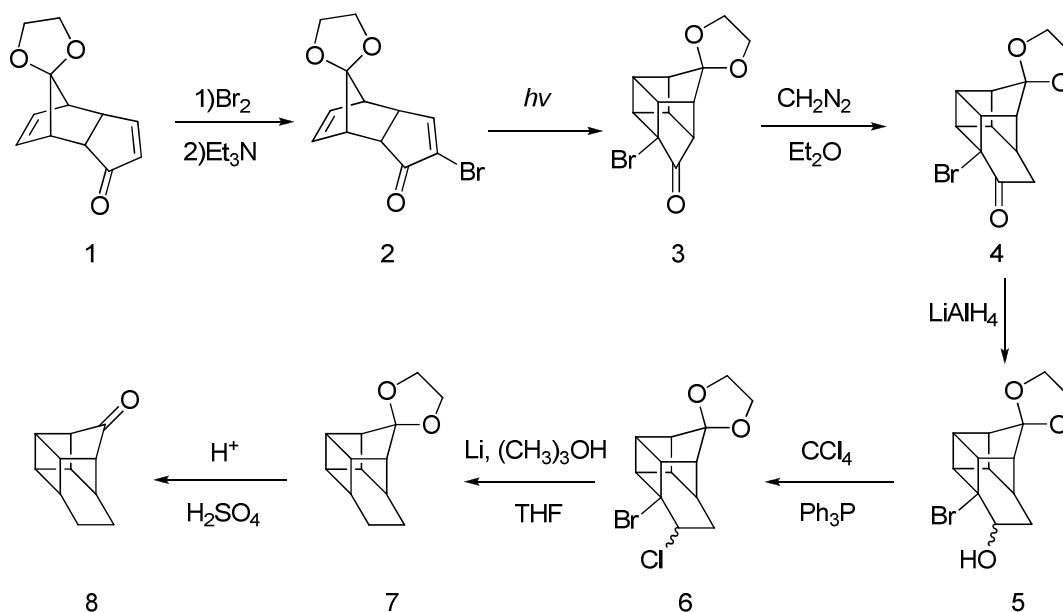


СИНТЕЗ ПЕНТАЦИКЛО[5.4.0.0^{2,5}.0^{3,11}.0^{4,8}]УНДЕКАН-6-ОНУ

Склярова Г.С., Шамота Т.В., Орел О.О., Мішура А.М., Родіонов В.М.

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”,
03056, Київ-56, проспект Перемоги, 37, e-mail: vnr@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Монокетони олігогомокубанового ряду є цінними вихідними сполуками у синтезі потенційних біологічно активних речовин, таких як відповідні аміни та γ -амінобутанові кислоти – аналоги габапентину з конформаційно жорстким каркасом. У даному повідомленні представлена методика синтезу пентацикло-[5.4.0.0^{2,5}.0^{3,11}.0^{4,8}]ундекан-6-ону (8) за наступною схемою:



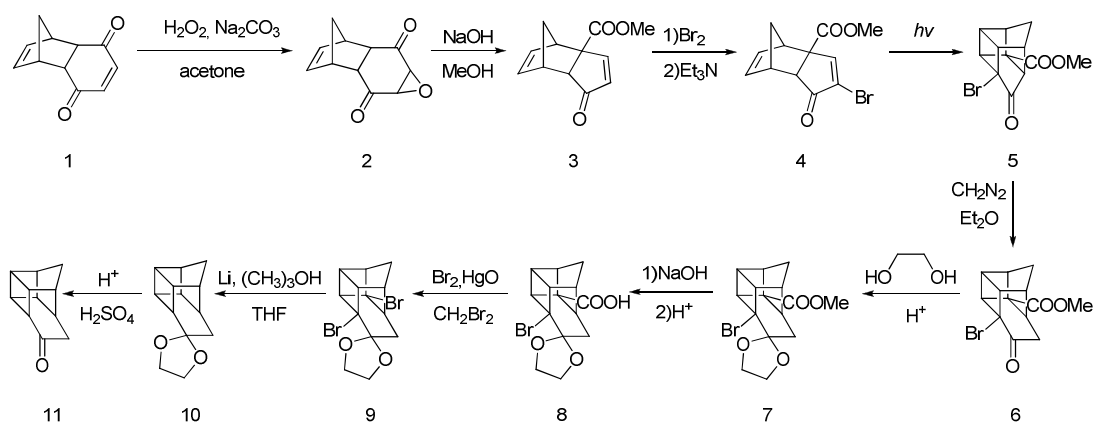
10-етиленкеталь 5-бромпентацикло[5.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}]дека-6,10-діону (3) одержували фотоциклізацією 8-моноетиленкеталю 2-бром-ендо-дициклопентадієн-1,8-діону (2). Взаємодією 5-бромпентацикло[5.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}]дека-6,10-діону (3) з діазометаном одержували основний продукт - 6-етиленкеталь 11-бромпентацикло[5.4.0.0^{2,5}.0^{3,11}.0^{4,8}]ундекан-6,10-діону (4) з виходом після перекристалізації ~60%. Бромкетокеталь (4) відновлювали алюмогідридом літія до 6-етиленкеталю 11-бром-10-гідроксипентацикло[5.4.0.0^{2,5}.0^{3,11}.0^{4,8}]ундекан-6-ону (5). Бромоксикеталь (5) кип'ятили у чотирьохлористому вуглецеві у присутності 5%-го мольного надлишку трифенілфосфіну і одержували 6-етиленкеталь 11-бром-10-хлорпентацикло[5.4.0.0^{2,5}.0^{3,11}.0^{4,8}]ундекан-6-ону (6) з препаративним виходом ~90%. Відновленням дигалогенкеталю (6) літієм та *трет*-бутанолом у тетрагідрофурані одержували етиленкеталь (7), який гідролізували сумішшю 10%-ї сірчаної кислоти та тетрагідрофурану у об'ємному співвідношенні 4:1 за температури 80°C. Отриманий таким чином пентацикло-[5.4.0.0^{2,5}.0^{3,11}.0^{4,8}]ундекан-6-он (8) очищували сублимацією. Будова усіх сполук, отриманих вперше, підтверджена за допомогою спектрометрії ЯМР та мас-спектрометрії.

СИНТЕЗ ПЕНТАЦИКЛО[5.4.0.0^{2,5}.0^{3,11}.0^{4,8}]УНДЕКАН-10-ОНУ

Склярва Г.С., Шамота Т.В., Мішура А.М., Решовська Т.К., Родіонов В.М.

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”,
03056, Київ-56, проспект Перемоги, 37, e-mail: vnr@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Поліциклічні каркасні кетони у наш час широко застосовуються для створення нових лікарських препаратів з комплексом специфічних фізіологічних функцій. Похідні гомокубанів не є винятком, однак самі кетони все ще малодоступні. Нами розроблена методика синтезу пентацикло-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{5,8}]ундекан-11-ону (11) за наступною схемою:



Вихідною сполукою для синтезу є доступний адукт Дільса-Альдера хінона з циклопентадієном (1), при окисненні якого пероксидом водню в присутності карбонату натрію в ацетоні одержують епоксид (2). В лужному середовищі епоксид (2) перегрупується за Фаворським у 4-карбоксиметил-ендо-діциклопентадієн-1-он (3), який послідовно обробляють еквівалентом бромів та надлишком триетиламіну, одержуючи 2-бром-4-карбоксиметил-ендо-діциклопентадієн-1-он (4). Трициклічний кетоестер (4) фотоциклізують до 5-бром-8-карбоксиметилпентацикло-[5.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,9}]дека-6-ону (5), реакцією якого з діазометаном у діетиловому етері одержують основний продукт - 11-бром-5-карбоксиметилпентацикло-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{5,8}]ундекан-10-он (6) з виходом після перекристалізації ~50%. Перед подальшими перетвореннями бромкетоестер (6) за допомогою етиленгліколю переводять у 10-етиленкеталь 11-бром-5-карбоксиметилпентацикло-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{5,8}]ундекан-10-ону (7). Естер (7) гідролізують до 11-бром-5-карбоксипентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{5,8}]ундекан-10-ону (8). Кислоту (8) декарбоксилують в умовах реакції Хундлікера (модифікація Крістола), отриманий дибромкеталь (9) відновлюють літієм та *трет*-бутанолом у тетрагідрофурані до етиленкеталю (10), який в свою чергу гідролізують сумішшю 10%-ї сірчаної кислоти та тетрагідрофурану у об'ємному співвідношенні 4:1 за температури 80°C. Отриманий таким чином пентацикло-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{5,8}]ундекан-11-он (11) очищують сублімацією. Будова усіх сполук, отриманих вперше, підтверджена за допомогою спектроскопії ЯМР та мас-спектроскопії.

КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ 4-НІТРОТОЛУОЛУ ОЗОНОМ В РОЗЧИНІ ОЦТОВА КИСЛОТА – СУЛЬФАТНА КИСЛОТА

Потапенко Е.В., Андреев П.Ю., Погорелова І.П.

Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне)

Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля

93000, Луганська обл., м. Рубіжне, вул. Леніна, 31

panyaa@ Rambler.ru

Низька ефективність Mn(II) при окисненні 4-нітротолуолу озоном в оцтовій кислоті (вихід 4-нітробензойної кислоти 43,5 %) пов'язана з тим, що в процесі озонування накопичується Mn(IV), який є малоактивним і не здатним в умовах каталізу конкурувати з реакцією озонолізу навіть при температурі 100°C. В той же час відомо, що при каталітичному окисненні 4-нітротолуолу озоном в оцтовому ангідриді в присутності добавок сульфатної кислоти в реакційній суміші утворюється лише Mn(III) і вихід продуктів реакції зі збереженою ароматичною структурою складає 80,3 % вже при температурі 20°C. Тому певний інтерес викликає дослідження кінетичних закономірностей процесу окиснення 4-нітротолуолу озоном в оцтовій кислоті в присутності ацетату Mn(II) та сульфатної кислоти.

Встановлено, що використання сульфатної кислоти при озонуванні 4-нітротолуолу в оцтовій кислоті в присутності ацетату Mn(II) дозволило збільшити вихід 4-нітробензойної кислоти до 91,2%. В реакційній суміші також утворюються 4-нітробензиловий спирт, 4-нітробензальдегід та знайдено сліди 4-нітробензилацетату. Спирт та альдегід накопичуються послідовно, їх концентрація проходить через максимум, що дає можливість вважати ці продукти проміжними.

Кількість витраченого озону в умовах каталітичного окиснення на утворення карбоксильної групи складає 105% від теоретично необхідного. Припинення подачі озону в реакційну суміш призводить до переходу Mn(III) в Mn(II) і зупинки процесу окиснення. Таким чином, роль озону полягає у постійному регенеруванні окисованої форми металу, яка здатна селективно взаємодіяти з метильною групою.

Кінетичні дослідження показали, що початкова швидкість витрачання 4-нітротолуолу лінійно залежить від концентрації субстрату, озону та каталізатору:

$$-\frac{d[\text{ArCH}_3]}{dt} = k[\text{ArCH}_3]_0[\text{Mn(II)}]_0[\text{O}_3]_0 \quad (1)$$

У відсутності каталізатору основним напрямом реакції є деструкція ароматичного кільця. Введення в зону реакції ацетату Mn(II) дозволяє запобігти безпосередній взаємодії озону з 4-нітротолуолом, а окиснення метильної групи проходить по реакції з Mn(III). Кінетика накопичення продуктів окиснення 4-нітротолуолу при різних температурах свідчить, що першим продуктом реакції є 4-нітробензиловий спирт.

Виходячи з кінетичних характеристик елементарних реакцій каталітичного циклу видно, що максимальний вихід 4-нітробензойної кислоти може бути досягнуто лише при близьких концентраціях каталізатору та субстрату.

Таким чином, проведені дослідження окиснення 4-нітротолуолу озоном в оцтовій кислоті показали, що в присутності ацетату Mn(II) та сульфатної кислоти основним продуктом реакції є 4-нітробензойна кислота. Запропоновано механізм каталізу, відповідно до якого, при взаємодії озону з Mn(II) в реакційній суміші постійно підтримується необхідна концентрація окисленої форми марганцю, яка здатна селективно окислювати метильну групу до карбоксильної.

СИНТЕЗ НАФТОСТИРИЛ-6-ТІОЛУ І ЙОГО S-АЛКІЛЗАМІЩЕНИХ

Погорелова І.П., Андреев П.Ю., Потапенко Е.В.

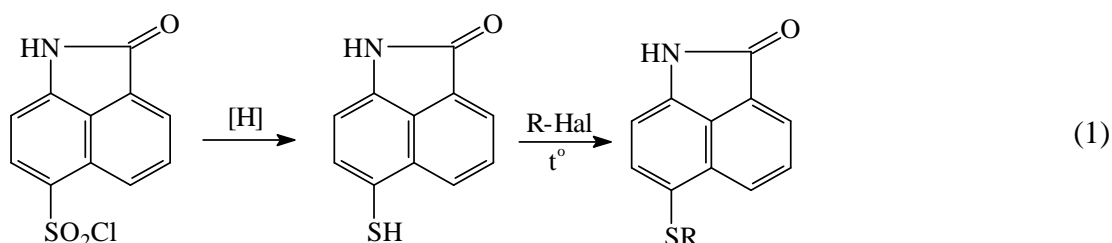
Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне)

Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля

93000, Луганська обл., м. Рубіжне, вул. Леніна, 31

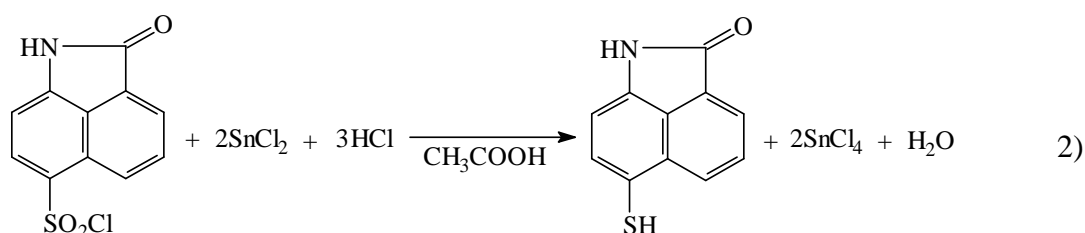
pauyaa@rambler.ru

Для синтезу тіолів, а на їх основі – широкого спектру сіркувмісних сполук, перш за все, алкілсульфідів представляє інтерес сульфохлориди [схема (1)].



На прикладі нафтостирил-6-сульфохлориду, було досліджено особливості перетворення сульфохлоридної групи в тіольну у сполуках ряду нафтостирилу і алкілювання за наявності двох реакційних центрів: тіольної групи і циклічної імідогрупи.

Було досліджено декілька відновних систем для перетворення нафтостирил-6-сульфохлориду в нафтостирил-6-тіол. З метою вибору оптимального відновника було вивчено відновлення оловом, хлоридом олова (II), цинком і літійалюмінійгідридом. У разі відновлення сильними відновниками (оловом, цинком і літійалюмінійгідридом) утворюється суміш продуктів відновлення сульфохлоридної групи до тіолу і лактамного циклу до похідного індолу, яка важко розділяється. При використанні хлориду олова (II) в середовищі оцтової кислоти (м'якого відновника) відбувається селективне відновлення тільки сульфохлоридної групи до меркаптогрупи із збереженням лактамного циклу. Максимальний вихід тіолу – 90% було отримано при відновленні нафтостирил-6-сульфохлориду хлоридом олова (II) в оцтовій кислоті, насиченій сухим хлороводнем відповідно до рівняння (2):



Для синтезу S-алкілзаміщених нафтостирилтіолу використовували алкілйодиди, а виключно для метильної і етильної груп – диметил- і диетилсульфат. Було встановлено, що напрям процесу алкілювання визначається природою основи, використаної для зв'язування галогенводнів, які виділяються.

При алкілюванні нафтостирил-6-тіолу в розчині сильних основ утворюється суміш продуктів S- і N-алкілювання. Алкілювання нафтостирил-6-тіолу в розчинах слабких основ перебігає селективно з утворенням тільки продуктів S-алкілювання.

СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ 6-ГІДРОКСИГЕКСАНОВОЇ КИСЛОТИ НА ОСНОВІ ϵ -КАПРОЛАКТОНУ

Борзенков М.М., Гевусь О.І.

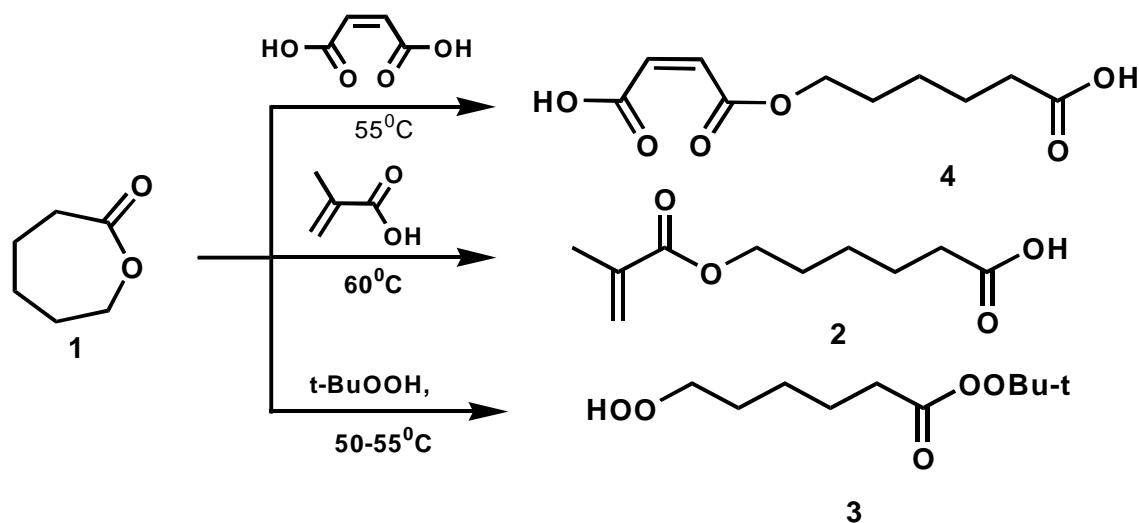
Національний університет "Львівська політехніка"

79013, Львів, вул. С. Бандери 12

nickborzenkov@rambler.ru

Модифіковані матеріали з віддаленими від поверхні функціями мають суттєві переваги перед традиційними матеріалами при використанні у ролі специфічних сорбентів при створенні імунодіагностикумів, матеріалів для транспортування лікарських субстанцій через клітинні мембрани, зв'язування біополімерів, тощо. У ролі спейсерів як правило використовують різноманітні біфункціональні сполуки з заданою природою ланцюга і необхідною віддалю між функціями. 6-гідроксигексанова кислота має в наявності гідроксильну і карбоксильну групи розділені між собою вуглецевим ланцюгом, що робить її привабливою для синтезу нових типів мономерів і ініціаторів. Однак прямі методи синтезу вищезгаданих сполук є дещо проблематичними. З цього погляду викликає інтерес ϵ -капролактон - внутрішній естер 6-гідроксигексанової кислоти. Відомо, що напрямок розмикання лактонного циклу залежить від умов проведення перетворення і призводить до утворення ω -заміщених карбонових кислот.

Нами були синтезовані похідні 6-гідроксигексанової кислоти шляхом взаємодії ϵ -капролактону з малеїновою, метакриловою кислотами, трет-бутилгідропероксиду. ϵ -капролактон отримували окисненням циклогексанону пероксидбензойною кислотою.



Будова отриманих сполук була підтверджена даними ІЧ спектрів, елементним та функціональним аналізом.

ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ЗАХИСНО - СТИМУЛЮЮЧИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ АМІНОПОЛІСАХАРИДІВ В СІЛЬСЬКОМУ ГОСПОДАРСТВІ

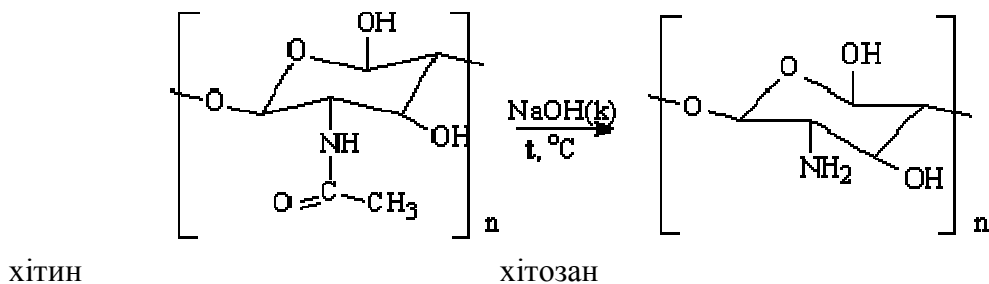
Куриленко Ю.М., Солодовнік Т.В., Унрод В.І., Бененко С.П.

Черкаський державний технологічний університет

18006, м. Черкаси, бульвар Шевченко, 460

juli-kovtun@mail.ru

Важливою особливістю сучасних технологій вирощування сільськогосподарських культур вважається використання біологічно активних, екологічно безпечних препаратів з ціллю підвищення урожайності, стійкості до різних захворювань і різних чинників навколишнього середовища. Захист зернових культур залишається однією з кардинальних проблем сільськогосподарського виробництва. У системі захисту домінуючим методом є хімічний, альтернативою якого є можливість використання методу імунізації культурних рослин до патогену. Індукторами стійкості можуть бути хімічні сполуки, гриби, бактерії і продукти їх метаболізму. На даний момент, переважно за кордоном, одним із активних індукторів хворобостійкості сільськогосподарських культур вважається природний амінополісахарид – хітозан. Сировиною для його виробництва є хітин – структурний полісахарид епідерми ракоподібних, кутикули комах, клітинної стінки грибів. Хітозан є продуктом реакції деацетилювання хітину.



Реакція деацетилювання хітину

На кафедрі загальної хімії Черкаського державного технологічного університету проводяться дослідження спрямовані на одержання та випробування захисно-стимулюючих та поживних органічних сумішей на основі хітину, хітозану та хітинвмісних сполук. Одержані та проаналізовані перші результати по встановленню впливу поживних сумішей на схожість та темпи росту пшениці, жита, вівса, кукурудзи. В якості поживних сумішей використовувались: суміш калій фосфату з органічними міцеліальними відходами виробництва лимонної кислоти; суміш торфу та міцеліальних органічних відходів; хітинвмісні сполуки (ХВС), отримані з міцеліальних відходів; відпрацьована та висушена біомаса гриба *Aspergillus niger*.

Встановлено, що передпосівне внесення в ґрунт всіх поживних сумішей позитивно вплинуло на схожість сільськогосподарських рослин, але помітно, що використання поживних сумішей на основі ХВС призводить до зростання схожості досліджуваних об'єктів в середньому на 15% , в той час як для інших сумішей характерно зростання на 1 - 5%. Довжина паростків, довжина корінців та зелена маса для об'єктів, вирощених цій ділянці також більш вагомі в порівнянні з іншими ділянками. Таким чином, одержані результати свідчать про те, що поживна суміш на основі хітинвмісних сполук має низку функціональних технологічних і економічних переваг над традиційними добривами.

ПОШУК ПОТЕНЦІЙНИХ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ РЕЧОВИН СЕРЕД ПОХІДНИХ S-(АКРИДИНІЛ-9-ІЛ)-L-ЦИСТЕЇНУ

Петруша Ю.Ю., Омельянчик Л.О.

Запорізький національний університет

69000, м. Запоріжжя, вул. Жуковського 66, (061) 289-12-78

Yulia.ZNU@mail.ru

Похідні акридину широко застосовуються у якості джерела потенційних лікарських препаратів синтетичного походження. Плоска молекула акридину з великою площею та значною π -електронною густиною створює сприятливі передумови для конструювання лікарських засобів широкого спектру дії. Дуже цінним фактом є те, що його похідні утворюють комплекси з нуклеїновими кислотами та проявляють цитостатичну дію (Сухомлинов, 1984).

Аналіз науково-технічної літератури показав, що в арсеналі сучасної медицини існує багато ефективних засобів з широким спектром біологічної дії із групи похідних акридину. Окреме місце у цьому ряді займають заміщені S-(акридиніл-9-іл)-L-цистеїну та його аналогів, які досліджені значно менше.

Відомо, що природний L-цистеїн входить до складу білків та бере участь у багатьох важливих біохімічних процесах. На основі L-цистеїну та його похідних, зокрема, N-ацетил-L-цистеїну, створена низка лікарських препаратів (Бражко, 2009).

Тому, поєднання L-цистеїну та його похідних із залишком акридину можливо є перспективним напрямом щодо посилення біологічної дії та створення нових лікарських засобів.

Нами було створено комбінаторну бібліотеку сполук, що поєднують у собі гетероциклічну систему акридину та структуру L-цистеїну або його аналогів.

Віртуальний скринінг за допомогою програми PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) показав, що досліджувані сполуки є потенційними «пастками» вільних радикалів, а також можуть проявляти антибактеріальну, протизапальну, нейропротекторну, дерматологічну, психотропну та інші види біологічної активності (таблиця 1).

Таблиця 1 – Діапазон біологічної активності досліджуваних сполук

№	Вид біологічної дії	Межі вірогідності наявності дії (Pa)	Межі вірогідності відсутності дії (Pi)
1	Антибактеріальна	0,442-0,647	0,015-0,055
2	Протизапальна	0,445-0,680	0,006-0,034
3	Нейропротекторна	0,445-0,884	0,006-0,043
4	Антинеопластична	0,520-0,671	0,016-0,040
5	Психотропна	0,881-0,936	0,002-0,003
6	Антикоагулянтна	0,600-0,751	0,026-0,078
7	Дерматологічна	0,445-0,836	0,008-0,028
8	Антиоксидантна	0,415-0,570	0,029-0,085

Таким чином, перспективність даних сполук цілком очевидна, що свідчить про актуальність роботи з пошуку нових біологічно активних речовин на основі S-(акридиніл-9-іл)-L-цистеїну та його аналогів.

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ РАСШИРЕНИЕ ОКСАЦИКЛОВ МЕТИЛИДОМ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСОНИЯ

Барабаш А.В., Бутова К.Д., Фокин А.А.

Киевский политехнический институт















Кафедра органической химии и технологии органических веществ

barabash.anastasia@gmail.com

В составе природных и биологически активных соединений широко распространены 4- и 5-членные оксациклы. Методы получения хиральных 4- и 5-членных оксациклов многостадийны, либо требуют использования дорогостоящих катализаторов [1], либо протекают с низкими *ee* выходами. Метиленирование оксиранов метилидом диметилсульфоксония (**1**) протекает в мягких условиях и высокими препаративными выходами [2]. Несмотря на это, стереоселективность расширения оптически активных оксиранов до настоящего времени не исследована, хотя энантимерно чистые эпоксиды являются весьма доступными.

Нами было исследовано расширение хиральных алифатических и ароматических оксиранов и оксетанов с использованием (**1**) (табл.1).

Табл. 1 Расширение хиральных оксациклов метилидом диметилсульфоксония

#	Субстрат	Продукт	Выход, %	<i>ee</i> , ^a %	#	Субстрат	Продукт	Выход, %	<i>ee</i> , ^a %
1	 (R)-(+)-22	 (R)-(+)-14	85	>99	5	 (1R,2R)-(+)-26	 29	следи	n.d.
2	 (R)-(+)-23	 (R)-(-)-15	91	>99	6	 (R)-(+)-14	 (R)-(+)-18	83	>99
3	 (R)-(-)-24	 (R)-(+)-27	80	>99	7	 (S)-(+)-15	 (S)-(+)-19	79	>99
4	 (R)-(-)-25	 (R)-(-)-28	88	>99					

Стереохимия полученных соединений была доказана методом ГЖХ на хиральной фазе (SiHydrodex β -6-TBDM), а также измерением угла оптического вращения.

Метиленирование 1,1-замещенных оксациклов метилидом диметилсульфоксония протекает регио- и стерео- селективно, и является удобным препаративным методом получения соответствующих оптически активных оксетанов и оксоланов.

1. Sone, T.; Yamaguchi, A.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10078–10079.
2. Okuma K., Tanaka Y., Kaji S., Ohta H., *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5133-5134

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ РАСШИРЕНИЕ ОКСАЦИКЛОВ МЕТИЛИДОМ ДИ-МЕТИЛСУЛЬФОКСОНИЯ

Барабаш А.В., Петрова А.А., Бутова К.Д., Фокин А.А.

Киевский политехнический институт

Кафедра органической химии и технологии органических веществ

barabash.anastasia@gmail.com

Замещенные оксациклы (оксетаны и оксоланы) представляют важные классы природных соединений, использующихся в медицине и парфюмерии. В настоящее время, основные методы синтеза оксоланов основаны на региоселективном введении заместителя в фурановое кольцо и реакциях циклизации. Нами была исследована возможность получения замещенных оксоланов и оксетанов с использованием метилица диметилсульфоксония [1].

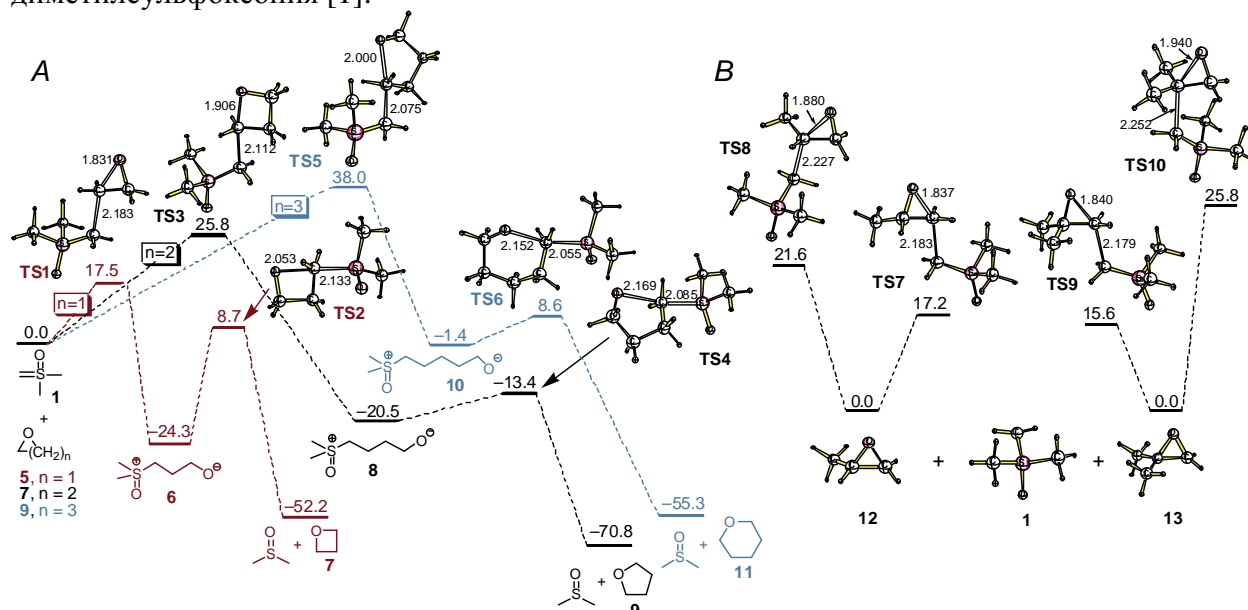


Схема 1. Расчет метилирования оксациклов MP2/6-31G*

Моделирование реакции (схема 1) на уровне теории MP2/6-31+G* показывают, что расширение оксетанов и оксоланов метилидом диметилсульфоксония должно протекать в более жестких условиях, чем аналогичное превращение для оксиранов. При увеличении температуры и избытка реагента, нами были получены алифатические и ароматические оксоланы из соответствующих оксетанов с высокими препаративными выходами (79-84%).

Таким образом, был разработан принципиально новый метод синтеза пятичленных оксациклов с использованием доступных реагентов и высокими препаративными выходами.

1 Ekaterina D. Butova, Andrey A. Fokin, and Peter R. Schreiner, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5689-5696

МЕТАНОЛИЗ СОЕВОГО МАСЛА С УЧАСТИЕМ МАГНИЙ-СТРОНЦИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА: ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТА КИСЛОТНОСТИ МАСЛА

Ana Paula Soares Dias¹, Joana Bernardo¹, Pedro Felizardo², Joana Neiva Correia², Турчанина О. Н.³

¹CEMS-UQUIMAF-GRECAT, Высший Технический Институт, Технический Университет Лиссабона, Av. Rovisco Pais, s/n, 1049-001 Lisboa, Portugal

²Центр Химических Процессов, Высший Технический Институт, Технический Университет Лиссабона, Av. Rovisco Pais, s/n, 1049-001 Lisboa, Portugal

³Донецкий Национальный Технический Университет,

83000, г. Донецк, ул. Артема, 48, Украина

ksyu_t@mail.ru

В настоящее время автомобильный транспорт является наиболее быстро растущим сектором выбросов парниковых газов в атмосферу. Таким образом, поиск устойчивых альтернативных видов топлива (таких как биоэтанол и биодизель) является необходимым с целью предотвращения глобального изменения климата.

Получение биодизельного топлива обычно производится с помощью реакции трансэстерификации между липидным источником и алкогалем (в основном, метанол) в присутствии кислотных или щелочных катализаторов. Как правило, щелочной катализатор является наиболее предпочтительным, т.к. реакция протекает быстрее. Однако действие щелочных катализаторов ослабляется в присутствии низкокачественного и дешевого масляного сырья из-за содержания в нем воды и кислотности масла.

Целью данного исследования является изучение влияния кислотности масла на реакцию метанолиза соевого масла. Для проведения этой реакции использовался магниевый-стронциевый катализатор (атомное отношение Sr/Mg = 0,2), который был получен при контактировании магния с водным раствором нитрата стронция. Полученная смесь SrO/MgO выпаривалась при температуре 80 °С и при интенсивном перемешивании. При изменении кислотности соевого масла с помощью олеиновой кислоты было обнаружено изменение начальной скорости метанолиза в присутствии SrO/MgO катализатора, и образование мыла при этом не наблюдалось. Как нами и предполагалось, кислотность масла снижает активность катализатора (рис.1) и негативно влияет на процесс метанолиза.

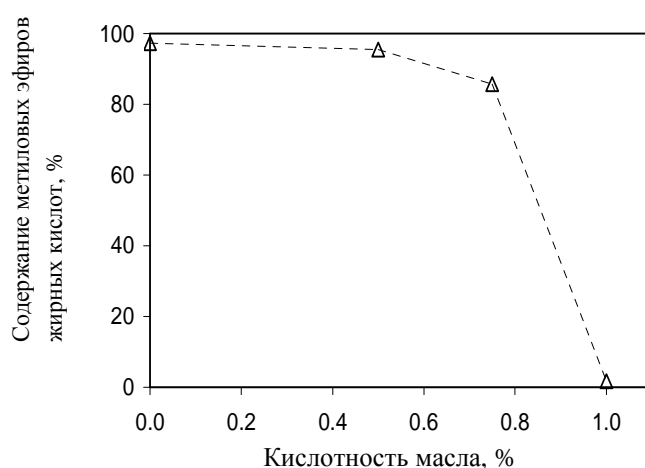


Рисунок 1 – Влияние кислотности масла на выход метиловых эфиров жирных кислот.

КАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ 4-НІТРОТОЛУОЛУ ОЗОНОМ В РОЗЧИНІ ОЦТОВА КИСЛОТА – СУЛЬФАТНА КИСЛОТА

Потапенко Е.В., Андреев П.Ю., Погорелова І.П.

Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне)

Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля

93000, Луганська обл., м. Рубіжне, вул. Леніна, 31

panyaa@ Rambler.ru

Низька ефективність Mn(II) при окисненні 4-нітротолуолу озonom в оцтовій кислоті (вихід 4-нітробензойної кислоти 43,5 %) пов'язана з тим, що в процесі озонування накопичується Mn(IV), який є малоактивним і не здатним в умовах каталізу конкурувати з реакцією озonoлізу навіть при температурі 100°C. В той же час відомо, що при каталітичному окисненні 4-нітротолуолу озonom в оцтовому ангідриді в присутності добавок сульфатної кислоти в реакційній суміші утворюється лише Mn(III) і вихід продуктів реакції зі збереженою ароматичною структурою складає 80,3 % вже при температурі 20°C. Тому певний інтерес викликає дослідження кінетичних закономірностей процесу окиснення 4-нітротолуолу озonom в оцтовій кислоті в присутності ацетату Mn(II) та сульфатної кислоти.

Встановлено, що використання сульфатної кислоти при озонуванні 4-нітротолуолу в оцтовій кислоті в присутності ацетату Mn(II) дозволило збільшити вихід 4-нітробензойної кислоти до 91,2%. В реакційній суміші також утворюються 4-нітробензиловий спирт, 4-нітробензальдегід та знайдено сліди 4-нітробензилацетату. Спирт та альдегід накопичуються послідовно, їх концентрація проходить через максимум, що дає можливість вважати ці продукти проміжними.

Кількість витраченого озону в умовах каталітичного окиснення на утворення карбоксильної групи складає 105% від теоретично необхідного. Припинення подачі озону в реакційну суміш призводить до переходу Mn(III) в Mn(II) і зупинки процесу окиснення. Таким чином, роль озону полягає у постійному регенеруванні окисованої форми металу, яка здатна селективно взаємодіяти з метильною групою.

Кінетичні дослідження показали, що початкова швидкість витрачання 4-нітротолуолу лінійно залежить від концентрації субстрату, озону та каталізатору:

$$-\frac{d[\text{ArCH}_3]}{dt} = k[\text{ArCH}_3]_0[\text{Mn(II)}]_0[\text{O}_3]_0 \quad (1)$$

У відсутності каталізатору основним напрямом реакції є деструкція ароматичного кільця. Введення в зону реакції ацетату Mn(II) дозволяє запобігти безпосередній взаємодії озону з 4-нітротолуолом, а окиснення метильної групи проходить по реакції з Mn(III). Кінетика накопичення продуктів окиснення 4-нітротолуолу при різних температурах свідчить, що першим продуктом реакції є 4-нітробензиловий спирт.

Виходячи з кінетичних характеристик елементарних реакцій каталітичного циклу видно, що максимальний вихід 4-нітробензойної кислоти може бути досягнуто лише при близьких концентраціях каталізатору та субстрату.

Таким чином, проведені дослідження окиснення 4-нітротолуолу озonom в оцтовій кислоті показали, що в присутності ацетату Mn(II) та сульфатної кислоти основним продуктом реакції є 4-нітробензойна кислота. Запропоновано механізм каталізу, відповідно до якого, при взаємодії озону з Mn(II) в реакційній суміші постійно підтримується необхідна концентрація окисленої форми марганцю, яка здатна селективно окислювати метильну групу до карбоксильної.

СИНТЕЗ НАФТОСТИРИЛ-6-ТІОЛУ І ЙОГО S-АЛКІЛЗАМІЩЕНИХ

Погорелова І.П., Андреев П.Ю., Потапенко Е.В.

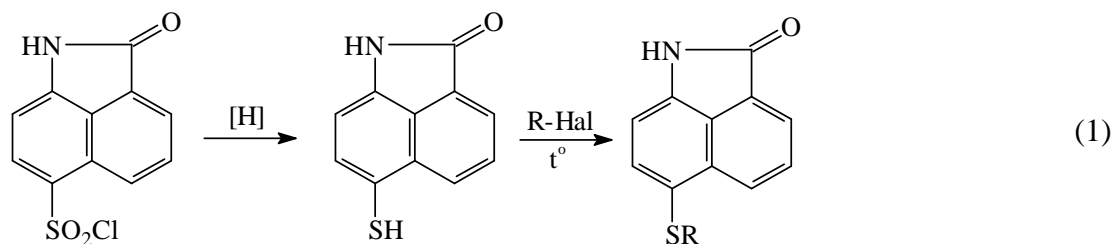
Інститут хімічних технологій (м. Рубіжне)

Східноукраїнського національного університету ім. В.Даля

93000, Луганська обл., м. Рубіжне, вул. Леніна, 31

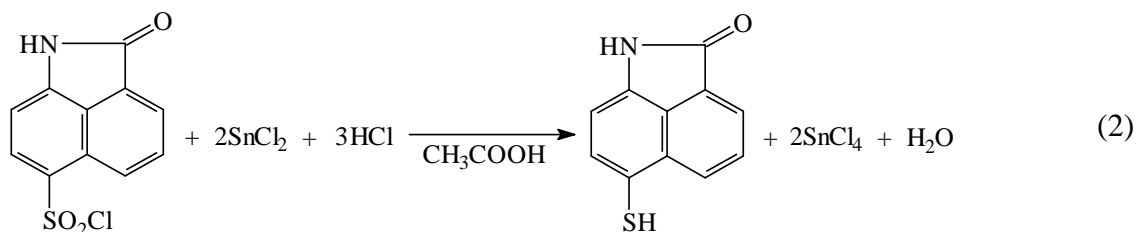
pauyaa@rambler.ru

Для синтезу тіолів, а на їх основі – широкого спектру сіркувмісних сполук, перш за все, алкілсульфідів представляє інтерес сульфохлориди [схема (1)].



На прикладі нафтостирил-6-сульфохлориду, було досліджено особливості перетворення сульфохлоридної групи в тіольну у сполуках ряду нафтостирилу і алкілювання за наявності двох реакційних центрів: тіольної групи і циклічної імідогрупи.

Було досліджено декілька відновних систем для перетворення нафтостирил-6-сульфохлориду в нафтостирил-6-тіол. З метою вибору оптимального відновника було вивчено відновлення оловом, хлоридом олова (II), цинком і літійалюмінійгідридом. У разі відновлення сильними відновниками (оловом, цинком і літійалюмінійгідридом) утворюється суміш продуктів відновлення сульфохлоридної групи до тіолу і лактамного циклу до похідного індолу, яка важко розділяється. При використанні хлориду олова (II) в середовищі оцтової кислоти (м'якого відновника) відбувається селективне відновлення тільки сульфохлоридної групи до меркаптогрупи із збереженням лактамного циклу. Максимальний вихід тіолу – 90% було отримано при відновленні нафтостирил-6-сульфохлориду хлоридом олова (II) в оцтовій кислоті, насиченій сухим хлороводнем відповідно до рівняння (2):



Для синтезу S-алкілзаміщених нафтостирилтіолу використовували алкілйодиди, а виключно для метильної і етильної груп – диметил- і диетилсульфат. Було встановлено, що напрям процесу алкілювання визначається природою основи, використаної для зв'язування галогенводнів, які виділяються.

При алкілюванні нафтостирил-6-тіолу в розчині сильних основ утворюється суміш продуктів S- і N-алкілювання. Алкілювання нафтостирил-6-тіолу в розчинах слабких основ перебігає селективно з утворенням тільки продуктів S-алкілювання.

РІДКОФАЗНЕ ОКИСНЕННЯ АМІНОТОЛУОЛІВ ОЗОНОМ

Зьома І.А., Галстян А.Г., Головченко А.С., Панасенко С.В.

Інститут хімічних технологій

Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля

93000, Україна, Луганська обл., м. Рубіжне, вул. Леніна, 31

tov@iht.lg.ua

Процеси окиснення алкілпохідних аренів озonom в рідкій фазі відносяться до одного з найбільш перспективних методів одержання кисневмісних ароматичних сполук. Екологічна чистота озону і здатність реагувати у м'яких умовах практично з усіма класами органічних сполук створюють передумови для успішного його використання в органічному синтезі. Процеси окиснення метилбензолів озonom до відповідних спиртів, альдегідів і карбонових кислот вивчені досить детально, однак дані щодо озонування ароматичних амінів у літературі часто суперечливі і недостатні для технічної реалізації цієї реакції.

У даній роботі вперше показана можливість селективного окиснення 4-амінотолуолу озonom за метильною групою з утворенням відповідних 4-амінобензилового спирту, альдегіду та 4-амінобензойної кислоти.

Встановлено, що в оцтовій кислоті реакція озону з 4-амінотолуолом перебігає за аміногрупою з утворенням переважно смолоподібних сполук, а також 4-нітртолуолу і «слідів» толухінону. Продукти окиснення за метильною групою субстрату в цих умовах не утворюються. Після попереднього N-ацилювання 4-амінотолуолу напрям атаки озonom змінюється і стає типовим для метилбензолів: за подвійними зв'язками ароматичного кільця і метильною групою. Основним продуктом зі збереженою ароматичною структурою стає 4-ацетамінобензойна кислота, але вихід її не перевищує 14,5%.

Далі показано, що окиснення 4-ацетамінотолуолу озonom в оцтовій кислоті при температурі 95 °С в присутності каталітичних домішок ацетату кобальту (II) і броміду калію веде до підвищення селективності процесу за метильною групою, при цьому 4-ацетамінобензойна кислота утворюється з виходом 90,2%. Виділити в цих умовах проміжні продукти реакції 4-амінобензиловий спирт і альдегід не вдається в силу їх здатності до подальшого окиснення.

З метою зупинки процесу на стадії утворення 4-амінобензилового спирту і альдегіду було досліджено озонування 4-амінотолуолу при температурі 0-20 °С у присутності стоп-реагенту - оцтового ангідриду, який, будучи сильним ацилюючим агентом, взаємодіє з проміжними продуктами реакції з утворенням більш стійких до окиснення озonom ацетатних похідних. Показано, що в оцтовому ангідриді 4-амінотолуол ацилюється вже в процесі приготування розчину для окиснення і взаємодіє з озonom у вигляді 4-ацетамінотолуолу. В якості основних продуктів реакції утворюються алифатичні пероксиди (84,2%) і, у меншій мірі, 4-ацетамінобензойна кислота (15,1%). Введення в систему сульфатної кислоти - каталізатора ацилювання, не впливає на селективність процесу, проте змінює склад продуктів окиснення за метильною групою: утворюються 4-ацетамінобензилацетат з виходом 10,5% і 4-ацетамінобензилідендіацетат (4,9%), 4-ацетамінобензойна кислота в продуктах реакції відсутня. Введення в окисну систему каталізатора - ацетату марганцю (II), дозволяє підвищити селективність окиснення за метильною групою до 72,8%, при цьому в якості основного продукту виступає 4-ацетамінобензилацетат (60,7%), а 4-ацетамінобензилідендіацетат утворюється з виходом 12,1%. Гідроліз отриманих ацетатних похідних призводить до утворення ароматичного спирту та альдегіду з виходом 93-95%

СИНТЕЗ АДАМАНТИЛИДЕНДИАМАНТАНА МЕТОДОМ МАКМУРРИ

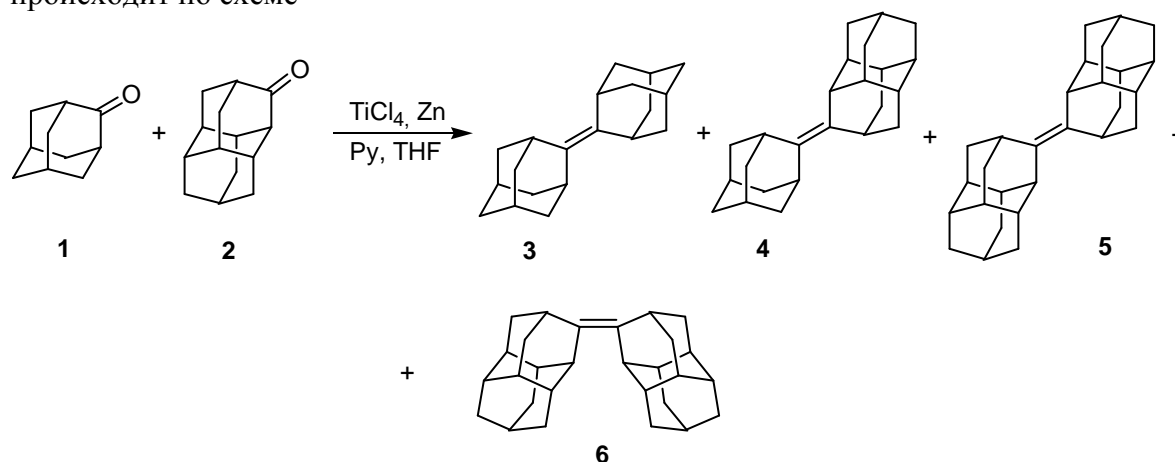
Косо Т.В.,^{*†} Коваленко О.В.,^{*} Фокин А.А.,^{*†} Шрайнер П.Р.[†]

^{*}Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", 03056, г. Киев, пр. Победы, 37,

[†]Institut für Organische Chemie, Justus-Liebig University, Heinrich-Buff-Ring 58,
D-35392 Giessen, Germany

tanyavr@gmx.net

Реакция сочетания двух кетонов с образованием непредельных углеводородов в присутствии хлорида титана (III) и литийалюминийгидрида была впервые предложена МакМурри¹ в 1974 году. Впоследствии реакция была усовершенствована Марчандом² и сотрудниками, которые получили продукты сочетания *D*₃-трисгомокубанона-4 в присутствии хлорида титана (IV) и цинка. Однако данная реакция ранее не применялась для сочетания диамантоидов, за исключением адамантана, в то время как именно эти соединения представляют наибольший интерес для создания наноэлектронных структур на основе каркасных углеводородов. Как оказалось, высшие диамантоиды также вступают в реакцию МакМурри с образованием стабильных каркасных соединений, связанных двойной связью. Перекрестное сочетание адамантана и диамантана происходит по схеме



Реакция сочетания проходит с высоким препаративным выходом (75-90%), какие-либо продукты неполного сочетания в реакционной смеси отсутствуют.

При проведении реакции с мольными эквивалентами исходных кетонов получают смесь всех возможных олефинов, что затрудняет выделение продуктов реакции в чистом виде. Поэтому реакцию проводят с избытком одного из исходных кетонов и в зависимости от их мольного соотношения получают тот или иной набор пространственно затрудненных олефинов. Так при мольном соотношении кетонов (1) и (2) 2,5:1 основными продуктами реакции являются соединения (3) и (4), а при обратном мольном соотношении – соединения (4), (5) и (6). Такая зависимость набора продуктов реакции от состава исходной смеси позволяет выделять целевой продукт флеш-хроматографией на силикагеле с использованием гексана в качестве элюента.

Таким образом, реакция МакМурри может быть успешно использована в синтезе пространственно затрудненных олефинов, содержащих диамантоидный фрагмент

1. Mc Murry, J.E., Fleming, M.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 4708
2. Marchand, A.P., Reddy, G.M., Deshpande, M.N., Watson, W.H., Nagl, A., Lee, O.S., Osawa, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3521.

СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРА ТІАКАЛІКС[4]АРЕН ФОСФІНОКСИДІВ

С.Г. Харченко^а, А.Б. Драпайло^а, С.Шишкіна^б, О.В. Шишкін^б, В.І. Кальченко^а

^аІнститут органічної хімії НАН України, вул. Мурманська 5, 02660 Київ-94, Україна,

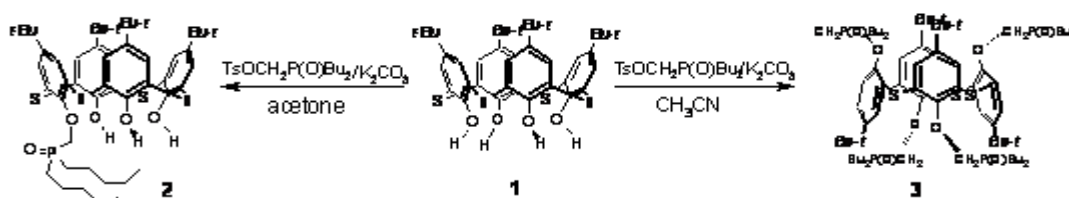
^бІнститут монокристалів НАН України, пр. Леніна 60, 61001 Харків, Україна;

E-mail: serxioharchenko@rambler.ru

Тіакалікс[4]арени – нові представники добре відомого класу каліксаренів, що використовуються для дизайну іонофорів[1]. Такий дизайн здійснюється функціоналізацією катіонорецепторними угрупованнями нижнього або верхнього вінця тіакаліксаренового макроциклу[2,3].

В даному повідомленні представлені результати функціоналізації нижнього вінця тіакалікс[4]арену фосфіноксидними угрупованнями. На сьогоднішній день сполуки такого типу вивчені недостатньо [1].

Фосфорилування нижнього ободу вихідного тетрагідрокситіакалікс[4]арену **1** тозилатом дибутилфосфонілметанолу при різних умовах синтезу приводить до моно- **2** або тетразаміщеного тіакаліксарену **3**:



Будову та структуру отриманих сполук підтверджено спектральними та аналітичними даними, результатами рентгеноструктурного дослідження сполуки **3**. Вивчено їх екстракційні властивості по відношенню до катіонів металів.

Робота виконана за підтримки Науково-технологічного центру України, проект 3863.

[1] N.Morohashi, F.Narumi, N.Iki, T.Hattori, S.Miyano // Chem.Rev. -2006. Vol.106. – P. 5291-5316.

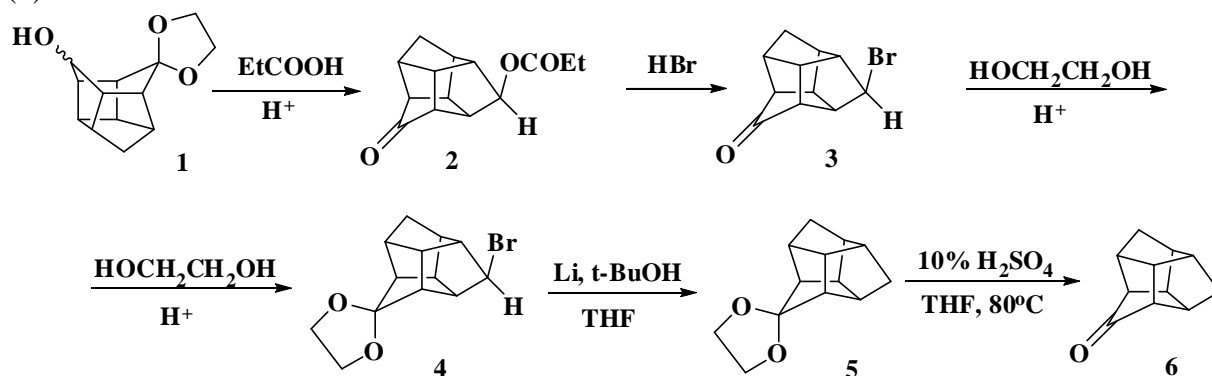
[2] O.Kasyan, D.Swierczynski, A.Drapailo, K.Suwinska, J.Lipkowski, V.I.Kalchenko // Tetrahedron Letters. - 2003. - Vol. 44. – P. 7167-7170.

[3] O.Kasyan, E.R.Healey, A.Drapailo, M.Zaworotko, S.Cecillon, A.W.Coleman, V.Kalchenko // J. Incl. Phenom. and Macrocyclic Chemistry. - 2007. - Vol. 58. - P. 127-132.

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ПЕНТАЦИКЛО[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]-УНДЕКАН-4-ОНА (*D*₃-ТРИСГОМОКУБАН-4-ОНА)

Шамота Т.В., Склярова А.С., Нгуен Дик Лан Ань, Железняк А.В., Родионов В.Н.
 Национальный технический университет Украины
 «Киевский политехнический институт»
 03056, г.Киев-56, просп. Победы, 37, корпус 4
 vshamota@rambler.ru

Монокетоны олигогомокубанового ряда являются ценными исходными соединениями в синтезе каркасных аминов и аналогов габапентина с конформационно жестким каркасом. Синтез пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-4-она (*D*₃-трисгомокубан-4-она) протекает, как правило, через катализируемую сильными кислотами перегруппировку гидроксизамещенных производных пентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекана [1,2]. В качестве исходного вещества для перегруппировки мы решили взять ранее не использовавшийся этиленкеталь 11-гидроксипентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-8-она (1).



Перегруппировку проводили кипячением в пропионовой кислоте в присутствии каталитических количеств серной кислоты в течении 72 часов (выход 92%). Чтобы сократить количество стадий в схеме гидролиз кетоэфира (2) мы проводили в бромистоводородной кислоте при температуре 60-70°C, одновременно заменяя гидроксильную группу на бром (выход 90%). На карбонильную группу в бромкетоне (3) устанавливали этиленкетальную защиту (выход 97%) и восстанавливали бромид (4) литием и трет-бутанолом в тетрагидрофуране (выход 89%). Полученный кеталь (5) гидролизовали 10%-й серной кислотой и тетрагидрофураном в объемном соотношении 4:1 при температуре 80°C, получая желаемый кетон (6) с препаративным выходом не ниже 90%. Общий препаративный выход целевого кетона (6) в расчете на исходный оксикеталь (1) не ниже 64%.

1. Smith, E.C.; Barborak, J.C. *J.Org.Chem.* **1976**, *41*, 1433.
2. Marchand, A.P.; Madhava Sharma, G.V.; Annapurna, G.S.; Pednekar, P.R. *J.Org.Chem.* **1987**, *52*, 4784.

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА D_3 -ТРИСГОМОКУБАН-4-ОНА

Шамота Т.В., Склярова А.С., Нгуен Дик Лан Ань, Железняк А.В., Родионов В.Н.

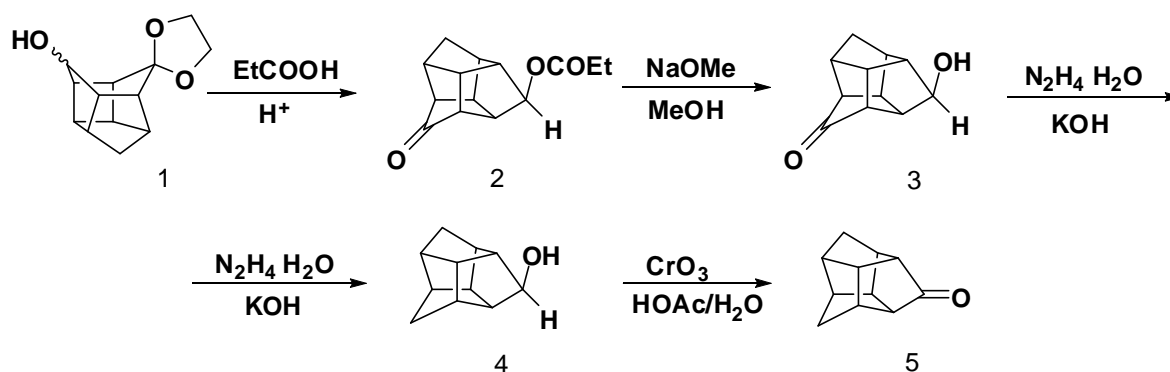
Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

03056, г.Киев-56, просп. Победы, 37, корпус 4

vshamota@rambler.ru

Каркасные монокетоны используются как исходные соединения в синтезе аналогов габапентина с конформационно жестким каркасом. Наиболее удобным синтетическим путем к генерации пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундеканового (D_3 -трисгомокубанового) каркаса является катализируемая сильными кислотами перегруппировка производных пентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]-ундекана [1,2]. Исходный этиленкеталь 11-гидроксипентацикло-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]-ундекан-8-она (**1**) превращается в пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-4-он по четырехстадийной схеме:



Перегруппировку проводили кипячением соединения (**1**) в пропионовой кислоте в присутствии каталитических количеств серной кислоты в течении 72 часов (выход 92%). Гидролиз кетоэфира (**2**) в метиловом спирте в присутствии метилата натрия проходил с препаративным выходом 95%. Восстановление гидроксикетона (**3**) до пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-4-ола (**4**) проводили по Кижнеру-Вольфу (модификация Хуанг-Минлона [3]) с препаративным выходом 75-80%. Полученный спирт (**4**) окисляли реактивом Джонса (раствором хромового ангидрида в смеси уксусной кислоты и воды в объемном соотношении 10:1), получая желаемый кетон (**5**) с препаративным выходом не ниже 87%. Общий препаративный выход целевого кетона (**5**) в расчете на исходный оксикеталь (**1**) не ниже 45%. Необходимо также отметить, что промежуточный пентацикло[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-4-ол (**4**) может быть использован как исходное соединение для получения энантиомерных производных D_3 -трисгомокубана [3].

- Smith, E.C.; Barborak, J.C. *J.Org.Chem.* **1976**, *41*, 1433.
- Marchand, A.P.; Madhava Sharma, G.V.; Annapurna, G.S.; Pednekar, P.R. *J.Org.Chem.* **1987**, *52*, 4784.
- Nakazaki M., Naemura K. *J.Org.Chem.*, **1977**, *42*, 18, 2985.

НОВИЙ ШЛЯХ ДО СТВОРЕННЯ СУПЕРДОВГОГО ЗВ'ЯЗКУ ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЬ

Черниш Л.В., Тихончук Є.Ю., Головчук Б. Ю., Корнієко В. В.

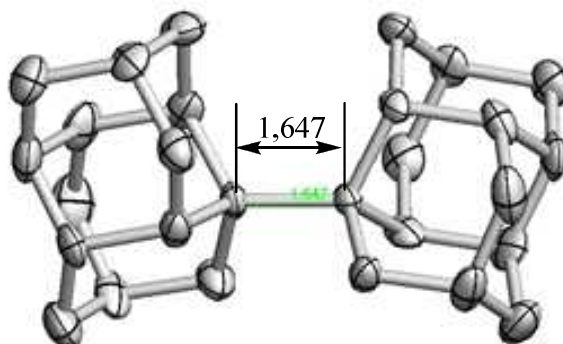
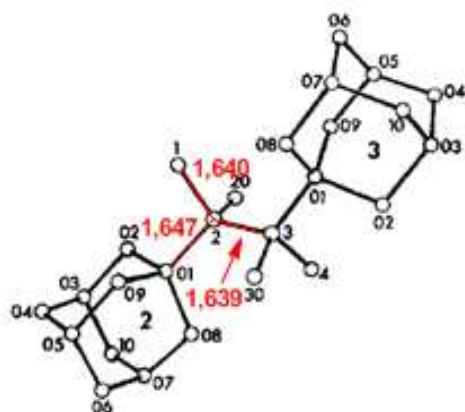
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4

lesya@xtf.kpi.ua

Довжину зв'язків С-С, С=C та С≡С можна вважати одним з фундаментальних параметрів в органічній хімії. Великі відхилення від нормальних значень довжини зв'язків, пов'язані з напруженністю, завжди привертала увагу хіміків до цих молекул. І якщо вкорочення зв'язку має межі, то для подовження, в принципі, меж не існує. Хіміками було прикладено чимало зусиль для виявлення найдовшого зв'язку С-С.

Для нециклічних алканів найдовший вуглецевий зв'язок було знайдено для 2,3-ди-(1-адамантил)-2,3-диметилбутана. Центральний зв'язок в молекулі складає 1,639А, тоді як довжина зв'язку між метильною групою та адамантаном – 1,640 А та 1,647А відповідно. Молекула виявилась також термодинамічно нестабільною та при кип'ятінні у суміші толуола з тіофенолом кількісно утворює 2-(1-адамантил)-пропан та 2-(1-адамантил)-пропен¹.

Нами синтезовано за реакцією Вюрца з 1-бромдіамантану 1,1г-бісдіамантан, у якого довжина зв'язку між каркасами становить 1,647Е по даним РСА. Наш діамантановий димер виявився термодинамічно стабільним: розпад відбувається при температурі 318еС.



Науковий керівник: дхн., проф. Фокін А.А.

1. M.A. Flamm-ter Meer, H.-D. Beckhama, K. Peters, et al. *Chem. Ber.*, **118**, No, 4665-4673 (1985).

SYNTHESIS AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY EVALUATION OF TRICLOSAN DERIVATIVES AS FAB INHIBITORS

Slynko I.A.¹, Keum Gyochang², Deepak Bhattarai²

¹ National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnic Institute",
37 Prospect Peremogy, Kiev 03056, Ukraine, tel. 236-97-74

² Korea Institute of Science and Technology (KIST),
39-1, Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea
e-mail: inneya@yahoo.com

The Bacterial Fatty Acid Biosynthesis Pathway (FAS II) is a novel target for drug discovery. FAS II is found in bacteria, plants, and parasites and differs from type I FAS found in mammals, which increases the probability that effective antibacterial agents will be target-specific.

The antiseptic agent triclosan (Fig.1) (2,4,4'-trichloro-2'-hydroxy-diphenyl ether) that has been in use for over 30 years, mainly as a component of antimicrobial products, targets FabI enzyme (the enoyl-ACP (acyl carrier protein) reductase) in FAS II pathway.

The methods of rational drug design for the development of inhibitors were applied by using of crystal structures for FabI, FabF enzymes of the FASII pathway.

Computational screening of compounds based on triclosan or platensimycin (Figure 1) moiety led to identification of some promising structures. Triclosan derivative hybridized with 2,4-dihydroxy-3-carboxy anilnamide moiety of platensimycin was chosen as lead structure for synthesis of triclosan derivatives.

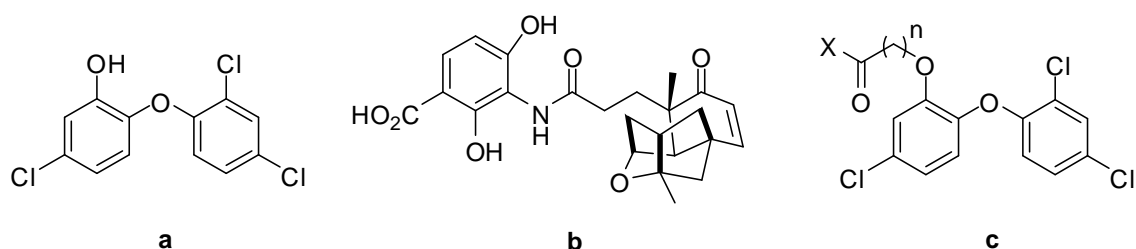


Figure 1. Inhibitors of the fatty acid synthesis. Structures of a) triclosan, b) platensimycin, c) general structure of synthesized triclosan derivatives.

Series of triclosan derivatives with general formula **c** (Figure 1) were synthesized based on changes of linker chain length ($n=1-4$) and variation of substituents at amide N atom (X = substituted aniline, phenylpiperazine, morpholine and N,N-dimethylethylenediamine substituents).

Triclosan was treated with proper ethyl bromoalkylesters and K_2CO_3 in acetone to afford the corresponding ethyl esters, which were then hydrolyzed by using of NaOH in EtOH to acids. The carboxylic acids obtained were converted to acid chlorides by treatment with oxalyl chloride and catalytic amount of DMF in CH_2Cl_2 . These acid chlorides were allowed to react with amine derivatives to afford the amide derivatives.

Obtained compounds were examined for their antibacterial activity. Some of them have antibacterial activity against strains of *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis*, *Enterobacter cloacae*, *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium*, *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, and *Tuberculosis*.

ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ У ПРИСУТНОСТІ ОРГАНІЧНИХ МОДИФІКАТОРІВ

Іващук О.С., Реутський В.В., Мудрий С.О.
Національний університет «Львівська політехніка»
кафедра технології органічних продуктів
79013, Україна, Львів, вул. Ст.Бандери 12, тел. (032) 258 26 81
e-mail: ivaschuk@polynet.lviv.ua

Одним із найперспективніших напрямків покращення техніко-економічних показників рідиннофазного окиснення вуглеводнів є створення складних каталітичних систем на основі промислового каталізатора та органічних сокаталізаторів [1].

Позитивний ефект дії складних каталітичних систем на основі нафтенату кобальту та органічних модифікаторів різної природи для процесу окиснення циклогексану (ЦГ) пов'язують із утворенням комплексів чи йонних асоціатів між молекулами каталізатора і модифікатора – внутрішньо- та міжмолекулярною координацією зв'язків електронноакцепторного атому кобальту та функціональних груп сокаталізатора [1, 2]. З огляду на це досліджено вплив індивідуальних однокомпонентних каталізаторів, які володіють властивостями внутрішньоконкомплексних сполук – хелатів кобальту.

Ефективними каталітичними системами процесу окиснення циклогексану, дія яких пов'язана із проміжним комплексоутворенням у реакційному середовищі, є розчини нафтенату кобальту та нейоногенних похнево-активних речовин у циклогексаноні [3].

При використанні як складних каталітичних розчинів [3], так і хелатів кобальту спостерігається зменшення селективності за гідроперекисом циклогексилу, естерами та кислотами; а також збільшення значень селективності цільових продуктів окиснення (до 92%); співвідношення ЦОЛ/ЦОН в реакційному середовищі зміщується у сторону накопичення циклогексанону. Вищою ефективністю як каталізатори окиснення ЦГ володіють поліхелати кобальту, а також хелатні сполуки, що є розчинними у компонентах реакційного середовища. Зміна співвідношення лігандів у каталізаторі – зменшення активних центрів в металокомплексі – призводить до підвищення сумарної селективності за цільовими продуктами окиснення ЦГ та більшому накопиченню ЦОН в оксидаті.

[1] Мельник Ю.Р., Реутський В.В., Іващук О.С. Рідиннофазне окиснення циклогексану органічними добавками. Модифікація каталізаторів // "Хімічна промисловість України". – 2007. – №2. – С.11-15.

[2] Ivashchuk O.S., Reutsky V.V. Research of action mechanism of catalytic solutions in the oxidization process of cyclohexane // Chemistry & Chemical Technology. – Vol.2. – Number 2. – Lviv. – 2008. – P.85-90.

[3] Іващук О.С., Мудрий С.О., Мельник Ю.Р., Реутський В.В. Окиснення циклогексану в присутності розчинів бінарних каталітичних систем // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ. – 2008. – №1. – С.63-66.

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕТЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ ИЗ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ АЭРОЗОЛЬНЫМ НАНОКАТАЛИЗОМ

Гликин М.А., Кудрявцев С.А., Кащеев А.С.

Технологический институт Восточноукраинского Национального университета имени В.Дала (г. Северодонецк).

93400 г.Северодонецк, пр. Советский, 59а. т.(6452)2-88-14

koodryavthev@mail.ru

Одним из наиболее важных процессов переработки нефтяного сырья в светлые нефтепродукты является каталитический крекинг. К катализаторам каталитического крекинга при переработке углеводородов нефти предъявляются следующие требования: высокая селективность по отношению к целевым продуктам; устойчивость к отравлению; высокие физико-механические свойства и стабильность.

Перспективной для крекинга вакуумного газойля является технология аэрозольного нанокатализа (AnCVB). Ожидается: рост скорости реакции, характерный для AnCVB, в 10^5 - 10^6 раз на массу катализатора; снижение времени пребывания сырья в реакционной зоне за счёт отсутствия лимитирующих внутридиффузионных стадий процесса. Это достигается на наночастичках катализатора без носителя образующихся *in situ* при непрерывной механоактивации в виброоживленном слое каталитической системы.

Задачей исследований было достижение максимального выхода светлых продуктов с применением в качестве катализаторов простых и доступных веществ. Проведена серия опытов на цеолитах CaA и NaX, а также CuO. Влияние температуры и частоты колебаний вибро-реактора (оригинальный параметр управления в AnCVB) на степень превращения газойля и выход продуктов приведены в таблице.

Таблица. Исследования процесса крекинга вакуумного газойля в AnCVB

№	t	расход	f	Скат	X	Выход % мас.								
	°C	мл/мин	Гц	г/м ³	%	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	ППФ	ББФ	Бензин 180°С	ДТ 180-350°С	Σ светлых
Зависимость от температуры														
катализатор NaX														
1	350	1,1	4,5	5	3,3	0,1	0,3	0,2	0,2	2,1	9,2	52,2	33,2	85,4
2	400	1,1			8,5	0,7	4,3	1,7	1,9	4	7,4	49,4	28,1	77,5
3	450	1,1			37,7	0,8	7,4	6,9	11	2,8	9,2	37,3	22,2	59,5
4	500	1,1			89,7	1,2	9	4,3	11,6	2	8,5	34,6	26,3	60,9
катализатор CaA														
5	500	0,34	3,7	1	10,7	0,6	0,1	1,5	1,7	0,2	0,3	4	2	6
6	550	0,34			50,5	0,2	1,3	6,5	10,5	2,8	8,3	9,3	11,4	20,7
7	600	0,34			95	0,1	2,2	3,3	2,8	0,5	4,5	20,5	59,8	80,3
катализатор CuO														
8	500	1,1	4	3	54,51	10,5	15,2	10,4	12,3	22,3	2,3	6,5	19,72	26,21
9	550	1,1			69,75	12,3	14,3	16,2	18,4	21,2	5,4	3,29	7,37	10,67
10	600	1,1			86,72	15,4	10,2	9,5	15,6	8,2	10,6	8,89	19,92	28,81
Зависимость от частоты														
катализатор NaX														
11	400	1,1	4,5	5	8,5	0,7	4,3	1,7	1,9	4	7,4	49,4	28,1	77,5
12	400	1,1	5		8,2	0,8	4,8	1,5	1,9	3,8	7,3	50	27,4	77,4
13	400	1,1	6		7,7	0,8	3,4	1,6	1,9	3,8	8,3	51,9	26,8	78,7
катализатор CaA														
14	550	0,34	3,7	1	50,5	0,2	1,3	6,5	10,5	2,8	8,3	9,3	11,4	20,7
15	550	0,34	5		60	1,3	6,5	7,2	5,5	1,3	10,3	10,8	17,26	28,06
16	550	0,34	6		70	1,1	3,1	7,3	11	3,1	11,2	14,69	20,53	35,22
17	550	0,34	7		75	0,1	1,1	6,1	8	3,5	11,8	20	23,5	43,5
18	550	0,34	8		85,5	1,1	3,2	9	12	5	15	16,32	22,79	39,10
промышленные данные для катализатора Nexus-345p														
19	525-640	-	-	(0,7-1)*10 ⁶	-	5,4			5,2	8	50,2*	15,5*	65,7	*

выход в расчете на пропущенное сырье

При 600 °С на CaA достигнута степень превращения 95%, а выход светлых составил 80,3 %, что выше чем в промышленности на катализаторе Nexus-345p в 1,3 раза. Исследования в данном направлении продолжают.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ СЖИГАНИЯ УГЛЯ И КОКСОВОГО ОСТАТКА ОТ SO_x

Осипова Н.Л., Гликина И.М., Кудрявцев С.А.

Технологический институт Восточноукраинского Национального
университета имени В.Даля (г. Северодонецк).

93400 г.Северодонецк, пр. Советский, 59а. т.(06452)2-88-14

osipova44@mail.ru

После проведения анализа существующих методов очистки дымовых газов от SO_x как наиболее перспективный был выбран метод адсорбции. Реализовать его предлагается в виброожиженном слое с применением механохимической активации поглотителя. Отличительной чертой метода является осуществление непрерывной активации поверхности сорбента движущимся твердым материалом. Реактор виброожиженного слоя позволяет регулировать интенсивность механохимической активации поверхности адсорбента непосредственно в рабочих условиях процесса. Данный метод обеспечит равнодоступность адсорбтива к активной поверхности сорбента. Это увеличивает эффективность сорбции и сорбционную емкость адсорбента.

Задачей работы является: оценка сорбционной способности золы (сжигания каменного угля) и возможности применения ее в качестве сорбента. Зола присутствует в дымовых газах сжигания углей и предлагаемый метод позволит отказаться от потребления дорогостоящих сорбентов.

В таблице представлено изменение сорбционной емкости золы от температуры и условий механохимической активации.

Таблица. Экспериментальные данные процесса обезвреживания дымовых газов от SO₂ адсорбцией в виброожиженном слое поглотителя (масса золы - 1,25г, объем диспергирующего материала 4 мл, объем реактора 8 мл)

№	t, °C	концентрация SO ₂ , ppm		частота колебаний, Гц	расход, л/ч	время контакта, с	объемная скорость, л/ч	эффективность сорбции, %	сорбционная емкость золы, л SO ₂ /г
		вход	выход						
1	20	160	23	1,9	13	1,61	1563	85,63	0,0055
2	20	204	133	1,9	29	0,85	3606	34,80	0,0028
3	20	640	486	1,9	27	0,74	3409	24,06	0,0062
4	100	505	378	1,9	12	1,37	1442	25,15	0,0051
5	200	645	370	1,9	13	1,00	1563	42,64	0,0110
6	200	185	62	1,9	15	0,81	1923	66,49	0,0049
7	300	460	330	1,9	13	0,82	1563	28,26	0,0052
8	100	255	217	0	15	1,08	1829	14,90	0,0015
9	200	367	306	0	13	0,96	1630	16,62	0,0024

Данные эксперименты были проведены в условиях естественной запыленности дымовых газов золой. Предполагается, что увеличение количества сорбента позволит достичь 100%-й эффективности очистки. Первичные экспериментальные данные подтверждают целесообразность дальнейших исследований.

ПИРОЛИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СОЛЕВОМ РАСПЛАВЕ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДА.

Тарасов В.Ю., Гликина И.М., Чумак М.В., Нечистяк К.Ю.

Технологический институт Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля(г. Северодонецк)
93400, Луганская обл., г. Северодонецк, пр. Советский, 59-а, главный корпус тел./факс (06452) 4-03-42. e-mail vatarasov@rambler.ru

В основе всех процессов образования сажи лежит термическое разложение углеводородов. Тем не мене этот процесс исследован недостаточно. Это в значительной мере объясняется тем, что химический процесс превращения углеводорода в углерод и водород сопровождается физическим процессом возникновения новой дисперсной фазы (пироуглерод, волокнистый углерод, сажа и др.). Такая двойственная природа процесса осложняет его исследование.

Пироуглерода образуется на стенках при атмосферном давлении и 850 – 900⁰С, а сажа – при температуре выше 1100⁰С. Образующиеся модификации углерода обладают специфическими свойствами, пироуглерод имеет характерный блеск и повторяет геометрическую форму поверхности, сажа – частички дисперсностью менее 100 нм [1].

Проведенные экспериментальные исследования процесса пиролиза природного газа (ПГ) в трубчатом реакторе при температуре от 900 до 1080⁰С с уменьшением реакционного объема и изменения поверхности контакта обусловленное введением в зону реакции расплава хлорида натрия показали, что:

- уменьшение реакционного объема до газового пространства пузырька, находящегося в расплаве, привело к изменению механизма образования углерода от пироуглерода к саже;

- в газообразных продуктах содержится водород (до 92%) и непрореагировавший метан, непредельные и поликонденсированные продукты отсутствуют;

- в расплаве накапливаются частички размером 0,03; 14; 30 и 54 мкм, при этом основная доля (~90%) приходится на 30 нм. Обладают высокой адсорбционной способностью и усиливают (на 30 %) фотокаталитическую активность пленок диоксида титана модельной реакции деструкции родамина Б при воздействии УФ-облучения (лампа ПРК-1000);

- образование и рост частички углерода протекает только в объеме газового пространства пузырька;

Технологии получения углерода из углеводородов и углеродсодержащих материалов требуют переработки или утилизации побочных продуктов. Процессы в расплавах обеспечивают разложение веществ под воздействием высоких температур до С и Н₂ гарантируя отсутствие отходов производства. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности технологии в производстве углерода и чистого водорода.

ЛИТЕРАТУРА

Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы / Теснер П.А. – М.: Химия, 1972. – 136 с

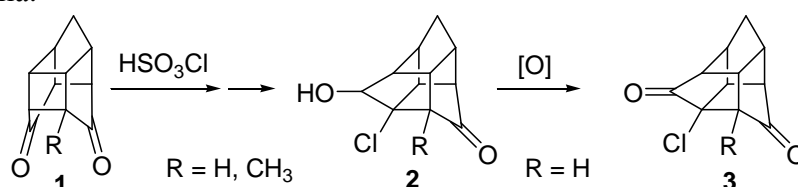
ХЛОРСУЛЬФАТИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ [5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]-УНДЕКАДИОНА

Митленко А.Г., Шарапа Д.И., Жигadlo Е.Ю. Левандовский И.А.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

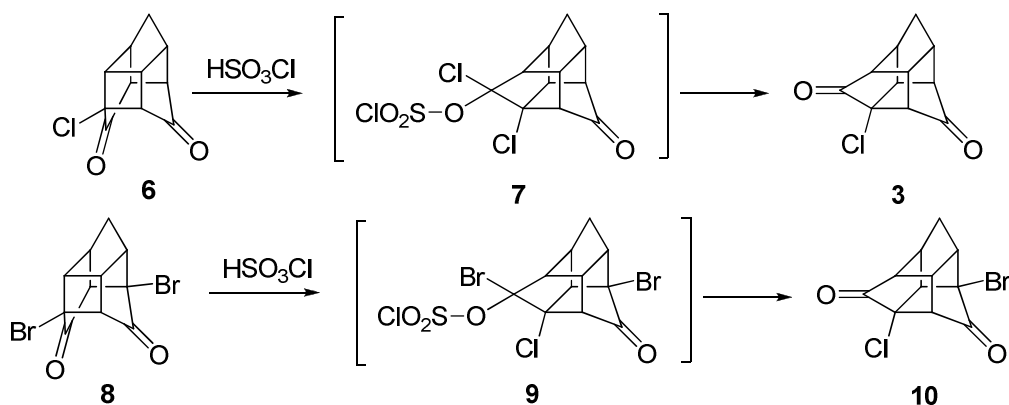
lia@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

В ходе работ Г.А. Толстикова и Б.М.Лерман[1], было показано, что в результате реакции дикетона Куксона с хлорсульфоновой кислотой образуются производные *D*₃-трисгомокубана.



С целью получения новых функциональных производных *D*₃-трисгомокубана мы решили более детально изучить механизм этой реакции. Для этого нами были синтезированы из соответствующих хинонов производные дикетона Куксона **6** и **8**.

Согласно литературным данным [1] при хлорсульфатировании метильного производного **4** в реакцию вступает кетогруппа, удаленная от заместителя. Однако, при взаимодействии хлорсульфоновой кислоты с монохлорпроизводным **6** и дибромпроизводным **8** происходит замена исходного атома галогена на атом хлора хлорсульфоновой кислоты. При этом особенно важной является региоселективность перегруппировки.



Структура соединения **3** была подтверждена методом встречного синтеза из хлоркетона **2**. Таким образом, нами впервые синтезированы производные *D*₃-трисгомокубана **3** и **10**. Структуры всех соединений подтверждены методами GC/MS, ЯМР ¹H та ¹³C.

[1]Толстиков Г.А.; Лерман Б.М., *Журн. орг. химии*, **1976**, 12 (5), 1133-1134

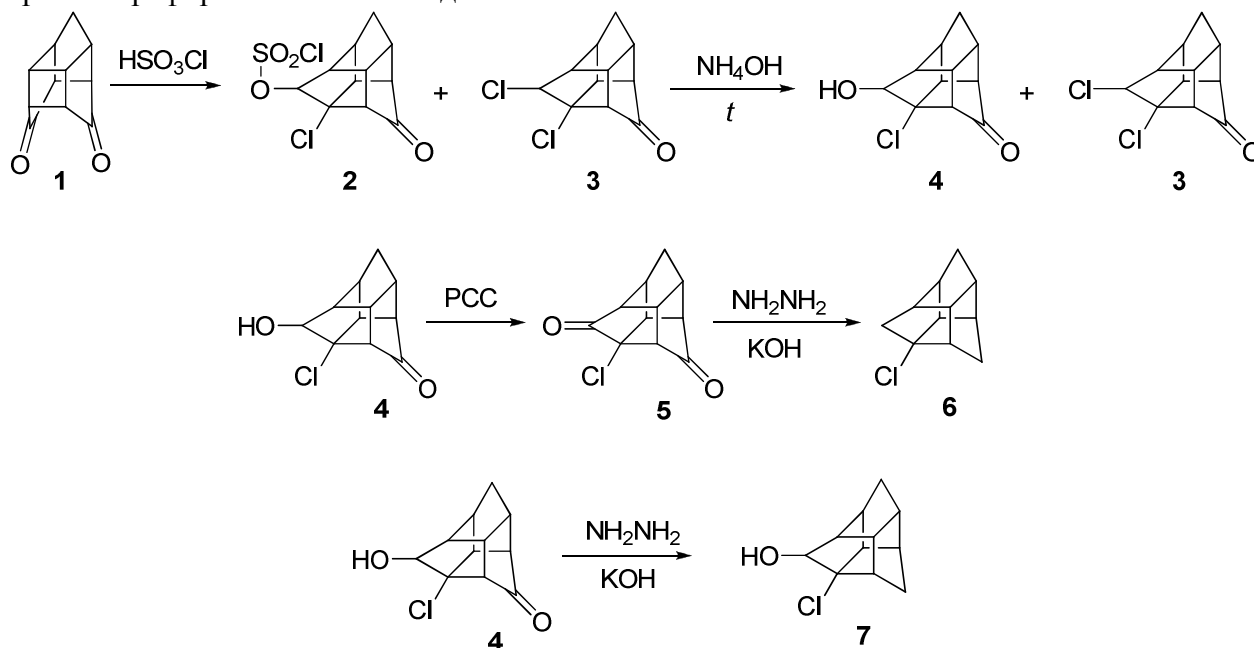
СИНТЕЗ 1-ХЛОР- D_3 -ТРИСГОМОКУБАНА

Митленко О.Г., Шарапа Д.И., Жигadlo Е.Ю., Левандовский И.А.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

Существует всего несколько способов получения 1-монофункционализованного D_3 -трисгомокубана, но все они содержат определенные недостатки.

С целью получения 1-хлор- D_3 -трисгомокубана нами, по видоизмененной методике, из кетона Куксона (**1**) была получена смесь соединений **2** и **3**, которая без разделения была подвергнута гидролизу. Суммарный выход по двум стадиям составляет 75%. Полученный в результате продукт содержит в среднем 10% примеси - 1,11-дихлорпентацикло-[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]-ундекан-7-она (**3**), который может быть легко отделен хроматографированием на оксиде алюминия.



Не описанный в литературе 1-хлор- D_3 -пентацикло-[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]-ундекан-7,11-дион (**5**) был получен окислением хлоркетона **4** пиридинийхлорхроматом (PCC) (Выход 80%).

Реакцией Кижнера-Вольфа из **5** был получен 1-хлор- D_3 -трисгомокубан (**6**). Продукт отгоняется из реакционной среды и не содержит примесей. Выход – 78%. В случае использования хлордикетона **5**, который содержит примеси исходного хлоркетона **4** из маточника удается выделить 1-хлор-11-гидрокси- D_3 -трисгомокубан **7**.

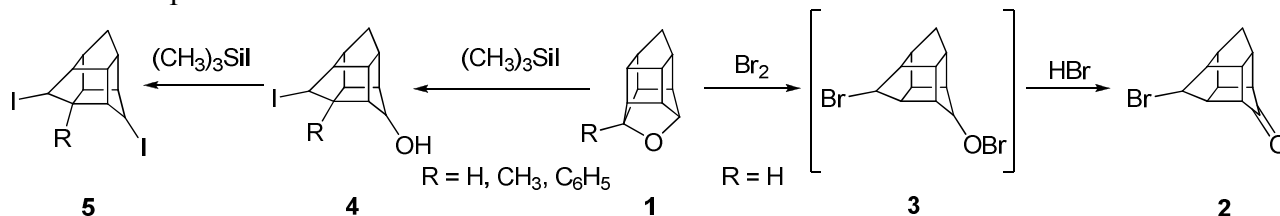
СИНТЕЗ 4,7-ДИПРОИЗВОДНЫХ-D₃-ТРИСГОМОКУБАНА

Митленко А.Г., Шарапа Д.И., Жигadlo Е.Ю., Левандовский И.А.

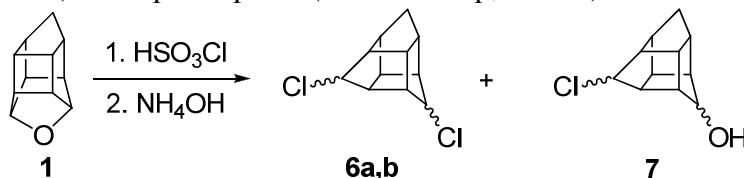
Национальный технический университет Украины «КПИ»

lia@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

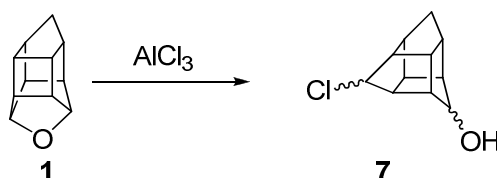
Согласно литературным данным 12-оксагексацикло-[5.4.1.0^{2.6}.0^{3.10}.0^{5.9}.0^{8.11}]-додекан **1** легко перегруппировывается в производные D₃-трисгомокубана под действием жестких реагентов [1,2,3].



Мы исследовали взаимодействие эфира **1** с хлорсульфоновой кислотой и треххлористым алюминием. При взаимодействии с хлорсульфоновой кислотой и последующей обработкой [4], была получена смесь двух изомерных дихлоридов **6 a, b** (соотношение 7:1, суммарно ~ 70%) и хлороспирта **7** (один изомер, ~ 30%).



Также нами была проведена перегруппировка внутреннего эфира под действием хлористого алюминия в дихлорметане. В результате ее была получен один из возможных хлороспиртов **7**.



Структура не описанных в литературе соединений **6** и **7** подтверждена спектрами GC/MS, ¹H и АРТ.

[1] А.М.Александров; А.Е.Сорочинский; В.П.Кухарь, *Журн. орг. химии*, **22** (10), 2233-2234, (1986).

[2] А.М.Александров; А.Е.Сорочинский; А.Е.Петренко; В.П.Кухарь, *Журн. орг. химии*, **23** (4), 756-761, (1987).

[3] А.М.Aleksandrov; R.P.Kashyap, *J. Org. Chem.*, **58** (7), 1831-1834, (1993).

[4] Шарапа Д.И., Гайдай А.В., Левандовский И.А. Новый метод синтеза 4,7-дипроизводных D₃-трисгомокубана. XII Конференція молодих учених та студентів-хіміків Південного регіону України, Одеса, 7-8 грудня 2009, с. 63.

СИНТЕЗ 1-ХЛОР- C_5 -ТРИСГОМОКУБАНА

Митленко А.Г., Жигadlo Е.Ю., Гайдай А.В., Шарапа Д.И., Левандовский И.А.
 Національний технічний університет України «КПІ»

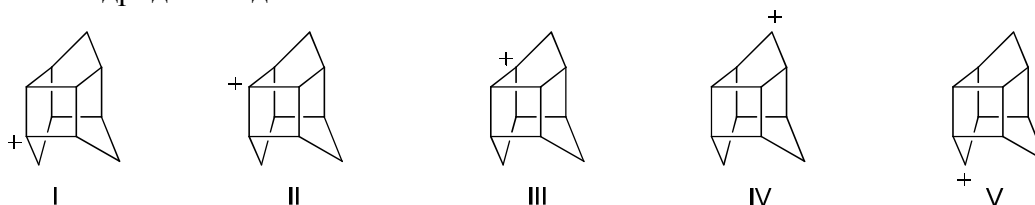
lia@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Каркасные моногалогенпроизводные, с заместителем у третичного атома углерода, являются важными синтетическими соединениями для получения амидов, аминов (реакция Риттера), кислот (реакция Коха), спиртов (реакция гидролиза). Также существует возможность обмена одного атома галогена на другой.

Несмотря на то, что существует огромное количество производных C_5 -трисгомокубана до сих пор не было синтезировано ни одного монопроизводного с заместителем в положении 1.

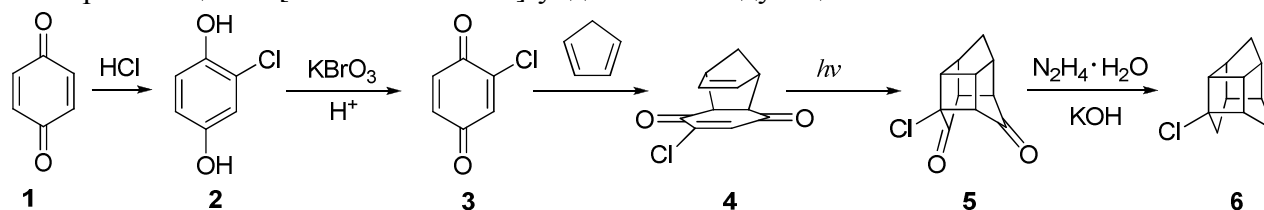
Мы заинтересовались этим фактом и пришли к выводу, что прямые методы функционализации в 1-е положение C_5 -трисгомокубана не возможно из-за относительной неустойчивости катионов, катион радикалов и радикалов.

Методами компьютерной химии было показано, что из 5 возможных карбокатионов C_5 -трисгомокубана наиболее устойчивым является V. В то же время необходимо принять во внимание тот факт, что в данной каркасной структуре катионы преобразуются один в другой в результате межмолекулярного взаимодействия, а не внутримолекулярного гидридного сдвига.



Мы пришли к выводу, что существует только один путь синтеза, который ведет к получению 1-замещенных C_5 -трисгомокубанов – использование замещенных хинонов с последующей фотоциклизацией и восстановлением кетогрупп. Также существует вероятность, что удастся подобрать условия, в которых удастся провести замену атома галогена на другие функциональные группы.

С целью проверки выдвинутых гипотез нами был синтезирован с 50%-м выходом 1-хлор-пентацикло-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]-ундекан по следующей схеме.



Соединения **5** и **6** ранее не описаны в литературе. Эти вещества выделены в чистом виде, их строение подтверждено спектрами GC/MS, ЯМР ^1H та ^{13}C .

СИНТЕЗ С₂-БИСГОМОКУБАН-6-ОН-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

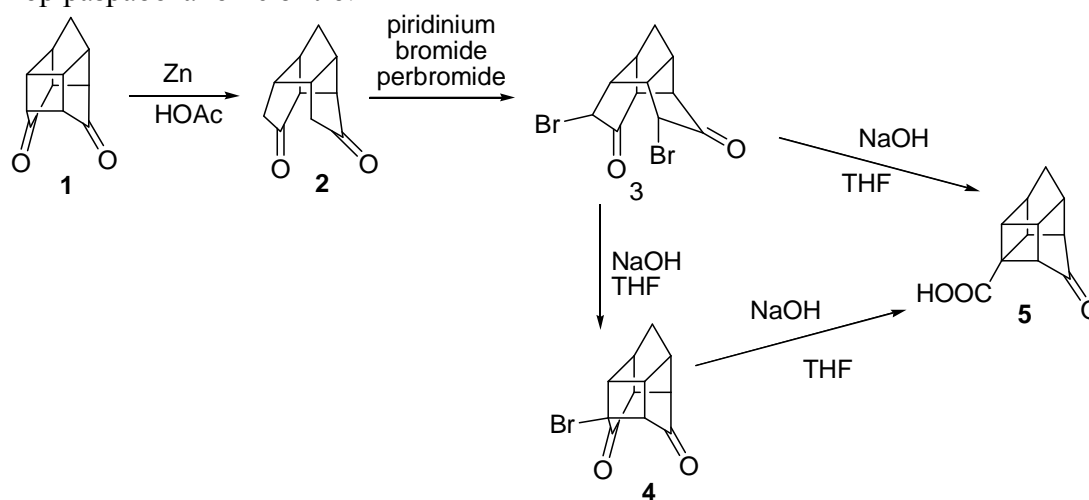
Митленко А.Г., Жигadlo Е.Ю., Шарапа Д.И., Саватеев А.С., Левандовский И.А.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

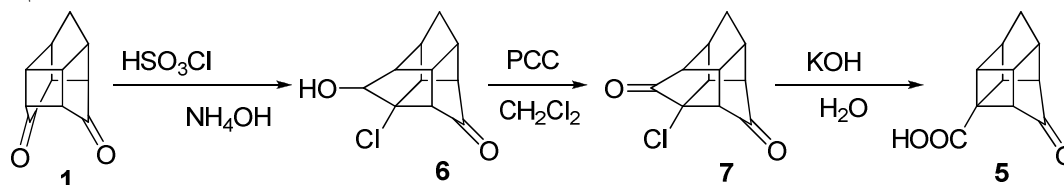
lia@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Пентацикло-[5.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}]-декан-6-он-4-карбоновая кислота из-за наличия двух реакционных центров является очень интересным синтетическим прекурсором для получения разнообразных производных бисгомокубана.

Данная кислота была впервые синтезирована Марчандом в 1985 году и сотрудниками из тетрациклического дибромдиона **3** и пентациклического бромдикетона **4** с выходами 21% и 19% соответственно [1]. Других методов синтеза этой кислоты до сих пор разработано не было.



Данная кетокислота **5** была синтезирована нами с 25%-ым выходом по следующей схеме:



Реакция Фаворского проводилась в разных условиях. Максимальный выход (25%) был достигнут при кипячении хлордикетона **7** в водном растворе щелочи. Основные потери кислоты связаны с ее хорошей растворимостью в воде.

[1] Marchand A.P., Sivakumar Reddy D., *J. Org. Chem.*, **1985**, *50*, 724-725.

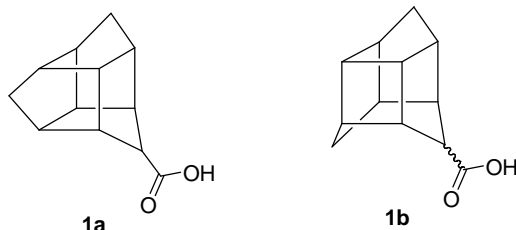
ОДЕРЖАННЯ КАРКАСНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ.

Черенкова О.О., Капран Л.А., Логвиненко І.Г., Левандовський І.А.

Національний Технічний Університет України «Київський Політехнічний Інститут»
просп. Перемоги, 37 Київ, 03056.

e-mail: lia@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

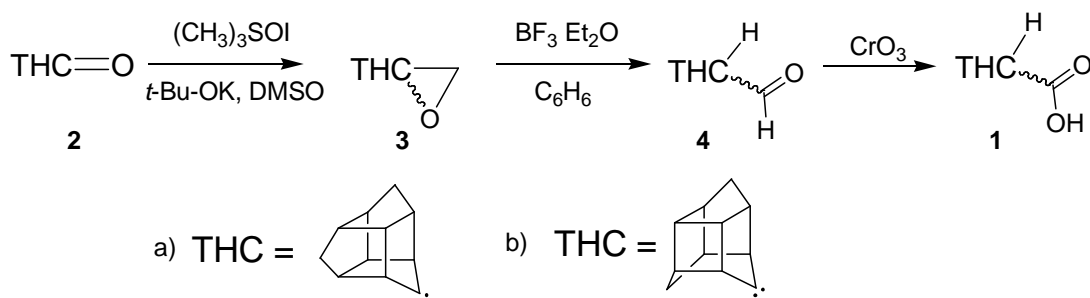
Трисгомокубанкарбонові кислоти (**1**) можуть бути важливим прекурсором до нових, потенційно біологічно активних амінів та гетероциклічних сполук, які містять у складі каркасний фрагмент.



До цього часу D_3 -трисгомокубан-4-карбонову кислоту (**1a**) одержували лише радикальною фотофункціоналізацією вуглеводню оксалілхлоридом.¹ Цей метод ускладнений малими виходами та важкістю отримання вуглеводню у чистому вигляді. C_5 -трисгомокубан взаємодіє з оксалілхлоридом із утворенням суміші структурних ізомерів¹.

Нами було отримано D_3 -трисгомокубан-4-карбонову кислоту виходячи із її нітрилу². Але через важкість його гідролізу було вирішено знайти інші способи отримання. Для похідних C_5 -трисгомокубану такий метод неприйнятний у зв'язку з легкістю перегрупування каркасу у D_3 -симетричний

Тому нами була розроблена схема отримання трисгомокубанкарбонових кислот виходячи із відповідних кетонів (**2**), одержання яких описане у літературі, через утворення епоксиду (**3**) за реакцією Корі-Чайковського. Далі на епоксид діяли ефіратом трифтористого бору, а отриманий альдегід (**4**) окислювали реактивом Джонса. При цьому C_5 -трисгомокубан-8-карбонову кислоту отримано і охарактеризовано як індивідуальну сполуку.



Також у процесі перетворень вперше отримано проміжні сполуки **3** і **4**, які також можуть бути ефективно використані у органічному синтезі.

1. Родіонов В.М., Коваленко О.П., Фокін А.А., Родіонова Т.В., Юрченко О.Г. // III Всеукраїнська конференція «Домбровські хімічні читання 2007» - Тези доповідей – Тернопіль 2007. С.156.

2. Гайдай А.В., Левандовський І.А., Черенкова О.А., Шубина Т.Е. // XI Конференція молодих учених та студентів-хіміків південного регіону України – Тези доповідей – Одеса. 2008. С. 36

КАРКАСНІ ДІАМІНИ – ПОТЕНЦІЙНІ ПРОТИПУХЛИННІ АГЕНТИ*

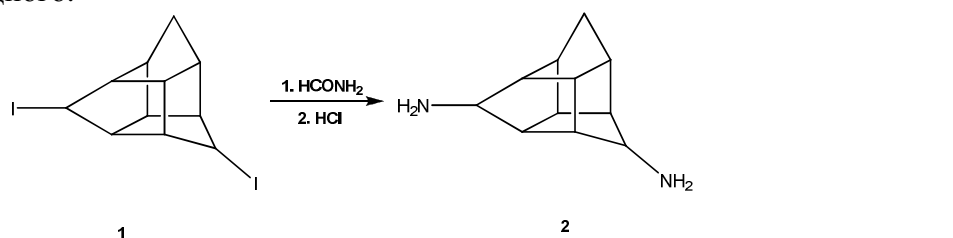
Павлов В.О., Гайдай О.В., Левандовський І.А., Шубіна Т. Є.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний Інститут»
03056, Київ, пр. Перемоги, 37; E-mail: lia@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

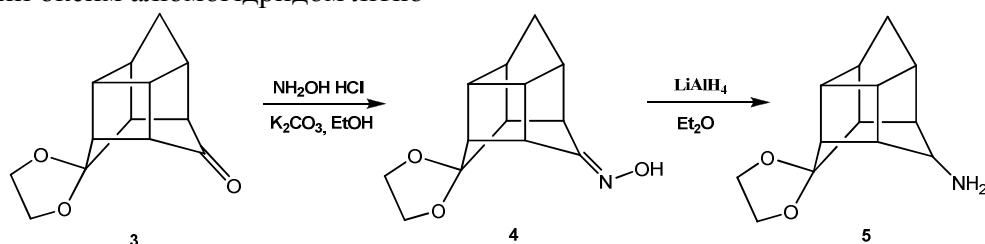
Поліаміни займають ключові позиції в процесах розвитку будь-якого живого організму. Ряд експериментальних¹ та теоретичних робіт показала, що регуляція росту клітин поліамінами пояснюється можливістю утворення комплексів між протонованими формами амінів та молекулами ДНК і РНК клітин. До природних поліамінів відносяться путресцин, спермін та спермідин.

Нами запропоновано синтезувати ряд каркасних діамінів, які матимуть фрагменти стандартних природних діамінів, на основі похідних пентациклоундеканів. Такі аміни матимуть жорстку структуру, що унеможливить обертання навколо С-С зв'язків і полярні групи матимуть чітке положення у просторі. Це значно підвищить селективність дії поліамінів. Що, в свою чергу, дасть можливість краще вивчити механізми їхньої взаємодії, а також ціленаправлено впливати на регуляцію росту та проліферації конкретного типу клітин (тканин).

Із 4,7-дйодо-*D*₃-трисгомокубану² (**1**) було отримано діамін (**2**), шляхом його взаємодії з формамідом при високій температурі, та подальшим гідролізом бісформільного похідного:



Також в якості аналогів путресцину було запропоновано отримати похідні 8,11-діамінопентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекану. Але в зв'язку із складностями в отриманні вищевказаного аміну ми вирішили використовувати у якості вихідної сполуки амінокеталь **5**. Для цього його синтезували із відомого кетокеталу (**3**), відновивши відповідний оксим алюмогідридом літію



Поставивши захист на аміногрупу замість кеталю можна ввести другу аміно- чи алкіламіно-групу

1. Navneet Kaur, Jean-Guy Delcros, Jennifer Archer, Nathan Z. Weagraff, Bénédicte Martin and Otto Phanstiel IV *J. Med. Chem.*, **2008**, 51 (8), pp 2551–2560
2. Smith, E. C.; Barborak, J. C. *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 1433

*Робота виконується за підтримки гранту НТУУ «КПІ» №6/11

**СЕКЦІЯ № 3:
ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ
ЕЛЕКТРОХІМІЇ**

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНЕ ОКИСНЕННЯ ЕТАНОЛУ НА ОКСИД МАНГАНОВОМУ ЕЛЕКТРОДІ

Демченко М.В., Сокольський Г.В., Іванов С.В.

Національний авіаційний університет
Пр. Комарова 1, 04058 Київ 58, Україна
max-demchenko@mail.ru

Електрокаталітичне окиснення спиртів в останні десятиліття досить інтенсивно досліджується у зв'язку з розвитком прямих спиртових паливних елементів. Найактивнішим каталізатором, що ініціює значні швидкості цього процесу є платина, але процес окиснення спиртів призводить до самоотруєння електроду сильно адсорбованими частинками CO_{ads} . Блокування поверхні електрокаталізатора є причиною виникнення значної анодної перенапруги і, відповідно, низької напруги в електрохімічній комірці та низької густини енергії паливних елементах з прямим окиснення спирту.

Альтернативним електродним матеріалом є оксид мангану (IV), каталітична активність якого проявляється у процесах відновлення кисню, окиснення CO до CO_2 , повного окиснення вуглеводнів в газовій та рідинній фазах. У попередніх дослідженнях нами було відпрацьовано умови синтезу анодних матеріалів на основі оксиду марганцю (IV) методом електроосадження з фторвмісних електролітів та деякі властивості, а мета даної роботи – провести порівняльний аналіз електрокаталітичної активності в процесі окиснення етанолу за допомогою вольтамперометричних досліджень в трьохелектродній комірці. Результати цих досліджень представлені нижче.

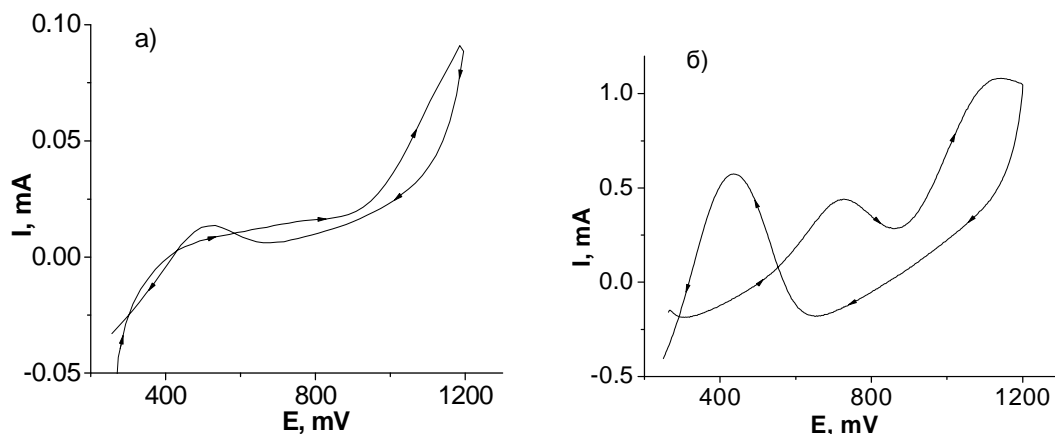


Рис. Циклічні вольтамперограми електрокаталітичного окиснення етанолу на Pt(а) і MnO_2 (б) електродах

Відомо, що ефективний електрокаталізатор анодного процесу повинен відповідати принаймні двом вимогам: по-перше, мати високі піки за струмом щодо досліджуваних процесів, по-друге, нижчий потенціал, що відповідає піку. Як бачимо піки за струмом для окиснення етанолу на оксиді мангану (IV) на порядок вищі (0,05-0,1 mA для платини і 0,5-1,0 mA для оксид манганового електроду) і самим пікам відповідають нижчі потенціали.

На основі результатів досліджень можна зробити висновок, що оксид мангану (IV) досить активний електрокаталізатор процесу анодного окиснення етанолу.

БИНАРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СУЛЬФИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В МАКЕТАХ ЛИТИЕВОГО И ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРОВ
Ткаченко Ю.А.¹, Апостолова Р.Д.¹, Коломоец О.В.¹, Тысячный В.П.², Шембель Е.М.¹

¹ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, 49005, пр. Гагарина, 8 shembel@onil.dp.ua

²Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск

Электролитические (e) сульфиды кобальта и никеля привлекают возможностью использовать их в тонкослойных литиевых аккумуляторах [1]. В модели литиевого аккумулятора с алкилкарбонатным электролитом получена разрядная емкость сульфида кобальта e-Co₉S₈ 250 - 450 мА·ч/г в ряду напряжения 2.80-0.02 В [2]. Сульфид никеля e-NiS в макете литиевого ХИТ при разрядно-зарядном гальваностатическом циклировании ($I_{\text{разр}}=25$ мА/г) на 50-м цикле обеспечивает емкость 400 мА·ч/г [3].

В целях дальнейшего повышения удельных разрядных характеристик электролитических сульфидов Ni и Co синтезирован бинарный e-Co,Ni-сульфид осаждением на катоде из раствора сульфатов соответствующих металлов в присутствии тиосульфат-ионов и ряда добавок. Исследованы физико-химические, структурные свойства синтезированных бинарных соединений, а также электрохимические характеристики в макетах литиевого и литий-ионного ХИТ с электролитами этиленкарбонат – диметилкарбонат – 1 М LiClO₄ и пропиленкарбонат – диметоксиэтан – 1 М LiClO₄. Разрядная емкость бинарных сульфидов в макетах литиевых ХИТ выше, чем соответствующих отдельных сульфидов. Установлена связь между морфологией поверхности синтезированных сульфидов и их разрядными характеристиками.

Предложена двухвольтовая литий-ионная система с e-Co,Ni-сульфидом и LiMn₂O₄ в качестве отрицательного и положительного электродов соответственно. Разрядная емкость литий-ионного макета превышает 400 мА·ч/г e-Co,Ni-сульфида.

Принимая во внимание то, что теоретическая разрядная емкость графита, анодного материала в коммерческих литий-ионных батареях, равняется 372 мА·ч/г, полученные нами результаты можно считать вполне удовлетворительными, показывающими возможность применения синтезированных e-Co, Ni-сульфидов в тонкослойных литий-ионных системах.

Ссылки:

1. Шембель Е.М., Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Баскевич А.С., Новак П. // Электрохимический синтез оксидных соединений как основа получения высокоэффективных материалов для литиевых аккумуляторов. Днепропетровск: УГХТУ. 2006. С. 207.
2. Apostolova R., Shembel E., Talyosef J., Grinblat J., Genish I., Markovsky B., Aurbach D. // 8th Advanced Batteries and Accumulators – ABA-2007. Brno 2007. P.23-26.
3. Apostolova R., Maksjuta I., Shembel E., Markovsky B., and Aurbach D. // Russia-Japan Seminar on Advanced Materials and Processing. Novosibirsk, 16-20 September, 2007, P.97-100.

МЕТОДИКА ВИКЛАДАННЯ ПОНЯТТЯ РОЗСІЮВАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТУ ЯК ФУНКЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИСТЕМИ КАТОД-ЕЛЕКТРОЛІТ

Букет О.І., Яцюк Л.А.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корп. 4, тел. 454-97-37
buket@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

З поняттям розсіювальної здатності електроліту майбутні спеціалісти-електрохіміки знайомляться вперше на IV курсі при розрахунку міжелектродної відстані в гальванічних ваннах у дисципліні “Основи проектування обладнання галузі” і детальніше – на V курсі у дисципліні “Технологія нанесення гальванічних покриттів”. Традиційно через брак лекційного часу це поняття викладається як вербальне визначення з переліком і характеристикою параметрів, що на неї впливають, а також методом кількісного вимірювання у дослідній комірці з катодом у вигляді кількох різновіддалених від анода секцій. При цьому вважається, що студенти мають зв’язати нові одержані знання з вже засвоєними на попередніх курсах і самостійно дійти до цілісної картини розуміння фізичної суті явища рівномірного росту покриття на різновіддалених від анода ділянках катода.

Практика показує, що переважна більшість студентів у кращому випадку просто запам’ятовує перелік і напрям впливу керуючих розсіювальною здатністю параметрів. При цьому вплив електропровідності й електродної поляризації при самостійній проробці матеріалу у цілісну модель явища не складається, що ускладнює засвоєння поняття в цілому й прискорює його забування.

Пропонований варіант викладання впливає з фізичної точки зору на “розсіяння” металу покриття по поверхні катода, яке є функцією, по-перше, розподілу струму у провіднику–електроліті й, по-друге, поляризації катодної реакції. Така фізична модель (рівняння Максвелла і квантової механіки) не вирішується ні в загальному вигляді, ні в даному конкретному випадку зі значними спрощеннями (у т.ч. з ігноруванням будови електроліту). Зв’язати ці два аспекти розсіювальної здатності в одну модель можна, якщо розглянути розчин у системі катод–електроліт в граничному випадку як два провідники – довгий і короткий (див. рис.), розподіл струму по яких визначається за законом Кірхгофа. При цьому сталу катодну густину струму можна розглядати через закон Ома як функцію поляризації, де поляризаційний опір, як похідна, в дійсності теж функція поляризації. Тоді розсіювальна здатність має бути достатньою, якщо сума опорів на довгому і короткому шляху струму від прианодного електроліту в катод є близькою. Для електролітів з низькою катодною поляризацією (низький поляризаційний опір) вирівнювання суми опорів досягається або вирівнюванням вкладу опору електроліту (анод повторює форму катода) або загальним збільшенням його опору, на фоні якого форма катода нівелюється. Збільшення електропровідності розчину зменшує вклад опору електроліту в загальну суму опорів, що також нівелює відмінності між довгим і коротким шляхом струму від анода в катод.

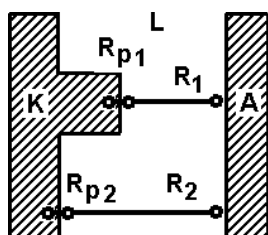


Рисунок – Розподіл струму між довгим і коротким шляхом його перебігу від анода в катод.

Умова прийнятної розсіювальної $R_{p1} + R_1 \approx R_{p2} + R_2$,

де R_1, R_2 – опір електроліту; R_{p1}, R_{p2} – поляризаційний опір

СИНТЕЗ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОКРИТТІВ НА МЕТАЛАХ ТА СПЛАВАХ

Баніна М.В., Глушкова М.О., Савченко В.О., Штефан В.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21, тел.7076661

marinaglushkova@mail.ru

Створення нових функціональних матеріалів можна здійснити шляхом модифікування поверхні з метою реалізації високого електричного опору або провідності, зносо- та корозійної стійкості, каталітичних властивостей в тонких плівках та ін. Ефективним інструментом обробки поверхні є електрохімічні методи.

Одним з прикладів катодного процесу є отримання покриттів сплавом срібло-кобальт, які наносять на контактні деталі і пристрої мікроелектроніки, до того ж відома його висока каталітична активність у газофазових реакціях, хоча електроосадження сплаву досліджено порівняно слабо. Для нанесення сплавів на основі срібла використовують, як правило, ціаністи та інші монолігандні електроліти, рідше змішані. З ціаністих електролітів спільне осадження срібла з кобальтом не можливе внаслідок дуже високої стійкості комплексу кобальту. З пірофосфатного також отримати сплав складно у зв'язку з великою різницею потенціалів виділення срібла й кобальту. Але використання змішаного пірофосфатно-ціаністого електроліту дозволяє зблизити потенціали виділення цих металів, хоча застосування даного електроліту вимагає наявності місцевої та загальної вентиляції, що обумовлено високою токсичністю. Тому дослідження, спрямовані на розробку неціаністого електроліту для одержання дрібнокристалічних, добре зчеплених з основою покриттів сплавом срібло-кобальт, є безсумнівно актуальними.

Металеві частинки з розмірами від декількох нанометрів до декількох мікрометрів посідають центральне місце в таких областях, як каталіз, мікроелектроніка, виробництво магнітних пристроїв для зберігання даних, а також у суміжних областях. Магнітні наночастинки кобальту, нікелю й сплавів Fe - Co привертають увагу завдяки здатності до поглинання мікрохвиль та можливого їх застосування при виготовленні протирадіаційних екранів. Магнітні характеристики, структура, корозійна стійкість тонких електроосаджених плівок Fe - Co залежить від складу сплаву. Доведено, що при нанесенні сплаву з комплексного електроліту за допомогою зміни режиму можна керувати вмістом компонентів, а, відповідно, і визначати властивості покриттів.

Прикладом анодної поверхневої обробки є процес формування покриттів з діелектричними властивостями. Діелектричним матеріалам з нецентросиметричною структурою, так званим "активним діелектрикам", притаманні різноманітні поляризаційні ефекти, які обумовлюють використання для модуляції, посилення, реєстрації, зберігання, відображення та інших видів перетворення інформації. Більшість існуючих методів одержання покриттів активними діелектриками базується на заповненні дисперсними діелектричними матеріалами попередньо сформованого шару-підкладки. Метод мікродугового оксидування дозволив одержати такі покриття шляхом одночасного формування оксидного шару на сплавах титану та алюмінію та його заповнення діелектричним матеріалом на основі $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{O}_3$ в одному процесі. Одержані покриття характеризуються високими адгезійними та діелектричними властивостями.

ВИКОРИСТАННЯ ІМПУЛЬСНИХ РЕЖИМІВ ДЛЯ ЗАРЯДУ АКУМУЛЯТОРІВ СИСТЕМИ Li-FeS₂

Поліщук Ю.В., Максюта І.М., Шембель О.М.
 Державний вищий навчальний заклад
 Український державний хіміко-технологічний університет
 49106, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8
 impus@ukr.net

Метою цієї роботи було дослідження використання імпульсних режимів для заряду елементів системи Li (Li-Al) - FeS₂ з полімерним електролітом на с ПВДФ (дискова конструкція, типорозмір 2016). Матеріал позитивного електроду – 90% природного дисульфиду заліза (Росія) фракція менше 40 мкм. Анодний матеріал – металевий літій або сплав Li-Al (5% мас. Al). Полімерний електроліт формували безпосередньо на катоді. Електропровідна домішка - LiN(CF₃SO₂)₂. Діапазон циклування 1,2 – 2,7 В.

Методи дослідження: фарадеївський імпеданс; гальваностатичне циклування.

Порівнювали результати, отримані при заряді постійним струмом та з використанням імпульсного режиму.

На розрядних кривих елементів, отриманих при постійному струмі спостерігаються два плато при 1,8 та 2,2 В. При цьому ємність на 4-му циклі складала приблизно 550 мАч/г (рис.1а).

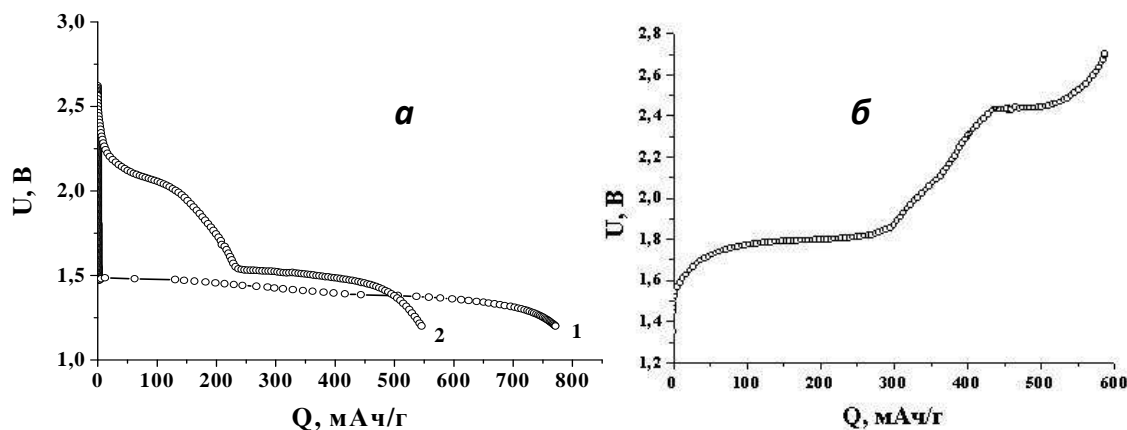


Рис. 1. Розрядна (а) та зарядна (б) криві елементів системи Li-FeS₂. Цифрами позначено: 1 - 1-й розряд струмом 0,5мА; 2 - 4-й розряд - 0,7 мА. Струм заряду - 0,5мА

Імпульсний заряд проводили з використанням катодних та анодних імпульсів. Анодний імпульс включали для попередження дендритоутворення на негативних електродах.

Встановлено, що при використанні імпульсного режиму дозволило скоротити час заряду та підвищити зарядну ємність. Збільшення зарядної ємності в порівнянні з гальваностатичним режимом у середньому складало 170-200 мАч/г. Отримані результати свідчать про те, що більшу частину ємності електрод одержує на першому плато (рис. 1б), тому доцільно в діапазоні напруги 1,2–2,0 збільшувати час катодного імпульсу з одночасним зменшенням сили струму. Таким чином, комплекс проведених досліджень показав, що використання імпульсних режимів заряду є ефективним інструментом для зниження часу заряду при збереженні високих енергетичних характеристик.

ЛИТИЙ-ИОННЫЙ ИСТОЧНИК ТОКА СИСТЕМЫ LiMn_2O_4 - LiV_3O_8

Потапенко А.В., Диамант В.А., Глоба Н.И.

Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины
03142, м.Киев, бульвар Академика Вернадского, 38-А.

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) занимают значительную долю в общем количестве производимых химических источников тока. В основном в качестве анодов в таких источниках тока используются углеродные материалы или соединения титана, такие как TiO_2 или $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Потенциалы заряда-разряда последних выше, чем у графита, и, несмотря на более низкие значения удельной емкости по сравнению с графитом, они широко используются как аноды ЛИА. Это связано с более высокой электрохимической устойчивостью электролитов, чем в случае анодов на основе графита. Напряжение разряда, характерное для LiV_3O_8 , выше, чем у TiO_2 или $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, и составляет от 2,6 до 1,8 В. Однако, его удельная емкость при этом примерно в 2 раза выше, а это позволяет предположить, что в паре с высоковольтными катодами, такими как LiMn_2O_4 , электроды на основе LiV_3O_8 могут быть использованы как аноды ЛИА. Напряжение разряда в таких источниках тока будет составлять 1,4-1,0 В.

Методами гальваностатического циклирования было определено влияние природы литиевой соли и апротонного растворителя на удельную емкость и напряжение заряда-разряда и скорости разряда литий-ионных источников тока системы LiMn_2O_4 - LiV_3O_8 .

LiMn_2O_4 синтезировали методом твердофазного синтеза, используя в качестве исходных продуктов смесь карбонатов марганца и лития [1]. Удельная емкость шпинели при циклировании составляла 110-120 мАч/г.

LiV_3O_8 получали из смеси V_2O_5 и Li_2CO_3 с использованием высокотемпературного твердофазного синтеза. Смесь отжигали при температуре 680 °С на протяжении 5-6 часов. Модификацию поверхности LiV_3O_8 проводили с помощью ультразвуковой обработки с последующим вымораживанием в жидком азоте. Это позволило получать стабильную при циклировании удельную емкость в интервале 240-260 мАч/г.

В качестве электролитов были использованы традиционные электролиты на основе растворов литиевой соли в апротонных растворителях, а также электролиты на основе соль-сольватных смесей.

Исследования проводили как в трехэлектродных ячейках, используя в качестве электрода сравнения металлический литий, так и в макетах элементов дисковой конструкции в габаритах 2016.

Было показано, что исследуемая система может эффективно циклироваться в интервале напряжений 0,5-2,6 В с удельной мощностью 92-95 Вт·ч/кг активных электродных материалов.

1. Глоба Н.І., Присяжний В.Д., Потапенко О.В., Андрійко О.О. // Електрохімічні властивості літій-марганцевих шпінелей залежно від складу вихідних компонентів при синтезі // Доповіді Національної академії наук України, 2008, №6, С. 124-129.

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ СЛОЯ ЭЛЕКТРОЛИТА НА АНОМАЛЬНУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Короляничук Д.Г., Нефедов В.Г.

Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет»

49005, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 8, 47-06-74

e-mail: korolyanchuk@ya.ru

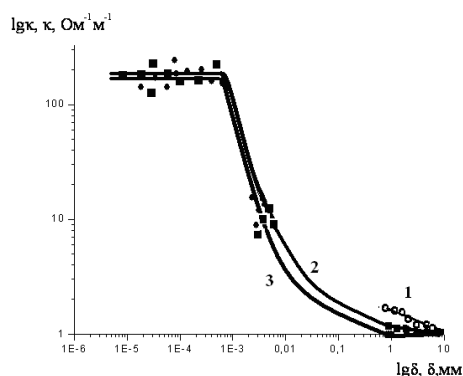
Ранее сообщалось, о существовании нового механизма переноса электрических зарядов и вещества H^+ и OH^- ионами вдоль поверхности раздела фаз газ-жидкость с аномально высокими скоростями. По нашим предположениям, этот эффект связан с тунелированием указанных ионов по структурированной у поверхности раздела фаз воде. Отличие от механизма Гротгуса заключается в том, что отсутствует необходимость изменения ориентации диполей воды между двумя последующими актами переноса. Показано также, что условием проявления механизма аномальной электропроводности является наличие свободной поверхности раздела фаз газ-жидкость, а замена ее на поверхность жидкость/твердое тело приводит к исчезновению этого эффекта. Было показано, что при электролизе слоев электролита от 10 до 1 мм гидроксида натрия наблюдается прирост эффективной электропроводности в 1,5-2,5 раза. Поэтому последующие эксперименты были направлены в сторону уменьшения толщины слоя электролита.

Пленки толщиной менее 1 мм с использованием чистой щелочи получить не удалось, под действием поверхностных сил происходил разрыв слоя, поэтому для возможности получения пленок мы добавляли ПАВ в электролит. Нами была изучена электропроводность пленок 1,5 н гидроксида натрия, стабилизированного ДС-10, в интервале толщин от 10 мм до 50 нм. В зависимости от толщины получаемой пленки нами было использовано два типа ячеек с разными условиями формирования пленки. Было установлено, что на толщину получаемой пленки влияет способ ее формирования. Электропроводность пленок оценивалась двумя методами, на постоянном и переменном токе.

При толщинах больше 1 мкм прирост электропроводности наблюдался только на постоянном токе, а в пленках толщиной менее одного микрона, и при электролизе, и с использованием мостовой схемы регистрируется аномально большие электропроводности. Толщина определялась интерферометрическими методами. Как показано, что

при уменьшении толщины электролита от 10 мм до 0,5 мкм электропроводность увеличивается примерно в 150-250 раз; при дальнейшем уменьшении толщины до 50 нм электропроводность остается примерно постоянной.

Рис. Зависимость коэффициента прироста электропроводности от толщины слоя электролита. 1 - измерения при электролизе в слое электролита без ПАВ; 2 - измерения при электролизе в слое электролита с ПАВ; 3 - измерения мостовой схемой



ЗАГАЛЬНІ ПРИНЦИПИ ВИБОРУ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ДЛЯ ТВЕРДОТІЛЬНИХ СЕНСОРІВ З МАТРИЧНИМ ЕЛЕКТРОЛІТОМ

Косогін О.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
пр. Перемоги, 37, корп.4, м. Київ, 03056, Україна
E-mail: kosogin@meta.ua

Одним з основних компонентів будь-якої електрохімічної системи є розчин електроліту, іони якого можуть брати участь у перебігу електродних реакцій або тільки здійснювати перенос електрики.

В електрохімічних сенсорах електроліти першої групи знайшли своє застосування в медіаторних системах, де іони електроліту окиснюються або відновлюються визначуваним газовим компонентом, після чого частинки, що утворилися, піддаються зворотному електрохімічному перетворенню на електроді при постійному потенціалі, а величина струму цього перетворення є мірою концентрації визначуваного газу. Електроліти другої групи знайшли більш широке застосування, забезпечуючи в порах сенсора безперервну іонну електропровідність, а визначення газу здійснюється або по струму його прямого електрохімічного перетворення на поверхні електрода, або непрямым шляхом по зміні рН приелектродного шару розчину внаслідок розчинення визначуваного газу.

Незалежно від типу обраного електроліту до них пред'являються загальні вимоги, обумовлені незначним об'ємом розчину в сенсорі, а саме, здатність зберігати гомогенність у діапазоні температур і відносної вологості навколишнього середовища, і пов'язана із цими факторами сталість кількості електроліту в розчині. Концентрація розчину при цьому повинна бути такою, щоб активність води $a_{\text{H}_2\text{O}}$ в них відповідала рівноважному парціальному тиску водяної пари в повітрі із середньорічним значенням відносної вологості. Залежність між $a_{\text{H}_2\text{O}}$ в електроліті і його моляльною концентрацією m у водному розчині описується рівнянням

$$\ln a_{\text{H}_2\text{O}} = -0,018 \cdot \nu \cdot m \cdot \Phi$$

де ν – число часток, що утворюються при дисоціації електроліту; Φ – осмотичний коефіцієнт; 0,018 – молекулярна маса води.

Підбор електролітів для електрохімічних систем, призначених для визначення електрохімічно інертних газів, однак з вираженими кислотно-основними властивостями, необхідно проводити з урахуванням забезпечення сталості складу розчину, для того щоб уникнути перебігу побічних реакцій або зміни робочої області потенціалів. Якщо газ при взаємодії з розчином утворює катіони/аніони, однакові з іонами електроліту, то згодом це може привести до пересичення розчину або виходу складу розчину за межі гомогенності при коливаннях температури й вологості навколишнього середовища. У тому випадку, якщо іонний склад використовуваного електроліту й продуктів абсорбції визначуваного компонента різний, необхідно передбачити способи поглинання іонів, що накопичуються, введенням до складу допоміжного електрода різних іонообмінних матеріалів.

Справедливість наведених суджень підтверджена експериментально на прикладі розробки електрохімічної системи для визначення концентрації такого електрохімічно інертного газу, як діоксид вуглецю, у повітрі робочої зони.

**КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ГИДРОКСИЭТИЛИМИНОДИ-
АЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (II)**

Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины

просп. акад. Палладина 32/34, Киев-142, 03680, Украина

e-mail: kublan@ukr.net

Исследованию кинетики и механизма восстановления комплексов палладия (II) в последнее время уделяется повышенный научный интерес, поскольку металл обладает высокой каталитической активностью, а его покрытия ценными физико-химическими и функциональными свойствами, что делает их практически незаменимыми во многих отраслях промышленности.

В гальванотехнике для нанесения функциональных покрытий металлами и сплавами, отличающихся высокими защитными и декоративными свойствами, широко используются электролиты на основе комплексонов, поскольку они нетоксичны, устойчивы и легко утилизируются. Комплексоны, являясь полидентатными лигандами ацидного типа, имеют ярко выраженную способность к совместимости с другими лигандами в одной координационной сфере разнолигандного комплекса и торможению электродного процесса в целом или отдельных его стадий, что позволяет управлять соответствующими электродными процессами и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий.

Цель работы – синтез, идентификация комплексов палладия (II) с гидроксиэтилиминодиацетатом, исследование ионного состава электролита и кинетики электровосстановления палладия (II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда.

Комплексы палладия (II) с гидроксиэтилиминодиацетатом (H_2heida) синтезировали из хлорида палладия (II) в растворе, содержащем избыток свободного лиганда, при pH 1.0 и 4.0 соответственно. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа проведена идентификация синтезированных комплексов палладия (II). Показано, что в зависимости от соотношения компонентов $\text{C}_{\text{Pd}^{2+}} / \text{C}_{\text{Heida}^{2-}}$ и pH раствора образуются индивидуальные комплексы состава $[\text{Pdheida}]$ и $[\text{Pd}(\text{heida})_2^{2-}]$.

Исходя из равновесий, протекающих в исследуемом электролите, и их констант с учетом материального баланса по ионам палладия (II) и лиганда рассчитано распределение ионных форм палладия (II) в зависимости от равновесной концентрации $[\text{heida}^{2-}]$ и pH раствора. Установлено, что основными формами существования ионов палладия (II) и лиганда в гидроксиэтилиминодиацетатном электролите, содержащем избыток свободного лиганда, являются комплексы $[\text{Pd}(\text{heida})_2^{2-}]$ и протонированная форма лиганда Hheida^- . Соотношение данных форм внутри диффузионного слоя предопределяет кинетику и механизм восстановления палладия (II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита.

Из вольтамперометрических измерений определены кинетические параметры электровосстановления палладия (II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда. Определены энергии активации диффузии W_d и перехода W_t электровосстановления палладия (II) из гидроксиэтилиминодиацетатного электролита. Показано, что скорость электродного процесса лимитируется реакцией перехода, адсорбцией и диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода. В реакции перехода принимают участие комплексы $[\text{Pd}(\text{heida})_2^{2-}]$.

АКТИВИРОВАННЫЕ НАНОТРУБКИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ИОНИЗАЦИИ ВОДОРОДА В СИСТЕМЕ С ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

Смирнова Е.В., Серебринский В.М., Перец А.К.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

49000, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 8, тел. (0562) 470674

e-mail: peper-t@mail.ru

Электрокаталитический слой в топливных элементах является сложной многокомпонентной системой, в которой существуют три независимые проводящие подсистемы: подсистема с электронной проводимостью (катализатор), подсистема с ионной проводимостью (твердополимерный электролит) и подсистема транспорта реагентов/продуктов (пористые носители).

Традиционно, в качестве носителя катализатора используют такие материалы, как сажа (Vulcan XC-72) и графит. В последнее время наиболее перспективным материалом носителя катализатора являются углеродные нанотрубки, обладающие значительно большей удельной поверхностью (около 600 м²/г), по сравнению с другими углеродными материалами.

Целью данной работы являлось сравнение каталитической активности анодно-мембранных блоков (АМБ), активный слой которых содержал платинированные порошки углеродных нанотрубок и графита.

Процесс изготовления АМБ включал приготовление и термомеханическое напрессовывание активной массы на катионообменную мембрану типа МФ-4СК-101. Активная масса содержала 80% платинированных углеродных нанотрубок и 20% гидрофобизатора – политетрафторэтилена (ПТФЭ), в виде порошка и/или эмульсии. Платинирование порошков углеродных нанотрубок проводилось путем их пропитки в растворе платинохлористоводородной кислоты и последующим термическим восстановлением в муфельной печи.

Сравнение каталитической активности АМБ, содержащих платинированные нанотрубки и АМБ, содержащих платинированный графит в процессе ионизации водорода проводили в водород-водородной ячейке [1] при температуре 90⁰С.

В условиях потенциостатической поляризации анодно-мембранные блоки, содержащие порошок платинированных углеродных нанотрубок проявили большую каталитическую активность в процессе ионизации водорода, по сравнению с АМБ, содержащими платинированный графит.

Литература:

1. Кошель Н.Д., Серебринский В.М., Смирнова Е.В. Установка для исследования процесса ионизации водорода в системе с твердополимерным электролитом // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – №3. – С. 161-163.

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ В ЩЕЛЕВОМ ДИА- ФРАГМЕНТНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ

Куриная О.О., Коваленко В.Л., Коток В.А., Малышев В.В.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

Пр. Гагарина 8, г. Днепропетровск, 49005 тел.8(0562)470674

lelya1507@gmail.com

На сегодняшний день жизнь человека в обществе немыслима без использования аккумуляторов. Это обусловлено тем, что аккумуляторы являются очень удобными энергоносителями. Сейчас во всех развитых странах внимание многих научно-исследовательских коллективов направлено на создание новых типов активных веществ, обладающих высокими удельными характеристиками. Основная задача - повысить энергоемкость на единицу веса или объема аккумулятора.

Много исследований было выполнено для получения устойчивого α -Ni(OH)₂, который обладает высокой электрохимической активностью, посредством частичной замены катионов никеля в решетке гидроксида никеля катионами других металлов. Среди этих элементов алюминий является самым привлекательным из-за своей дешевизны и малого атомного веса.

Обычно Ni(OH)₂ получают химическим способом. Целью данной работы было электрохимическое получение слоистых двойных гидроксидов никеля в щелевом диафрагментном электролизере с нерастворимым анодом. Катодная и анодная половина – полуэлементы электролизера изготовлены из оргстекла со встраенными в них электродами. Материалом катода служит титан, анода – платинированный титан.

Образцы гидроксида никеля были получены в диапазоне плотностей тока 8-15,7 А/дм². В качестве католита использовали раствор сульфата никеля и алюминия 13,7 Ni²⁺ г/л 1,2 Al³⁺ г/л, в качестве анолита - раствор щелочи концентрацией 25 г/л, или раствор щелочи и карбоната концентрацией 29,2 г/л и 20,14 г/л, соответственно.

Были изучены электрохимические свойства методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического зарядно – разрядного циклирования. Структурные характеристики полученных образцов определены снятием рентгеновских дифрактограмм, термогравиметрических кривых. Также было определено содержание Ni²⁺ в образцах гидроксида никеля.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

Лобода А. В., Коток В.А., Коваленко В.Л., Малышев В.В.
ГБУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»
Пр. Гагарина 8, г. Днепропетровск, 49005 тел.8(0562)470674
aloboda88@gmail.com

В современное время суперконденсаторы (СК) заняли прочное место в быту и технике как источники тока способные дать высокие токи за короткое время. Основным требованием, предъявляемым к электродным материалам, таких источников тока, является высокое значение удельной поверхности. Одним из перспективных материалов, которые могут быть использованы в СК, является гидроксид никеля (II).

Целью данной работы было получить и исследовать гидроксид никеля с высоким значением удельной поверхности.

Наночастицы α -Ni(OH)₂ были синтезированы путем гидролиза карбамида при повышенной температуре в присутствии соли никеля и ПАВ. В термостойкую стеклянную емкость наливали дистиллированную воду и доводили до кипения, при этом добавлялось необходимое количество ПАВ (ПВС полиэтиленгликоль, производное целлюлозы, или эфира Culminal с 8564 наноионный эфир целлюлозы). Таким образом достигали необходимые условия, при которых эти вещества растворяются в воде. Далее добавляли карбамид и нитрат никеля. Растворение солей шло при обычном перемешивании. Полученный раствор помещали на водяную баню и выдерживали при температуре 80 °С в течении 3 часов (с учетом времени на нагрев до нужной температуры). После выстоя реакцию смесь охлаждали, помещая ее в емкость с холодным дистиллятом. Последняя операция была необходима для предотвращения дальнейшего гидролиза карбамида. Далее образовавшийся гидроксид отфильтровывали, сушили при комнатной температуре, промывали этиловым спиртом и дистиллятом несколько раз и подвергали финальной сушке при комнатной температуре в течении 7 суток.

Впоследствии было определено содержание никеля в гидроксиде и его структурные характеристики при помощи рентгенофазового анализа и дифференциальной термической гравиметрии. Также были изучены его электрохимические свойства методом циклической вольтамперометрии.

ІМПУЛЬСНИЙ ЕЛЕКТРОЛІЗ РОЗЧИНІВ PdCl₂ У ДИМЕТИЛФОРМАМІДІ

Топчак Р.В., Охремчук Є. В., Білань О. І.,
 Національний університет “Львівська політехніка”
 м. Львів, вул. С.Бандери, 12; 79013
bilan@polynet.lviv.ua

Робота присвячена дослідженню впливу імпульсного електролізу в органічному апротонному розчиннику на морфологію катодного паладію з метою формування нанорозмірних осадів. Вона є продовженням ґрунтовного вивчення електрохімії дисперсних металів у неводному середовищі [1].

Досліджено процес одержання наночастинок паладію імпульсним електролізом з 0.01 М розчинів PdCl₂ у диметилформаміді (DMF) на поверхні графіту та ІТО-скла. Розглянуто вплив тривалості імпульсів (τ_{on}), тривалості електролізу та значення катодного потенціалу (E) на морфологію металевого осаду. Встановлено, що у широких межах катодного потенціалу формуються сферичні наночастинки з рівномірним їх розподілом по поверхні (рисунок). Показано, що ступінь заповнення поверхні ІТО-скла є вищою, ніж графіту. Вищою є також рівномірність частинок за розміром. Це зумовлено тим, що поверхня ІТО-скла є енергетично одноріднішою.

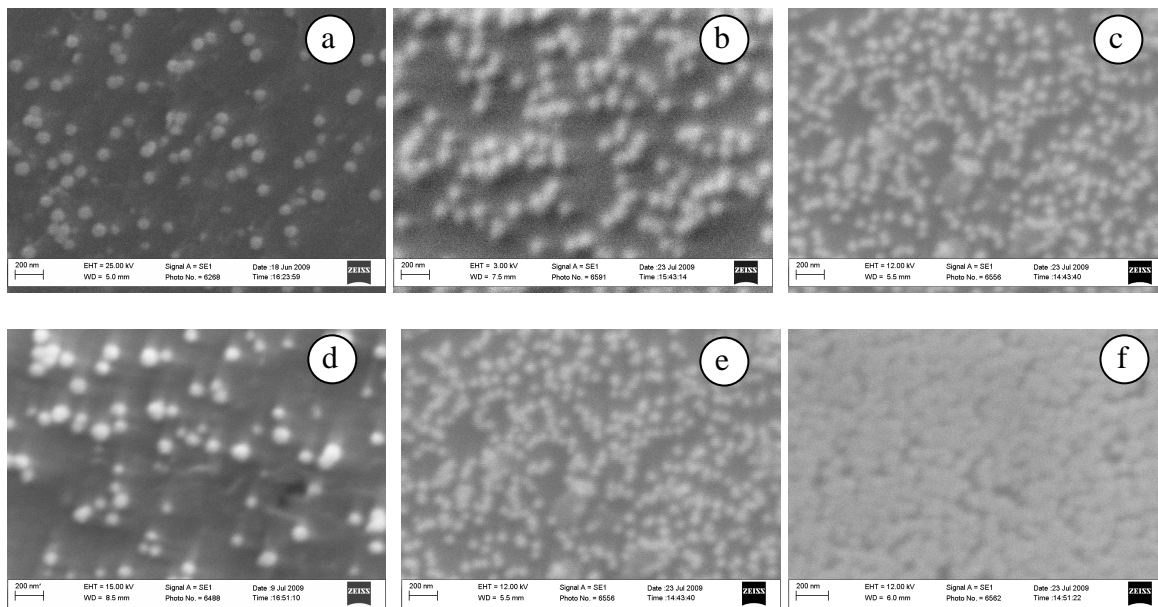


Рисунок. СЕМ поверхні графіту (a...c) та ІТО-склі (d...f) з осадженим паладієм. Параметри імпульсного струму: $\tau_{on}:\tau_{off} = 6:490$ ms; E = -1.5 (a...c), E = -1.0 (d), -1.5 (e), -2.0 (f) V. Тривалість електролізу: 10 хв.

Показано, що із збільшенням тривалості електролізу розміри осаджених частинок зменшуються (фрагменти a...c). Із збільшенням значення катодного потенціалу зростає ступінь заповнення поверхні і водночас зменшується розмір частинок (фрагменти d...f).

1. Кунтий О.І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів: Монографія. – Львів: НУ “ЛП”, 2008. – 208 с.

ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКУ НА ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАКИПУ НА ТЕПЛООБМІННІЙ ПОВЕРХНІ

Пагер С.М., Герасименко Ю.С.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, НТУУ «КПІ», корпус №4
E-mail: Pagier_sveta@ukr.net

Важливими проблемами теплоенергетики України є накип та корозія в теплообмінному обладнанні. Накип при експлуатації теплоагрегатів приводить до зниження теплової продуктивності та збільшенню витрат палива. Корозія металу, спричинена наявністю кисню у воді, незважаючи на зусилля по деаеруванню, є причиною значних втрат, особливо при нагріванні.

Крім негативних наслідків, накип має і позитивний вплив – тонкі суцільні шари солевідкладень можуть блокувати поверхню від доступу кисню і пригнічувати корозійні процеси теплообмінного обладнання. Якщо видалити солевідкладення повністю, то корозійні проблеми виходять на перше місце. Необхідно забезпечувати частково безнакипний режим, що може бути досягнуто контролюванням товщини шару накипу. Це можна реалізувати за допомогою ультразвукового опромінення теплообмінної поверхні.

З літературних джерел відомо декілька способів впливу ультразвуку на сформовану накип. Одні автори вважають, що відмінність амплітуди коливань металевої стінки і шару осадів, сприяє розхитуванню зв'язку осаду з металом і відколу накипу. Інші автори руйнування накипу пояснюють тим, що під дією ультразвукових коливань виникають сили тертя між розчином і кристалами, кавітація в рідині та резонансні коливання кристалів. Висунута гіпотеза, що під дією ультразвуку у воді різко зростає кількість центрів кристалізації, що приводить до кристалізації солей жорсткості в об'ємі рідини.

Руйнівна дія ультразвуку на накип на теплообмінній поверхні проявляється лише при досягненні шару накипу певної величини (0,1-0,2 мм). Оскільки під дією ультразвуку відбувається інтенсифікація процесів масопереносу, то спочатку відбувається швидке формування тонкого щільного шару осадів, який не перешкоджає процесам теплообміну і надійно захищає сталеву поверхню від корозії.

Захисні властивості накипу залежать від різних чинників. Досліджували вплив ультразвуку на кристалізацію солей жорсткості. Осаджували накип при кипінні на поверхню електродів, яку опромінювали ультразвуком та вимірювали швидкість корозії. При опроміненні ультразвуком швидкість корозії знижується до допустимих значень (0,05 мм/рік) при товщині накипу 0,09 мм за 40 годин кипіння та при товщині 0,125 мм за 195 годин – без опромінення. Це підтверджує гіпотезу про інтенсифікацію масообміну при дії ультразвуку. Товщина плівки, яка дає протикорозійний захист поверхні є значно меншою, ніж дозволене значення – 0,5 мм. Такий шар солевідкладень практично не перешкоджає процесам теплообміну і може захищати сталеву поверхню від корозії за умови відсутності пор.

Після озвучення поверхні електродів з шаром осадів (товщина 0,52 мм) в структурі накипу з'явилися тріщини, що може відповідати початку його руйнування. Отже, застосування ультразвуку відповідної інтенсивності дозволяє утримувати товщину накипу на допустимому рівні і при цьому швидкість корозії не перевищуватиме нормативне значення – 0,05 мм/рік. Використання тонких шарів осадів для захисту від корозії має перспективи впровадження в промисловості і може бути реалізовано при застосуванні ультразвуку.

ПІДВИЩЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ЖЕЛАТИН-ІММОБІЛІЗОВАНИХ РОЗЧИНІВ СУЛЬФАТУ МІДІ

Пилипенко О.І.¹, Поспелов О.П.¹, Александров Ю.Л.¹, Камарчук Г.В.²

1 – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»;

2 – Фізико-технічний інститут низьких температур ім. Б.І. Веркіна.

1 – 61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21; тел. (057)707-66-61;

2 – 61103, м. Харків, просп. Леніна, 47; тел. (057)340-22-11.

E-mail: pospelow@kpi.kharkov.ua

Сучасні тенденції наукових розробок в галузі нанотехнологій характеризуються підвищеним інтересом до електрохімічних прийомів синтезу наноструктурних матеріалів, зокрема металевих точкових контактів. Для підвищення рівня технологічності електрохімічного виготовлення точкових контактів перспективним є використання в якості електролітів желатин-імобілізованих розчинів солей металів. Такі системи мають вигляд гелів і при контакті з атмосферою відзначаються підвищеною стійкістю до випаровування. Тому вони здатні довго підтримувати стабільність складу, що забезпечує стаціонарність умов перебігу електрохімічних реакцій. Однак введення до складу розчину іммобілізуючого агента не здатне повністю виключити випаровування електроліту, особливо в умовах тривалої експлуатації в негерметичних об'ємах. Найбільш простим і ефективним рішенням даної проблеми є введення до складу іммобілізованих електролітів гігроскопічних індиферентних добавок.

Нами було досліджено вплив добавок різних солей на підвищення стабільності желатин-імобілізованих розчинів сульфату міді. В якості таких добавок використовувалися наступні солі: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Вибір даних солей був обумовлений тим, що всі вони здатні зв'язувати воду шляхом утворення кристалогідратів і індиферентні в базовому розчині електроліту.

Визначення здатності добавок підвищувати стабільність базового розчину електроліту ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,2 моль/дм³, желатин – 20 г/дм³) проводили гравіметричними дослідженнями в процесі їх атмосферної експозиції.

Експериментальні дані показали, що найменша швидкість випаровування спостерігається при внесенні до складу базового розчину добавок сульфатів кобальту та нікелю у кількості 1 моль/дм³. Дослідження впливу добавок сульфатів кобальту і нікелю на динаміку утворення гелів проводились шляхом вимірювання електропровідності досліджуваних розчинів. Отримані залежності свідчать про те, що зміна електропровідності для всіх розчинів має однаковий характер, незалежно від їх складу.

Результати хронорезистометричних досліджень процесів утворення точкових контактів в желатин-імобілізованих розчинах з солями $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ підтвердили індиферентність цих добавок.

Таким чином, досліджено вплив добавок гігроскопічних солей на стабільність желатин-імобілізованих розчинів сульфату міді. Проведені гравіметричні вимірювання показали підвищення стабільності желатин-імобілізованих розчинів при введенні до їх складу сульфатів кобальту і нікелю. Отримані результати свідчать про принципову можливість використання желатин-імобілізованих розчинів з індиферентними добавками сульфатів кобальту та нікелю в якості електролітів для електрохімічного синтезу точкових контактів.

ЗАХИСНА ДІЯ КОМПОЗИЦІЇ ІНГІБІТОРІВ ДЛЯ СИСТЕМ ОХОЛОДЖЕННЯ ДВС

Проскурін М.М., Сахненко М.Д., Ведь М.В.

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Фрунзе, 21, г. Харків, 61002, Україна
Proskurin_Mukola@mail.ru*

В системах охолодження двигунів внутрішнього згорання застосовують велику кількість різнорідних контактуючих металів та сплавів, кожний з яких може піддаватися корозії або впливати на корозійну поведінку інших як в результаті утворення гальванопар, так і осадження продуктів корозії на поверхні. Ефективним засобом захисту таких систем є інгібування, але наразі використовують композиції інгібіторів на основі сполук шестивалентного хрому, які належать до найбільш небезпечних забруднювачів довкілля. Тому нами було запропоновано екологічно безпечну композицію інгібіторів, ефективність якої було досліджено методами гравіметрії, вольтамперметрії та змінно-струмового імпедансу.

Корозійні випробування металів (мідь, сталь, чавун, латунь, алюміній) проводили у модельному розчині (суміш солей натрію) з додаванням композиції інгібіторів згідно з вимогами ГОСТ 28084-94 для охолоджувальних рідин двигунів внутрішнього згорання впродовж 336 годин при температурі $90 \pm 2^\circ\text{C}$ та постійній аерації. Результати випробувань свідчать, про високу ефективність запропонованої композиції інгібіторів, причому майже для всіх металів спостерігається суттєве зниження швидкості корозії порівняно із ГОСТ.

Імпеданс електродів з міді, сталі, алюмінію вимірювали із застосуванням моста змінного струму Р-5083 у діапазоні частот від 0,1 до 100 кГц. За результатами імпедансної спектроскопії розраховували параметри еквівалентної схеми заміщення: ємність подвійного електричний шару (Cd) та поляризаційний опір (Rp), який зворотнопропорційний струму корозії.

Таблиця 1 – Швидкість корозії металів, г/м²·год

Метал	Норма за ГОСТ 28084-94	За результатами гравіметрії
Сталь	0,040	0,003
Чавун	0,040	0,0004
Мідь	0,040	0,017
Латунь	0,028	0,008
Алюміній	0,028	0,004

Таблиця 2 – Значення параметрів еквівалентної схеми заміщення

Час, тижнів.	Мідь		Сталь		Алюміній	
	Cd, мкФ/см ²	Rp, Ом·см ²	Cd, мкФ/см ²	Rp, Ом·см ²	Cd, мкФ/см ²	Rp, Ом·см ²
1	0,2	920	6	43	0,5	260
2	0,2	1325	4	49	0,7	330
4	0,2	1010	2,5	44	2	230
8	0,2	600	2	47	2	250

Отримані дані свідчать, що розроблена нами екологічна композиція інгібіторів забезпечує високий рівень захисту конструктивних матеріалів системи охолодження та відповідає вимогам ГОСТ, щодо корозійних втрат металу.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗМІНИ КОЕФІЦІЄНТУ ХІМІЧНОЇ ДИФУЗІЇ ЛІТІЮ В ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ СУЛЬФІДАХ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД СТУПЕНЮ ЇХ ЛІТІРУВАННЯ

Ніхорошко І.В., Апостолова Р.Д., Коломoeць О.В., Шембель О.М.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
Дніпропетровськ, пр.Гагаріна, 8 shembel@onil.dp.ua

49005,

Перспективними електродними матеріалами для літєвих акумуляторів показали себе сульфідні перехідних металів ($Me=Mo, Ni, Co, Fe$), отримані електролітично [1]. Для ефективного використання електролітичних Me -сульфідів в літєвих плівкових акумуляторах необхідно ідентифікувати критичні фактори, відповідальні за деградацію електрохімічного процесу, зокрема, визначити механізми транспорту зарядів в електродах. Одним із методів дослідження транспортних процесів в електродах включення є потенціостатичне імпульсне титрування (ПІТ) [2]. За допомогою методу ПІТ визначено коефіцієнт хімічної дифузії іонів літію (D_{Li}), а також проаналізовано омичне падіння потенціалу в залежності від ступеню літєрування електролітичних сульфідів заліза та нікелю. Визначена відповідність максимумів кривих диференційної інтеркаляційної ємності мінімумам коефіцієнту хімічної дифузії іонів літію в залежності від потенціалу електролітичних Me -сульфідних електродів. Так, значення D_{Li} змінюється в інтервалі потенціалів відновлення залізо-сульфідного електроду ($e-Fe_xS_y$) 1,40-1,56 В, як показано на рис.1. Максимуми на кривій диференційної інтеркаляційної ємності (C_{dif})-Е співпадають з мінімумами кривої залежності (D_{Li})-Е.

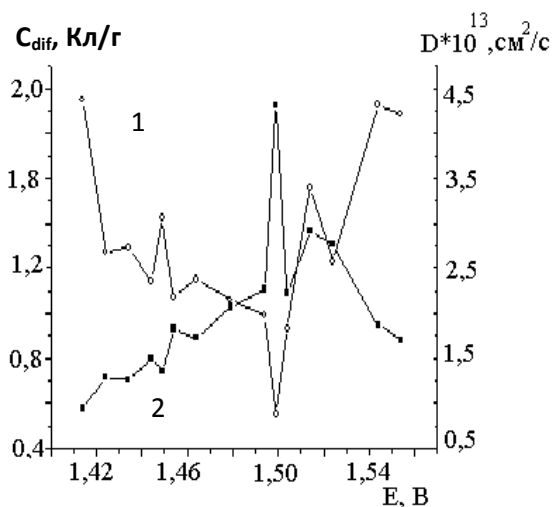


Рисунок 1- Зміна коефіцієнту хімічної дифузії Li^+ (D) та диференційної інтеркаляційної ємності при взаємодії з літєм можливий фазовий перехід з наявністю сил відштовхування між зарядженими частинками. Такий висновок випливає з результатів даної роботи та отриманих раніше [3] з визначенням коефіцієнту взаємодії між зарядженими частинками ($g=4$).

1. М. Нагірний, Р.Д. Апостолова, О.М. Шембель. Синтез і електрохімічні характеристики електролітичних метал-оксидних та метал-сульфідних матеріалів для літєвих акумуляторних систем.–Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2008.- 246 с.

2. Wen C.J., Voukamp B.A., Huggins R.A. // J. Electrochem. Soc. - 1979. - Vol.126.- №12. - P. 2258-2266.

3. Тисячний В., Апостолова Р., Деменков Д., Капітонов О., Шембель О. // Вопр. химии и хим. технологии. - 2007. - №4. - С. 126-129.

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА НА МЕДНОЙ ПОДЛОЖКЕ В СИСТЕМАХ С ТВЕРДЫМ И ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОЛИТАМИА.В. Тронь¹, И.М. Максютя¹, Е.М. Шембель^{1,2}¹ Научно-исследовательская лаборатория химических источников тока, ГВУЗ "УГХТУ", 49005, пр. Гагарина 8, г. Днепропетровск, Украина, тел.: +38 (0562) 47-03-91² Enerize Corporation, Ft.Lauderdale, FL, USA

E-mail: shembel@onil.dp.ua

Химические источники тока (ХИТ) с литиевым анодом зарекомендовали, как перспективный источник питания для электронных устройств благодаря: высоким удельным энергетическим характеристикам, значению разрядного напряжения, низкому уровню саморазряда и широкому температурному рабочему интервалу.

Однако, создание перезаряжаемых ХИТ с литиевым анодом затруднено решением проблемы дендритообразования. Образование тонких кристаллов (дендритов) лития при перезарядке литиевого электрода обусловлено природой происходящих процессов.

Для решения проблемы дендритообразования разработаны литий-ионные ХИТ (свободные от металлического лития), используются полимерные и твердые электролиты (ТЭЛ).

Анализ доступной литературы показал, что применение ТЭЛ в литиевых источниках тока для подавления дендритообразования возможно в нескольких вариантах: твердотельная батарея, т.е. полное отсутствие жидкости; нанесение покрытия на основе твердого электролита на катодах или анодах литиевых источников тока с последующим погружением в жидкий неводный электролит.

К недостаткам полностью твердотельных батарей можно отнести высокое внутреннее сопротивление, сложность изготовления и иногда отсутствие химической или технической возможности совмещения желаемых элементов конструкции.

Однако создание полуэлементов электрод / твердый электролит является неким компромиссом между твердотельными и классическими литиевыми ХИТ. Использование такого подхода позволяет снизить внутренне сопротивление ХИТ и использовать более широкий комплекс активных и конструкционных материалов.

Одним из возможных вариантов применения ТЭЛ в литиевых источниках тока – это использование структуры типа подложка (медь) / твердый электролит. При катодной поляризации такой структуры с литиевым противозлектродом под слой ТЭЛ происходит осаждение металлического лития. К достоинствам такого приема можно отнести формирование литиевого электрода непосредственно в ячейке, т.к. нанесение слоя ТЭЛ на металлический литий крайне затруднено.

Цель данной работы определялась, как разработка способа изготовления и исследование электрохимических свойств полуэлемента подложка (медь) / ТЭЛ. Исследование влияния факторов литиевого осадка на медной подложке в системах с твердым и жидким электролитами. Электрохимические процессы, протекающие на медном электроде при осаждении/растворение лития в системах с твердым и жидким электролитами.

Электрохимические свойства полуэлемента подложка (медь) / ТЭЛ были исследованы методами импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрией и гальваностатическим циклированием, дисковых Li-MnO₂ аккумуляторов в габаритах 2325.

Медь и разработанные ТЭЛ технологически совместимы, что дало возможность на их основе изготовить полуэлементы медь / ТЭЛ. Показано принципиальную возможность осаждения металлического лития сквозь слой ТЭЛ. Эффективность циклирования осадка низкая, однако, она может быть повышена за счет оптимизации конструкции полуэлемента, выбора ТЭЛ, а также при подборе режима циклирования. ТЭЛ не препятствует осаждению лития на медный электрод. ТЭЛ по видимому обеспечивает лучшую сохранность литиевого осадка на медной подложке, по сравнению с медным электродом.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ В МАКЕТАХ ЛИТИЕВЫХ И ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ЖИДКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Тронь А.В., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М.

¹ Научно-исследовательская лаборатория химических источников тока, ГВУЗ "УГХТУ", 49005, пр. Гагарина 8, г. Днепропетровск, Украина, тел.: +38 (0562) 47-03-91

² Enerize Corporation, Ft.Lauderdale, FL, USA

E-mail: shembel@onil.dp.ua

Катодные и анодные материалы в результате взаимодействия с Li^+ -содержащими жидкофазными неводными электролитами обычно покрыты поверхностными пленками (SEI), играющими ключевую роль в преобразовании литиевых и литий-ионных батарей [1]. Снижению необратимой емкости батарей способствует модификация поверхностных пленок добавками, которые вводят в электролит или непосредственно на активный материал, что приводит к изменению морфологии и химического состава поверхности раздела электрод / электролит [1, 2].

В данной работе для повышения эффективности циклирования электролитических сульфидов железа ($e\text{-Fe}_x\text{S}_y$), синтезированных в соответствии с [3], поверхность тонкослойного ($e\text{-Fe}_x\text{S}_y$)-электрода модифицировали, покрывая твердым аморфным неорганическим электролитом в системе $\text{Li}_2\text{O-LiF-P}_2\text{O}_5$ (содержание $\text{Li}_2\text{O} \geq 40$ мол.%). При сравнении электрохимических характеристик немодифицированного и модифицированного сульфидов $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ в макетах литиевых и литий-ионных источников тока с жидким неводным электролитом (1М LiClO_4 ЭК, ДМК), установлено, что модификация сульфидного материала способствует стабилизации разрядной емкости макетов после второго разрядно-зарядного цикла.

Проведен анализ результатов, полученных в макетах с сульфидами $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$, осажденными на алюминиевой подложке и нержавеющей стали. Определена зависимость разрядной емкости модифицированного $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ от скорости разряда. Обнаружено, что для $e\text{-Fe}_x\text{S}_y$ -электрода зависимость поляризационного сопротивления (R_p , Ом см^2) от потенциала (E, В) носит такой же характер, как активная и реактивная составляющие импеданса (Z^I и Z^{II} , Ом см^2) в функции (E). На указанных кривых имеется по два минимума (R_p и (Z^I и Z^{II})) при потенциалах, которые соответствуют максимальной дифференциальной емкости (dQ/dE , мАч/гВ) на кривых (dQ/dE)-E.

Литература:

[1] L.El Quatani, R. Debryvère, C. Siret, P. Biensan, S. Reynaud, P. Iratçabal, and D. Gonbeau // J. Electrochem. Soc. 156 (2) A103-A113 (2009).

[2] Yu-Chan Yen, Sung-Chieh Chao, Hung-Chun Wu, and Nae-Lih Wu // J. Electrochem. Soc. 156 (2) A95-A102 (2009).

[3] Шембель Е.М., Апостолова Р.Д., Нагирный В.М., Баскевич А.С., Литвин П.М. // Электрохимия. 40 (7) 843-851(2004).

[4] Тронь А.В., Носенко А.В., Шембель Е.М. // Материалы X Международной конференции: Тезисы докладов фундаментальных проблем преобразования энергии в литиевых электрохимических системах. – Саратов. – 2008. - С. 199-201.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА NiOOH/Ni(OH)₂ В ПРОЦЕССАХ ЗАРЯДА И РАЗРЯДА

Мальшев В.В, Кошель Н.Д.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»пр.

Гагарина 8, г.Днепропетровск, 49005, тел(0562)470674

valera4563@ mail.ru

В разрядном процессе на оксидно-никелевом электроде (ОНЭ) удельное сопротивление кристаллов активного вещества увеличивается на порядки. Ранее такие данные были представлены в [1] как результат измерений на прессованных таблетках из активного вещества в разной степени окисленности. Однако в [1] определялось сопротивление специально спрессованного порошка, извлеченного из электрода. Имеется возможность определить удельные сопротивления частиц активного вещества на электроде непосредственно в процессе заряда и разряда. Для этого можно использовать в качестве информационного параметра омический скачок потенциала ΔU , наблюдающийся при включении или выключении зарядного или разрядного тока.

Конструкция ячейки специально разработана для проведения зарядно-разрядного циклирования. Электрод заряжали и разряжали с помощью электронного потенциостата в импульсном режиме, с длительностью импульсов тока 0.2 час (ток 1С) и безтоковой паузой 0.1 час. Режим поляризации выбирался так, чтобы длительность обоих дискретных элементов процесса значительно превышала время зарядки ДЭС, но обеспечивала возможность получения нескольких отключений на полном цикле. Результатом измерений является значение омического скачка напряжения, которое затем пересчитывается в удельное объемное сопротивление r_V , Ом·см³.

В работе [2] авторами была разработана математическая модель описывающая динамику изменения состояния тонкого пористого электрода с активным веществом NiOOH/Ni(OH)₂ в процессе разряда. Решение математической модели дает связь между неизвестным удельным сопротивлением активного вещества ρ , и его измеряемым удельным объемным сопротивлением r_V , Ом·см³.

Нами были проведены эксперименты с промышленным гидроксидом никеля производства фирмы “Bochemie” с размером частиц 70-40мкм. Скачок потенциала составлял 3-4мВ, причем на протяжении и заряда и разряда величина омического скачка потенциала практически не изменяется. Это соответствует удельному сопротивлению 2,5-3,3 мОм·см³. Тот факт что сопротивление активной массы не меняется с ходом заряда/разряда и имеет значение по порядку равное сопротивлению заряженной массы, возможно, объясняется шунтированием сопротивления кристаллической решетки сопротивлением межслоевой воды.

1. Барсуков В.З. Теория многоуровневой макрокинетики в динамических системах с твердофазным реагентом. Дисс.докт.хим.наук 02.00.05/ ДХТИ. - Днепропетровск. 1985. -448 с.

2. Н.Д.Кошель, М.В.Костыря*. Закономерности протонного переноса в кристаллической решетке NiOOH в условиях нелинейной диффузии. 1. математическая модель. Вопросы химии и химической технологии. 2009 №4

Работа выполнена при поддержке фонда фундаментальных исследований № Ф25/194 2008, проект Ф25.3/0.79

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ (II), КАК АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ЩЕЛОЧНОГО АККУМУЛЯТОРА, ПОЛУЧЕННОГО РАЗНЫМИ СПОСОБАМИ.

Шевченко М.В., Коток В.А., Коваленко В.Л., Малышев В.В.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

пр. Гагарина 8, г. Днепропетровск, 49005 тел. (0562)47-06-74

Valeriy_e-ch@ukr.net

В современное время промышленность и техника нуждаются в химических источниках энергии с высокими удельными характеристиками, способными эффективно разряжаться большими токами. Одними из старейших и до сих пор перспективных являются щелочные аккумуляторы с оксидно-никелевым положительным электродом.

Характеристики оксидно-никелевого электрода определяются физико-химическими свойствами гидроксида никеля (II), которые зависят от способа его получения.

Целью данной работы было определить возможность использования гидроксидов никеля синтезируемых разными способами в высокоскоростных разрядных режимах (для аккумуляторов Н – типа). В экспериментах были использованы порошки гидроксида никеля, полученные электрохимическим путем в щелевом диафрагменном электролизере с нерастворимым анодом в интервале плотностей тока $10 - 15,7$ А/дм² из раствора сульфата никеля (катодит) и раствора NaOH или смеси NaOH с Na₂CO₃ (анодит) по методике разработанной на кафедре технической электрохимии УГХТУ [1]. В качестве эталонных образцов были использованы порошки промышленных гидроксидов: активированного карбонат-ионом российского завода «АИТ» и чешского производства фирмы «Vochemie». Исследования проводились путем гальваностатического зарядно-разрядного циклирования в ячейке с кадмиевым вспомогательным электродом. Емкость вспомогательного электрода превышала емкость рабочего электрода. В качестве электролита использовался 4,45 М раствор КОН. Режим определения емкости включал в себя три зарядно-разрядных цикла. Заряд во всех случаях осуществляли в течение восемнадцати часов с перезарядом 20% от теоретической емкости. В свою очередь два разряда проводили в пятичасовом режиме при этом считая емкость отданную на втором разряде номинальной (C_{ном}). Третий разряд проводили в режиме 5C_{ном}, считая критерием пригодности использования данного гидроксида времени разряда, которое должно было составлять для аккумуляторов Н – типа не менее 4 минут в таком режиме (ГОСТ Р МЭК 60623-2002).

Структурные характеристики порошков гидроксида никеля были определены с помощью рентгенофазового анализа и дифференциальной термогравиметрии.

1. В.Л. Коваленко, В.А. Коток, В.В. Малышев, Изучение характеристик никель гидроксида, полученных различными способами. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”.-Харків:НТУ “ХПІ”.-2008.-№16.-С.46-49.

Работа выполнена при поддержке фонда фундаментальных исследований № Ф25/194 2008, проект Ф25.3/0.79

КОМБИНИРОВАННАЯ ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ХРОМОСИЛИЦИДНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ И ИНГИБИТОРАМИ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

Погребова И.С., *Янцевич К.В.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

*Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины

Изучено влияние хромосилицидных диффузионных покрытий и их комбинаций с адсорбционными ингибиторами коррозии на коррозионно-электрохимическое поведение стали 20 в водных растворах восстановительных кислот. Покрытия наносили из газовой фазы в специально разработанной реакционной камере с графитовым стаканом с использованием реакционной смеси, содержащей рациональные количества кремния и хрома в течение 6 часов при температуре 1323 К [1]. Комплексное насыщение сталей хромом и кремнием приводит к уменьшению скорости коррозии стали в 10% серной, соляной, фосфорной, уксусной кислот, соответственно в 2,25; 2,11; 4,22, 7,8 раз. Покрытия незначительно снижают перенапряжение водорода на стали (в растворах серной, соляной, фосфорной кислот), заметно тормозят процесс восстановления кислорода (в растворах уксусной кислоты), замедляют анодное растворение стали в активной и пассивной области. Значительное повышение коррозионной стойкости стали с хромосилицидными покрытиями достигается путем введения в агрессивную среду адсорбционных ингибиторов коррозии: четвертичных солей аммония (ДПХ, СПХ), производной тиомочевин (КПИ-2) и их смесей с добавками - синергистами. Среди исследованных добавок наибольшую эффективность проявляет ингибитор СПХ и его комбинации с уротропином (УР) и роданидом аммония. Во всех исследованных растворах, кроме серной кислоты, для указанных ингибиторов выполняется неравенство $\gamma_{\text{комб}} > \gamma_{\text{покр}} \cdot \gamma_{\text{ингб}}$, что свидетельствует о взаимном усилении защитного действия покрытия и ингибиторов. Защитное действие исследованных ингибиторов связано с их адсорбцией на железе покрытия и матрицы стали, влияния адсорбционных частиц на кинетику парциальных реакций процесса коррозии, «залечиванию пор», имеющихся в покрытии и торможением работы гальванической пары «покрытие» – матрица стали.

Таблица. Коэффициенты торможения стали 20 и стали 20 с хромосилицидными покрытиями в присутствии ингибиторов (Время коррозионных испытаний 24 ч)

Ингибитор (концентрация, г/л)	10% H ₂ SO ₄		10 % HCl		10 % H ₃ PO ₄		10%CH ₃ COOH	
	$\gamma_{\text{инг}}$	$\gamma_{\text{комб}}$	$\gamma_{\text{инг}}$	$\gamma_{\text{комб}}$	$\gamma_{\text{инг}}$	$\gamma_{\text{комб}}$	$\gamma_{\text{инг}}$	$\gamma_{\text{комб}}$
ДПХ(3)+НПФ(3)	22,7	14,07	3,7	180,1	11,6	146,4	3,9	19,06
КПИ-2(3)+НПФ(2)	8,7	9,38	2,8	6,78	14,2	112,9	5,2	60,00
СПХ(3)	20,6	19,27	85,8	198,84	4,2	21,82	1,8	14,06
СПХ(3)+УР(2)	-	-	90,6	408,64	5,1	129,04	3,8	52,30
СПХ(3)+NH ₄ CNS(1)	-	22,24	10,9	397,8	5,8	180,6	7,2	72,85

Примечание: Величины коэффициентов торможения $\gamma_{\text{покр}}$, $\gamma_{\text{инг}}$, $\gamma_{\text{комб}}$ рассчитывали как отношения K_m/K_m' , K_m/K_m'' , K_m/K_m''' , где K_m , K_m' , K_m'' , K_m''' - соответственно массометрические показатели скорости коррозии стали, стали с покрытиями, стали в присутствии ингибиторов, стали с покрытиями в присутствии ингибиторов коррозии

1.Способ нанесения карбидных покрытий, Декларационный Патент Украины на изобретение АС 50193 от 15.10.2002 / Лоскутов В.Ф., Погребова И.С., Лоскутова Т.В., Янцевич К.В., Бобина М.Н., Нестеренко Ю.В.

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ НЕСТАЦІОНАРНОГО ЕЛЕКТРОЛІЗУ НА ПРОЦЕС ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ НІКЕЛЮ

Бистріцький С.В., М.І.Донченко, Редько Р.М.
 Національний технічний університет України «КПІ»,
 04056, Київ, пр. Перемоги, 37. Тел.: 044-454-97-37
 fess_666@ukr.net

Використання нестационарних режимів електролізу одержало широке розповсюдження для управління структурою і властивостями покриттів. Ведення електролізу в режимі імпульсного струму обумовлює високі миттєві густини струму в прямих імпульсах, що сприяє утворенню дрібнозернистих осадів. Зворотні анодні імпульси приводять до розчинення найбільш активних ділянок; поверхня стає більш енергетично однорідною, активною для утворення нових центрів кристалізації та рівномірного осадження при подальшому прямому імпульсі.

Метою даної роботи було дослідження впливу параметрів біполярного імпульсного струму на потенціали електрода в процесі електроосадження нікелю. Досліди проводили при однаковій середній густині струму (i_{av}) та однаковій долі електрики (Q_k , Q_a), що витрачається на зворотній процес – розчинення нікелю в анодних імпульсах. Формули, виведені для цих умов, дають можливість однозначно розрахувати величини струмів в катодному (i_k) та в анодному (i_a) імпульсах за заданим співвідношенням їх тривалості (τ_k/τ_a). Так, за умови $Q_a = 0,2 Q_k$, справедливими є формули:

$$i_k = 1,25 i_{av} \cdot (1 + \tau_a/\tau_k) \quad (1)$$

$$i_a = 0,25 i_{av} \cdot (1 + \tau_k/\tau_a) \quad (2)$$

Для підтримки сталого значення середньої густини струму при зниженні τ_k/τ_a зменшували величини i_a та збільшували i_k . Зміну потенціалу електрода в процесі електролізу записували за допомогою осцилографа.

На рисунку представлено залежності максимальних амплітудних значень потенціалу в катодний і анодний період від співвідношення тривалості катодних і анодних імпульсів. Зі зменшенням цього співвідношення катодні потенціали зміщуються в негативний бік через підвищення катодного струму в імпульсі для підтримання постійної величини середнього струму. Тобто поляризація зростає, що обумовлює утворення дрібнокристалічних осадів. Анодні потенціали змінюються в меншому ступені внаслідок протилежного впливу таких факторів: збільшення тривалості анодного імпульсу та зменшення анодного струму. Значна інерційність зміни потенціалу в анодний період призводить до того, що величини потенціалу в період зворотного струму залишаються негативнішими за стаціонарний потенціал нікелю. Мінімальному значенню анодних потенціалів відповідає найвища мікротвердість покриття.

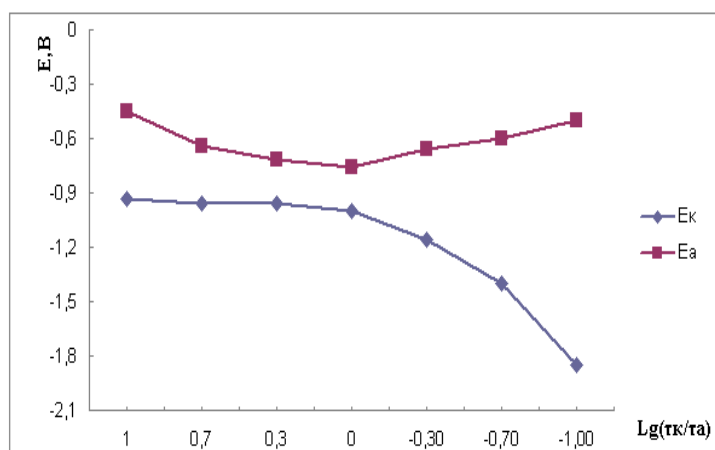


Рис. Параметри процесу електроосадження нікелю при середній густині струму 2 А/дм^2 .

НОВЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Шматок Ю.В., Диамант В.А., Потапенко А.В., Глоба Н.И.

Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины
03142, м.Київ, бульвар Академіка Вернадського, 38-А.

Несмотря на то, что общая доля производства первичных химических источников тока (ХИТ) по отношению к доле производимых аккумуляторов с годами постепенно падает, спрос на них по-прежнему очень велик. При этом количество выпускаемых элементов и батарей растёт быстрыми темпами. Это объясняется ростом выпуска электроаппаратуры разного назначения, нуждающейся в портативных элементах питания. Значительную долю выпускаемых ХИТ занимают элементы на основе системы Li/CF_x (литий – фторуглерод). Благодаря своим качествам именно эта система одной из первых появилась на мировом промышленном рынке среди первичных литиевых источников тока с твёрдофазными катодами. Её основные электрохимические характеристики - теоретическая удельная ёмкость 864 мАч/г, напряжение разряда 2,5 В, а также низкий уровень саморазряда делают элементы и батареи на основе Li/CF_x достаточно привлекательными.

Тем не менее, требования по расширению диапазона температур разряда и хранения, повышению скорости разряда, безопасности эксплуатации, а также снижению цены элементов и батарей остаются актуальными и сегодня.

Одним из факторов, определяющих улучшение перечисленных показателей, является состав электролита. Поэтому задача проведенных нами исследований сводилась к разработке и исследованию новых электролитов на основе системы соль-литий(бис)оксалатоборат (LiBOB) - глимовый растворитель (ГР). Для приготовления электролита использовали соль (LiBOB), синтезированную в нашей лаборатории. Было показано, что электролиты на её основе имеют высокую электропроводность в целом ряде апротонных растворителей и устойчивы в широком диапазоне потенциалов.[1].

Методами импедансной спектроскопии, термического анализа, гальваностатического и потенциодинамического циклирования были исследованы: электропроводность системы LiBOB - ГР в зависимости от температуры; концентрации LiBOB и типа растворителя (моноглим, диглим, тетраглим). термическая устойчивость; диапазон потенциалов электрохимической стабильности; удельная ёмкость CF_x-катодов в элементах дисковой конструкции 2016 в интервале температур от -10°C до +110°C. Было показано, что исследуемые электролиты электрохимически и термически стабильны в указанных интервалах температур, позволяют реализовывать относительно высокие токи разряда при удельной емкости близкой к теоретической.

Кроме того, LiBOB - соль, которая синтезируется из недорогих исходных материалов, экологически безопасна и поэтому разработанные электролиты на её основе могут составить альтернативу электролитам на основе других литиевых солей.

1. Потапенко О.В., Диамант В.А., Глоба Н.И., В.Д. Присяжний В.Д., Фізико-хімічні характеристики електролітів для літієвих акумуляторів на основі біс(оксалато)борату літію., Доповіді НАН України, 2009, с.150-154

МИКРО- И МАКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ Co-W ПОКРЫТИЙ В КОНТРОЛИРУЕМЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

С.А. Силкин*, С.С. Белевский**, А.В. Грэдинарь*,

*Приднестровский государственный университет им. Т.Г.Шевченко, ул. 25 Октября,
128, г. Тирасполь

**Институт прикладной физики АН Молдовы, ул Академией,5, г.Кишинев, MD-2028,
Республика Молдова
longamin@rambler.ru

Электролитические CoW покрытия, получаемые из цитратных растворов, при определенной концентрации W в покрытии являются нанокристаллическими (характерный размер кристаллитов находится в пределах нескольких нанометров). Именно этим объясняются их уникальные трибологические, механические и коррозионные свойства. Учитывая также, что технология получения этих покрытий основана на использовании экологически чистых электролитов при значениях pH, близких к нейтральным, они являются наилучшими кандидатами в качестве альтернативы электролитическим хромовым покрытиям, технология получения которых связана со множеством экологических рисков.

Управление составом таких покрытий (а следовательно, и свойствами) осуществляется различными способами и, прежде всего, составом электролита и режимами осаждения. Однако, при заданном составе электролита соотношение концентраций компонентов в покрытии сильно зависит от гидродинамических условий их получения. Это, в свою очередь, требует исследования особенностей формирования таких покрытий в контролируемых гидродинамических условиях.

В настоящей работе исследовано влияния гидродинамики на микро- и макрораспределение скоростей осаждения CoW покрытий с использованием ячейки Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом (ВЦЭ).

Используемые цилиндрические образцы из латуни перед электроосаждением покрывались никелевым подслоем. Микрораспределение определяли измерением шероховатости поверхности (по Ra, профилограф-профилометр Surftronic-Taylor Hobson). Поскольку на ВЦЭ в ячейке Хулла имеет место распределение плотностей тока, измеренные локальные значения Ra относили к значениям плотностей тока первичного распределения в конкретной точке поверхности ВЦЭ. Предварительно определяли Ra исходной поверхности (после осаждения на цилиндр никелевого подслоя). Средние плотности тока изменяли от 0,5 до 2 А/дм². Осаждение проводили в гальваностатических условиях. Количество пропущенного электричества было постоянным и равным 560 Кл, При этом локальные значения толщин электроосажденных слоев варьировали от 5 до 40 мкм в зависимости от условий обработки (скорости вращения, средней плотности тока).

Показано отсутствие влияния гидродинамики на шероховатость поверхности. Установлено уменьшение рассеивающей способности электролита при увеличении скорости вращения электрода. Определены условия максимальной однородности состава покрытий и влияния гидродинамики на их микротвердость.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ВОДОРОДНОГО ЭЛЕКТРОДА ТОПЛИВНОГО-ЭЛЕМЕНТА С ИОННОБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

Смирнова Е.В., Сухойван А.С.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

49000, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 8, тел. (0562) 470674

e-mail: peper-t@mail.ru

Наиболее перспективным и экологически чистым источником энергии является водородно-кислородный топливный элемент с твердополимерным электролитом – ионообменной мембраной. Основным элементом такого топливного элемента является электродно-мембранный блок (ЭМБ), представляющий собой полимерный электролит – мембрана, с двух сторон которой тем или иным способом нанесены электроды. Электроды – активные массы, содержащие носитель с осажденным на него катализатором выполняют две функции, а именно обеспечивают место протекания реакции и транспортировку газа. Поэтому такая система должна содержать как гидрофильные поры, так и гидрофобные. Для создания гидрофобных пор используются гидрофобизаторы, такие как фторопластовая суспензия. От соотношения гидрофильных и гидрофобных участков в активном слое зависит стабильность работы ЭМБ, короткая возможна при обеспечении эффективного протекания массообменных процессов.

Цель данной работы – установить влияние содержания фторопластовой суспензии на активность анодно-мембранных блоков в процессе электрохимического окисления водорода.

Сравнение каталитической активности анодно-мембранных блоков (АМБ), содержащих различное содержание фторопластовой суспензии проводили в водородно-водородной ячейке [1] при температуре 90°C и поляризации 0,4В. Активность АМБ в процессе ионизации водорода уменьшалась в среднем в 1,5 раза при увеличении содержания фторопласта в 2 раза (25÷55 % масс. сухого фторопласта от общей массы активной смеси).

Литература:

1. Кошель Н.Д., Серебринский В.М., Смирнова Е.В. Установка для исследования процесса ионизации водорода в системе с твердополимерным электролитом // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. - №3. – С. 161-163.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С СЕРУ И АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Мартиненко А.П.

Кировоградский национальный технический университет
25006 г.Кировоград, пр.Университетский 16, к.505, т. 0522-39-04-01
V_Martynenko @ mail. ru

Исследования комплексов металлов с серу и азотсодержащими лигандами (ксантогенаты и фенилендиамины) с применением полярографии представляют большой интерес как для характеристики комплексов, так и для разработки методов анализа с использованием реакций комплексообразования. Целесообразность полярографического исследования разнолигандных комплексов в органических растворителях обусловлена тем, что в этих условиях появляется возможность установить образование комплексов в необычном состоянии окисления центрального атома, неустойчивого в водном растворе. Кроме того, полярографические исследования в неводных растворителях позволяют получить сведения о взаимодействии первичных продуктов электродной реакции с растворителем, а также об их дальнейших превращениях.

Результаты исследования электрохимического восстановления комплексов металлов с серу - азотсодержащими лигандами позволило высказать некоторые соображения о механизме электродных реакций в неводных средах и рассмотреть влияние природы центрального атома и лиганда на основные характеристики разряда и устойчивость хелатов этого типа в растворах. В зависимости от характера электродного процесса изученные комплексные соединения были разделены на две группы.

Электровосстановление комплексов первой группы на ртутном капаящем электроде в диметилформамиде протекает в одну ступень с потреблением двух электронов на молекулу хелата и образованием амальгамы металла. Такой механизм электродной реакции характерен для хелатов серу - азотсоединений с кадмием. Низшие степени окисления для металлов, за исключением комплексов меди (I), не характерны. В тех случаях, когда наблюдается стабилизация низших степеней окисления, она обусловлена способностью лигандов принимать дополнительные электроны на свои вакантные орбитали.

Судя по потенциалам восстановления ионов кадмия и меди (все - в степени окисления +2) и их хелатов с серу-азотсоединениями, в первом приближении можно считать, что энергия низшей вакантной орбитали таких комплексов определяется, в основном, энергией атомных орбиталей металла. Возможно также, что электровосстановление может происходить путем переноса одного электрона с одновременным освобождением относительно низко лежащего энергетического уровня центрального иона. Перенос второго электрона на этот уровень происходит при том же потенциале.

Комплексы серу-азотсоединений с ионами типичных переходных металлов - никеля (II) и кобальта (III) составляют вторую группу исследованных хелатов. Они восстанавливаются в условиях полярографии постадийно с переносом по одному электрону на каждой из стадий и образованием промежуточных комплексных частиц с центральным атомом в формально низком состоянии окисления. К этой группе можно отнести также комплексы цинка, восстановление которых на ртутном капаящем электроде протекает по аналогичному механизму.

ФОРМУВАННЯ ОСАДІВ НА ПОВЕРХНІ СТАЛІ ПРИ ПІДВИЩЕННІ рН

Васильєв Г.С., Герасименко Ю.С.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

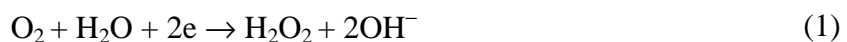
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4, тел. 236-97-74

vassilyev@voliacable.com

На сьогоднішній день більша частина металофонду України знаходиться у важкому стані, а подекуди й в аварійному. Велику долю металофонду займають трубопроводи гоподарсько-питного водопостачання та комунального теплопостачання. Корозія в таких системах проходить з кисневою деполяризацією, звичайно нерівномірно з утворенням виразок. Щороку мають місце пориви теплотрас, перебої в подачі води та тепла, підтоплення територій. Заміна трубопроводів на нові вимагає значних капіталовкладень і не може бути здійснена на сьогоднішній день. Тому перспективним є напрям використання природних компонентів корозійного середовища для захисту від корозії таких систем.

Останнім часом набуває все більшого поширення магнієвий метод захисту від корозії. Цей метод заснований на введенні шляхом електролізу у воду іонів магнію двовалентного без введення додаткових аніонів. Йони магнію приймають участь у формуванні фазових бар'єрних плівок на кородуючих поверхнях. Хоча метод показав високу ефективність та екологічну безпеку, відомостей про механізм формування захисних шарів в літературі недостатньо.

В процесі корозії сталі з кисневою деполяризацією у водному нейтральному середовищі відбувається зростання рН приелектродного простору, що веде до утворення шарів важкорозчинних сполук середовища з гідроксид-іонами. Подібні процеси, як відомо з літератури, проходять при катодному захисті поверхні. Потенціал поверхні, що захищається, зсувається в негативний бік і на поверхні протікає реакція відновлення кисню:



рН приелектродного шару може досягати значень 9.3-9.6. Відбувається зміщення вуглекислотної рівноваги:



і, як наслідок, випадіння в осад карбонату кальцію ($\text{pH}_s=7.5$) і магнію ($\text{pH}_s=7.7$):



При таких величинах рН можливе випадіння в осад гідроксиду магнію ($\text{pH}_s=9.5$):



Відповідно до літературних даних важливий вплив на структуру осадів має співвідношення кальцію до магнію. Так, у воді де немає іонів магнію, відбувається утворення кристалічного осаду з кальциту та арагоніту. При цьому відбувається часткове закриття поверхні плівкою, що блокує доступу кисню до металу. У присутності іонів магнію на поверхні електроду при катодній поляризації утворюється тонкий шар, що містить іони магнію але без ознак кристалічної структури. Методами скануючої електронної мікроскопії та порошкової рентгенівської дифракції виявити будь-які кристалічні утворення не вдалося.

З урахуванням процесів, що перебігають на поверхні сталі при збільшенні рН приелектродного шару механізм магнієвого захисту можна представити як процес закриття пор у шарі продуктів корозії більш дрібнодисперсним желеподібним шаром гідроксиду магнію.

ФАЗОВЫЕ ЗАЩИТНЫЕ СЛОИ НА МЕТАЛЛАХ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Вишневская Ю.П., Цирулева Ю.В., Нижник Т.Ю., Ткаленко Д.А.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

03056, Киев-56, пр. Победы, 37, корпус 4

vishnevsk@mail.ru

Во многих случаях защитный эффект от введения органических ингибиторов (ОИ) обусловлен формированием на металлах фазовых, полимолекулярных слоев. Такие 3D-слои состоят из малорастворимых комплексов ОИ с катионами корродирующего металла и выполняют роль диффузионных барьеров. Фазовые 3D-слои обнаруживаются на изображениях, полученных на SEM и AFM. Дополнительное подтверждение образования полимолекулярных слоев получено при изучении характера изменения во времени суммарного поляризационного сопротивления R_p (СПС), которое включает сопротивление блокирующего слоя. Научные основы метода поляризационного сопротивления были заложены Вагнером и Траудом. В дальнейшем этот метод получил развитие в работах Ю.С. Герасименко.

После погружения железного электрода в растворы H_2SO_4 , в которых присутствуют ОИ, СПС увеличивается со временем по параболическому закону и достигает своего практически постоянного значения не за секунды, как это должно было бы быть в случае физической адсорбции, а в течении нескольких часов. Поэтому такой рост СПС мы связываем с формированием защитного фазового слоя. Этот рост относительно медленный, поскольку он связан с диффузионными процессами в уже образованном слое. Показано, что экспериментально получаемые параболические зависимости поляризационное сопротивление-время ($R_p - t$) превращаются в прямые линии в координатах $\lg R_p - \lg t$. Наклон прямых в случае использования полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) и полигесаметиленбигуанидина (ПГМБ) составляет 0,5. Это свидетельствует о чисто диффузионном контроле процесса роста слоев. В этом случае кривые $R_p - t$ линеаризируются в координатах $R_p - t^{0.5}$. При использовании в качестве ОИ аминокислот (цистеина, метионина, ацетилцистеина) наклон прямых в координатах $\lg R_p - \lg t$ составляет 0,6...0,7. В соответствии с нашими представлениями, это является признаком того, что рост защитного слоя в этих случаях происходит в диффузионно-кинетическом режиме или что рост пленки сопровождается его растворением по границе ее контакта с агрессивной средой (0,5 М H_2SO_4). В любом случае установленный характер изменения СПС во времени свидетельствует об образовании на поверхности металла фазовых слоев, благодаря которым происходит снижение скорости коррозионного разрушения металла. Если бы на поверхности металла формировался тонкий слой ОИ, подобный адсорбционному слою, должна была бы оправдываться полулогарифмическая зависимость СПС от времени экспозиции. В действительности же при использовании аминокислот и производных гуанидина прямые линии в координатах $R_p - \lg t$ не получаются.

Установлено, что с увеличением концентрации аминокислот и гуанидинов наблюдается некоторый рост поляризационного сопротивления (параллельный подъем кривых на графиках), однако, наклон прямых $\lg R_p - \lg t$ не изменяется. Это позволяет сделать вывод о том, что повышение концентрации ингибитора не приводит к изменению механизма ингибирующего действия. Более высокие значения СПС, которые наблюдаются в случае ПГМГ, свидетельствуют о формировании на поверхности металла более толстой или более плотной защитной пленки.

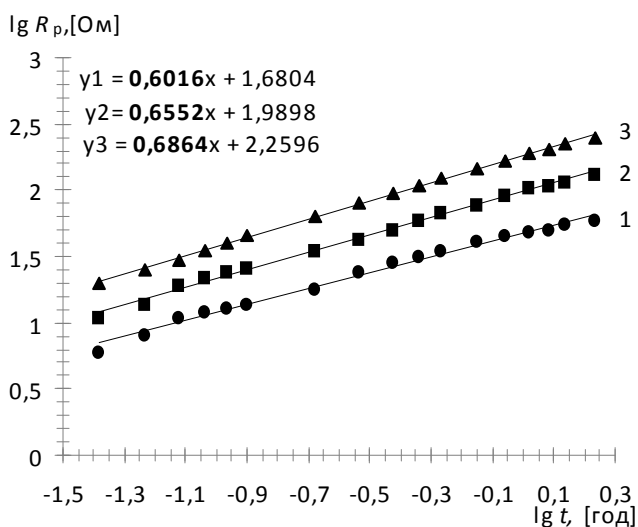
ВПЛИВ МЕТІОНІНУ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНУ ТА КОРОЗІЙНУ ПОВЕДІНКУ СТАЛІ У КИСЛИХ РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Вишнеvsька Ю.П., Карпчук Л.Л., Ткаленко Д.А.
 Національний технічний університет України «КПІ»
 03056, Київ-56, пр. Перемоги, 37, корпус 4
vishnevsk@mail.ru, millena@ukr.net

Ефективним методом захисту металів від корозії в кислих середовищах є використання органічних інгібіторів. Механізм та природу захисної дії ряду інгібіторів на цей час не можна вважати остаточно встановленими. У даній роботі обґрунтовується гіпотеза, згідно з якою захисна дія амінокислот, зокрема метіоніну $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{NH}_2$ (МТІ), пов'язана з утворенням на поверхні металу малорозчинних металоорганічних комплексів внаслідок взаємодії МТІ та катіонів металу, що самочинно утворюються у розчинах поблизу металу. Амінокислоти є привабливими як інгібітори корозії, оскільки вони відносно легко виробляються з достатньою чистотою та низькою вартістю, мають високу розчинність у водних розчинах, а, головне, вони є «зеленими»

інгібіторами, що не отруюють навколишнє середовище.

Перш за все, встановлено, що ступінь захисту МТІ досягає 70...90%, що свідчить про достатню ефективність його як інгібітора. Для доказу зазначеної вище гіпотези про механізм дії МТІ запропоновано і використано принципово новий метод аналізу результатів вимірювання поляризаційного опору R_p , зокрема його залежності від тривалості контакту металу з корозійним середовищем (розчини H_2SO_4 з МТІ). Встановлено, що залежності $\lg R_p$ від логарифму тривалості перебування сталі у 0,5 М розчинах H_2SO_4 з МТІ описуються прямими лініями. Це свідчить про те, що захисна дія МТІ обумовлена утворенням фазового шару з продуктів взаємодії МТІ,



Залежність $\lg R_p = f(\lg t)$ на залізному електроді: 1 – 0,5М H_2SO_4 + 0,5 г/л МТІ; 2 – 0,5М H_2SO_4 + 2 г/л МТІ; 3 – 0,5М H_2SO_4 + 5 г/л МТІ

який росте у часі з дифузійним контролем за параболічним законом. З малорозчинних комплексів на поверхні металу утворюється дифузійний бар'єрний шар, що призводить до уповільнення корозійного процесу. З наведених рівнянь видно, що нахили графіків $\lg R_p = f(\lg t)$ дещо більші ніж ті, що є характерними для чисто дифузійного росту пасивуючих шарів на поверхні металу (0,602...0,686 замість 0,5). Крім того, нахил прямих збільшується при підвищенні концентрації МТІ. Це означає, що в умовах корозійного процесу є свої особливості росту захисних шарів, які розглядаються з урахуванням масопереносу та переносу заряду як у самому блокуючому шарі, так і на межах розділу метал/захисний шар та захисний шар/розчин H_2SO_4 . Аналіз показує, що додаткова інформация про властивості захисного шару та закономірності його формування може бути одержана при проведенні більш довготривалих експериментів (час експозиції більше 2-ох годин).

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ КАК АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ЩЕЛОЧНЫХ ХИТ ИЗ ПРОМЫВНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Гречанюк А. А., Малышев В. В., Коваленко В. Л., Коток В. А.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»пр.

Гагарина 8, г.Днепропетровск, 49005, тел (0562)470674

На данный момент актуальной является проблема загрязнения водных ресурсов отходами химических производств, среди которых, промывные воды гальванических производств занимают одно из первых мест. Также отмечается тенденции к переходу на ресурсосберегающие и малоотходные технологии, которые вызваны резким ростом цен на ресурсы. Поэтому экономически обоснованным является извлечение веществ в легко утилизируемой форме.

Предлагаемый авторами метод обработки промывных вод после никелирования, позволяет извлекать никель в виде гидроксида. Целью данной работы была оценка возможности получения гидроксида никеля, пригодного для использования в активной массе щелочных аккумуляторов из реальных промывных вод. Способ получения гидроксида никеля описан в [1]. Образцы получали из раствора из ванны улавливания, после блестящего никелирования с блескообразующей добавкой «НИГАЛ», прошедших различную подготовку: очищенной от ионов железа, а также из промывной воды, очищенной от ПАВ методами пузырьково-пленочной экстракции и сорбции активным углем. Различные методы подготовки промывных вод использовались для определения влияние поверхностно активных веществ (ПАВ) и ионов железа, содержащихся в растворе, на электрохимическое поведение полученного гидроксида никеля. Структурные отличия образцов фиксировались снятием рентгеновских дифрактограмм Электрохимические свойства полученного гидроксида никеля определялись методами проведения гальваностатического зарядно-разрядного циклирования, снятием циклических вольтамперограмм. Полученная удельная емкость образцов показана в табл. 1.

Таблица 1

Способ обработки промывной воды	Маркировка	Q _{уд} , мА·ч/г (№ цикла)
Без обработки	A	120.12 (4)
Обработка H ₂ O ₂	B	150.28 (4)
Очистка от ПАВ пузырьково-пленочной экстракцией	C	193.63 (3)
Доочистка от ПАВ активированным углем	D	156.02 (3)

Выводы:

1) Образцы, полученные при оптимальных условиях, не уступают по удельной емкости промышленным образцам;

2) Наилучшие разрядные характеристики показали гидроксиды, полученные из промывных вод, при удалении ПАВ методом пузырьково-пленочной экстракции.

Литература

1. Гречанюк А. А., Коваленко В. Л., Малышев В. В., Коток В. А. Использование щелевого диафрагменного электролизёра для локальной обработки гальванических промывных вод и регенерации электролитов. // Научно-техническая конференция преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов инженерного факультета. Материалы конференции. – СумДУ, Сумы – 2008. – с. 159-160.

LEAKAGE CURRENT LIKE SELF-DISCHARGE PERFORMANCE IN SUPERCAPACITORS

D. Gromadskyi, V. Izotov

National technical university of Ukraine "Kyiv polytechnic institute"

03056, Kyiv, Peremogy av., 37, build. 4, phone: (044) 4549795

d.gromadskyi@gmail.com

Electrochemical double layer capacitors as known as supercapacitors are fundamentally new power supplies which have usable energy density of 5 W·h/kg with pulse power capability about 2 kW/kg at 95 % efficiency [1]. Such performances make for using of supercapacitors in hybrid electric vehicles, consumer electronics, space industry etc. [2]. But together with specific energy performances there is one substantial parameter which describe the ability to save of cumulative energy over a long period of time. This parameter is leakage current.

Electrochemical processes reducing to leakage currents can sort on two groups (reversible and irreversible). Analysis of reversible electrochemical processes which reduce to removable leakage currents has been cited in review [3]. Unremovable leakage currents consist of ones which depend with electrochemical electrolyte decomposition at work of supercapacitor. This work was dedicated to definition of boundary (unremovable) leakage currents and its connection with energy performances of supercapacitors.

Unremovable leakage currents should be described by "shuttle" mechanism, be proportionate to visible surface area and ones mustn't depend on activated carbon material according to model conception about electrochemical processes which are occurred in supercapacitors. Supercapacitor's samples were made from electrodes with equal visible surface area to experimental check-up of model conception. Electrodes were a thickness miscellaneous and ones were manufactured from activated carbon materials with very different porous structure. The potential difference between the two terminals of the supercapacitor was recorded on open circuit as a function of time following discharging[3]. Samples were withstood voltage during 1 hour in order to eliminate of inner relaxation effect [4]. Data-processing operation has showed that model conception about unremovable leakage currents is confirmed.

We have established that leakage current of supercapacitor doesn't depend from impurities which are contained in electrode/electrolyte and its value is defined only visible surface area of carbon electrode. As value of leakage currents is constant and capacitance is increased under electrode thickness grows, values of specific leakage currents are decreased. Thus we can draw a conclusion that the energy density is larger the specific leakage currents is smaller.

References

1. Burke A. R&D consideration for the performance and application of electrochemical capacitors // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 53. P. 1083–1091
2. Nishino A. Capacitors: operating principles, current market and technical trends // *Journal of Power Sources*. – 1996. – V. 60. P. 137–147
3. Conway B. *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. Kluwer Academic / Plenum New York. – 1999. – 698 p.
4. Ізотов В.Ю., Громадський Д.Г., Малетін Ю.А. Моделювання та розрахунок робочих параметрів суперконденсатора // *Наукові вісті НТУУ „КПІ”*. – 2008. – №6 (62). – С. 114–118

ВПЛИВ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК СВИНЦЮ НА КОРОЗІЮ ПІДЗЕМНИХ КОМУНІКАЦІЙ

Букет О.І., Ващенко О.М., Головерса Є.В.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корп. 4, тел. 454-97-37
buket@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Останнім часом зросла увага до впливу продуктів окиснення металів і сплавів як у вигляді гідроксидів так і координаційних сполук на корозію металевих конструкцій в замкнених (системи оборотних вод) і обмежених (локальні витоки природних вод) об’ємах. Потреба у такому детальному кількісному вивченні цих процесів пов’язана з розробкою систем автоматичного моніторингу корозії і електрохімічного захисту від неї. Серед багатьох досліджених у цих роботах сполук обходять увагою продукти окиснення свинцю, які традиційно вважаються каталітичною отрутою для більшості реакцій, у тому числі й катодного відновлення кисню.

Зважаючи на застосування свинцю при з’єднанні тубінгів метрополітену, бронюванні кабелів зв’язку та в інших випадках будівництва та оснащення підземних комунікацій видається важливим перевірка впливу цього здатного до утворення координаційних сполук металу, тим більше, що в умовах підземних комунікацій витоки ґрунтових вод насичені вуглекислим газом і гідрокарбонатами, відомих як ліганди сполук важких металів з пероксидазними властивостями [1].

Як відомо, катодне відновлення кисню може перебігати як без утворення стабільних проміжних сполук безпосередньо до води (константа швидкості K_1), так і з утворенням перекису водню як проміжної речовини, що може вільно переноситися від межі поділу “електрод – електроліт” в об’єм розчину. В останньому випадку процес можна описати як двостадійний, у якому перша стадія відновлення кисню до перекису характеризується константою K_2 , а наступна – відновлення перекису до води, – константою K_3 . Співвідношення цих констант у значній мірі визначає механізм і кінетику корозійних процесів з катодним і змішаним контролем, а враховуючи появу радикалів також у деякій мірі для випадку анодного контролю.

Дослідження показали, що продукти контактної корозії свинцю у воді мають підвищену, порівняно з розрахунками за добутком розчинності гідроксиду при $\text{pH} \geq 7$, розчинність за присутності від $3 \cdot 10^{-3}$ М гідрокарбонату внаслідок утворення координаційних сполук. Останні мають змінювати кінетику деполяризації процесу корозії конструкцій, розміщених далі/нижче у водному потоці обмеженого об’єму. При цьому незначне зниження K_2 супроводжується різким зростанням K_3 і відповідає сумарному прискоренню катодного процесу на конструкціях, розміщених за потоком ще далі/нижче, де окрім розчиненого кисню відновлюється також вище утворений і недовідновлений перекис.

Виявлений у гідрокарбонатного комплексу свинцю (II) ефект функціональної аналогії каталізатору пероксидази може сприяти виникненню непередбачених зон локальних корозійних руйнувань при тому, що засоби моніторингу, які вимірюють швидкість корозії за межею зони осадження сполук свинцю, сигналізуватимуть про утримання корозії у допустимих межах.

Література

1. А.Я. Сычев, В.Г. Исак. Каталазные, пероксидазные и оксидазные свойства координационных соединений марганца // Успехи химии. – 1993. - № 3. – Т. 62. – С.303-315.

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ФОСФАТОВ И ПОЛИФОСФАТОВ В ВОДЕ РАЗНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ

Шендрик М.А., Белоусова Н.А.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4. (044)454-97-37

E-mail: n_bilousova@ukr.net

В связи проблемами экологической безопасности окружающей среды необходимым условием подбора ингибиторов есть их токсическая безопасность. В качестве таковых для выбраны гидрофосфат Na_2HPO_4 (ГФН), как самый сильный ингибитор из фосфатов, и полифосфатный ингибитор SeaQuest (SQ), который отличается шарообразной структурой и комплексообразующими свойствами. В работе поставлена задача сравнить эффективность этих ингибиторов в экологически безопасных концентрациях (0,435; 2,04; 3,5 мг/дм³) и более высоких (10 и 50 мг/дм³) в воде различной минерализации, поскольку коррозивность воды в значительной степени определяется ее составом. При исследовании поляризационных характеристик малоуглеродистой стали 20 в мягкой (J_0 1,14 мг-экв/дм³; солесодержание 410 мг/дм³) и жесткой (J_0 7,5 мг-экв/дм³; солесодержание 2098 мг/дм³) модельных водах установлено, что для вышеуказанных ингибиторов они существенно отличаются. Так, с увеличением концентрации ГФН в воде малой жесткости, величина предельного диффузионного тока по кислороду, которая определяет скорость коррозионного процесса в целом, уменьшается в пять раз. Очевидно, ГФН вытесняет молекулы кислорода из приэлектродного слоя, усложняя реакцию деполяризации. В жесткой воде скорость катодной реакции, наоборот, увеличивается. Ингибитор SQ не изменяет величину предельного диффузионного тока в мягкой и жесткой воде. Вероятно, это связано со стабилизирующими и комплексообразующими свойствами SQ и отличиям адсорбционных процессов ГФН и SQ на поверхности стали. При этом область потенциалов, соответствующая диффузионному восстановлению кислорода, несколько увеличивается с ростом концентрации ингибиторов. Это, очевидно, обусловлено конкурирующей адсорбцией анионов и молекул кислорода в поверхностном слое металла. В небольших концентрациях оба ингибитора незначительно снижают скорость анодной реакции, а с увеличением концентрации до 50 мг/дм³ коррозионный потенциал облагораживается примерно на 0,1 В и скорость анодной реакции снижается в большей степени. Изменение скорости коррозии во времени в неподвижной воде и при перемешивании исследовали методом поляризационного сопротивления в течение 30 часов посредством прибора Р5126. Определение эффективности ингибиторов проводили в соответствии с ДСТУ 3895-99, при этом соотношение площади электродов к объему раствора составляло 41,6 см²/дм³. Было установлено, что в мягкой воде без перемешивания при концентрациях ингибиторов ниже предельно допустимой, скорость коррозии в первые 2 часа снижалась от 0,12 до 0,09 мм/год. С увеличением концентрации от 10 до 50 мг/дм³ в начале измерений скорость коррозии снижалась в тех же пределах, однако в мягкой воде отмечалось стимулирование коррозии в последующий период. Перемешивание воды повышает показатели скорости коррозии в 3 - 4 раза, что согласуется с диффузионным характером процесса. Однако и в мягкой и в жесткой воде наблюдается торможение коррозии со временем, γ достигает 1,2 при экологически безопасных концентрациях ингибиторов. При включении перемешивания защитная пленка не разрушается потоком воды, а при концентрации ингибиторов 50 мг/дм³ перемешивание практически не влияет на скорость коррозии и γ достигает 10 для ГФН и 12 для SQ.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ МОДУЛЬ З ПАРАЛЕЛЬНИМ РОЗМІЩЕННЯМ СЕНСОРА І ГЕНЕРАТОРА ГАЗУ ДЛЯ МОНІТОРИНГУ ПОВІТРЯНОГО СЕРЕДОВИЩА

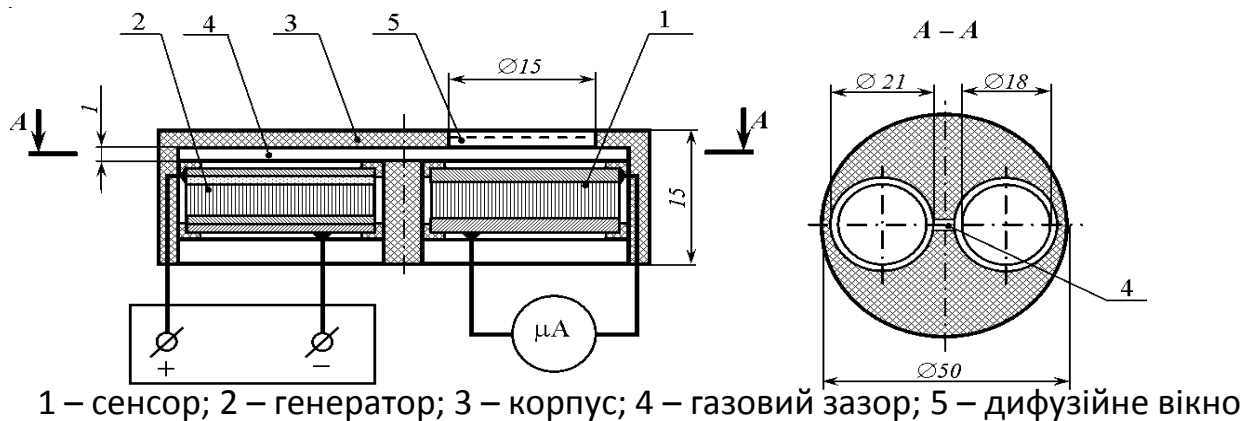
Мірошниченко Ю. С., Лінючева О. В., Кушмирук А. І.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
НТУУ «КПІ»

03056, м. Київ, пр. Перемоги 37

e-mail: MiroshkaJ@bigmir.net

На кафедрі технології електрохімічних виробництв НТУУ «КПІ» розроблено модуль з тандемним розміщенням сенсора і генератора, якому притаманний тривалий час перехідних процесів. Даний недолік змусив провести пошук способів прискорення одержання результатів для калібрування сенсорів. Запропоновано електрохімічний модуль з паралельним розміщенням сенсора і генератора (рис. 1). Загальний вигляд перехідних характеристик реакції сенсора на роботу вбудованого генератора газу є однаковим для тандемного і паралельного розміщення, проте, як показали додаткові експерименти, застосування паралельного розміщення дозволяє дещо скоротити тривалість перехідного процесу й підвищити сигнал сенсора, порівняно з тандемним. Причиною є суттєво менша площа поверхні конструкційних елементів, з якими контактує газ на шляху від генератора до сенсора при паралельному компонуванні у порівнянні з тандемним.



Досліди проведено на прикладі модуля з паралельним розміщенням сенсора і генератора хлору. Сигнал сенсора при паралельному розміщенні має більше значення, ніж при тандемному. Даний ефект спричинений сорбуванням частини хлору та його відновленням безпосередньо на реборді допоміжного електрода сенсора, що можна легко усунути, забезпечивши повну ізоляцію бокової поверхні. Для економії ресурсу генератора по хлору перевагу було віддано більш коротким імпульсам з більш високою силою струму.

Паралельне розміщення сенсора і генератора є більш вигідним з точки зору метрологічних характеристик модуля. Недоліком паралельного розміщення є лише нестандартний (з огляду на уніфіковану серію амперометричних сенсорів НТУУ “КПІ”) корпус більш ніж у двічі збільшених габаритів.

**ПРОБЛЕМИ СТВОРЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ АМ-
ПЕРОМЕТРИЧНОГО ТИПУ**

Нагорний О. В., Лінючева О. В.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”
(НТУУ «КПІ»)

03056, м. Київ, пр. Перемоги 37

E-mail: al_chemist@meta.ua

Створення електрохімічного газового сенсору (первинного перетворювача) зазвичай починають з підбору каталітично активних компонентів індикаторного електрода. Склад індикаторного електрода підбирається таким чином, щоб зміщення потенціалу у безструмовому режимі при контакті електрода з визначуваним газом було максимальним відносно потенціалу в фоновому середовищі (в повітрі). Також індикаторний електрод повинен бути корозійностійким у середовищі електроліту в присутності визначуваного газу та за його відсутності.

Допоміжний електрод (ДЕ) являє собою струмопровідний каркас із закладкою витратної речовини, яка в залежності від природи визначуваного газу, буде окислюватися або відновлюватися при потраплянні його до сенсору. Кількість закладки витратної речовини основним чином визначає ресурс сенсору. ДЕ повинен бути малополяризованим та корозійностійким в електроліті.

Зв'язок між електродами – провідниками першого роду, забезпечується провідником другого роду з іонною провідністю. Таким провідником є електроліт, який повинен зберігати гомогенність в широкому діапазоні температур і вологості навколишнього середовища, мати високу електропровідність, не перешкоджати проходженню цільової електрохімічної реакції та не створювати побічних реакцій.

На кафедрі технології електрохімічних виробництв НТУУ «КПІ» створено сенсори на основі твердих протонпровідних електролітів (ТПЕ) та квазітвердих електролітів. Наприклад, в сенсорах озону в якості ТПЕ використовується гідрат стибіатної кислоти $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, роль якої зводиться до іонообмінної мембрани [1] з протонною провідністю. В якості квазітвердих електролітів використовуються 20% розчин галогенідів літію (LiCl, LiBr та LiI).

Електрохімічні газові сенсори часто оснащуються електродом порівняння, за допомогою якого задається необхідний потенціал індикаторному електроду від зовнішнього джерела напруги. Так, в триелектродній комірці, змінюючи потенціал індикаторного електрода підвищується вірогідність протікання цільової реакції та знижуються швидкості побічних реакцій, що в свою чергу призводить до зменшення фонового струму. Проте більш зручними в експлуатації є двоелектродні первинні перетворювачі, в яких потенціал індикаторного електрода нав'язується допоміжним електродом, так як вони замикаються на опір 50 Ом.

На теперішній час постає задача створення електрохімічних амперометричних сенсорів з більшою роздільною здатністю, які будуть спроможні вирішувати завдання медичного характеру.

1. Чвирук В.П. Лінючева О.В. Поведение электрохимической системы с твердым протонным электролитом и каталитически активными электродами в присутствии хлора. // Электрохимия. 1994 Т. 30. № 6. С. 764 – 773.

РАЗРАБОТКА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО ОКСИДНО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ МАЛОИЗНАШИВАЕМОГО АНОДА

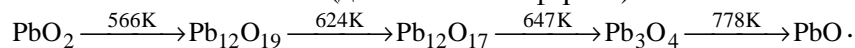
Муратова Е.Н., Хассан Мусса Диаб

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
61002, Украина, г. Харьков, ул. Фрунзе 21, каф. технической электрохимии,
т.(057)707-66-61.

Helen.Muratova@gmail.com

Область термодинамически устойчивого пассивного состояния PbO_2 находится в широком диапазоне $pH = -0,5 \dots 12,7$. Что позволяет использовать диоксид свинца для электролиза как кислых, так и щелочных растворов. Не ограниченным является и диапазон анодных потенциалов области пассивного состояния, что выгодно отличает PbO_2 от RuO_2 , MnO_2 , Co_3O_4 , Fe_3O_4 , имеющих критический потенциал, превышение которого приводит к образованию газообразных (RuO_4) или растворимых соединений.

Состав оксида свинца в значительной мере зависит от температуры и давления, при котором этот оксид получен и существует. При повышении температуры происходит разложение диоксида свинца в соответствии со схемой (давление атмосферное):



При получении комбинированного оксидного свинцового титанового покрытия малоизнашиваемого анода образование второго компонента – TiO_2 , путем термического разложения $TiCl_4$, протекает при достижении температуры $620 \dots 640$ К. PbO_2 при таких температурах и атмосферном давлении термодинамически не существует. Повышение давления способствует увеличению температуры разложения PbO_2 с переходом в $Pb_{12}O_{19}$.

В соответствии с обобщенной диаграммой “температура-давление-состав” для оксидов свинца – диоксид свинца устойчив при температурах термолиза TiO_2 из $TiCl_4$ уже при давлении $1,013 \cdot 10^6$ Па. Проведение процесса термического разложения азотнокислого свинца (II) и четыреххлористого титана под давлением позволяет получить комбинированное покрытие, состоящее из PbO_2 и TiO_2 в широком диапазоне соотношения концентраций этих компонентов.

Получено композиционное оксидное свинцовое титановое покрытие (ОСТП) путем термического разложения покровных растворов под давлением не менее $1,013 \cdot 10^6$ Па. ОСТП сочетает в себе стойкость при высоких анодных потенциалах, высокую каталитическую активность и селективность PbO_2 при электролизе сульфатных растворов с износостойкостью и хорошей адгезией к токоподводу, присущей TiO_2 .

В соответствии с полученными рентгенограммами покрытие состоит из кристаллических фаз различного состава: рутильные фазы β - PbO_2 и TiO_2 , слабо выражены пики TiO_2 со структурой анатаза и хлора (продукт разложения $TiCl_4$).

Удельное электрическое сопротивление PbO_2/TiO_2 покрытия, полученного послонным термическим разложением $1,0$ моль·дм⁻³ $Pb(NO_3)_2$ и $1,0$ моль·дм⁻³ $TiCl_4$, составило $(4,20 \pm 0,18) \cdot 10^{-4}$ Ом·см. PbO_2 является сильным окислителем, наличие которого снижает возможность образования трехвалентного титана в композиционном покрытии. Что, соответственно, снижает дефектность всего покрытия по оксидно титановому компоненту покрытия.

Широкий диапазон потенциалов и pH термодинамической устойчивости TiO_2 обеспечивает высокую стойкость титана во многих агрессивных средах и его широкое применение в качестве токоподвода к каталитически активным анодным покрытиям.

ПЕРСПЕКТИВНИЙ ЕЛЕКТРОДНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ЕЛЕКТРОЛІЗУ РОЗЧИНІВ ХЛОРИДІВ

Смирнов О.О., Бровін О.Ю., Тульський Г.Г.

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
61002, м. Харків, вул. Фрунзе 21, НТУ "ХПІ", каф. "Технічна електрохімія"

тел. +38 (057) 707-66-61

E-mail: smirnov_alex@mail.ru

Створення нових технологій і матеріалів для хімічної промисловості та інших галузей є необхідною умовою розвитку будь-якої країни. Розвиток сучасних галузей народного господарства вимагає створення та впровадження нових матеріалів із специфічними характеристиками. На сьогоднішній день ведеться інтенсивний пошук матеріалів придатних для використання у хлорній промисловості, а саме для електролізу водних розчинів хлоридів.

Для електролізу хлоридних розчинів запропоноване композиційне анодне покриття на основі Co_3O_4 та TiO_2 . Co_3O_4 є компонентом, що забезпечує високу каталітичну активність композиційного покриття в реакції виділення хлору. Перенапряга виділення хлору із хлоридних розчинів на покриттях з кобальтита кобальту порівняна з оксидним рутенієво-титановим анодом (ОРТА). TiO_2 – компонент, що забезпечує стійкість композиційного покриття. Додаток TiO_2 підвищує перенапряга виділення хлору. Однак це підвищення незначне – при густині струму $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ і вмісті TiO_2 70 % мол. перенапряга виділення хлору на оксидному кобальтово-титановому покритті (ОКТП) збільшується в порівнянні з ОРТА на 10 мВ, а при вмісті TiO_2 84 % мол. – на 70 мВ. Збільшення вмісту TiO_2 в ОКТП призводить до зниження кількості активних центрів Co_3O_4 на поверхні композиційного покриття. Що, у свою чергу, є причиною значного зростання дійсної густини струму на активних Co_3O_4 ділянках.

При зменшенні вмісту Co_3O_4 від 100 до 30 % мол. швидкість виділення хлору на ОКТП знижується приблизно на 15 %. Зниження вмісту Co_3O_4 в ОКТП від 30 до 16 % мол. призводить до різкого зменшення швидкості виділення хлору – більш ніж на порядки. Для всіх зразків ОКТП із вмістом Co_3O_4 від 16 до 100 % мол. I_{g10} перебував у межах 2,85...3,00, що говорить про високу каталітичну активність покриття та відсутність негативного впливу TiO_2 компонента. Різке зниження I_{g10} настає для ОКТП при вмісті Co_3O_4 менш ніж 10...12 % мол. При зменшенні вмісту Co_3O_4 в ОКТП менш ніж 30 % мол. відбувається різка зміна фізико-хімічних властивостей ОКТП. З одного боку значний вміст Co_3O_4 в ОКТП забезпечує покриттю високу каталітичну активність, а з іншого істотно знижує стійкість покриття за рахунок зменшення вмісту TiO_2 компонента.

Значну зацікавленість представляє порівняння каталітичної активності ОКТП з ОРТП стосовно реакції виділення хлору в розведених розчинах хлориду натрію ($<2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$). В цій області селективність ОРТП стосовно реакції виділення хлору різко знижується зі зменшенням концентрації NaCl . До того ж зростання виходу за струмом виділення кисню на ОРТП супроводжується активним зношуванням композиційного покриття. В хлоридних розчинах ($<2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) ОКТП має більш високу селективність стосовно реакції виділення хлору, а відповідно буде ускладнено перебіг сполученої реакції – виділення кисню. Питомі втрати ОКТП при анодній густині струму $1000 \text{ A} \cdot \text{м}^{-2}$ є помірними та свідчать про можливість тривалої експлуатації малозношуваного анода з ОКТП у промислових умовах. Сукупність впливу концентрації NaCl , NaClO , анодної густини струму та тривалості електролізу на вихід за струмом в електрохімічному синтезі NaClO вказують на перспективність використання ОКТП замість використовуваного в цей час ОРТА.

ПРОБЛЕМАТИКА СТВОРЕННЯ ЕЛЕКТРОЛІТУ ДЛЯ НАНЕСЕННЯ ГАЛЬВА- НІЧНОГО НІОБІЄВОГО ПОКРИТТЯ

Алієв Т.А., Лінючева О.В.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корп. 4, тел. 454-97-37

За допомогою електролізу у промисловості чистий ніобій видобувають із розплавів сполук ніобію та лугів. Використання галогенідів у чистому вигляді не є доцільним через їх нестабільність, оскільки ступінь окислення ніобію у галогенних солях може змінюватись зі зміною концентрації солі в розчині та водневого показника розчину. Якщо використовувати водне середовище як розчинник солі ніобію, то такі сполуки ніобію, як ніобати і оксиди, малорозчинні.

Більш вірогідно використовувати комплексну сіль $K_2[NbF_7]$, яка має достатню розчинність у воді, але виникає проблема. Потенціал виділення ніобію приблизно в межах $(-1 : -1,5)$ В, що зумовлює супутнє виділення водню разом із ніобієм, при цьому вихід за струмом для водню є більшим, ніж 80 %. Побічна реакція утворення гідридів ніобію призводить до ламкості та крихкості. Тому необхідно проводити процес зневоднення за високих температур. В залежності від вмісту водню в ніобію температура може коливатися від 800 °С до 1000 °С, що може погано впливати на підложку – основу. Після кожного зневоднення необхідно проводити ущільнення покриву, наприклад, крацювання. Отже осадження ніобію можливо проводити в декілька етапів, що потребує значно більшого часу та витрат матеріалів.

Інша проблема для використання електроліту полягає в наступному. Для стабільності фторидного комплексу потрібен невеликий надлишок плавикової кислоти, яка допомагає знімати окисні плівки з ніобію. Це обмежує використання багатьох матеріалів для виготовлення допоміжного обладнання, насамперед, скла. До того ж агресивна дія плавикової кислоти збільшує шорсткість основи покриття, що зменшує можливість використання покриття для декоративної обробки деталей. Як замітник плавикової кислоти можливо використовувати фторид калію за умов попередньої підготовки поверхні основи, що потребує одноступеневого осадження ніобію.

За умов використання тонкошарового покриття можливе уникнення багатоступеневого осадження ніобію. Для цього потрібно використовувати підшар у вигляді або мідного, або золотого покриття.

Також можливе інше вирішення проблеми, яка пов'язана з виділенням водню. Апротонні електроліти надають можливість збільшити вихід за струмом для ніобію, оскільки запобігають виділенню водню. Це забезпечить одноступеневе осадження ніобію через відсутність потреби зневоднення та ущільнення ніобієвого покриття. Але апротонні електроліти мають більшу собівартість, потребують специфічних умов зберігання та захисту від попадання вологи під час роботи, до того ж необхідна розчинна стабільна сіль.

Вирішення низки вищевказаних проблем при виборі електроліту для нанесення ніобієвого покриття дозволить створити наукові основи технології отримання надпровідників, захисту від корозії, декоративної обробки, застосування у медицині.

Література

1. Химическая энциклопедия // Большая российская энциклопедия. – 1992. – Т. 3. – С.249-252.

НАНЕСЕННЯ ЗАХИСНО-ДЕКОРАТИВНИХ ПЛІВОК НА СТАЛЬ З МОЛІБДАТНИХ РОЗЧИНІВ

Даців Р.В., Донченко М.І., Срібна О.Г.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
04056, Київ, пр. Перемоги, 37. Тел.: 044-454-97-37
pokladiy@voliacable.com

Конверсійна обробка металів в окислювальних розчинах здійснюється з метою підвищення їх протикорозійних властивостей поверхні та придання поверхні певних функціональних властивостей. Так, молібдатні конверсійні покриття (КП) пропонуються для захисту від корозії алюмінію, магнію, цинку та їх сплавів [1,2]. Перевагою процесів нанесення молібдатних КП у порівнянні з окисдуванням є можливість використання розведених мало агресивних розчинів без підвищених температур, а у порівнянні з хроматуванням – покращення екологічної безпеки процесу. Склад молібдатних КП залежить, в основному, від потенціалу металу, що підлягає обробці, та рН електроліту. Найчастіше плівки являють собою продукти неповного відновлення молібдатів та їх сполуки з основним металом. На електронегативних металах утворюються оксиди молібдену MoO_2 та Mo_2O_3 . Що стосується формування подібних плівок на маловуглецевій сталі, то такі технології на теперішній час відсутні. В даній роботі ставиться задача дослідити процеси хімічного та електрохімічного осадження захисно-декоративних оксидно-молібденових покриттів на сталі 08 кп. Для забезпечення відновлення молібдатів на поверхні сталі використовували слабо кислі розчини та вводили донор протонів – йони амонію. Для гальмування корозії і розтравлювання сталі в розчин додавали неорганічний інгібітор.

Виявлено, що в запропонованому розчині сталь 08 кп знаходиться в активному стані і реагує з молібдатом амонію з утворенням чорних плівок, міцно зчеплених з поверхнею сталі. При підкисленні розчину соляною кислотою відновлення молібдату пришвидчується і покриття на сталі утворювалося скоріше; колір покриття, в залежності від часу обробки сталі, змінювався від райдужного сіро-зеленого відтінку до райдужного фіолетово-синього відтінку.

Перебіг окисно-відновлювальної реакції, де катодна реакція відновлення молібдату спряжена з анодною реакцією розчинення заліза, передбачає наявність пор в конверсійному покритті. Електрохімічні покриття мають меншу пористість, ніж отримані без зовнішнього струму. При катодній поляризації сталі відновлення молібдатів відбувається за рахунок зовнішнього джерела струму, а сталь не розчиняється, оскільки знаходиться під катодним захистом. Порівняння поляризаційних криві сталі без та з нанесеними КП в слабо мінералізованій воді свідчать про гальмування конверсійними покриттями як катодної, так і анодної часткових реакцій корозійного процесу.

Література

1. Magalhaes A.A.O., Margara ICE, Matios OR. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces // J. Electroanal. Chem. – 2004. – V. 572, №2. – P. 433-440.
2. Пат. 2008231449 (A) JP, МПК C23C22/44; C23C22/05. Method for preventing corrosion of aluminum-based metal article, and corrosion-prevented aluminum-based metal article obtained by the method: Toyama Toyohisa, Sugiura Takanori, Taguchi Takehiko; TOKAI RUBBER IND LTD - № 20070068169; Заявл.16.03.2007.; Опубл. 02.10.2008.

СТАБІЛЬНІСТЬ ПАСИВНОГО СТАНУ СТАЛІ ПРИ ЗМЕНШЕННІ КОНЦЕНТРАЦІЇ ПАСИВАТОРА

Фроленкова С.В., Донченко М.І., Срібна О.Г.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
04056, Київ, пр. Перемоги, 37. Тел.: 044-454-97-37
pokladiy@voliacable.com

Одним із способів захисту металів від корозії є пасивація, тобто створення на кородуючій поверхні захисної оксидної плівки. В рідких розчинах пасивація досягається зазвичай введенням спеціальних добавок-окиснювачів, наприклад, оксоаніонів галогенів або металів. В попередніх дослідженнях показано, що оксогалогеніди здатні перевести маловуглецеву сталь в пасивний стан не тільки в нейтральних, а й у кислих розчинах. Оксометалати, зокрема молібдати, мають гірші пасивуючі властивості, проте здатні стабілізувати пасивну плівку. В слабокислих нітратних розчинах максимальна ступінь захисту ($\gamma > 99,9\%$) досягається в присутності суміші окислювачів – оксоаніонів бромату та молібдату. Пасивний стан залишається стабільним впродовж всього часу випробувань – до 30 днів. Теоретично можна припустити, що добавки відновлюються на поверхні сталі, хоча і з малою швидкістю. Тоді через певний час концентрація окиснювача виявиться нижчою, ніж необхідна для пасивації (Сп), і виникне небезпека активації сталі. Але можливо, коли пасивний стан сталі вже досягнуто, для підтримки його необхідна менша за Сп концентрація пасиватора. З метою перевірки цього припущення зразки із сталі 08 кп пасивували у розчинах з добавками окиснювачів (фон - 0,5 М NaNO₃ + HNO₃ до рН 1,7) впродовж 30 хв., а потім переносили у такий самий розчин, але розбавлений фоновим у декілька разів. Про пасивний стан сталі судили за вимірними значеннями безструмового потенціалу (табл.) та за корозійними даними.

Таблиця. Потенціал сталі при зниженні концентрації пасиватора в нітратному розчині

Створення пасивної плівки			Оцінка стабільності пасивного стану сталі				Ступ. розведення
Концентрація окиснювача, г/л	Е, В		Концентрація окиснювача, г/л	Е, В t = 20 с	Час активації, хв.	E _{кінц} , В	
	t = 20 с	t=20 хв					
KBrO ₃ – 4	0,239	0,332	KBrO ₃ – 1	0,278	–	0,293	4
KBrO ₃ – 4	0,256	0,330	KBrO ₃ – 0,5	0,298	15	-0,485	8
KBrO ₃ – 4	0,279	0,345	KBrO ₃ – 0,5 Na ₂ MoO ₄ – 0,0625	0,154	–	0,227	8
3,0 KBrO ₃ 4,0 Na ₂ MoO ₄	0,311	0,361	0,0938 KBrO ₃ 0,125 Na ₂ MoO ₄	0,176	–	0,109	32

З таблиці видно, що пасивна плівка, утворена у розчині з концентрацією бромату калію 4 г/л, залишається стабільною (потенціал залишається позитивним) при зменшенні концентрації пасиватора в 4 рази. Розведення пасивуючого розчину у 8 разів приводить до активації сталі через 15 хв. Ефективний вплив на збереження пасивного стану має добавка молібдату: сталь зовсім не активується при зменшенні концентрації бромату у 8 разів, якщо у контрольний розчин ввести невелику кількість Na₂MoO₄. У разі пасивування в присутності комбінованого пасиватора Na₂MoO₄ + KBrO₃ пасивний стан сталі зберігався навіть при зменшенні концентрації пасиватора в 32 рази. Коефіцієнт гальмування корозії в таких випадках може перевищувати $\gamma = 100$.

Таким чином, після переходу металу в пасивний стан концентрацію пасиватора можна зменшувати в декілька разів. Молібдати мають кращу післядію, ніж бромати.

СЕКЦІЯ № 4:
**ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ,
ПОЛІМЕРНИХ, В'ЯЖУЧИХ КЕРАМІЧНИХ,
СКЛЯНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА НЕОРГАНІЧНЕ
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО**

ДО ПИТАННЯ ОДЕРЖАННЯ АМОРФНОЇ ЗАГОТІВКИ ДЛЯ НАСТУПНОЇ БІОРІЄНТАЦІЇ

Зайцев А.В., Недобій І.Ю.

Національний технічний університет України «КПІ»
03056, м. Київ, пр-т Перемоги, 37, корпус №21, тел: (044) 454-97-96
xtkm@users.ntu-kpi.kiev.ua

Одержання біоксіально-орієнтованих (біорієнтованих) плівок вимагає наявності якісної аморфної заготовки, оскільки більшість позитивних властивостей кінцевого виробу закладається вже на цій стадії. В процесі екструзії кристалічна структура полімеру руйнується і розплав, що виходить з головки, знаходиться в аморфному стані. При цьому макромолекули кристалічних полімерів у вигляді кристалітів розподілені в аморфній частині і зв'язані між собою прохідними макромолекулами.

При виході плівки з плоскощілинної головки її необхідно швидко охолодити, щоб уникнути утворення сферолітів, і зафіксувати аморфну структуру. Краще, щоб охолодження (загартування) заготовки відбувалось з двох боків, рівномірно як по ширині, так і по довжині, при постійній температурі охолоджуючих засобів.

Найбільш поширені два види охолодження заготовки: занурення її у воду охолоджувальної ванни або полив на холодний барабан. Але краще за все вказані вище умови охолодження можна виконати, якщо поєднати ці два види, зануривши барабан у ванну. При цьому процес охолодження буде здійснюватися наступним чином.

Плоске полотно розплаву, що виходить з головки, подається на барабан. У повітряному зазорі між фільєрою та барабаном відбувається попереднє (фільєрне) витягування розплаву, котре зумовлюється різницею в швидкості виходу розплаву з фільєри та швидкості відбору плівки поливним барабаном. Поперечне звуження обмежене через маленьку відстань між фільєрою та барабаном. Також звуженню заготовки заважають потоки стисненого повітря, що діють на краї плівки. Притиснення полотна заготовки до барабану можна здійснювати як струменем повітряного ножа, так і електростатичними силами. Притиск діє рівномірно по всій ширині барабану для кращого контакту полімеру з поверхнею барабану, що забезпечує як кращий теплообмін, так і кращу поверхню плівки.

Охолодження поливного барабану здійснюється водою, яка термостабілізується в термостаті (чилері). Поливний барабан на 3/4 занурюється у воду охолоджувальної ванни. Застосування такої конструкції дозволяє досягти швидкого та рівномірного охолодження полотна заготовки. Температура води підтримується на постійному рівні за допомогою контурів охолодження. Вода надходить у ванну через підводні форсунки безпосередньо на плівку, що дозволяє покращити теплообмін.

Дана схема охолодження заготовки забезпечує високу продуктивність виробництва разом з високою якістю готового виробу.

Для розрахунку технологічних параметрів процесу охолодження заготовки плівки розроблена математична модель і виконано її рішення. Отримані результати дають змогу оптимізувати важливий технологічний модуль, підняти інтенсивність процесу, підвищити якість кінцевої продукції – біоксіально-орієнтованих плівок.

Література:

Суберляк О.В., Баштанник П.І. Технологія переробки полімерних та композиційних матеріалів. Підручник. – Львів: видавництво «Растр-7», 2007. – 376 с.

Основы технологии переработки пластмасс. Учебник для вузов / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др. – М.: Химия, 2004. – 600 с.

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ ТЕРМООБРОБКИ ПЛІВКОВОГО РУКАВА НА ДІЛЯНЦІ РОЗДУВУ

Басалкевич В.В., Недобій І.Ю., проф. Петухов А.Д.
Національний технічний університет України «КПІ»
03056, м. Київ, пр-т Перемоги, 37, корпус №21, тел: (044) 454-97-96
xtkm@users.ntu-kpi.kiev.ua

Основними з обсягу виробництва пакувальних плівок є термоусаджувальні (ТП) і розтягувальні (РП) плівки. Ці плівки являються одним із сучасних, надійних і економічних у використанні видів пакувальних матеріалів. Володіючи традиційними властивостями звичайних полімерних плівок ТП і РП мають свої особливості. До, особливих властивостей термоусаджувальних плівок слід віднести: усаджуваність (ступінь усаджування) та напруження усаджування при нагріванні, швидкість усаджування і холодноусаджувальне напруження – протидія тепловій усадці під час наступного охолодження плівки.

До особливих властивостей розтягувальних плівок відносяться: здатність до зворотного розтягування РП під напруженням (престретч), стягуюче напруження після розтягування, пружне відновлення після зняття розтягуючого зусилля, швидкість відновлення. При одержанні РП її необхідно забезпечити ще одною властивістю – липкістю, яка потрібна для здійснення прилипання шарів РП один до одного при обгортанні пакетів. Властивості ТП і РП формуються при виготовленні плівок, а при одержанні одношарових рукавних – на ділянці їх роздування.

При виготовленні ТП і РП, у т.ч. багатошарових, особливий відбиток на властивостях і подальших спроможностях плівок залишають умови формування і охолодження плівки в зоні роздування рукава, тобто на відстані від формуючої головки до лінії кристалізації (отвердження) плівки. Роздув плівки здійснюється повітрям, охолодження відбувається з двох боків рукава. Зовнішня поверхня рукава у цій зоні охолоджується шляхом природної конвекції, внутрішня – змушеної конвекції, що викликана циркуляційним потоком повітря.

Метою дослідження є визначення геометричної форми рукава ТП або РП в зоні роздуву, отримання температурних полів плівок, їх середньої температури по товщині, висоті лінії кристалізації. Знання оптимальної форми рукава при роздуванні необхідні для проектування чаші, у котрій відбуваються формування і термообробка рукава ТП або РП при здійсненні аеродинамічного ефекту (ефекту Торрічеллі).

Розв'язуючи поставлену задачу через ряд припущень та перетворень, отримуємо рівняння енергії. Отримані рівняння спільно з функціями, що описують зміну теплофізичних властивостей полімеру в залежності від температури та розмірів рукава являються математичною моделлю процесу термообробки (охолодження) рукава на ділянці роздуву. Відзначимо, що ця модель придатна для розрахунку процесу двобічного повітряного охолодження рукава на ділянці постійних розмірів.

Отримані диференціальні рівняння розв'язуються за відомою методикою рішення квазілінійного рівняння параболічного типу по неявній кінцево-різницевої схемі способом прогонки з уточненням рішення на кожному кроці за змінним x ітераційним методом, причому в якості початкового приближення приймається рішення на попередньому кроці

У результаті розрахунку отримуємо геометричні форми рукава в зоні роздуву ТП і РП, температурні поля плівок, їх середні температури по товщині, висоту лінії кристалізації.

ФОРМОУТВОРЕННЯ РУКАВНОЇ ПЛІВКИ КАЛІБРУВАННЯМ

Горбунов А.А., Недобій І.Ю.

Національний технічний університет України "КПІ"

03056, м.Київ, пр-т Перемоги 37, корпус №21, тел: (044) 454-97-96

xtkm@user.ntu-kpi.kiev.ua

Для надання плівці заданих розмірів, правильної геометричної форми та обмеження її деформації в охолоджуючому пристрої пропонується заготовку плівки калібрувати, тобто при охолодженні надавати рукаву визначену конфігурацію та розмір. Калібрування можна проводити по внутрішній чи зовнішній поверхні плівки, а також з використанням стиснутого повітря чи вакууму.

Схема отримання плівкового рукава зображена на рисунку 1. З екструдера, через формуючий пристрій 1 (кільцеву головку) отримується полімерна заготовка 2, звідки подається на калібрування. Пристрій для калібрування 3 по зовнішній поверхні надлишковим тиском повітря, представляє собою трубну насадку, яка в свою чергу занурена у камеру з водою 4 для охолодження плівки. Для уникнення прилипання полімеру та зменшення тертя плівкового рукава, внутрішню поверхню насадки хромують та полірують. Насадку закріплюють на передній стінці охолоджуючої ванни, на деякій відстані від самої головки, для можливості заправки рукава при налагодці. В середину рукава стиснуте повітря надходить через канали в дорні головки. При цьому важливим є створення такого тиску повітря, який був би урівноважуючим до тиску, створеним водою, тобто її рівнем. Він має бути не занадто великим, що може призвести до розриву заготовки на виході з головки, але й не малим, щоб не сплюснувся рукав в зоні після калібратора.

В калібраторі відбувається охолодження рукава та фіксація його калібру (діаметру), відповідно калібрування й визначає розмір готового виробу. При охолодженні водою в калібрі відбувається закалювання рукавної плівки. Закалювання – різке охолодження полімеру, нагрітого вище температури плавлення. Це дозволяє перевести кристалічний полімер, частково, або повністю в аморфний стан.

Закалений в калібраторі рукав складається за допомогою тягнучих і стискуючих валків 5 та передається в ванну нагріву, де відбувається його нагрівання за допомогою гарячої води до температури вище температури склування, з метою подальшої орієнтації полімерної плівки.

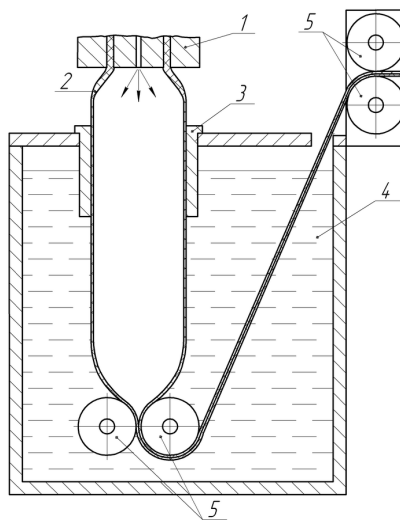


Рис.1 – Схема калібрування рукава плівки з використанням внутрішнього тиску.

РОЗВИТОК ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ БІЛОГО ТА КОЛЬОРОВОГО ЦЕМЕНТІВ

Грушецька А.Ю., Малюта М.А., Свідерській В.А., Куш Л.І., Черняк Л.П.

Національний технічний університет України «КПІ»

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 21, тел. 406 86 05

lpchernyak@ukr.net

Цементна промисловість України за своїми виробничими потужностями має повністю забезпечувати вітчизняний будівельний комплекс, проте білий та кольорові цементи, що відзначаються високими декоративними властивостями, в останні роки імпортуються. Отже відновлення та розвиток національного виробництва вказаних видів цементу є актуальною задачею, що може вирішуватись на основі сучасних досягнень хімічної технології силікатів.

Кольор портландцементу (від зеленувато-сірого до коричневого) залежить від вмісту в хімічному складі ряду елементів, до яких в порядку зменшення ефекту забарвлення відносять хром, марганець, залізо, мідь, ванадій, нікель і титан. Портландцемент виробляють з відносно дешевої природної сировини – вапняків, глини, мергелю, що містять вказані хімічні барвники. Їх додатковим джерелом може бути зношуваність металевих частин технологічного обладнання, в тому числі внаслідок суттєвої абразивності сировинної суміші.

Кольоровий цемент отримують на основі білого портландцементного клінкеру шляхом спільного помелу або змішування з пігментами - охрой, залізним суриком, оксидом хрому, марганцевою рудою, ультрамарином.

На основі попередніх досліджень та практичного досвіду для підвищення білизни цементу рекомендується застосування сировини з лімітованим вмістом $Fe_2O_3 \leq 0,35$ мас.% та $Mn_2O_3 \leq 0,01$ мас.%; використанні беззолного палива; футерування зони спікання печі магнезійними або глиноземистими вогнетривами; різке охолодження клінкера у воді; спеціальні методи відбілювання клінкеру; помел клінкера з застосуванням неметалічних куль і футеровки.

Зрозуміло, що дотримання цього комплексу заходів значно обмежує сировинну базу виробництва, суттєво ускладнює технологію, підвищує собівартість і зменшує конкурентоспроможність продукції.

Запропонована нами технологічна схема виробництва білого та кольорового портландцементів відзначається:

- наголосом на збагачення рядової сировини – вапняків або мергелю з застосуванням сучасних магнітних сепараторів (високо градієнтних) для очищення від оксидів заліз і титану на стадії підготовки сировинної суміші;
- використанням українських каолінів підвищеної білизни як глинистої складової сировинної суміші;
- застосуванням дисперсного термоактивованого каоліну як добавки при помелі клінкеру для підвищення білизни цементу;
- застосуванням для помелу та футерування млинів клінкеру сучасних міцних і зносостійких високоглиземистих матеріалів;
- використанням техногенної сировини – відходів інших галузей промисловості як барвників для виготовлення кольорових цементів.

ТИТАНУВАННЯ ТА ТИТАНОАЛІТУВАННЯ СТАЛІ 12Х18Н10Т

Аршук М.В., Лоскутова Т.В., Лесечко Д.В., Заболотна О.Ю., Заболотний І.В.

Національний технічний університет України «КПІ»

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 9, 454-93-10

marina351@rambler.ru

Високі властивості і характеристики покриттів за участю титану та алюмінію дозволяють використовувати їх на сталях в якості захисних шарів, що попереджують корозійне руйнування основного металу, забезпечують високу зносостійкість та жаростійкість [1]. Наукова інформація, щодо отримання будови та властивостей покриттів за участю титану, титану і алюмінію на сталі 12Х18Н10Т має обмежений характер [1].

Комплексні титановані та титаноалітовані покриття наносили в закритому реакційному просторі за умов зниженого тиску [2]. В якості вихідних реагентів використовували порошки титану та алюмінію, деревне вугілля, чотирихлористий вуглець. Дифузійну металізацію проводили при температурі 1050⁰С протягом 2 – 4 годин.

Рентгеноструктурним аналізом було показано, що на зовнішній стороні дифузійної зони у випадку титанування та титаноалітування формується шар сполук, який складається з інтерметаліду Fe₂Ti та складного оксиду (TiMe)₄Fe₂O. Причому остання фаза розташована на зовнішній стороні покриття. Крім того було виявлено під зоною сполук Fe₂Ti і (TiMe)₄Fe₂O шар карбіду титану TiC та перехідну зону. Отримані данні з мікрорентгеноспектрального аналізу показали, що вміст алюмінію в центральних зонах титаноалітованого покриття досягає 8,5% вагових, а титану 32,15 – 52,02% вагових. Вміст заліза на зовнішній стороні дифузійної зони сталі 12Х18Н10Т становить 6,7% вагових. Крім того в покриттях присутній ще один елемент основного сплаву – хром, концентрація якого в покриттях не перевищує 1,4–4,5 % вагових. Слід зазначити, що вміст титану в покриттях після титаноалітування виявляється більшим ніж при титануванні і досягає на зовнішній стороні покриття 75,1% вагових при вмісті алюмінію 13,8% вагових. Найбільша концентрація титану виявлена в зоні карбіду титану TiC. Слід зазначити, що концентрація алюмінію, яка становить 6,0% вагових в зоні карбіду титану виявилася меншою ніж в зоні сполук та перехідній зоні. При титануванні та титаноалітуванні в мікроструктурі сталі 12Х18Н10Т зона сполук виявляється у вигляді світлої смуги з чіткою границею розділу з основою. В деяких структурах шар карбіду титану TiC, розташовується під зоною сполук і виявляється у вигляді світлої смуги незначної товщини. Перехідна зона при титануванні складається з світлих і світло-сірих зерен. Це зумовлено скоріше за все неоднаковим розподілом компонентів покриття та основи. Після титаноалітування особливостей в будові перехідної зони не встановлено.

Мікротвердість зони сполук після титаноалітування становить 5,5-6,02 ГПа, а після титанування 7,0-8,0ГПа. Мікротвердість перехідної зони після титаноалітування складає 2,1-2,8ГПа, титанування 2,6-3,9ГПа. Різниця в мікротвердості зони сполук та перехідних зон зумовлена скоріше за все різним вмістом насичуючих елементів в інтерметалідах та в аустеніті основи (перехідна зона).

Можна вважати, що отримані і досліджені в роботі титановані та титаноалітовані покриття на сталі 12Х18Н10Т за своєю структурою, хімічним та фазовим складом можуть виявитися перспективними при експлуатації в умовах тертя, дії високих температур та агресивного середовища.

Література

1. Химикотермическая обработка металлов и сплавов: Справочник/ Борисенко Г.В., Васильев Л.А., Ворошнин Л.Г. и др.-М.: Металлургия, 1981.-424с.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ ТИТАНОАЛІТУВАННЯ СПЛАВІВ В СЕРЕДОВИЩІ ХЛОРУ

Лоскутова Т.В., Медова І.Ю., Малихіна О., Охремчук М.
Національний технічний університет України «КПІ»
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 9, 454-93-10

Захисні покриття, нанесені на поверхню сталей суттєво підвищують надійність та довговічність деталей машин та інструменту. Відомо, що найбільш високий комплекс властивостей може бути досягнутий при формуванні багат шарових покриттів, в яких кожний шар або фазова складова виконують при експлуатації свої функції [1]. Покриття на основі карбідів титану [1] мають високу твердість та зносостійкість. В той же час він має порівняно низьку жаростійкість, що не дозволяє його нагрівати в окисній атмосфері. Усунути цей недолік можливо за рахунок легування карбіду титану алюмінієм, що може бути досягнуто шляхом комплексного титаноалітування вуглецевих сталей.

Розробці способу послідовного титаноалітування сталей передувало визначення найбільш термодинамічно можливих реакцій, що протікають в реакційному просторі, при використанні в якості вихідних реагентів порошоків титану та алюмінію, чотирехлористого вуглецю, графіту. Для з'ясування термодинамічної можливості протікання реакцій проводили розрахунки зміни термодинамічного потенціалу хімічних реакцій за стандартною методикою.

Відомо[1], що чотирехлористий вуглець при підвищених температурах дисоціює за реакцією $CCl_4 \rightarrow C + 2Cl_2$. За умов наявності в реакційному середовищі сполуки CO, що гарантовано утворюється в присутності надлишку вуглецю та нестатку кисню, імовірно поява сполуки $COCl_2$, ступень дисоціації якої 100% вже при 1073 К. [1] При цьому з'являється активний атомарний хлор, який при взаємодії з порошками Ti та Al, в реакційному просторі утворює хлориди титану та алюмінію різної валентності ($TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiCl_2$, $AlCl_3$, $AlCl_2$, $AlCl$) Встановлено, що найбільш термодинамічно можливими, при прийнятих умовах насичення та наявності в реакційному просторі $COCl_2$, будуть наступні реакції:

- 1 $6COCl_2(g) + 6AlCl_3(g) + 6Ti + 15Fe = 6TiC + 2Al + 15FeCl_2(g) + 2Al_2O_3$
- 2 $8COCl_2(g) + 4AlCl_2(g) + 7TiCl_2(g) + 19Fe = 7TiC + 2Al_2O_3 + 19FeCl_2(g) + CO_2(g)$
- 3 $11COCl_2(g) + 6AlCl_2(g) + 10TiCl_3(g) + 32Fe = 10TiC + 3Al_2O_3 + 32FeCl_2(g) + CO_2(g)$
- 4 $8COCl_2(g) + 4AlCl_2(g) + 7TiCl_4(g) + 26Fe = 7TiC + 2Al_2O_3 + 26FeCl_2(g) + CO_2(g)$
- 5 $5COCl_2(g) + 2AlCl_3(g) + 4TiCl_2(g) + 12Fe = 4TiC + Al_2O_3 + 12FeCl_2(g) + CO_2(g)$
- 6 $6COCl_2(g) + 2AlCl_2(g) + 6TiCl_2(g) + 14Fe = 5TiC + TiO + Al_2O_3 + 14FeCl_2(g) + CO_2(g)$
- 7 $8COCl_2(g) + 2AlCl_2(g) + 10TiCl_3(g) + 25Fe = 7TiC + 3TiO + Al_2O_3 + 25FeCl_2(g) + CO_2(g)$

Показано, що кисень реакційного середовища також приймає участь у формуванні покриттів. Найбільш ймовірною є реакція (3), яка містить в компонентах хлорид алюмінію $AlCl_2$ та хлорид титану $TiCl_3$, при цьому в продуктах утворюються карбід титану TiC та оксид алюмінію Al_2O_3 .

Експериментально підтверджена можливість послідовного насичення сталей титаном та алюмінієм в єдиному технологічному циклі без переривання ізотермічної витримки. Покриття наносили в замкнутому реакційному просторі, при температурі 1323 К впродовж 4 годин. При титаноалітуванні сталі 45 формується шар, яких складається з трьох зон: $Fe(Ti,Al)_4O$, TiC, $Fe_n(Al)$ мікротвердістю 10,0;34,5;1,5-3,0ГПа, відповідно.

Результати роботи будуть використані для розробки нового способу комплексного насичення сталей титаном та алюмінієм, який дозволяє отримувати високоякісні багат шарові покриття нового покоління з високим рівнем експлуатаційних властивостей.

Література

1. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницький Ю.А., Киндрачук М.В. Диффузионные карбидные покрытия.-К.: Техника, 1991.-168 с.

ТЕРМОДИНАМІКА ДИФУЗІЙНОГО НАСИЧЕННЯ ТИТАНУ ТА ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ АЗОТОМ, ВУГЛЕЦЕМ ТА КИСНЕМ

Соловар О.М., Бобін А.Б., Смокович І.Я., Заболотна О.Ю., Фігурна О.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
Київ, пр.Перемоги 37, корп.№9

Створення нових комплексних покриттів та способів їх нанесення можливе за умови вивчення хімізму та термодинамічних умов таких процесів, а також проведення аналізу рівноважного складу системи за участю основних компонентів суміші, що використовують для насичення та компонентів вихідного сплаву, який оброблюється.

В роботі розраховані реакції утворення карбідів, нітридів та оксидів титану, які протікають при насиченні титану та титанових сплавів вуглецем, азотом та киснем.

При проведенні розрахунків більше 300 хімічних реакцій враховували можливість присутності в реакційному просторі хлоридів, оксихлоридів та інших сполук титану різної валентності, вуглецю, його окислів (CO , CO_2), азоту, кисню, продуктів їх взаємодії між собою та хлором (COCl , COCl_2 , NCN , NCO , NO , N_2O , NO_2 , NO_3 , N_2O_3 , N_2O_5 , NOCl , CO_2Cl), а в продуктах реакцій - карбіду титану TiC , нітриду титану TiN , оксидів титану (TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7), оксидів вуглецю. Розрахунки проводили за допомогою програми HSC CHEMISTRY.

Аналіз наведених даних показує, що при насиченні титану та титанових сплавів вуглецем, азотом та киснем можливе утворення дифузійного шару, який складається з карбіду, нітриду та оксидів титану. При цьому, найбільша термодинамічна імовірність утворення в дифузійному шарі карбіду титану TiC та оксиду TiO_2 . Утворення нітриду титану TiN при введенні азоту найбільш імовірно по реакції обміну з карбіду TiC .

Для аналізу фізико-хімічних умов насичення твердих сплавів типу ВК, ТК титаном, вуглецем, азотом та киснем було використано термодинамічний підхід, який ґрунтується на визначенні рівноважного складу закритої системи. Можна вважати, що результати розрахунків моделюють склад реакційного середовища для певного вмісту визначених реагентів.

Розрахунки проводили за допомогою стандартної програми з базою термодинамічних даних, що дозволяє здійснювати пошук рівноважного складу закритої системи з максимумом ентропії

Досліджено рівноважний склад реакційного середовища при різному співвідношенні вихідних компонентів (Ti-Cl-C , Ti-Cl-C-N , Ti-Cl-C-O-N , Ti-Cl-C-O-N , Ti-C1-C-0-N).

Аналіз отриманих даних по хімізму, термодинаміці процесів, які протікають, і визначенню рівноважного складу реакційного середовища в широкому інтервалі температур дозволяє обґрунтовано підійти до розробки нового способу та встановленню раціонального витрату вихідних реагентів при комплексному насиченні твердих сплавів титаном, вуглецем, азотом та киснем.

Експериментально підтверджена можливість нанесення на поверхню титану та титанових сплавів комплексних покриттів за участю вуглецю, азоту та кисню. Встановлено, що в залежності від складу вихідних компонентів, використаних для створення реакційного середовища, на поверхні титану та титанових сплавів утворюються шари на основі нітриду азоту, карбіду титана TiC , карбіду і нітриду титана - TiC і TiN , карбіду і оксидів титану - TiC , Ti_3O , TiO . Під покриттям розташована знаходиться зона твердого розчину елементів насичення в титані.

СПОСОБИ АКТИВУВАННЯ ПОВЕРХНІ ЛУЩЕНОГО ШПОНУ В ТЕХНОЛОГІЇ ФАНЕРИ

Тимик Д.В.

Національний лісотехнічний університет України
79057, м. Львів, вул. Генерала Чупринки, 103, тел. (0322) 238-44-99
E-mail: xtpd@ukr.net

У деревині крім вуглеводної та ароматичної частини містяться екстрактивні речовини: ефірні олії, смоляні та жирні кислоти, дубильні речовини. Ці речовини можуть суттєво впливати на процес поліконденсації фенолоформальдегідної смоли та адгезійну здатність клею, оскільки вони проявляють себе як інгібітори реакції поліконденсації. Так, при сушінні шпону під впливом підвищеної температури на його поверхні формується інактивованний шар. Крім цього, в процесі зберігання висушеного шпону на його поверхню осідає порошок, який завжди міститься у повітрі виробничих приміщень та потрапляють різного роду забруднення. Присутність даного шару перешкоджає утворенню необхідного (нормального) адгезійного контакту між клеєм і склеюваною поверхнею, і, як наслідок, значно знижується міцність склеювання фанери. Підвищити міцність клеєвого з'єднання можна усуненням інактивованого шару.

Адгезію до деревини зазвичай покращують за рахунок удосконалення рецептур клейових матеріалів і режимів їх затвердіння. Як показує практика, це не завжди ефективно, а у деяких випадках і зовсім неможливо.

Результати досліджень показують, що при формуванні адгезійної міцності вирішальна роль належить енергії хімічно активних груп та їх концентрації у поверхневому шарі. Шорсткість та інші фактори мають менше значення.

За рахунок усунення інактивованого шару різними методами, змінюється хімічна активність поверхні деревини. Використовують такі види обробки поверхні:

- фізичні (дія на поверхню різного типу випромінювання (УФ, теплового)).
- механічні (обробка поверхні абразивним інструментом, пластичне деформування (пресування, прокат), комплексна дія (термопрокат)).
- хімічні (дія на поверхню хімічними реагентами (обробка розчинниками, нейтралізаторами)).

Вирішальне значення щодо покращення міцності склеювання має хімічне активування, оскільки негативний вплив інактивованого шару деревини на процес поліконденсації клею є суто хімічним процесом і ліквідувати цей шар можна лише нейтралізувавши або видаливши його з поверхні деревини.

Фізична та механічна обробка поверхні потребує додаткового складного обладнання, а хімічний метод не потребує значних механічних та матеріальних затрат, є більш простим та економічно вигіднішим.

Аналіз літературних джерел показав ефективність активування поверхні лущеного шпону саме обробкою хімічними речовинами. Зокрема, покращення адгезійних властивостей субстрату отримують обробкою його:

- кислотами: соляною, сірчаною, фосфорною, оцтовою, акриловою, міристиновою, олеїною, лінолевою, ліноленовою (концентрацією до 10%);
- лугами: гідроксидом натрію, гідроксидом калію (концентрацією до 10%);
- солями: персульфатом натрію, содою, хлористим амонієм, селікатом натрію;
- поверхнево-активними речовинами (ПАР): γ -амінопропілтристоксиланом, γ -метакрилоксипропілтриметоксиланом, неоломом, та інші.

СОПРЯЖЕННЫЕ РЕАКЦИИ И ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ CaO-MgO-FeO-SiO₂

Питак Я.Н., Биглов Д., Питак О.Я.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

61002, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21, (057) 707-63-92

pyarn1@rambler.ru

Разработке теоретических основ и технологии новых видов огнеупорных материалов предполагает более глубокое изучение строения многокомпонентных систем, что позволит полнее понять процессы, происходящие в материалах при высоких температурах и решить важные прикладные задачи. Одной из таких систем, имеющих существенное прикладное значение в технологии тугоплавких неметаллических материалов, является система CaO – MgO – FeO – SiO₂.

Анализ литературных данных показал, что в системе возможно протекание двух сопряженных реакций:

1) $3 \cdot (3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2) + 2 \cdot (2\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2) = 7\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 + 2 \cdot (2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2) + 2 \cdot (\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2)$; $\Delta G_{(300)} = 331310$ кал/моль, $\Delta G_{(1000)} = 301000$ кал/моль,

2) $3 \cdot (\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) + 2 \cdot (\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2) = 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2 + 2 \cdot (2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2) + \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$; $\Delta G_{(300)} = -2310$ кал/моль, $\Delta G_{(1000)} = -8400$ кал/моль.

С привлечением термодинамического метода анализа установлено, что комбинация фаз Fe₂SiO₄–Ca₂MgSi₂O₇–CaMgSi₂O₆ образует “заполненный контур”, а коннода CaMgSiO₄–CaFeSi₂O₆ не существует, а комбинация фаз Ca₇Mg(SiO₄)₄–Ca₂MgSi₂O₇–CaFeSiO₄ образует “пустой контур”, пронизанный коннодой Ca₃MgSi₂O₈–Ca₂FeSi₂O₇.

Эти данные, с учетом существования фазы Ca₇Mg(SiO₄)₄, позволили уточнить субсолидусное строение системы CaO – MgO – FeO – SiO₂. В области субсолидуса система разбивается на 33 элементарных тетраэдра. В системе установлено 48 комбинаций фаз по 3 (сечения, проходящие в трёхмерном пространстве), непосредственно не следующих из 4 составляющих её трёхкомпонентных подсистем. Установлено 6 “вставных” элементарных тетраэдров, у которых ни одна грань не выходит на поверхность концентрационного тетраэдра.

Минимальная температура появления расплава в системе CaO–MgO–FeO–SiO₂ равна 1031 К, а соответствующий состав расположен в элементарном тетраэдре № 31 (F₂S–C₂MS₂–C₂FS₂–CFS₂). Максимальная температура при которой еще сохраняется твердая фаза в системе, равна 3099 К (температура плавления MgO), а интервал плавления составляет 2068 К.

Наиболее технологичными, учитывая объем элементарного тетраэдра и степень асимметрии, являются композиции тетраэдров C–M–C₃S–F (Vi = 263,1‰), CMS–M₂S–M–F (Vi = 153,0‰), C₃S–C₂S–M–F (Vi = 85,7‰), C₃MS₂–CMS–M–F (Vi = 65,5‰).

В дальнейшем, на основе полученных данных о строении системы, представляет интерес моделирование изменения фазового состава в композициях периклазовый огнеупор - шлак, форстеритовый огнеупор - шлак, что позволит приблизиться к объяснению причин разрушения огнеупоров в службе при изменении соотношения компонентов и температуры их взаимодействия

Результаты исследований по строению четырёхкомпонентной системы CaO–MgO–FeO–SiO₂ послужат теоретической основой для дальнейших разработок в области создания новых технологий тугоплавких неметаллических материалов.

КОМПОЗИЦІЙНІ ЦЕМЕНТИ З МІКРОНАПОВНЮВАЧАМИ

Чепурко С.М., Токарчук В.В.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

03056, Київ-56, вул.Борщагівська, 122, корпус 21, тел.: (044) 454-97-96

e-mail: xtkm@users.ntu-kpi.kiev.ua

Виробництво композиційних цементів збільшується з кожним роком. Це пов'язано з тим, що зниження кількості клінкеру в цементі дозволяє отримувати більш дешевий цемент, а не рідко і покращити його експлуатаційні властивості. Відповідно розрахунків зниження клінкеру в цементі на 23 % призводить до зниження витрат енергетичних ресурсів приблизно на 900 мДж/т.

Економічність виробництва змішаних цементів в значній мірі залежить, поряд з іншими факторами, від технологічності матеріалів, які використовуються в якості добавки, тобто сумою операцій, які необхідні для попередньої підготовки).

Відомо, що цементні зерна розміром більше від 40-60 мкм звичайно не гідратуються повністю і залишаються в цементному камені в якості мікронаповнювачів. Можна допустити, що при більш тонкому помелі клінкеру в цементі раціонально вводити в нього мікрочастини, які б відігравали роль мікронаповнювачів.

Вивчення впливу різних силікатних добавок на властивості цементів дозволило зробити висновок, що найбільш ефективно введення силікатних домішок, які мають в своєму складі переважно скловидний і кристалічний кремнезем. Такий склад дозволяє отримати достатньо реакційну домішку з незначними втратами міцності кінцевого продукту.

З цієї точки зору було цікаво дослідити можливість використання базальту в якості домішки при помелі портландцементу. Запропонована добавка має незначну вологість і відповідно не потребує значних витрат на підсушування. По відношенню до портландцементу базальт є кислотою добавкою, введення якої може змінити природу процесів, які відбуваються при твердненні. Вивчалися суміші портландцементного клінкеру, гіпсу і добавки базальту в кількості 5, 10 і 20 %, які були одночасно помелені. Результати фізико-механічних іспитів цементів наведені в таблиці.

Таблиця – Фізико-механічні властивості цементів з добавкою базальта

№ состава	Вміст базальту	НГ, %	Строки тужавіння, г-хв		Міцність при стиску, МПа, в віці, доба		
			початок	закінчення	1	3	28
1	0	25,0	0-35	0-55	23,5	34,6	42,4
2	5	24,5	0-30	0-55	26,7	34,1	45,3
3	10	24,0	0-25	0-50	25,8	32,7	44,7
4	20	24,0	0-25	0-40	15,2	30,3	36,5

В цілому, отримані результати дозволяють зробити висновок, що базальт можна використовувати в якості мікронаповнювача в цементі і в кількості до 10 % це не призводить до втрати марочної міцності цементу.

Були проведені (по методиці Гіпроцементу) дослідження, які показали, що при помелі составів 2 і 3 дещо підвищується продуктивність млина до 53,9 і 54,5 кг/(Квт·ч) (состави 2 і 3 відповідно) проти 53,8 кг/(Квт·ч для контрольного складу (состав 1).

Таким чином, отримані дані свідчать про принципову можливість використання базальтів в якості добавки при помелі цементу, що дозволяє знизити на 5 – 10 % клінкерну складову в цементі без втрати міцності цементу.

ТУРБІВСЬКІ КАОЛІНИ – ПЕРСПЕКТИВНА СИРОВИНА ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ САНІТАРНОЇ КЕРАМІКИ

Діденко Ю.В., Михайлюта О.С., Колєда В.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
49600, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8, тел/факс (0562) 47-35-06

e-mail: lena_mihailuta@ukr.net

Використання каолінів у такій багатотоннажній галузі керамічної промисловості, як виготовлення санітарних виробів, призводить до поступового вичерпання родовищ, що сьогодні експлуатуються на Україні (Просянівське, Глухівецьке та ін.). Разом з тим, каоліни, які можуть використовуватися у складах мас для санітарної кераміки, повинні відповідати певним вимогам - за вмістом забарвлюючих оксидів, розрідженістю електролітами та ін., котрим далеко не всі глинисті матеріали вітчизняних родовищ можуть задовольнити. Отже розширення сировинної бази якісних каолінів для таких виробництв є досить актуальним та доцільним питанням.

В даній роботі за мету було поставлено встановити можливість застосування каолінів Турбівського родовища (Хмельницької області) у складах мас для санітарної кераміки та встановити їх вплив на властивості одержаних виробів. Хімічний склад дослідних каолінів, відібраних в двох різних свердловинах, приведений в таблиці 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад дослідних каолінів, мас.%

№ свердлов.	Вміст оксидів в незбагаченій сировині								SiO ₂ вільн.	ВПП
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O		
1	60,6	27,1	0,96	0,62	0,10	0,14	0,25	0,05	23,2	10,30
2	61,2	26,5	0,84	1,00	0,10	0,10	0,10	0,05	21,0	10,35

З представлених результатів можна зробити висновок, що за вмістом забарвлюючих оксидів дані каоліни придатні для використання їх в технології виготовлення низькотемпературного фарфору (Fe₂O₃ та TiO₂ не перевищує 1%). Але, враховуючи досить високий вміст вільного кварцу в сировині, для подальших досліджень каоліни піддавали мокрому збагаченню шляхом проціджування крізь сито №0063.

В якості базової було обрано керамічну масу, яка вмішувала наступні компоненти: каолін просянівський, каолін полоський, суміш глин, польовий шпат, каолін лужний, кварцовий пісок, а також розріджуючі добавки. В базовій масі заміняли каолін просянівський на дослідні каоліни у співвідношенні 1 : 1. Керамічні шлікери готували шляхом двостадійного мокрого помелу в кульових млинах з вологістю 30%; зразки формували методом відливання в гіпсові форми, а після сушіння випалювали їх при 1200°C. Основні властивості дослідних керамічних зразків приведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Основні властивості дослідних керамічних шлікерів та випалених зразків

Склад маси	Шлікер		Зразки після випалу при 1210°C		
	Текучість, с	Коефіцієнт загусання	Водопоглинання, %	Білизна, %	Мехнічна міцність, МПа
Базовий	15	1,8	0,55	79	415
З вмістом каоліну №1	17	2,0	0,50	78	406
З вмістом каоліну №2	20	2,1	0,62	81	424

Таким чином, результати досліджень показали, що введення до складів керамічних мас збагачених каолінів Турбівського родовища дозволяє одержати керамічні вироби з високими показниками фізико-керамічних властивостей.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ: МУЛЛИТОКРЕМНЕЗЕМИСТОЕ ВОЛОКНО - АЛЮМОФOSФАТНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ

Питак Я.Н., Гончарова В.А., Питак О.Я.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
61002, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21, (057) 707-63-92

pyarn1@rambler.ru

Применение огнеупорных волокнистых материалов для изоляции и футеровки тепловых промышленных агрегатов позволяет существенно уменьшить расходы топлива и электроэнергии, снизить материалоемкость конструкций печей, и тем самым обеспечить ресурсо- и энергосбережение.

Целью настоящей работы являлось исследование структурнофазовых изменений, происходящих в изделиях из муллитокремнеземистых волокон на алюмофосфатном связующем. В качестве исходных материалов использовалось волокно марки МКРР-130 и алюмофосфатное связующее марки АФС-Н. Образцы изготавливали «мокрым» способом.

Изучение процессов, протекающих в волокнах и связке, проводили с помощью дифференциально-термического (дериватограф системы F.Paulik-J.Paulik-Erdey), рентгенофазового (ДРОН-3М, Cu K_α -излучение) и петрографического (МИН-8, иммерсионный метод) анализов.

Для изучения фазообразования в волокнах и связующем материале при повышении температуры свыше 1000°C , образцы исходного состава обожгли при 1000°C , 1200°C , 1300°C . Рентгенофазовый анализ показал, что при 1000°C в образцах сохраняется аморфная фаза, появляются кристаллы муллита. Анализ образцов, обожженных при 1200°C , свидетельствует о продолжении процесса муллитообразования, однако количество аморфной фазы практически не меняется. Линии кристобалита на рентгенограмме отсутствуют. При 1300°C образец закристаллизован.

Петрографический анализ исследуемых обожженных образцов показал, что с увеличением температуры показатель преломления волокон возрастает, при 1000°C и 1200°C слабая анизотропия наблюдается только в неволокнистых образованиях. Следовательно, с учетом данных рентгенограмм, образование кристаллов муллита начинается в «корольках» и толстых волокнах, а аморфная фаза характеризует волокна. При 1300°C процесс муллитизации интенсифицируется, но образующиеся кристаллы очень мелкие (до 1 мкм). Лишь в единичных крупных неволокнистых образованиях их размер составляет 2 мкм.

Таким образом установлено, что при повышении температуры в связующем происходят процессы поликонденсации и полимеризации с образованием смеси полиметафосфатов и ортофосфатов, которые после 1000°C превращаются в конечный продукт - AlPO_4 -кристобафит с температурой плавления свыше 2000°C . Это соединение обеспечивает прочность волокнистых изделий при повышенных температурах за счет образования полимерного каркаса.

В самих волокнах в интервале температур 1000 - 1300°C происходит процесс образования муллита, однако, его кристаллы настолько мелкие, что не могут привести к охрупчиванию волокон и разупрочнению изделий. Алюмофосфатное связующее оказывает ингибирующее воздействие на процессы кристаллизации муллита и кристобалита в волокнах, что приводит к повышению термостабильности волокнистых материалов при температурах 1200 - 1300°C .

НОВІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ В ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА СИЛІКАТНОЇ ЦЕГЛИ

Осадчук Я.В

Національний технічний університет України Київський Політехнічний Інститут
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4. jaroslava@gala.net

Нові тенденції розвитку в технології виробництва силікатної цегли

Нові тенденції розвитку можна поділити на дві категорії: 1 — введення зол і шлаків (відходи промисловості), 2 — апарати формування силікатної цегли (пресувальні установки)

Введення зол і шлаків (відходів промисловості) у склад силікатної цегли.

Золи і шлаки ТЕС є ефективною сировиною для виготовлення силікатної цегли. Золи і шлаки використовують, як компонент в'язучого та заповнювача. При введенні **вугільної золи** в силікатну цеглу, витрата вапна знижується на 10-15%, а сланцеві золи (CaO + MgO) замінюють вапно на 40-50%. Зола в вапняково зольному в'язучому сприяє пластифікації суміші і підвищенню міцності в 1,3—1,5 р. [1]. Сумарний вміст активних CaO + MgO у в'язучому 30—40%, питома поверхня 4000—5000 см²/г, залишок на ситі № 02 — не більше 2%. Міцність сирцю і готової цегли можна збільшити, якщо замінити кварцовий пісок на зольно-шлакові відходи в результаті чого покращиться гранулометричний склад суміші. При заміні 20—30% кварцового піску на золу, міцність сирцю збільшується на 30—40%. Якщо золи перевищують 30%, може виникнути погіршення формувальних властивостей, що призведе до розшарування сирцю. [2] Сумарний вміст CaO і MgO в силікатній масі повинен бути 6-8%, а вологість 6-10%. Силікатна цегла з добавками золи і шлаків твердне в автоклавах з тиском 0,8—1,6 МПа. Рекомендована витримка — 4—8 год. На основі використання золи ТЕС, була отримана пориста силікатна цегла що має ряд властивостей: густина 1250—1400 кг/м³, міцність 10—17,5 МПа, пористість 27—28%, морозостійкість 15—35 циклів. Застосування такої цегли дозволяє зменшити товщину зовнішніх стін на 20%, а масу самої цегли на 40%.

Обладнання для формування силікатної цегли. Пресувальні установки (Haiyuan-GROUP, СМС 294, WKP 750, 12-SOP-СКО)

Компанія «Haiyuan-GROUP» (www.haiyuan-group.ru) виготовляє гідравлічні преси Гідравлічний прес HF-1100 для виробництва силікатної цегли. Реальний цикл формування преса HF-1100—15 секунд, при формуванні 20 цеглин на ребро за один цикл дає 4800 цеглин/год. Розрахований цикл формування HF-1100, може бути зменшений до 13 секунд, що дає продуктивність 5538 цеглин/год. На пресі HF-1100 використовується електродвигун потужністю N=90 кВт. Всі компоненти, виробництва відомих іноземних фірм, які застосовуються на даному пресі HF-1100: гідроклапани (гідророзподільники) «VICKERS» США, ущільнювачі, манжети «BUSAK+SHAMBAN» США, електрика «SCHNEIDER» Франція, охолоджуючий насос «CALPEDA» Італія, головний маслонасос «REXROTH» Німеччина, двигун змішувача (живильник) «SEW-EURODRIVE» Німеччина, насос високого тиску «MANULI» Італія, датчик лінійного зміщення «GEFRAN» Італія, процесор пульта керування «OMRON» Японія, дисплей (монітор) пульта керування «PRO-FACE» Японія, частотний перетворювач «FUSI» Японія, двигун частотного перетворювача «SEW-EURODRIVE» Німеччина, контролер управління циклограмою автомата «OMRON» Японія, стрічковий конвеєр «HIWIN» Тайвань. Робочий тиск в гідросистемі після насоса складає P(раб.) = 210 кг/см² (можна довести до 300 кг/см²), діаметр головного циліндру d=600 мм. Футеровані пластини виготовляються з нахилом <1:500, HRC 58-62 од. Прес HF-1100 можна регулювати двома шляхами:

1. Шляхом регулювання рівня засипання маси
2. Шляхом регулювання тиску пресувальної форм

В сучасних технологіях виробництва цегли використовується багато пресувальних машин, що відповідають різним вимогам. Наприклад один з найвідоміших «Прес револьверний для силікатної цегли СМС 294», який використовується для формування потовщеної (250x120x88) пустотілої та одинарної (250x120x65) цегли, а також «Прес для виробництва силікатної цегли WKP 750» розроблений з метою покращення якості силікатної цегли в автоматичному режимі.

Література:

[1] Дворкин Леонид Йосифович, Дворкин Олег Леонидович «СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»

[2] С. М. Ицкович, Л. Д. Чумаков, Ю. М. Баженов «Технология заполнителей бетона» Учебник для строительных вузов по специальности «Производство строительных изделий и конструкций»

ФОРМУВАННЯ АДГЕЗІЙНИХ ЗВ'ЯЗКІВ ПІД ЧАС СКЛЕЮВАННЯ ШПОНУ ПІДВИЩЕНОЇ ВОЛОГОСТІ

Ортинська Г.Є.

Національний лісотехнічний університет України

79057, м. Львів, вул. Генерала Чупринки, 103, тел. (032) 238-44-99

E-mail: bits_galyna@ukr.net

Для виготовлення фанери із шпону підвищеної вологості слід застосовувати фенолоформальдегідну смолу до якої вводяться модифікувальні речовини (резорцин, фенолорезорцинову смолу, житнє борошно, пшеничний крохмаль), які б мали здатність підвищувати адгезійні властивості та водостійкість клейової композиції. Тому важливим питанням є дослідити процеси, що відбуваються під час склеювання шпону підвищеної вологості.

До числа основних процесів, що відбуваються під час формування клейового з'єднання, відносяться змочування і розтікання клею на склеюваній поверхні, утворення молекулярних адгезійних зв'язків: хімічних, водневих, міжмолекулярних та ін.

У разі склеювання вологої деревини волога знаходиться в товщині матеріалу і сорбується в поверхневі шари, збільшуючи їх поверхневий натяг, оскільки поверхневий натяг води ($7,2 \cdot 10^{-2}$ Н/м) значно більший, ніж поверхневий натяг деревини ($4,4-5,0 \cdot 10^{-2}$ Н/м).

Використання фенолоформальдегідних смол в процесі склеювання, завдяки наявності луку (добре змочуваної речовини) дає змогу зменшити поверхневий натяг деревини, покращити здатність змочувати.

Додавання до фенолоформальдегідної смоли резорцину призводить до утворення тривимірної сітки. Крім того, резорцин має узгоджену орієнтацію ОН-груп. Отже, додавання до фенолоформальдегідної смоли резорцину або фенолорезорцинової смоли дасть змогу отримати додаткові водневі зв'язки із деревиною за рахунок гідроксильних групи.

Адгезійна міцність поверхні адгезив-субстрат тим більша, чим ближчі їх сили когезії. В деревині сили когезії, в основному, зумовлені взаємодією гідроксильних груп (–ОН) хімічних компонентів деревини (целюлози, геміцелюлози, лігніну). Оскільки, для склеювання шпону застосовуються фенолоформальдегідні смоли, то, можемо припустити, що сили когезії будуть зумовлені взаємодією як гідроксильних (–ОН), так і метилольних (–СН₂О–) груп.

Міцність зв'язку клей-деревина підтверджується утворенням водневих та ефірних зв'язків. Водневі зв'язки можуть розташовуватись у різних положеннях відносно метилольної групи.

Резорцин і фенолорезорцинову смолу доцільно додавати із метою підвищення поглиблення затвердіння та підвищення водостійкості клею, а також для підвищення адгезії клею до шпону підвищеної вологості, а пшеничний крохмаль та житнє борошно - забрати надлишок вологи із клею, оскільки вони добре набрякають у воді та адсорбують вологу, крім того, не дають клею проникати у пори деревини, перешкоджаючи проникненню клею через її тонкі шари. Адгезійні властивості клею визначаються створенням фізико-хімічних зв'язків із деревиною при суттєвому зближенні молекул і наявності реакційноздатних функціональних груп.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КАЛЬЦИЕВО-БАРИЕВОГО СУЛЬФОФЕРРИТНОГО КЛИНКЕРА

Пескова Н.П., Салей А.А.

Государственное высшее учебное заведение “Украинский государственный химико-технологический университет”

49005, г. Днепропетровск, пр.Гагарина, 8

xtvm@ukr.net

В настоящее время существует большое количество разработок, посвященных получению клинкеров, на основе которых получают безусадочные и расширяющиеся цементы. Также постоянно ведутся разработки по созданию цементов радиационной защиты. Однако представляет интерес разработка составов вяжущих композиций, которые наряду с высокими показателями защиты от действия радиационного излучения, одновременно обладали бы такими свойствами, как отсутствие усадочных деформаций и расширением при твердении. Получить такие вяжущие становится возможным, если в его состав будет входить расширяющий компонент – высокоосновный сульфферрит кальция ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$) и компонент, придающий ему стойкость к радиации – двухбариевый феррит ($2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), обладающий вяжущими свойствами.

Целью работы явилось исследование возможности совместного синтеза двухбариевого феррита и высокоосновного сульфферрита кальция в системе $\text{CaCO}_3\text{--BaCO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--SO}_3$ и изучение последовательности и кинетики процессов минералообразования в указанной системе.

В качестве сырьевых материалов использовались барий и кальций углекислые, оксид железа (III) и кальция сульфат классификации х.ч. Соотношение указанных материалов было выбрано из расчета получения в конечном продукте синтеза 50 мас.% $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$ и 50 мас.% $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Кинетика минералообразования изучалась путем определения в продуктах обжига свободного оксида кальция этилово-глицератным способом при 900, 1000 и 1100⁰С и изотермической выдержке 15, 30 и 60 мин.

Анализ зависимостей скорости реакции от времени показал, что кинетика процесса синтеза кальциево-бариевого сульфферритного клинкера удовлетворительно описывается уравнением Таммана-Фишбека, что характерно для переходной области, где скорость процесса лимитируется диффузией, образованием зародышей новой фазы, собственной химическим взаимодействием и др.

Последовательность минералообразования изучалась рентгенофазовым анализом продуктов обжига сырьевой смеси при температуре 800-1100⁰С.

Установлено, что первично образующимися минералами при 800⁰С являются монокальциевый ($\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) и монобариевый феррит ($\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). При 900⁰С начинает образовываться $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, количество которого увеличивается с ростом температуры. Формирование высокоосновного сульфферрита кальция ($2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$) происходит при 1100⁰С в результате взаимодействия ранее образовавшегося при 1000⁰С низкоосновного сульфферрита ($3\text{CaO}\cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$) с CaO и CaSO₄.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о сосуществовании в конечных продуктах обжига двухбариевого феррита и высокоосновного сульфферрита кальция, синтез которых завершается при 1100⁰С и изотермической выдержке 60 мин.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМАХ Tl_4SnSe_3 – Tl_4PbSe_3 ТА Tl_4SnTe_3 – Tl_4PbTe_3 Філеп М.Й., Сабов М.Ю.

ДВНЗ Ужгородський національний університет, хімічний факультет
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46, (03122)37163
mfilep23@mail.ru

Серед матеріалів електронної техніки не останню роль відіграють тверді розчини. Обумовлено це тим, що функціональний взаємозв'язок склад–властивість у твердих розчинах є плавним без екстремумів. Тому варіюючи склад можна, у певній мірі, передбачати властивості твердого розчину. Не абияку роль відіграють тверді розчини і серед термоелектричних матеріалів. Окрім названої причини, викликано це тим, що тверді розчини характеризуються нижчими як індивідуальні сполуки теплопровідністю, а відтак вищою термоелектричною добротністю.

До структурного типу Tl_5Te_3 відносяться складні халькогеніди талію типу Tl_4XY_3 (X - Sn, Pb; Y - S, Se, Te) та $Tl_9BiSe_6(Te_6)$, які кристалізуються у тетрагональній сингонії і володіють високими термоелектричними показниками, що робить їх перспективними для подальших досліджень

При виборі систем на предмет вивчення можливості утворення твердих розчинів було враховано характер плавлення вихідних сполук (Tl_4SnS_3 та Tl_4PbS_3 плавляться інконгруентно), та наявність структурних даних (відомості про структуру Tl_4PbS_3 у літературі відсутні). Таким чином, системи на основі Tl_4SnS_3 і Tl_4PbS_3 нами у даній роботі не розглядалися.

Аналіз літературних даних, щодо фазових рівноваг у четверних системах Tl-Sn-Pb-Se(Te) показав, що системи на основі фаз типу Tl_4XY_3 (X - Sn, Pb; Y-Se, Te) лежать у площинах квазіпотрійних систем $Tl_2Se(Te)$ - $SnSe(Te)$ - $PbSe(Te)$ і є квазібінарними. Водночас аналогічні перерізи у системах Tl-Sn-Se-Te та Tl-Pb-Se-Te лежать у площинах четверних систем Tl_2Se - Tl_2Te - $Sn(Pb)Se$ - $Sn(Pb)Te$ і їх квазібінарність не є однозначною і потребує доказу.

У зв'язку з цим об'єктом дослідження стали системи Tl_4SnSe_3 – Tl_4PbSe_3 та Tl_4SnTe_3 – Tl_4PbTe_3 .

Для оцінки можливості утворення твердих розчинів у даних системах було використано критерії Воздвиженського. Встановлено, що у системах Tl_4SnSe_3 – Tl_4PbSe_3 та Tl_4SnTe_3 – Tl_4PbTe_3 висока імовірність формування широких областей твердих розчинів.

У даних системах здійснено синтез сплавів із вихідних тернарних компонентів через кожні 20 мол.%. Синтез сплавів проводився прямим однотемпературним методом із вихідних тернарних сполук з подальшим відпалом. Максимальна температура синтезу була на 50 К вище, а температура відпалу на 50 К нижче температури плавлення тернарних сполук. Тривалість відпалу – 168 годин.

Одержані взірці досліджувались методом рентгенівського фазового аналізу (РФА). За даними РФА було розраховані параметри ґратки одержаних взірців досліджуваних систем. Лінійна залежність параметрів елементарної комірки у всьому концентраційному інтервалі, відповідно до закону Вегарда, вказує на утворення неперервних рядів твердих розчинів.

ВЛИЯНИЕ ПАВ И ВМС НА СТАБИЛИЗАЦИЮ СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ШЛИКЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СУХИХ СМЕСЕЙ

Брагина Л.Л., Покроева Я.О., Пилипенко Ю.А.

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

61002, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21 радиотехнический корпус, тел.:707-68-78

E-mail: pokroeva@ukr.net

В последнее время в Украине, как и за ее границами при производстве эмалированной продукции применяют сухие тонкодисперсные композиции для приготовления из них шликеров. Такой способ обеспечивает гибкость технологического процесса производства эмалированных изделий, благодаря возможности получения широкого диапазона шликеров на одном и том же оборудовании для измельчения. Полученные по такой технологии порошки могут храниться длительное время, а также транспортироваться на большие расстояния от завода производителя.

Сухие смеси RTU изготавливают двумя способами: сухим помолом всех составляющих (фритты, глинистых компонентов, тугоплавких наполнителей, органических и неорганических стабилизаторов суспензии); размолом тех же компонентов в водной среде с последующей дегидратацией после старения шликера и регидратацией за 2-3 часа перед нанесением на стальные детали.

На получение композиционных сухих смесей по второму способу затрачивается гораздо больше времени и энергии, чем по первому способу. Поэтому целесообразным является получение RTU сухим помолом всех составляющих композиции.

Как известно при традиционном мокром измельчении определяющую роль в получении шликера играет вода, которая оказывает сложное воздействие на коллоидно-химические процессы в системе дисперсная фаза – дисперсионная среда. Отличительной особенностью технологии получения шликеров из смесей «Ready to Use» является формирование их структуры всего лишь в течение 6-12 часов перед нанесением на изделие. В этом случае адсорбция, ионный обмен, образование ДЭС протекают только в этот ограниченный временной период. Поэтому для ускорения приготовления шликера и улучшения его технологических свойств в смеси «RTU» добавляют добавки, способствующие флокуляции частиц (флокоагенты) – высокомолекулярные вещества – полисахариды.

Цель данной работы – выбор флокоагента и изучение его влияния на реологические и технологические свойства стеклоэмалевых шликеров из сухих смесей.

Смеси готовили в лабораторной шаровой мельнице сухим помолом всех составляющих до остатка на сите №08 не более 3%. Шликера готовили перемешиванием полученных порошков с 40 частями воды до получения однородной суспензии и выдерживали в течение 12 часов.

В работе проводили исследования технологических и реологических свойств шликеров, полученных из композиционных сухих смесей с содержанием 0,05; 0,1; 0,15ч добавок к 100ч стеклоэмалевой фритты. В качестве стабилизирующих добавок использовали различные полисахариды (ксантановую камедь, Na-КМЦ).

Наилучшими реологическими и технологическими показателями характеризовался шликер с содержанием ксантановой камеди 0,01-0,05ч, а именно кроющей способностью 5,2 г/дм²; седиментационной устойчивостью 96%; плотностью 1,78г/дм³ и вязкостью шликера $\eta=4,5\text{Па}\cdot\text{с}$ при достижении структурно-вихревого движения, т.е. движении при котором шликер наносится на деталь.

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ ПЛІВОК

Рондяк І.І.

Національний лісотехнічний університет України
79057, м. Львів, вул. Генерала Чупринки, 103, тел.: (032) 238-44-99E-mail: iryna.rondyak@gmail.com

На сьогоднішній день полімери отримали широке використання в різних галузях промисловості, зокрема у виробництві деревинних композиційних матеріалів (ДКМ). Стрімкий розвиток хімічної технології створив можливість синтезу великої кількості смол, з яких виготовляють клеї. Найбільшого поширення набули синтетичні клеї конденсаційного методу отримання (феноло-, карбамідофор-мальдегідні та інші). Із збільшенням вимог до ДКМ спостерігається підвищене зацікавлення у їх екологічних та економічних показниках. Відповідно виникає потреба у пошуку клейових матеріалів для забезпечення необхідних показників. Одним з напрямків вирішення даної проблеми є використання термопластичних поліетиленових плівок як клею у виробництві ДКМ. Перевагою поліетиленових плівок є їх невисока температура плавлення (табл.). Оскільки за температури 200°C відбувається деструкція деревини, що негативно впливає на фізико-механічні показники одержуваного продукту.

Поліетиленові (ПЕ) плівки – матеріал, виготовлений методом екструзії з подальшим пневматичним розтягуванням поліетилену високого тиску. ПЕ плівки є еластичними, мають підвищену механічну міцність та забезпечують світлий клейовий шар у матеріалі. Структура та властивості ПЕ плівок (табл.) залежать від способу одержання вихідного поліетилену (рис.). Для виробництва плівок використовують поліетилен високого тиску (ПЕВТ) марок 15303-003, 10803-020, (ГОСТ 16337-77) і низького тиску (ПЕНТ) – 20108-001, 20208-002 (ГОСТ 16338-85).

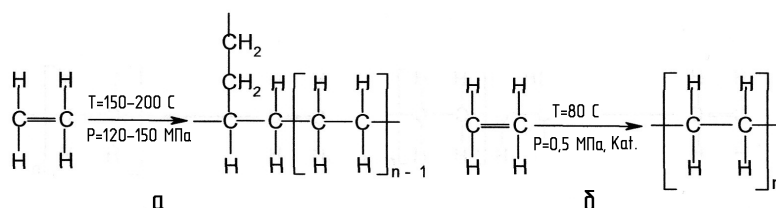


Рис. Одержання поліетилену: а) високого тиску; б) низького тиску.

Плівки, виготовлені з ПЕВТ, мають меншу міцність, порівняно з ПЕНТ (табл.), внаслідок низької молекулярної маси та щільності. Плівка на основі ПЕНТ має високі механічні показники, проте містить небезпечні метали, які використовуються як каталізатори (каталізатори Циглера-Натта) під час виробництва полімеру.

Таблиця. Властивості поліетиленових плівок

Показники	Плівка на основі	
	ПЕВТ	ПЕНТ
Температура плавлення, °С	108 – 115	129 – 135
Щільність, г/см ³	0,92 – 0,94	0,95 – 0,96
Міцність на розтягування, МПа: вздовж напрямку виготовлення	14,7	15,0
впоперек напрямку виготовлення	13,7	14,0

Аналіз властивостей поліетиленових плівок, одержаних різними способами, показує, що для виробництва ДКМ можна рекомендувати поліетиленові плівки на основі ПЕВТ, зокрема як клейовий матеріал у виробництві фанери. ПЕ плівки на основі ПЕВТ згідно ГОСТ 25951-83 виготовляються марок У, О, Т та П, залежно від галузі використання товщиною від 0,03 до 0,2 мм. Невисока вартість та екологічні показники в сукупності відкривають широкі можливості використання ПЕ плівок у виробництві ДКМ.

ВПЛИВ АНТИПІРЕНІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ФАНЕРИ

Бринь О.І.

Національний лісотехнічний університет України
79057, м. Львів, вул. Генерала Чупринки, 103, тел. (0322)38-44-99
E-mail: chupylo_olesya@ukr.net

На сучасному етапі прогрес деревообробки пов'язують з широким застосуванням деревинних композиційних матеріалів (ДКМ) із спеціальними властивостями. Однак негативним фактором, що стримує розширення сфер застосування цих матеріалів, є їх підвищена пожежонебезпечність. Для покращення вогнезахисту необхідна розробка і реалізація заходів із зниження горючості деревинних матеріалів. При виготовленні вогнетривких ДКМ як антипірени використовують різноманітні сполуки.

В науково-технічній літературі є досить багато даних щодо різноманітних антипіренів, які можна застосовувати для захисту деревини. Однак для оцінювання придатності типу антипірену у виробництві вогнетривкої фанери необхідно знати не лише його вогнезахисні властивості, але й характер впливу на процес склеювання фанери. Оскільки може виявитися, що із шпону, просоченого кращим антипіреном, або неможливо склеїти фанеру, або якість її склеювання виявиться неприйнятною для практичного використання. Тому паралельно з проведенням вогневих випробувань визначалися показники міцності вогнетривкої фанери на зріз згідно ДСТУ EN 314-1:2003. Для оцінювання вогнетривкості застосовувався метод "Керамічної труби" (ГОСТ 16363-98).

Досліджувалися антипірени, які пропонуються ГОСТ-28815-96 як розчини захисні для деревини. Використовувався 20%-ий розчин вогнезахисних сумішей ХМХА, БС, ББ, ДС, ДМ.

При дослідженні використовувався березовий шпон вологістю 7-10%, який просочувався за способом гарячо-холодних ванн. Просочування здійснювалося послідовно: у гарячій ванні за температури 80-90 °С впродовж 30 хв; у холодній за температури 20 °С впродовж 40 хв. Після просочування та сушіння шпону визначали поглинання антипірену та фіксували висолювання. Із просоченого та висушеного шпону склеювали п'ятишарову фанеру з використанням феноло-формальдегідної смоли Ватекс-244 та досліджували її вогнетривкість, щільність та міцність. Режим склеювання фанери: температура плит преса - 120-125 °С, тиск пресування - 1.8-2.0 МПа, тривалість пресування - 10хв, витрата клею - 120 г/м².

Результати досліджень фізико-механічних властивостей одержаної вогнетривкої фанери подано у таблиці.

Табл. Властивості вогнетривкої фанери

Вид антипірену	Вміст солі у шпоні, %	Щільність фанери, кг/м ³	Міцність на зріз, МПа	Втрата маси, %	Тривалість, с	
					горіння	тління
ХМХА	12.75	927.82	2.01	5.14	-	-
БС	10.73	1224.54	0.49	4.38	-	-
ББ	9.44	915.79	0	6.33	10	-
ДС	13.31	935.19	1.59	5.69	-	-
ДМ	9.07	917.16	0.66	6.56	2	-

В результаті проведених досліджень було встановлено вплив антипіренів (табл.) на вогнетривкість та фізико-механічні властивості фанери. Із усіх запропонованих ГОСТ-28815-96 вогнезахисних сумішей (як розчинів захисних для деревини) для виробництва вогнетривкої фанери рекомендовано антипірен ДС.

ВПЛИВ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНОГО ОКСИДУ MgO НА СКЛАД КРИСТАЛІЧНИХ ФАЗ ТИТАНОКАЛЬЦІЄВИХ ЕМАЛЕЙ

Подплетько Н.О., Кислична Р.І., Мінакова Н.О., Науменко С.Ю., Білий Я.І.
 Державний вищий навчальний заклад „Український державний хіміко-технологічний університет”
 49005, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 8, тел/факс (0562) 47-33-25
 e-mail: minakova-nata@ukr.net

Розробка емалей з покращеними характеристиками пов'язана зі всебічним дослідженням впливу різних складових на їх властивості. Зокрема в теперішній час безфтористі безборні титано-кальцієві емалі не використовуються на виробництві але потреба в емалях, які не містять бор та фтор існує давно. Відсутність у практиці емалювання таких емалей обумовлена недостатньою вивченістю впливу компонентів на їх властивості. Саме тому метою даної роботи є дослідження впливу оксиду MgO на кристалізацію оксидних сполук титану при випалі емалевих покриттів. Таке дослідження є необхідним особливо при розробці білих емалей, оскільки кількість та склад глушильної кристалічної фази обумовлює білизну емалевих покриттів.

В якості основи було обрано емаль, розроблену на кафедрі ХТКС, яка містить у своєму складі наступні оксиди: TiO_2 , Na_2O , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO . Відповідно до симплекс-решітчастого плану експерименту були проведені заміни діоксиду титану та оксиду натрію на MgO у кількостях 1,5; 3,0; 4,5 мас.%. Дослідні емалі варили в електричній печі при температурі 1260 – 1280 °C протягом 55-65 хв. з наступною грануляцією на воду. На помел фрит додавали глину ПЛГ-2, електроліти (KCl , $NaNO_3$) та воду. Шлікери наносили на попередньо заґрунтовані зразки з послідовним випалом в інтервалі температур 770 – 860 °C протягом 4 хв. Для одержаних емалевих покриттів визначали оптичні характеристики: білизну та блиск, а також (для зразків випалених при температурі 830°C) склад кристалічних фаз за допомогою рентгенофазового аналізу.

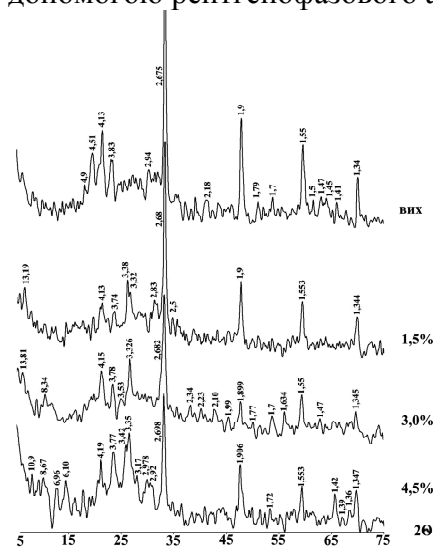


Рисунок 1 – Рентгенограми емалевих покриттів

Рентгенофазовий аналіз емалевих покриттів дозволив встановити, що:

- основними кристалічними фазами в емалевому покритті №1 є перовскіт $CaO \cdot TiO_2$, рутил і β -кристобаліт;
- заміна TiO_2 на MgO у складі емалі №1 приводить до зниження кількості основної кристалічної фази $CaO \cdot TiO_2$, однак загальна кількість кристалічних фаз зростає за рахунок збільшення кількості SiO_2 у модифікації β -кварцу, β -кристобаліту й TiO_2 у формі рутилу при введенні до 4,5 % MgO;
- при введенні MgO замість Na_2O , незважаючи на незмінну кількість TiO_2 , кількість кристалічної фази $CaO \cdot TiO_2$ знижується, при цьому також практично зникає кристалічна фаза TiO_2 у формі рутилу.

Таким чином введення MgO замість Na_2O у кількості до 1,5 мас. % має більше переваг, ніж його введення замість TiO_2 оскільки введення MgO замість TiO_2 збільшує кількість кристалічної фази TiO_2 у формі рутилу, що є небажаним, тому що він надає покриттю жовтуватий відтінок.

ОСАДЖЕННЯ МАГНІТОВПОРЯДКОВАНИХ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА ЗА ДОПОМОГОЮ КАРБАМІДУ

Прачковська Ю. В.¹, Дудченко Н. О.², Спасьонова Л. Н.¹

¹ Національний технічний університет України КПІ

пр. Перемоги 37, м. Київ, 03056, Україна, тел. 454-97-78, lar_spas@yahoo.com

² Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України

пр. Академіка Палладіна, 34, Київ, 03680, Україна, тел: 424-31-60,

ndudchenko@igmof.gov.ua

Протягом останніх двох десятиріч магнітні колоїдні носії розробляються для направленої доставки ліків, радіотерапії, гіпертермії, а також для підсилення контрасту в ЯМР-томографії [1]. Для синтезу нанокомпозитів на основі магнетиту переважно застосовується метод со-осадження солей заліза (II) та (III) в лужних умовах, який є, на наш погляд, найбільш простим та найбільш ефективним хімічним методом для отримання магнітних наночастинок. Цей підхід в залежності від тривалості процесу, швидкості формування преципітату дозволяє одержувати магнітні наночастинок контрольованого розміру та з різними властивостями. Мета нашої роботи полягала в синтезі та дослідженні властивостей магнітовпорядкованих наночастинок оксидів заліза методом со-осадження з використанням карбаміду як джерела аміаку. Основною особливістю розробленої методики синтезу наночастинок з магнітними властивостями є проведення процесу в присутності солей заліза та карбаміду і подальшим нагріванням реакційної суміші з метою поступового підвищення рівню рН, що досягається при термічному розкладі карбаміду.

Магнітовпорядковані наночастинок оксидів заліза готували двома способами. В першому випадку суміш повільно нагрівали до 90°C (протягом 20 хв), а потім інкубували 3 години при температурі 90°C, контролюючи рН розчину. В другому випадку суміш реагентів швидко нагрівали до 100°C (протягом 10 хв), а потім інкубували протягом години при температурі 100°C, також при постійному контролі рН. За першим способом утворився магнітний осад рижого кольору, а в другому випадку – магнітний осад чорного кольору.

Синтезовані магнітні наночастинок досліджували методами магнітометрії, трансмісійної електронної мікроскопії та дифракції рентгенівських променів, які доводять, що в результаті першого синтезу утворилися наночастинок маггеміту (γ -Fe₂O₃), а в результаті другого - наночастинок магнетиту Fe₃O₄. Згідно даних трансмісійної електронної мікроскопії, розмір обох типів наночастинок складав в середньому біля 100 нм. Намагніченість синтезованих наночастинок маггеміту складала 10 А·м²/кг, а наночастинок магнетиту – 32 А·м²/кг.

Оскільки магнетит є дуже чутливим до окислення та трансформується в маггеміт в присутності кисню, з подовженням тривалості реакції ймовірність утворення маггеміту підвищується, що підтверджується отриманими експериментальними даними. Отже, при використанні карбаміду як джерела аміаку в реакціях преципітації магнітовпорядкованих наночастинок оксидів заліза необхідно суворо контролювати тривалість протікання реакції для отримання відповідних оксидів заліза. Отримані магнітовпорядковані наночастинок оксидів заліза в подальшому будуть використовуватися в якості основи для виготовлення сорбентів для магнітної сепарації біологічних сполук.

1 S. Laurent, D. Forge, M. Port, et. al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications // Chem. Rev. – 2008. – v. 108, № 6. – P. 2064–2110.

ВИЗНАЧЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ КРИВИХ ПЕ-80

Гапеев С.О., Волинець Р. П., Годованюк О.В.

Національний технічний університет України «КПІ»
03056, м Київ, пр. Перемоги 37, корп.21, кафедра ХТКМ
rucar2006@ukr.net

На даний час існує дуже великий асортимент марок поліетилену для виробництва полімерних труб. Але внаслідок розвитку промисловості переробки пластмас з'являються нові марки промислових полімерів.

Прагнення збільшити стійкість до розтріскування і запобігти переходу від пластичного руйнування до крихкого в межах часу експлуатації призвело, до створення ПЕ другого покоління (ПЕ-80). За рахунок введення в процесі синтезу сомономерів (бутен або гексен), що утворюють на макромолекулах ПЕ бокові відгалуження, вдалося різко підвищити стійкість до розтріскування.

До основних технологічних властивостей ПЕ-80 можна віднести реологічні, теплофізичні, стійкість до деструкції. В даній роботі нас цікавили саме реологічні властивості, адже вони визначають особливості формування виробів з термопластів.

На протязі 60-70-хх років ХХ сторіччя були отримані реологічні характеристики для різноманітних марок поліетиленів[1]. Однак зі створенням нових марок виникає потреба у визначенні їх реологічних властивостей. В даній статті наведено реологічні характеристики ПЕ-80, що випускається сучасною промисловістю.

Для визначення показника текучості розплаву (ПТР) використовують метод капілярної віскозиметрії, який базується на вимірюванні швидкості витікання розплаву через калібрований капіляр під дією постійного зусилля при заданій температурі. ПТР виражають в грамах матеріалу, що видавлений протягом стандартного часу.

У капілярних віскозиметрах спостерігається вхідний ефект: градієнт тиску поступово зменшується, поки не досягне постійного значення, яке залишається постійним на всій довжині капіляру. Для виключення впливу вхідних, вихідних та стабілізаційних ділянок дослід проводять при тій же температурі, для капіляра того ж діаметра, але подвійної довжини, для чого перед завантаженням матеріалу у вимірювальний канал ставлять два капіляри.

В ході експерименту отриманні дані на основі яких були побудовані графічні залежності напруги зсуву від градієнта швидкості при різних температурах.

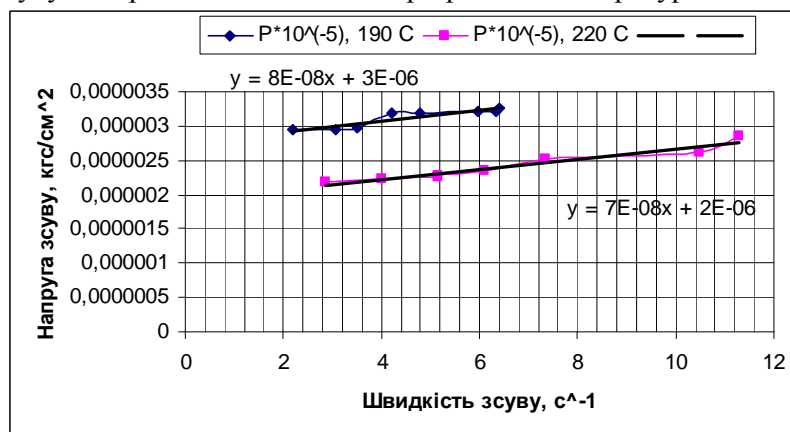


Рис. 1. Залежність напруги зсуву від градієнта швидкості при різних температурах у логарифмічних координатах

ЛІТЕРАТУРА:

1. Теплофизические и реологические характеристики полимеров: Справочник / Под ред./ Ю.С. Липатова. К.: Наук, думка, 1977.
2. Калиничев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов: Справочное пособие. – Л.: Химия, 1983 – 288с, ил.

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

Рыщенко А.С.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
61002, ул. Фрунзе, 21, НТУ «ХПИ», технический корпус, кафедра технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей, тел. (057) 707-63-92

Vash.84@mail.ru

Главной целью металлургов всего мира является производство стали высокого качества. В настоящий момент металлургические предприятия потребляют более чем 70% отечественных огнеупоров, и внедрение новых металлургических процессов требует использование более качественных огнеупоров и передовых технологий их производства.

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

Особенное значение имеет служба стопора и его качество при непрерывном разливе и при разливе стали в вакууме. Поэтому к его конструкции, к материалам, из которых он изготовлен, предъявляются очень высокие требования, к которым относятся: огнеупорность, жаростойкость, химическая стойкость.

Стопорные трубки предназначены для защиты металлического стержня стопорного устройства от непосредственного действия жидкого металла и шлака.

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

Срок службы стопорных трубок ограничивается одной плавкой, стопорного устройства, поскольку они испытывают мгновенный тепловой удар при заполнении ковша. Время пребывания их в слое жидкого металла значительно больше, чем верхней трубки. Однако, при выдержке металла в ковше, верхняя трубка испытывает длительное влияние шлака.

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

В качестве исходных материалов для получения муллитокорундового стопора использовали высокоглиноземистый шамот с массовой долей Al_2O_3 79,2% трех фракций, корунд плавный, глина огнеупорная, лигносульфонат технический (ЛСТ).

Приготовление массы осуществлялось в следующем порядке: загружают в смеситель зернистые фракции высокоглиноземистого шамота и перемешивают 1 – 2 минуты. Далее вводят ЛСТ, корунд плавный, глину огнеупорную и доводят массу до нужной влажности. Подсушивают и затем обжигают образцы при температуре 1440 – 1480 °С.

Оптимизацию составов масс проводили симплекс-решетчатым методом планирования эксперимента, где в качестве отклика брали кажущуюся плотность и прочность при сжатии.

По результатам экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты полинома, которые отображают зависимость прочности при сжатии и кажущейся плотности от соотношения вводимых в массу компонентов. Получены уравнения регрессии для зависимостей «состав – прочность при сжатии» и «состав – кажущаяся плотность».

На основании проведенных исследований получен оптимальный состав масс муллитокорундовых стопорных трубок.

МАЛОТОКСИЧНІ КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНІ КЛЕЇ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТОЇ ФАНЕРИ

Салдан Р. Й.

Національний лісотехнічний університет України
79057, м. Львів, вул. Генерала Чупринки, 103, тел. (0322) 38-44-99
E-mail: xtpd@ukr.net

Виготовлення фанери на основі карбамідоформальдегідних смол не задовольняє в повній мірі сучасні екологічні вимоги. Токсичність карбамідоформальдегідних смол і матеріалів на їх основі обумовлена наявністю в них вільного формальдегіду, який має специфічний запах і подразнювальний вплив на організм людини. Незважаючи на те, що існує велика кількість затверджувачів для карбамідоформальдегідних смол в основному використовують амоній хлорид. Амоній хлорид не дефіцитний і порівняно дешевий, але його недоліком є те, що він надає крихкості затвердлій масі клею. Суттєвий недолік амоній хлориду - наявність сполук хлору, що визнані канцерогенними для людини.

Метою дослідження є зменшення токсичності карбамідоформальдегідних клейових композицій для виробництва екологічно чистої фанери.

Згідно методики для дослідження використовували два види затверджувачів, що не містять сполук хлору: алюміній сульфат, амоній персульфат, які додавали у вигляді водного розчину. Як контрольний дослід приймали рецепт приготування клею, в якому затверджувачем був амоній хлорид.

Тип і вміст затверджувачів по-різному впливають на властивості клейових композицій. Характерним є те, що із збільшенням вмісту будь-якого із досліджуваних затверджувачів час затвердіння клею зменшується, умовна в'язкість збільшується, а сухий залишок збільшується незначно. Концентрація йонів H^+ із збільшенням вмісту будь-якого із досліджуваних затверджувачів незначно зменшується. Найменше значення $pH=2,7$ зафіксовано у випадку додавання до смоли алюміній сульфату за вмісту 1,0%. Вміст вільного формальдегіду в розроблених клейових композиціях є значно менший, ніж у смолі, а в окремих випадках взагалі не визначається титриметрично. Використання алюміній сульфату дозволяє зменшити вміст вільного формальдегіду у клеї на 20%, а використання амоній персульфату - на 60% порівняно із амоній хлоридом.

На основі розроблених клейових композицій виготовляли п'ятишарову фанеру за таких режимів пресування: тиск – 1,2; 1,5; 1,8 МПа; температура – 100; 120; 140°C; тривалість – 4; 6; 8 хв. Виділення вільного формальдегіду із фанери, отриманої на основі клейових композицій, модифікованих алюміній сульфатом, зменшується від 20,0 до 36,4%, а модифікованих амоній персульфатом - від 10,0 до 36,4%, залежно від їх вмісту у смолі. Фанера, виготовлена на клейових композиціях із використанням запропонованих затверджувачів, характеризується високими показниками міцності під час сколювання, порівняно із фанерою виготовленою на основі клею із амоній хлоридом. Найбільше значення міцності фанери під час сколювання отримано у разі використання як затверджувачів алюміній сульфату та амоній персульфату за вмісту 1,0% і 1,5% відповідно. З підвищенням температури та тривалості пресування міцність фанери під час сколювання зменшується, а з підвищенням тиску навпаки збільшується.

Для зменшення токсичності карбамідоформальдегідних клейових композицій та виготовлення на їх основі екологічно чистої фанери класу E1 рекомендується застосовувати карбамідоформальдегідні клеї затверджувачами яких є алюміній сульфат та амоній персульфат.

МОЖЛИВІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ БАЗАЛЬТІВ В ЦЕМЕНТНОМУ ВИРОБНИЦТВІ

Шпілер Г. ., Токарчук В.В.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”

03056, Київ-56, вул.Борщагівська, 122, корпус 21, тел.: (044) 454-97-96

e-mail: xtkm@users.ntu-kpi.kiev.ua

Цементне виробництво відноситься до найбільш енергомістких в народному господарстві. Це пов'язано з тим, що основна складова цементу – клінкер – випаляється при температурі 1400 °С. Одним з шляхів зниження витрат на випал клінкеру є використання в виробництві реакційноздатних сировинних матеріалів. Одним з таких алюмосилікатних матеріалів може бути основна вивержена порода – базальт.

Хімічний склад базальтів (табл.1), в порівнянні з глиняними матеріалами, відрізняється підвищеною кількістю оксиду заліза.

Таблиця 1 – Хімічний склад базальтів і глиняних порід

Матеріал	Вміст основних оксидів, мас.%					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Інші	в.п.п.
Базальт	45,5-55,9	14,6-21,8	9,0-16,6	4,5-13,4	3,3-17,1	0,8-1,9
Глина	43,1-65,8	11,2-20,3	4,0-9,2	1,2-16,0	0,8-7,3	5,2-20,1
Суглинки і льос	49,9-75,6	7,9-14,0	2,3-6,7	1,4-13,8	0,6-4,6	3,2-13,4
Глиняні сланці	48,8-62,8	12,7-18,9	5,6-8,8	2,6-12,4	1,7-5,1	5,6-14,8

Наведені дані дозволяють зробити висновок, що по хімічному складу базальти можуть замінити в сировинній суміші для виробництва цементу частину глиняного компонента. Крім того, підвищена кількість заліза дозволяє дещо знизити введення залізовміщуючих добавок, що теж є позитивним моментом.

При випалі портландцементного клінкеру важливе значення має температура появи розплаву і його в'язкість. Згідно літературних даних при нагріві базальтів рідка фаза починає утворюватися при температурі 1100-1150 °С. При досягненні температури 1180-1200 °С основна маса базальту переходить в розплавлений стан, а при досягненні 1250 °С весь базальт представлений розплавом. Відомо, що температура утворення клінкерного розплаву при випалі складає 1338 °С, в деяких випадках 1260-1280 °С, а повне розплавлення при температурі близької до 1400 °С. Таким чином, алюмосилікатний розплав в великих кількостях при розплавленні базальтів утворюється при температурах на 150 °С більш низьких ніж при випалі портландцементного клінкеру.

Вивчалась в'язкість базальтового розплаву при різних температурах і концентрації оксиду кальцію. Отримані дані свідчать, що при всіх температурах зі збільшенням концентрації оксиду кальцію в базальтовому розплаві знижується його в'язкість. При досягненні концентрації оксиду кальцію більше 20 % розплаву в'язкість починає збільшуватися.

Таким чином, можна вважати встановленим модифікуючий вплив оксиду кальцію на структуру базальтового розплаву, що призводить до зниження його в'язкості та сприяє значному прискоренню реакцій мінералоутворення при випалі базальтовміщуючих сировинних сумішей при виробництві клінкеру.

Все вищесказане свідчить, що базальтові породи доцільно використовувати при виробництві портландцементного клінкеру. Це дозволить замінити частину глиняного і залізовміщуючого компонентів, отримати більш рухливу і реакційноздатну рідку фазу при менших енергетичних витратах і, відповідно, знизити загальні витрати палива на виробництво портландцементного клінкеру.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОДАТКІВ КВАРЦОВОГО ПІСКУ ТА ДИНАСУ НА ТЕРМІЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕМАЛЕВИХ ШЛІКЕРІВ

Шульга Т.Ф., Савільченко М.М., Маховська І.А., Голеус В.І.
ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет”
49005, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8
Email: wulya2008@yandex.ru

Останнім часом при виготовленні побутових і технічних приладів для надання їм специфічних властивостей використовують різноманітні склоемалеві покриття. До них відносяться покриття з підвищеними значеннями жаростійкості, термостійкості, стійкості до дії хімічних реагентів, високими значеннями електроізоляційних властивостей тощо. Розширення галузей використання емальованих виробів викликає необхідність розробки нових складів склоемалевих фрит та покриттів на їх основі з заданим комплексом експлуатаційних властивостей. Зокрема необхідність в електроізоляційних покриттях викликана тенденцією використання у виробництві електричних нагрівальних приладів більш ефективних, у порівнянні з трубчатими нагрівальними елементами, плівкових нагрівальних елементів (ПЕНів).

В якості матеріалу підкладки можуть бути використані різновиди жаростійкої сталі, а також, більш дешева та технологічна, маловуглецева (08КП). Підвищення робочих температур плівкових нагрівачів, а відповідно і жаростійкості електроізоляційного склокристалічного покриття, спонукають до дослідження впливу різних додатків на їх термічні та електричні властивості, в тому числі таких як кварцовий пісок та динасу.

Попередніми дослідженнями з використанням розрахункових та експериментальних методів були розроблені склади електроізоляційних емалевих фрит, що містять, мол. %: SiO_2 45-55, V_2O_5 0-12, CaO 0-5, BaO 20-35, ZnO 0-12, CoO 0-1,5. Також рекомендовано для приготування шлікеру використовувати склопорошок, отриманий “сухим” помелом у фарфоровому барабані фрити до розміру часточок 5-10 мкм.

З метою підвищення робочої температури плівкових електронагрівачів та значення ТКЛР електроізоляційного склокристалічного покриття в роботі виконані дослідження впливу кварцового піску та динасу на їх термічні та електричні властивості. Тонкоподрібнені додатки вводили на помел шлікеру у кількості 0-30 мас.% як сумісно так і поокремо.

В результаті виконаних досліджень встановлено, що найбільш доцільним є введення на помел шлікеру кварцового піску та динасу у кількостях 5 і 5 мас%, та 2,5 і 2,5 мас.% відповідно, а також введення окремо 5 мас.% динасу. Дані додатки забезпечують отримання закристиалізованого емалевого покриття в інтервалі випалу $850-900^\circ\text{C}$ з підвищеною жаростійкістю (температура початку розм'якшення $650-710^\circ\text{C}$), значеннями ТКЛР близькими до значення ТКЛР сталі $(97-100) \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ та характеризуються високими електроізоляційними властивостями (електричний опір при 20°C і 300°C становить близько $10^{11}-10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ і $10^{21}-10^{24} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ відповідно, $T_{K-100} > 600^\circ\text{C}$).

Таким чином на основі виконаних досліджень визначено вплив кварцового піску і динасу на термічні та електричні властивості склокристалічних емалевих покриттів та розроблені склади емалевих шлікерів для одержання електроізоляційних покриттів для підкладок плівкових нагрівачів як з жаростійкої так і з маловуглецевої сталі.

ТЕОРИТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МАЛОЭНЕРГОЕМКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА

Сионский В.С., Гасанова Ю.Р.

Национальный Технический Университет Украины

«Киевский Политехнический Институт»

03056, м. Київ, пр-т Перемоги, 37, тел. 254-91-62

E-mail: zonasv@mail.ru

В настоящее время, широкое применение в качестве стеновых материалов для жилищного и гражданского строительства принадлежит силикатному кирпичу автоклавного твердения. Традиционная технология его производства характеризуется значительными энерго- и тепловыми затратами, обусловленными необходимостью тонкого помола сырьевых компонентов и тепловой обработки (температура 175-200 °С, давление 0,8-1,2 МПа).

Среди перспективных направлений получения стеновых материалов можно выделить контактно-конденсационную технологию производства стеновых материалов. Технологический режим получения вязущих контактного твердения включает мокрый помол сырьевых компонентов с последующим синтезом в реакторах-смесителях при температурах 90-95 °С гидросиликатов кальция аморфной и нестабильной кристаллической структуры.

Механическое измельчение материалов достаточно энергоемкий процесс. Для получения порошка обычного помола (200–300 м²/кг) сухим способом затрачивается 25–30 кВт/т. Мельницы мокрого помола потребляют меньше электроэнергии, а их производительность на 10-15% больше.

По мнению проф. Боженова П.И. [2], наиболее эффективны, в технико-экономическом отношении являются физико-химические методы измельчения. Они отличаются малым расходом тепловой и электроэнергии и при правильно организованном режиме обработки обеспечивают высокую степень дисперсности, исходя из этого, по мнению автора, гашение извести как средство измельчения следует использовать для материалов, содержащих в составах значительные количества свободной извести (более 15%).

При гидратации (гашении) извести, в зависимости от условия ее получения, согласно [3], степень ее дисперсности может характеризоваться удельной поверхностью 850-2200 м²/кг. При этом, в результате экзотермической реакции часть избыточной воды нагревается выше 100 °С, превращаясь в водяной пар, что создает внутривещное давление, достаточной для превращения извести в порошок.

Исходя из приведенных данных на первом этапе исследований предлагается исследовать механизм синтеза низкоосновных гидросиликатов кальция типа CSH(B), без предварительного помола исходных сырьевых смесей, за счет использования физико-химические методы измельчения описанных выше, при этом в качестве кремнеземного компонента использовать золу-уноса ТЭС, характеризующихся удельной поверхностью в естественном состоянии ≥ 230 м²/кг.

1. Свидерский В.А., Глуховский И.В., Глуховский В.В., Дашкова Т.С. Низкоэнергетическая технология получения лицевого кирпича /Збірник «Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка». – 2007.-№31. –С. 46-48.

2. Боженов П.И. Технология автоклавных материалов — Л.: Стройиздат. 1978. — 368 с.

3. Хавкин Л.М. Технология силикатного кирпича — М.: Стройиздат. 1982. — 384 с.

ДИСПЕРСІЙНА КООЛІГОМЕРИЗАЦІЯ СУМІШІ ВУГЛЕВОДНІВ

Пирій Р.В., Майстришин А.М., Курташ Ю.А., Субтельний Р.О.

Національний університет "Львівська політехніка",

м. Львів, 79013, вул. С. Бандери 12

subtelnyy@ukr.net

У процесі піролізу вуглеводневої сировини при виробництві етилену (пропілену) утворюється значна кількість рідких побічних продуктів піролізу (РПП). Це складна суміш різноманітних вуглеводнів: олефінів, ароматичних, циклічних і ациклічних дієнів вінілароматичних вуглеводнів. Одним із методів кваліфікованого використання РПП, є одержання на їх основі коолігомерів.

Радикальний процес коолігомеризації фракції РПП з використанням ди-*трет*-бутилпероксиду (ДТБП), що використовується у промисловості (ТОВ "Карпатнафтохім", м.Калуш, Ів.-Франківська обл.) передбачає високу температуру процесу (453...473 К). Одним із варіантів зниження температури процесу, а отже і витрати енергоресурсів є застосування водно-дисперсійної коолігомеризації.

Досліджено дисперсійну коолігомеризацію фракції C_9 РПП з ініційовану пероксидом бензоїлу (ПБ), пероксидом лаурилу (ПЛ) та амінопероксидом (АП) - *N-трет*-бутилпероксиметилен-*N,N*-диметиламіну.

Термоліз використаних пероксидів при температурах реакції відбувається інтенсивно. В результаті такого процесу одержуються світлі коолігомери.

Як сировину для синтезу використовували фракцію C_9 РПП дизельного палива, яка має наступні характеристики: густина – 915 кг/м³; бромне число – 115 г Br₂/100г; вміст ненасичених сполук до 45 % у т.ч.: стиrolу 17,85 %, вінілтолуолів 6,99 %, дициклопентадієну 18,00 %.

Стабілізатор суспензії – полівініловий спирт (ПВС).

Досліджено вплив температури реакції, концентрації ініціатора та співвідношення вода-фракція C_9 . Для порівняння проведено: коолігомеризацію фракції C_9 з ди-*трет*-бутил пероксидом (ДТБП) за технологією, що використовується у промисловості та суспензійну олігомеризацію з використанням пероксиду бензоїлу (ПБ), при цьому спостерігається невисокий вихід коолігомеру, що ймовірно пояснюється нестабільністю системи за відсутності стабілізатора суспензії.

Т, °С	τ, год	Ініціатор, $C = 0,064$ моль/л	Стабілізатор суспензії	Вихід (у перерахунку на фракцію C_9), % мас.	Бромне число коолігомеру, г Br ₂ /100 г	Колір, мг J ₂ /100 см ³ , (за йодометричною шкалою)
Суспензійна коолігомеризація фракції C_9						
80	2	АП	ПВС	21,2	19,8	5...7
		ПБ	–	12,4	34,3	7
		ПЛ	ПВС	18,3	20,6	7...10
Коолігомеризація фракції C_9						
200	6	ДТБП	–	23,8	20,2	60

У результаті досліджень встановлено, що при суттєвому зниженні температури (на 120 °С) та тривалості процесу (на 4 год.) використання дисперсійної коолігомеризації дозволяє одержати продукт із співставимим виходом та значно нищим показником кольору, що дозволяє його широко використовувати у різноманітних композиціях.

НОВЫЕ АСПЕКТЫ В ИЗУЧЕНИИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Земке В.М.

Национальный университет «Львівська політехніка»
79013, Украина, г. Львов-13, ул. С. Бандеры, 12, корпус 8
E-mail: viva-tori@freemail.ru

В свете мирового производства и использования конструктивных материалов доля пластических масс продолжает расти. По своим техническим характеристикам они успешно конкурируют с металлами в автопроизводстве, изделиях бытового потребления, строительной, атомной, судостроительной, авиастроительной промышленности.

Улучшение качества строительных работ и эксплуатации жилищного фонда можно получить комплексом ценных свойств которыми владеют конструкционные полимерные материалы. Борьба с коррозией бетона и металла обусловлена поиском новых эффективных методов защиты. Наиболее эффективной защитой служат листовые пластмассы как в качестве футеровочных, так и конструкционных материалов. Практическое применение получили полиолефины (полиэтилен, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен и др.) благодаря высокой химической стойкости к агрессивным средам, герметичности, высокой прочности, достаточной тепло- и хладостойкости, технологичности, а также относительно низкой стоимости.

Одним из перспективных композиционных материалов широкого назначения можно считать сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Этот легкий полимерный электроизоляционный материал обладает отменными эксплуатационными качествами. Он износостоек, отличается высокой атмосферо- и химической стойкостью, практически нулевым водопоглощением, прочностью и ударопрочностью (даже при сверхнизких температурах), хорошим вибропоглощением, а так же, имеет весьма низкий коэффициент трения и обладает высокой смазывающей способностью.

В строительной отрасли этот материал применяется в качестве высокопрочного износостойкого материала, способного служить долго и надежно в самых разных эксплуатационных условиях. В частности, его можно использовать при производстве высокопрочных труб, армированных сверхвысокомолекулярным волокном, в т. ч. для магистральных газопроводов. Применим он и в конструкциях различных строительных машин и оборудования в качестве износостойкой облицовки ковшей экскаваторов и щитов бульдозеров, копров, покрытия дорожных катков и кузовов самосвалов, при изготовлении транспортных желобов, скатов и лент транспортеров, шнеков, цепных колес и звездочек, дисков, скребков и т. п. Футеровка из сверхвысокомолекулярного полиэтилена эффективно защитит поверхности оборудования, соприкасающиеся с агрессивными химическими и высокоабразивными материалами, а щиты на его основе незаменимы для обустройства долговечных причальных стенок пассажирских и грузовых причалов, предназначенных для швартовки судов различного назначения.

Использование сверхвысокомолекулярного полиэтилена в строительной отрасли позволяет продлить срок службы промышленных зданий, оборудования, использования их в самых разных эксплуатационных условиях, а так же дает расширение архитектурных возможностей.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ПРОТИВООПУХОЛЕВЫМИ ЛЕКАРСТВЕННЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Агулян А.А., Подгорная Л.Ф., Фармазян З.М., Аракелова Э.Р.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

61002.г.Харьков, ул.Фрунзе,21, тел.707-61-09

E-mail:avramenko@kpi.kharkov.ua

ЗАО Ереванский научно-исследовательский институт «Пластполимер»

plastpolymer@yandex.ru

Институт тонкой и органической химии им. Мнджояна АН Армении

Известно, что поливиниловый спирт (ПВС) с разными значениями молекулярной массы широко применяется в медицине, в том числе в качестве пролонгаторов действия лекарственных веществ. Как правило, с повышением молекулярной массы полимера пролонгирующий эффект возрастает, однако существуют определенные ограничения по величине молекулярной массы при использовании ПВС в качестве носителя лекарственных веществ (ЛВ), заменителя плазмы крови и т.д., поскольку полимер в организме практически не биодеструктирует, а выводится через почки.

Целью данных исследований была необходимость получения ПВС с молекулярной массой 65000-70000 и изучение его взаимодействия с противоопухолевыми лекарственными веществами типа Cu (II) хелат этилового эфира салицилиден DL аланина ((Cal-dl-Tyr-OC₂H₅) и Cu (II) хелат этилового эфира салицилиден L-тирозина (Cal-dl-Tyr-OC₂H₅)₂Cu.

ПВС получали традиционным щелочным омылением поливинилацетата (ПВА), который синтезировали при полимеризации винилацетата в метаноле в присутствии инициаторов динитрил азо-бис-изомаляной кислоты и хелатного комплекса ацетилацетоната меди (II), варьируя температуру и время синтеза, а также содержание инициатора и метанола. Определены оптимальные параметры процесса полимеризации ВА для дальнейшего получения ПВС с молекулярной массой 65000-70000, содержанием ацетатных групп 4-6% и растворимого в воде при комнатной температуре. При этом полимеры, полученные с применением хелатного комплекса ацетилацетоната меди (II), требуют меньшего времени и более низкой температуры для достижения необходимых показателей по молекулярной массе и содержанию ацетатных групп.

Продукт взаимодействия поливинилового спирта с противоопухолевым лекарственным веществом, полученный в виде пленки, подвергали воздействию нанокompозитного слоя оксида цинка в магнетроне. При этом происходит частичная деструкция ПВС до получения полимера с молекулярной массой 35000, укрепляется связь с лекарственным веществом и снижается его токсичность.

Полученный комплекс [ПВС-ЛВ] выполняет необходимый лечебный эффект в течение 6-7 суток, в то время как без применения ПВС необходимо вводить инъекции ЛВ каждый день. Причем в этом случае ЛВ проявляет большую токсичность. Биологические исследования проводились на белых мышах при подкожном введении пленок [ПВС-ЛВ]. В настоящее время они продолжаются.

Таким образом разработана технология получения ПВС с молекулярной массой 65000-70000 и содержанием ацетатных групп (4-6)%, который может быть использован в качестве пролонгатора действия противоопухолевых лекарственных веществ.

ВПЛИВ УМОВ ВІДГОНКИ РОЗЧИННИКА НА ГРАНУЛОУТВОРЕННЯ ЕФІРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ ПРИ ЛАКОВОМУ СПОСОБІ ГРАНУЛЮВАННЯ

Лукашов В.К., Старикова Т.М., Єфименко А.О.

Шосткинський інститут Сумського державного університету
41100, Сумська обл., м. Шостка, вул. Інститутська, 1, (05449) 6-21-06.
starikovatanya@mail.ru

Існуючі на сьогодні технології виготовлення гранульованих ефірів целюлози не завжди забезпечують їх необхідні вихідні характеристики, тому вивчення закономірностей формування гранул є дуже важливим.

Найбільш прогресивною є технологія, заснована на лаковому способі гранулювання, яка полягає в приготуванні неводного розчину ефіру целюлози, його диспергуванні у водному середовищі з отриманням емульсії, затвердінні дисперсної фази емульсії в результаті видалення з неї розчинника, відділенні і сушки гранул, що утворилися. При цьому значний вплив на утворення гранул та на їх характеристики (розмір, форма, щільність) чинять умови і режими відгонки розчинника.

В результаті експериментальних досліджень було встановлено, що при лаковому способі гранулювання відгонка розчинника (в якості якого використовувався етилацетат) може проводитися за двома варіантами: звичайним методом шляхом нагрівання емульсії до температури кипіння азеотропної суміші етилацетат-вода та з протокою повітря скрізь вільний простір змішувача, в якому проводиться процес гранулювання.

При використанні першого варіанту утворюються гранули сферичної чи дещо витягнутої (еліпсоїдної) форми з гладкою глянсовою поверхнею (рис. 1а). Однак такі гранули мають пористу структуру, внаслідок скипання крапель лаку, та низьку щільність ($\approx 300 \text{ кг/м}^3$) (рис. 1б).

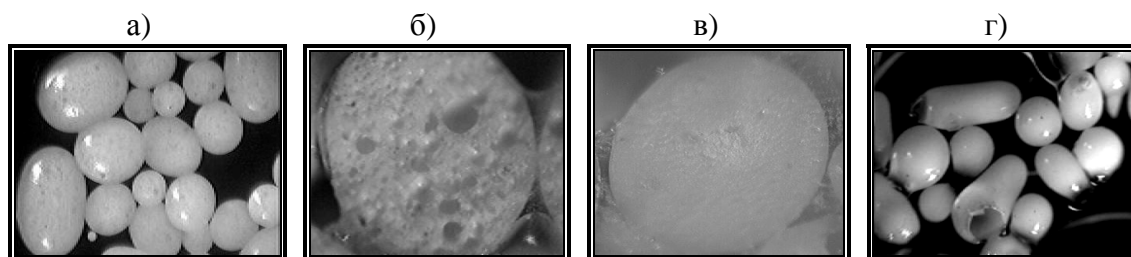


Рисунок 1 – Форма і структура гранул, які утворилися.

Особливість другого варіанту відгонки полягає в тому, що відгонка етилацетату протікає при температурі нижче температури кипіння його азеотропної суміші з водою. В цьому випадку утворюються гранули з суцільною структурою (рис. 1в). Але якщо в краплях лаку до відгонки присутні пухирці повітря, тоді в процесі відгонки ці пухирці ростуть, порушуючи форму гранули (рис. 1г). Щільність гранул при такому способі відгонки досягає 1150 кг/м^3 .

Досліджений вплив режимів обох варіантів відгонки розчинника на розмір, щільність та форму отриманих гранул.

Проведені дослідження дозволяють підбирати раціональні технологічні режими гранулювання ефірів целюлози лаковим способом.

МОДИФІКУВАННЯ ТРИБОТЕХНІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВУГЛЕЦЬ-ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИТІВ

Дерменжійєв В.І., Скачков В.О., Іванов В.І.
Запорізька державна інженерна академія
69006, м. Запоріжжя, пр. Леніна, 226
colourmet@zgia.zp.ua

Вуглець-вуглецеві композити виготовляють методом високотемпературної обробки вуглепластиків на основі вуглецевих волокон і феноло-формальдегідної матриці. Зазначені матеріали характеризуються високою теплопровідністю, стабільним значенням коефіцієнтів тертя, модуля пружності та міцності, що надають можливість використовувати їх як триботехнічні матеріали.

Проте для роботи за умов сухого тертя у підшипникових вузлах необхідно забезпечити зниження коефіцієнтів тертя та їхню стабілізацію з підвищенням температури в зоні тертя.

Для забезпечення низьких значень коефіцієнтів сухого тертя до структури вуглець-вуглецевих композитів вводять спеціалізовані додавання у вигляді фторопласту Ф4, дисульфиду молібдену або нітриду бору. Фторопласт Ф4 розкладається за температури в області 630 К. Дисульфід молібдену за наявності вуглецю розкладається в інтервалі температур 780...880 К, а нітрид бору – в інтервалі температур 1080...1370 К.

Для введення таких додавань до структури вуглець-вуглецевих композитів використовують метод вакуумного просочення у середовищі рідких наноструктурних суспензій. Просочення припускає наявність пористості вуглець-вуглецевих композитів, причому пориста структура повинна бути профільованою та мати залишкову кількість транспортних пор. Для профілізації пористої структури вуглець-вуглецевих композитів проводять газофазове окислення у середовищі двооксиду вуглецю.

Вуглець-вуглецеві композити у структурі містять вуглецеві волокна, скловуглець на основі феноло-формальдегідної смоли, аморфний вуглець у вигляді частинок сажки та піролітичний вуглець (для піроущільнених матеріалів).

Вуглецеві волокна знаходяться в обсязі скловуглецю та є недоступними для газофазового окислення. Скловуглець, частинки сажки та піролітичний вуглець формують пористу поверхню та піддаються процесу окислення.

Для визначення кінетичних параметрів процесу окислення у середовищі двооксиду вуглецю проведено комплекс досліджень у діапазоні температури 800...1200 К та витрати газу – 15...205 см³/хвил. Окисленню піддавали порошок скловуглецю з питомою поверхнею 0,0155 м²/г, технічний вуглець з питомою поверхнею 100 м²/г та піролітичний вуглець, що нанесено на поверхню вуглецевих волокон з газової фази природного газу, з питомою поверхнею 0,53 м²/г.

Визначено лінійну та масову швидкість окислення за кожним компонентом та їх залежності від температури та витрати двооксиду вуглецю.

Запропоновано методику розрахунку технологічних параметрів процесу окислення вуглець-вуглецевих композитів, де враховано константи швидкості газифікації компонентів даних композитів, а також перенесення маси у газовій фазі та пористій структурі.

З урахуванням результатів експериментальних досліджень проведено розрахунки розподілу пористості за товщиною стінки композитів і визначено раціональну структуру пор. Просочення зразків даних композитів з профільованою структурою пор проводили за залишковим тиском 0,01 МПа: ступінь заповнення пористої структури складала 65...75%.

Вуглець-вуглецеві композити, наповнені фторопластом Ф4, можуть працювати за умов тертя ковзання за температури до 530...670 К, вуглець-вуглецеві композити, наповнені двооксидом молібдену, – за температури 770...830 К, вуглець-вуглецеві композити, наповнені нітридом бору, – за температури до 1300 К.

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФАРФОРУ

Дайнеко К.Б., Федоренко О.Ю.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

61002 м.Харьків, вул. Фрунзе,21 , телефон (057)707-64-82

fedorenko_e@ukr.net

Одним зі шляхів підвищення конкурентноздатності фарфору господарчо-побутового призначення вітчизняного виробництва є зменшення його собівартості за рахунок скорочення технологічних енерговитрат при зберіганні високого рівня якості продукції. Як відомо, зменшення температури випалу виробів лише на 100 °С дозволяє заощаджувати до 15 % газового палива, що в сучасних умовах вітчизняного виробництва є суттєвим фактором економії. Тому сьогодні використання енергозберігаючої технології фарфору господарчо-побутового призначення є актуальним.

Необхідною умовою отримання низькотемпературного фарфору є використання в фарфорових масах інтенсифікаторів спікання, які ефективно працюють при температурі термообробки до 1200 °С. Сьогодні проблема забезпечення фарфорових підприємств кварц-польовошпатовою сировиною вирішується за рахунок імпорту. В той же час Україна має значні запаси кварц-польовошпатової сировини пегматитового характеру, багатих на лужні алюмосилікати. Більшість кристалічних утворень Українського кристалічного щита складаються з кварц-польовошпатових матеріалів, які за умови проведення збагачувальних заходів, досягають рівня якості, необхідного для технології фарфоро-фаянсових виробів.

При виборі найбільш ефективних плавнів для різних керамічних технологій необхідно спиратись, в першу чергу на відомості про флюсуючу здатність кварц-польовошпатових матеріалів. Дослідження флюсуючої здатності малозалістистої кварц-польовошпатової сировини різних типів здійснювали з використанням методики прогнозування оцінки флюсуючої здатності кварц-польовошпатових порід, яка базується на фізико-хімічному аналізі поведінки моделей дослідних кварц-польовошпатових матеріалів при нагріванні та встановленні кількісних та якісних характеристик розплавів, що утворюються при температурі 1100-1200 °С. Проведені графо-аналітичні дослідження в системах породоутворюючих оксидів дозволили визначити кількість розплавів, які утворюють дослідні матеріали при заданих температурах, а також властивості, які обумовлюють інтенсивність спікання та фазоутворення керамічного черепка (активність, в'язкість, поверхневий натяг, здатність до мулітоутворення).

В результаті подальших експериментальних досліджень були отримані фарфорові вироби в умовах прискореного низькотемпературного випалу (витримка при максимальній температурі випалу 1150 °С – 1 година; загальна тривалість термообробки 9 годин). Отримані зразки низькотемпературного фарфору характеризуються водопоглинанням $W \leq 0,5$ %, високою білизною ($KB = 79$ %) та напівпросвічуваністю в шарі товщиною до 3,5 мм та відповідають вимогам діючого стандарту ГОСТ 7030-75.

Розраховано економічний ефект, отримання якого обумовлено зниженням в технології побутового фарфору температури випалу виробів з 1350 °С до 1150 °С, скороченням циклу випалу, використанням складу маси, розробленого на основі вітчизняної кварц-польовошпатової сировини, а також зниженням втрат від браку при політому випалі виробів. Сумарний економічний ефект при виробництві з річною продуктивністю 10 млн. ум. виробів складає близько 1, 67 млн. грн. на рік. Таким чином результати проведених досліджень та економічних розрахунків свідчать про перспективність використання енергозаощаджуючої технології побутового фарфору на підприємствах галузі.

ДО ПИТАННЯ ЩОДО ОТРИМАННЯ ТОНКОКАМ'ЯНИХ ВИРОБІВ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ГІРНИЧОВИДОБУВНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Миколаєнко С. М., Федоренко О.Ю.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

61002 м.Харків, вул. Фрунзе,21 , телефон (057)707-64-82

fedorenko_e@ukr.net

Донецький кам'яновугільний басейн є одним з найкрупніших гірничовидобувних районів Європи. Він безумовно відіграє видатну роль у формуванні та розвитку багатьох галузей промисловості нашої країни завдяки своїм мінерально-сировинним ресурсам. В значній мірі еколого-геохімічний стан цього регіону визначається величезною кількістю відходів вугільної промисловості, накопичених у відвалах, териконах, шламовідстійниках, які не лише наносять шкоду природному ландшафту, а й негативно позначаються на навколишньому середовищі та здоров'ї мешканців. В той же час відходи вуглевидобування слід розглядати як техногенну сировину, оскільки продукти вугленосної товщі містять значну кількість Al_2O_3 , а також домішки кольорових, рідких та благородних металів.

Метою даної роботи є дослідження можливості застосування відходів вугільної промисловості при виготовленні тонкокерамічних виробів та розробка технології тонкокам'яної кераміки на основі відходів вуглевидобування.

Дослідження радіаційних властивостей вуглевідходів, які утворюються на різних стадіях видобування та збагачення вугілля, показали, що за ефективною питомою активністю ці матеріали відносяться до I класу безпеки ($C_{ef} \leq 370$ Бк/кг) і можуть використовуватись без обмежень при виготовленні будівельних матеріалів та побутових виробів.

Встановлено, що основними породоутворюючими мінералами відходів вуглевидобування є гідрослюда і каолінит; у вигляді домішок присутні польові шпати і карбонатні мінерали (сидерит, доломіт, кальцит). Кількість вуглистої речовини у складі відходів вуглезбагачення у два-три рази перевищує її кількість у відходах вуглевидобування.

Вивчення подрібнюваності кам'яноподібних відходів вуглевидобування дозволило визначити мінімальний час помелу в кульовому млині (6 годин), необхідний для досягнення заданого ступеня подрібнення (залишок на ситі № 0056 не більше 1,5 %). Встановлено, що подрібнюваність порід залежить від вмісту їх органічної складової (переважно вуглистої речовини); породи, які містять до 20 % подрібнюються більш інтенсивно.

Вивчення процесів, що супроводжують термообробку вуглевідходів дозволило встановити температурні інтервали, в яких вигорання органічної складової відбувається з максимальною інтенсивністю. Експериментально доведено, що швидкість нагрівання при випалі виробів з вуглевідходів не повинна перевищувати 10 °С/ год. В протилежному випадку відбувається деформація виробів внаслідок інтенсивного спікання матеріалу та одночасного видалення газоподібних продуктів вигорання вуглистої речовини і руйнування кристалічних ґраток глинистих мінералів. Цей факт свідчить про необхідність розробки раціонального режиму випалу виробів, який передбачає його подовження, або використання добавок, здатних інтенсифікувати видалення вуглецю до початку спікання матеріалу.

Проведені дослідження підтвердили перспективність використання відходів вуглевидобування в технології тонкокам'яної кераміки, що дозволить розширити сировинну базу підприємств та сприятиме вирішенню найбільшої екологічної проблеми тих регіонів країни, які спеціалізуються на видобуванні вугілля.

РОЛЬ И МЕСТО ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ЕГО КОМПОЗИЦИЙ

Ильиных А.А., Бурмистр М.В. *, Будник А.Ф.

Сумской государственной университет

*Украинский государственный химико-технологический университет

40021, Сумы, ул. Римского-Корсаково, 2

anna_a_i@mail.ru

Весомую роль в развитии современной промышленности играет использование новых материалов, имеющих высокие физико-механические и эксплуатационные свойства в условиях интенсивного изнашивания в широком диапазоне температур. Из многочисленных полимеров, выпускаемых химической промышленностью, особое место занимает фторопласт-4. Он обладает комплексом уникальных свойств: высокие механические, диэлектрические, антифрикционные и антиадгезионные свойства, повышенные термо- и огнестойкость, стойкость к химическому воздействию, а также способность сохранять эти свойства в широком интервале рабочих температур и давления.

В настоящее время политетрафторэтилен получают в виде порошка методами эмульсионной и суспензионной полимеризации. Далее порошок подвергают холодному прессованию и спекают при температуре 380⁰С. Применение такой технологии обусловлено очень высокой вязкостью расплава полимера и неспособностью его к течению. Энтальпия плавления мала, что наряду с высокой температурой плавления указывает на низкую энтропию процесса. Обзор и критический анализ литературы показывает, что в состоянии расплава в интервале температур от 327 до 420⁰С области, бывшие кристаллитами, остаются частично упорядоченными и образуют мезофазу, вначале смектического, а затем, с повышением температуры, нематического типа. Выше 420⁰С наблюдается дополимеризация политетрафторэтилена с выделением мономера.

Следовательно, термическая обработка спрессованных блоков при температуре 380⁰С не приводит к плавлению кристаллитов в обычном понимании этого слова, а наблюдается именно спекание («склеивание») поверхностей кристаллитов за счет их частичной аморфизации (разупрочнения). При этом кристаллическое ядро частиц порошка не изменяется в течении всего процесса термической обработки (спекание, охлаждение).

Надмолекулярная структура блочных образцов политетрафторэтилена, «замораживаемая» после спекания, характеризуется укладкой вытянутых полимерных цепей с образованием протяженных кристаллитов (пачек), состоящих в основном из проходных цепей и неупорядоченных прослоек аморфной фазы. Рентгеновская степень кристалличности стандартных образцов обычно составляет 75%. Аморфная фаза полимера остается частично упорядоченной за счет высокой степени ориентации цепей в отличие от гибкоцепных углеводородных полимеров, в которых цепи в аморфной фазе стремятся принять форму куба.

Таким образом, термическая обработка политетрафторэтилена напрямую задает надмолекулярную структуру, что в свою очередь оказывает влияние на эксплуатационные свойства готового изделия. Следовательно, необходимо построение широкомасштабного эксперимента и математического его моделирования для более детальной оценки влияния технологических факторов (время нагрева, время выдержки, скорость охлаждения, температура) процесса термической обработки, что является весомым основанием для проведения дальнейших исследований.

МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ МІНЕРАЛЬНИХ НАПОВНЮВАЧІВ ПОЛІМЕРНИМИ ПЛІВКОУТВОРЮВАЧАМИ

Миронюк Я. В., Цуманчук Л.В., Миронюк О. В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
Україна, 03056, м.Київ, проспект Перемоги, 37, (+38 044) 236-79-89

oprst@oprst.ua

Мінеральні наповнювачі широко використовуються у виробництві лакофарбових покриттів. Вони вводяться в останні для зменшення вартості продукції і надання покриттю особливих властивостей. Адсорбційна здатність є одним з найважливіших параметрів, що обумовлює взаємодію наповнювача з плівкоутворювачем.

Метою даної роботи було дослідження взаємодії полімерного плівкоутворювача з поверхнями різних наповнювачів. Було одержано ряд композицій, які включали в себе мінеральний наповнювач та полімер. В якості наповнювача використовувалися крейди марок «Nigcal», «Normcal» та з Сумського родовища, а також каолін марки «КС-1» Глуховецького родовища. Плівкоутворювач було вибрано з класу акрилових полімерів. В якості розчинника використовувався толуол.

Для всіх одержаних композицій було визначено параметр граничної адсорбції в середовищі насиченого водяного пару (див. Рис.).

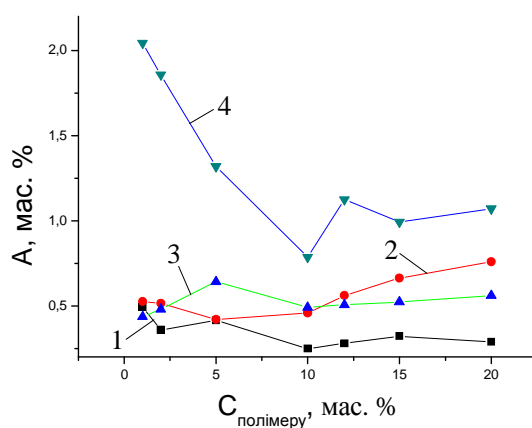


Рисунок. Залежність коефіцієнту адсорбції від концентрації полімеру

1- Nigcal, 2- Normcal, 3- Сумське родовище, 4- Каолін КС-1

З Рис. можна побачити що адсорбційні криві мінералів містять характерні точки мінімуму. В цих точках композиційний матеріал сорбує найменші кількості пароподібної вологи, що не може бути пояснено адитивною сорбцією полімера та наповнювача. Вірогідно, цей ефект викликаний утворенням мономолекулярного шару полімеру на поверхні наповнювача (перший мінімум). З ростом концентрації на поверхні мономолекулярного шару починає формуватися полімолекулярний шар, що має неоднорідну структуру доки не є повністю заповненим. Це призводить до формування максимуму на адсорбційній кривій. Після цього, полімолекулярний адсорбційний шар добудовується і в результаті система переходить у рівноважний стан, де спостерігається другий мінімум. Також було проведено визначення полімолекулярного шару за допомогою хроматографічного методу. Порівняння даних, отриманих за хроматографічним та адсорбційним методом представлені у таблиці нижче.

Таблиця. Порівняння результатів вимірювань

Наповнювач	Адсорбція полімера до насичення, мас. %	
	Адсорбційний метод	Хроматографічний метод
Nigcal	10	7,8
Normcal	5	8,6
Сумське родовище	10	12,3
Каолін КС-1	15	14,4

Якщо порівняти адсорбційний та хроматографічний методи, то можна побачити, що значення концентрації наповнювача, яка відповідає утворенню полімолекулярного шару плівкоутворювача на поверхні наповнювача має абсолютну похибку для Nigcal- 2,2%, Normcal- 3,6%, Сумська родовище- 2,3% та каоліну КС-1-0,6%. Тобто, дані хроматографічного дослідження підтверджують дані адсорбційного. Точність адсорбційного метода может бути збільшена зменшенням кроку підбору концентрацій полімеру.

Таким чином можна зробити висновок у збіжності визначення концентрації полімеру що відповідає полімолекулярному шару за двома методами. Це каже про можливість використання адсорбційного метода на більш складних образчиках (наприклад латекс), де неможливо використання хроматографічного метода.

РАСШИРЯЮЩИЙСЯ ТАМПОНАЖНЫЙ ЦЕМЕНТ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ СКВАЖИН.

Солодка О.В. , Флейшер А.Ю.

Национальный Технический Университет Украины

«Киевский Политехнический Институт»

03056, м. Київ, пр-т Перемоги,37, тел. 254-91-62

E-mail:solodki18@mail.ru

Среди большого числа технологических операций и приемов, используемых при бурении скважин, особое место принадлежит разобщению продуктивных пластов, и в особенности при бурении геологоразведочных скважин, когда необходимо получить максимум достоверной информации об исследуемом пласте при ограниченном количестве скважин. Некачественное разобщение ствола скважины в процессе цементирования приводит к поступлению посторонних примесей, что не позволяет провести достоверные исследования об изучаемом пласте. Это значительно осложняется при опробовании газонефтяных скважин, когда более подвижный флюид газа и вода не дают возможность притоку в ствол скважины нефти. При этом важное значение приобретает совершенствование технологии цементирования скважин.

Качество формирования цементного кольца в заколонном пространстве и надежность изоляционного экрана определяют типы применяемых тампонажных материалов. Для повышения герметичности зацементированного затрубного пространства скважин используются расширяющиеся тампонажные цементы (РТЦ)- эффект расширения твердеющего цементного камня. С этой целью разработано несколько разновидностей расширяющихся тампонажных цементов (РТЦ). Одним из которых является облегченный расширяющий тампонажный цемент [2].

Облегчающими служат активные минеральные добавки (пемза, диатомит, опока, трепел и др.). Кроме того, цемент на месте потребления смешивается с добавками глины, пористых неорганических материалов (перлита, керамзита), углеродистых материалов, гильсонита, нефтяного кокса и др. Эти добавки характеризуются меньшей плотностью и высокой водопотребностью, что вызывает необходимость повышать содержание воды в растворе и понижать его плотность до 1,5 г/см³.

В качестве расширяющегося компонента в цементе используют активный (каустический) оксид магния до 15%, гидратация которого вызывает заметное увеличение объема цементного камня. В зависимости от дозировки оксида магния и тонкости помола цемент при твердении может расширяться до 0,1 - 2,0% [1].

Облегченные расширяющие цементы, в отличие от цементов нормальной и повышенной плотности, существенно снижают величину объемных деформаций при повышении избыточного гидравлического давления. В то же время, облегченные расширяющие цементы способны более длительное время сохранять радиальные и тангенциальные напряжения в камне и компенсировать образование зазоров на его контактных поверхностях при технологических операциях внутри обсадных пород.

Разрабатываются РТЦ, позволяющие создавать водогазонепроницаемое заколонное пространство, и как следствие повысить качество опробования разведочных скважин на жидкие и газообразные полезные ископаемые, а также угольных месторождений для получения газометана.

1. Рояк С. М., Рояк Г. С. «Специальные цементы» - М.: Стройиздат. 1983 – 176 с.
2. А.В. Кривошей, Д. Ф. Новохатский, Л. И. Рядова Журнал «Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море»

КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ ОЛІГОМЕРІВ

Нікітішин Є.Ю., Чайківський Т.В.

Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра технології органічних продуктів

79013, м. Львів вул. Ст. Бандери, 12, Національний Університет “Львівська політехніка”
nikitishin@polynet.lviv.ua

Сучасною промисловістю все ширше застосовуються полімерні та композиційні матеріали. Серед них значну частину становлять захисні та антикорозійні покриття, основним компонентом яких є епоксидні смоли. Вироби на їх основі відзначаються високими фізико-механічними властивостями, стійкістю до дії агресивних середовищ. Також суміщення епоксидних олігомерів із різними олігомерами дозволяє покращити властивості композицій на основі таких сумішей.

Нами було розроблено та описано технологію отримання епоксидних олігомерів на основі продуктів олігомеризації фракції C_9 рідких продуктів піролізу дизельного палива. Було проведено дослідження структуруючих властивостей одержаних епоксидолігомерів. Для цього приготувались композиції із епоксидною смолою ЕД-20 із вмістом останньої 95-50 % мас. та вмістом епоксидного олігомеру 5-50% мас відповідно. Як затвердник використовували поліетиленполіамін. Для визначення характеру впливу епоксидного олігомеру на властивості приготованих композицій паралельно проводили структурування смоли ЕД-20, що не містила епоксидного олігомеру. Структурування проводилось при кімнатній температурі впродовж 1-5 діб. Кінетику затвердження композицій контролювалась за вмістом гель-фракції. Дослідження показали, що вміст гель-фракції у всіх композиціях змінюється майже однаково, і за 2 доби наближається до 90 %, але найвищий показник вмісту гель-фракції спостерігався при вмісті епоксидного олігомеру 10%. Таким чином, включення епоксидного олігомеру до складу композиції на основі ЕД-20 до певної межі дозволяє підвищувати частку нерозчинних продуктів. Цей факт можна пояснити оптимальним співвідношенням груп, що приймають участь у структуруванні приготованих композицій.

Також здійснювалось дослідження зміни твердості композицій із часом структурування на маятниковому приладі за відомою методикою. Виявилось, що твердість композицій зростає найшвидше впродовж першої доби, і далі змінюється незначно. Максимальна твердість спостерігається при вмісті епоксидного олігомеру 10%, яка за першу добу досягла 0,82 у.о. Для решти композицій спостерігались дещо гірші значення твердості, проте їх значення є вищими від твердості композиції на основі смоли ЕД-20, для якої твердість за першу добу структурування складає 0,42 у.о.

Таким чином можна стверджувати, що введення епоксидного олігомеру в склад композицій до певної межі покращує їх фізико-механічні властивості: зростає твердість плівок та вміст гель-фракції, покращуються адгезійні властивості. Тобто синтезовані нами епоксидні олігомери можна застосовувати як добавку до епоксидолігомерних композицій з метою покращення їх фізико-механічних властивостей.

ВПЛИВ МІНЕРАЛЬНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КЛЕЇВ

Салабай Р.Г., Салабай І.І.

Національний лісотехнічний університет України
79057, м. Львів, вул. Генерала Чупринки, 103, тел. (0322) 238-44-99

E-mail: roman_salabay@ukr.net

Наповнення клеїв, на сьогоднішній день, залишається одним з найпоширеніших способів хімічного модифікування клеїв. У деяких випадках наповнення клеїв знижує їх поглинання деревиною, завдяки чому зменшуються витрати клею та собівартість фанери. Крім того, за свідченнями досліджень і виробництва, при введенні деяких наповнювачів підвищується клеюча здатність клеїв, покращуються їх технологічні й експлуатаційні можливості та інші специфічні властивості. Все це можливе за умов правильного вибору виду наповнювача, його оптимального дозування тощо.

У дослідженні визначалися закономірності впливу виду і кількості мінерального наповнювача на властивості клеїв на основі карбамідоформальдегідної смоли марки КФ-МТ із затверджувачем хлористим амонієм. Досліджували вплив мінеральних наповнювачів: каоліну, гіпсу і тальку в кількості 10%, 20% і 30%. Властивості клейової композиції оцінювали за показниками в'язкості і тривалості затвердіння.

На рисунку показано вплив кожного з досліджуваних мінеральних наповнювачів на в'язкість клейової композиції та час її затвердіння.

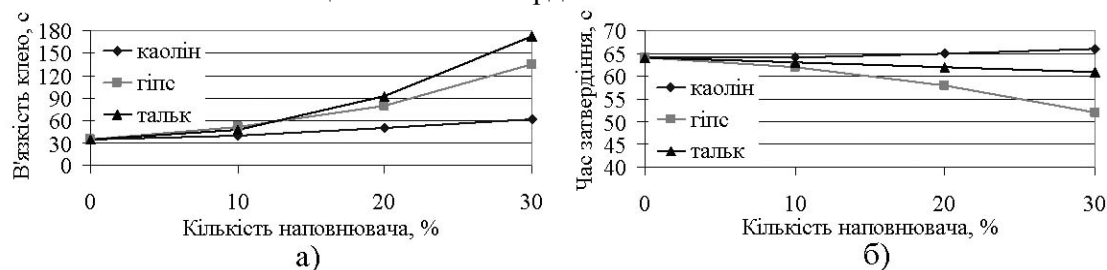


Рис. Залежності властивостей клеїв: а) в'язкості; б) часу затвердіння

При дослідженні клейової композиції з каоліном було встановлено, що каолін на час затвердіння майже не впливає, а в'язкість композиції рівномірно збільшується при його додаванні на невелику величину. Із збільшенням вмісту гіпсу в клеї в'язкість клейової композиції зростає, а час затвердіння зменшується. Додавання тальку на час затвердіння композиції помітно не впливає. Можливо це пов'язано з тим, що тальк інертний за своєю природою і не вступає в реакцію із смолою. В'язкість композиції із збільшення вмісту тальку різко збільшується.

Щодо межі міцності на сколювання по клейовому шару повітряно-сухих зразків фанери, аналіз літературних джерел свідчить, що більшість мінеральних наповнювачів послаблюють клейові зв'язки. Будучи інертними речовинами, вони проникають у полімерні ланцюжки в'язучого і порушують адгезію до деревини. Міцність клейового з'єднання: з підвищенням вмісту каоліну спочатку знижується, а потім при 20-30% стабілізується; при вмісті гіпсу 20% досягає максимуму, що пояснюється хімічною реакцією приєднання води і утворення двоводневого сульфату кальцію, а при подальшому збільшенні вмісту гіпсу в клейовій суміші знижується через недостатність вологи в смолі; при додаванні тальку знижується через попадання інертного наповнювача у міжмолекулярні зв'язки в'язучого.

Таким чином, з проведених експериментів та аналізу літературних джерел, можна зробити висновок, що найбільш перспективний наповнювач – каолін, який суттєво не змінює властивості клею: в'язкість і час затвердіння. А використання наповнювача як добавки до клею надасть можливість знизити витрату в'язучого у виробництві фанери, що дозволить зменшити вартість готової продукції.

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ МОДИФІКАЦІЇ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОМ НАТРІЄВИХ ВОДРОЗЧИННИХ СИЛКАТІВ

Ганчо А.В., Наконечна Н.М., Левицький В.Є.
Національний університет «Львівська політехніка»
79013, м. Львів, вул. Ст. Бандери, 12, тел.:(0322) 58-23-10
gryffon@gmail.com

Останнім часом технологічним і фізико-хімічним закономірностям одержання нових полімер-силікатних композиційних матеріалів приділяється значна увага. Насамперед це пов'язано з тим, що таким матеріалам притаманний комплекс унікальних технологічних та експлуатаційних властивостей. Серед методів одержання полімер-силікатних матеріалів на основі натрієвого розчинного скла привертають увагу технології, що базуються на золь-гель переході. У зв'язку з фізико-хімічними особливостями таких систем, вбачається доцільним використання як полімерної компоненти водорозчинних поверхневоактивних високомолекулярних сполук. Серед таких полімерів привертає увагу полівінілпіролідон (ПВП), оскільки він у водних розчинах проявляє властивості слабкого поліелектроліту, здатний до комплексоутворення з багатьма речовинами та йонами різної природи, проявляє високу поверхневу активність. Поряд з цим, він надає матеріалам ряд специфічних властивостей, а саме селективної сорбційної та проникної здатності, функційної активності, підвищеної спорідненості при суміщенні з термопластами.

У зв'язку з цим, перспективним високоефективним способом модифікації водорозчинних силікатів ПВП є їх сумісна коагуляція при зміні рН середовища за золь-гель технологією. На процес осадження натрієвого водорозчинного скла в присутності ПВП суттєвий вплив матимуть такі чинники, як концентрація та молекулярна маса ПВП, природа коагулянту, спосіб введення модифікатора, інтенсивність перемішування, рН середовища. Поряд з цим, на процес коагуляції також впливатимуть модуль та концентрація рідкого скла.

Спосіб введення ПВП визначатиметься цілою низкою фізико-хімічних чинників. Зокрема, процесами комплексоутворення макромолекул з силанольними, ОН та Н⁺ йонами; процесами сорбції та флокуляції на поверхні силікатних утворень. Встановлено, що силосанові аніони втрачають свою рухливість у зв'язаному з полімером стані. Встановлено, що водні розчини ПВП мають слабокислу реакцію (рН~5) і не проявляють буферної дії. Зокрема, при розчиненні ПВП в концентрованих НСІ і ННО₃ спостерігається незначна зміна рН (не більше 0,3), що свідчить про часткове зв'язування йонів Н⁺ внаслідок комплексоутворення. Тоді, як розчини рідкого скла мають лужну реакцію (рН>10) і дуже високу буферну ємкість. Зокрема, при дії на нього ПВП зміна рН не перевищує 0,05. Тому доцільним є проведення процесу модифікації рідкого скла, коли ПВП розчинений в ньому. При цьому спостерігається тенденція до зменшення порогу коагуляції при дії на таку систему концентрованих кислот, і тим самим до збільшення маси коагулюючого осаду. Дія концентрованої соляної кислоти, порівняно з іншими кислотами, викликає найшвидше та найповніше осадження. Оптимальною концентрацією ПВП в коагуляційній системі є 0,18÷0,20 осн.-моль/л, оскільки саме при цій концентрації спостерігається найбільш різке зростання маси осаду. При цьому, чим вища концентрація силікатного розчину, тим швидше відбувається процес осадження.

Слід зазначити, що осадження натрієвого водорозчинного скла в присутності ПВП відбувається з високою швидкістю і при цьому утворюються монодисперсні силікатні частинки, в яких рівномірно розподілені макромолекули ПВП.

ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧА ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА СТИНОВОЇ КЕРАМІКИ З КОМПЛЕКСНИМ ВИКОРИСТАННЯМ ОРГАНОВІСНИХ ВІДХОДІВ*

Безухова Я.В., Дубініна К.В., Кліменко А.О., Тимошенко М.П.

НТУУ «Київський політехнічний інститут»

03056 м. Київ, пр-т Перемоги 37

margaritatimoshenko@gmail.com

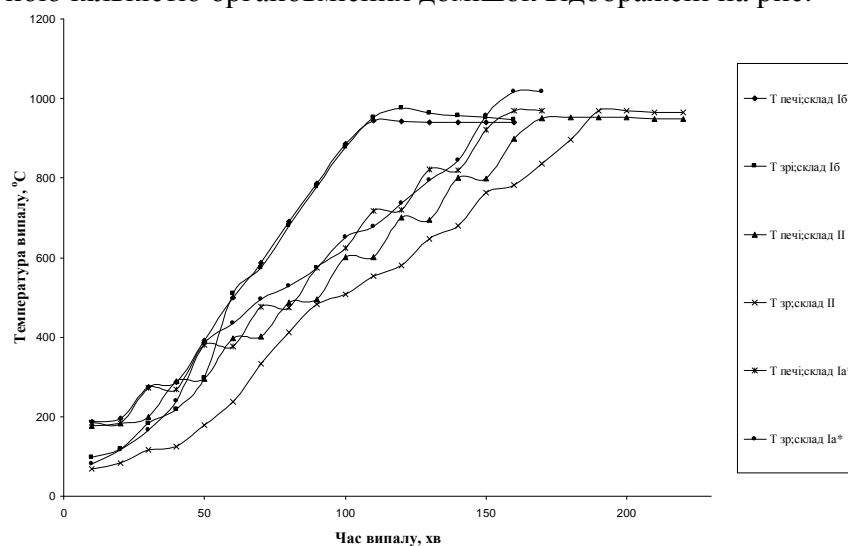
Основною тенденцією сучасного виробництва виробів стінової кераміки є прагнення до економії палива, як найбільш дорогої складової собівартості продукції. Одним з можливих вирішень цієї проблеми є економія палива, як найбільш дорогої складової собівартості продукції. Одним з можливих вирішень цієї проблеми є економія енергетичного палива за рахунок введення вигораючих органічних добавок. При цьому, з одного боку, у виробі утворюються пори, розмір та кількість котрих нескладно регулювати, а з іншого боку, в процесі вигорання добавок виділяється додаткова кількість теплоти, котра сприяє економії палива в процесі випалу.

Мета досліджень полягає у вивченні закономірностей поризації кераміки будівельного призначення в процесі випалу, а також впливу технологічних параметрів процесу випалу на фізико-механічні характеристики виробів тепло ефективної кераміки.

В процесі досліджень вивчено закономірності поризації кераміки та встановлені можливості регулювання теплової ефективності виробів за допомогою органічних відходів (відходів станцій аерації, вуглезабагачення, лушпиння соняшника) з різною температурою початку горіння.

Вивчено механізм енергетичної компенсації ендоефектів та характер розподілу температур в умовах поетапної екзотермічної комплексної органічної домішки до основної глинистої сировини.

Експериментальні данні вивчення особливостей зміни температури зразків з різною кількістю органічних домішок відображені на рис.



З технологічної точки зору вивчений перебіг динаміки розвитку температурного поля в садці модельних зразків та середовища печі вказує на зменшення температурного перепаду, подальшої інтенсифікації процесу випалу та регулювання експлуатаційних властивостей виробів.

* робота виконана під керівництвом к.т.н., доц.. Величко Ю.М.

МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ СИЛІКАТНИХ НАПОВНЮВАЧІВ ГІДРОФОБІЗАТОРОМ.

Цуманчук Л.В.¹, Миронюк Я.В.¹.

¹Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут” м. Київ, просп. Перемоги – 37, Zumanchuk7@gmail.com

Мінеральні наповнювачі часто використовуються для створення полімерних композиційних матеріалів. При цьому роль відіграє міжфазна взаємодія між складовими композиту. Внесок між фазного шару у властивості полімеру в даній роботі оцінювався за зміною адсорбційної здатності композита.

Метою даної роботи було саме визначення концентраційних умов формування між фазного шару в системі акриловий полімер – поверхня глуховецького каоліну КС-1 в залежності від модифікування поверхні останнього. Для цього було приготовано гідрофобізований рідиною каолін, концентрація гідрофобізатора в цьому випадку складала 0,15 мас. % від маси наповнювача. Гідрофобізація проводилася в толуольному розчині поліетилгідросилоксану. Для порівняння властивостей обробленого і необробленого матеріалів, було за методом Дерягіна визначено їх кут змочування водою. В першому випадку він склав 47 град., в другому – 65 град. таким чином. На основі цих матеріалів було створено ряд композицій з різними концентраціями полімеру. Після нанесення у вигляді тонких плівок, композиції висушувалися до повітряно-сухого стану, витримувалися при температурі 80 °С для видалення залишкового розчинника і адсорбованої вологи, а потім вмішувалися в середовище з вологістю 96 %. Після досягнення адсорбційної рівноваги, були визначені значення питомої сорбції парів води композиціями (в мас. %), які наведено на Рис. У вигляді концентраційних залежностей.

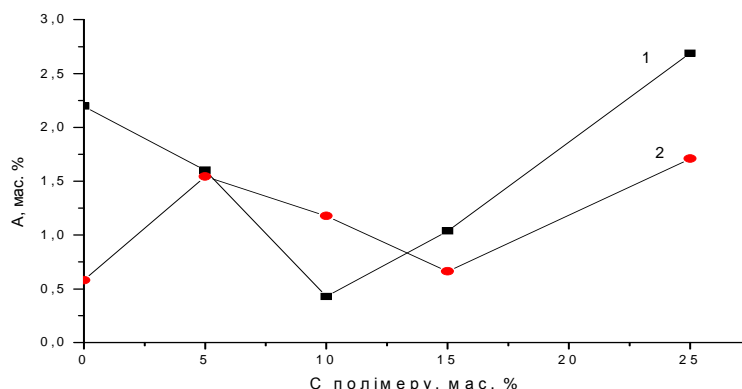


Рисунок. Ізотерми сорбції композицій

1 – на основі необробленого каоліну;

2 – на основі гідрофобізованого каоліну;

Встановлено, що ізотерма сорбції обох матеріалів має характерний мінімум, який відповідає такій концентрації полімеру, яка необхідна для утворення адсорбційного шару на поверхні каолінового наповнювача. Мінімум на ізотермі відповідає стійкій структурі, адсорбція водяних парів якої є зниженою по відношенню до інших. У випадку обробленого матеріалу цей мінімум зміщено в бік більших концентрацій, таким чином, при збільшенні спорідненості полімера до наповнювача відбувається збільшення його об'єму адсорбції на поверхні каоліну. Можна заключити що в процесі сорбції високомолекулярної речовини на поверхні наповнювача утворюються адсорбційні шари полімеру, конфігурація та властивості яких залежать від ступеня спорідненості речовин, що складають композит.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОКРИТТІВ З КРЕЙДОВИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ НА ОСНОВІ ЛАТЕКСУ

Давидова З.Я., Цуманчук Л.В.

Національний технічний університет України «КПІ»

03056, м. Київ, просп. Перемоги 37, корп. 21, кафедра ХТКМ

zoryanadav@meta.ua

Адсорбція полімерів на межі поділу фаз з твердим тілом грає важливу роль в підсилюючій дії наповнювачів, адгезії, склеюванні і тому подібне. Процеси адсорбції грають істотну роль не лише в комплексі кінцевих фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей полімерних матеріалів, але і в процесі формування полімерного матеріалу. Звідси витікає важлива роль дослідження процесів адсорбції полімерів на твердих поверхнях

Об'єктами дослідження обрано вітчизняні матеріали крейда марки МТД-2 белгородського родовища та турецьку крейду марок Normcal – 20 та Normcal – 40. В якості основи використано стирол-акрилову латексну дисперсію марки Usar 450.

Дослідження адсорбції мною були проведені на двохкомпонентних системах з різним ступенем наповнення полімера.

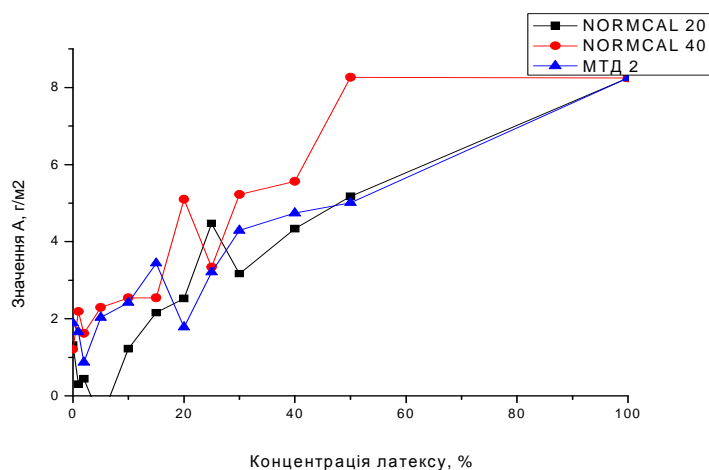


Рисунок 1 – Адсорбційна крива композицій в залежності від ступеня наповнення полімеру.

Якщо порівнювати «чисті» карбонати між собою, то здатність до адсорбції зростає у ряді Normcal 20 – Normcal 40 – МТД–2. Але при збільшенні кількості латексу в системі ця залежність зникає, в зв'язку з тим, що здатність до структурування макромолекул у карбонатів різна. Вона залежить від багатьох факторів (середнього розміру та форми часток дисперсної фази, пористості, питомої поверхні, поверхневої активності та ін.). Якщо порівнювати здатність до адсорбції композицій, то найбільша здатність у Normcal 40.

Піки, за концентрації полімеру на рівні 2-5 мас. %, свідчать про утворення моношару на поверхні адсорбенту, який перешкоджає проникненню парів води в наповнювача. Одже, при даних концентраціях полімеру має місце мономолекулярна адсорбція. При збільшенні кількості полімеру моношар частково руйнується, відбувається перегрупування часток, і значення адсорбції стрімко зростає.

Тобто, можна зробити висновок, що застосування карбонату Normcal 40 в рецептурах ВД ЛФМ є більш доцільним через кращі показники взаємодії поверхні з водою та латексом, про що свідчать результати досліджень наведені вище.

БІОРЕЗОРБУЮЧІ СИТАЛИ НА ОСНОВІ СТЕКОЛ СИСТЕМИ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$

Бабіч О.В., Саввова О.В.

*Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»*

61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21 радіотехнічний корпус, тел.:707-68-78

savvova_oksana@ukr.net

На сьогоднішній час для заліковування дефектів кісної тканини використовуються біосумісні матеріали на основі гідроксіапатиту кальцію. Однак, суттєвим недоліком даних матеріалів є їх низька швидкість біорезорбції. Особливу цікавість викликають такі біосумісні матеріали, які спочатку сприяють проростанню кісної тканини, а потім поступово резорбуються з одночасним вилуговуванням іонів натрію та кальцію для відновлення кісної тканини. Відомо, що в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, яка являється основою багатьох біостекел та біоситалів, існують стекла з високою розчинністю, які підпадають повній біодеградації в фізіологічному середовищі, і стекла з поверхнево-контрольованою розчинністю, які утворюють групу біорезистивних стекел, в той же час та чи інша поведінка скла визначається відношенням основних компонентів в його складі. Тому, надзвичайно важливою особливістю скло- та склокристалічних біоматеріалів є можливість направлено регулювання їх розчинності шляхом змінення хімічного складу та структури.

В якості резорбуючої фази при одержанні біоактивних матеріалів частіше використовують кристалічні фази вітлокіту, ренаніту або пірофосфату кальцію. Важливими параметрами, які характеризують фосфати кальцію є відношення Ca/P і розчинність. Фосфати кальцію розчинні при відношенні $\text{Ca}/\text{P} < 1,5$. В загальному випадку, чим нижче відношення Ca/P , тим більш «кислим» і більш розчинним є фосфат кальцію.

Метою даної роботи є синтез біорезорбуючих ситалів на основі стекел системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ та досліджено їх кристалізаційну здатність. В дослідних стеклах вміст та співвідношення CaO і P_2O_5 коливалися відповідно 20-25 мол. % та 1,0-1,5. Всі дослідні стекла були зварені в однакових умовах при 1350 -1400 °С в корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі. За даними рентгенофазового аналізу після термообробки при 850 °С в дослідних ситалах спостерігається кристалічна фаза NaCaPO_4 та $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ з різною інтенсивністю (рис.).

При обробці у воді на протязі 48 годин втрати маси зразків ситалів досягали від

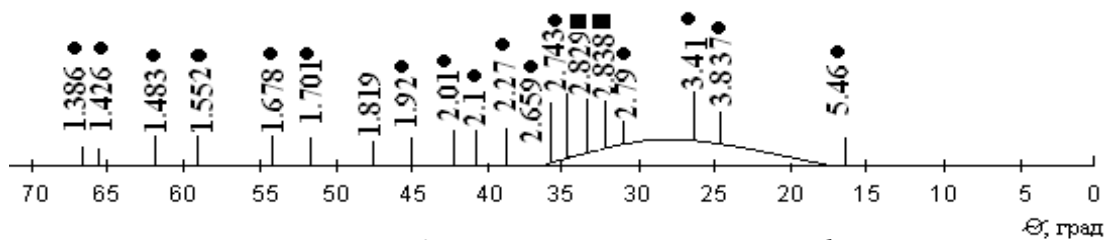


Рисунок – Дифрактограма дослідного біоситалу

Рис. 9. NaCaPO_4 та $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

0,5 до 1 %. За результатами емісійної фотометрії полум'я процентний вміст іонів Na^+ та Ca^{2+} в аналізованих розчинах коливається відповідно від 0,8 до 0,5 % та від 0,1 до 0,25 % в залежності від схильності дослідних стекел до вилуговування. Отже, одержані матеріали є перспективними при одержанні біосумісних ситалів з підвищеною резорбуючою здатністю.

ГЛИНО-ПОЛИМЕРНЫЕ АКРИЛОВЫЕ ЭМУЛЬСИИ, ПОЛУЧЕННЫЕ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ IN SITU

Турунок О.Ч., Турунок А.О., Турунок И.О.

ТОВ. «Сакура»

г. Киев ул. Красноармейская 114 кв.202 индекс 03150

miruch6@gmail.com

Как правило, в процессе получения сложных эфиров в ходе реакции образуется вода (т.н. эфировода), содержащая некоторое количество исходных реагентов и продуктов реакции и в связи с этим создающая определенные экологические и экономические проблемы. При производстве этиловых эфиров акриловой и малеиновой кислоты в количестве 15-20 % от массы конечного продукта образуется эфировода, содержащая 3-4 мас.% непредельных соединений, до 10 мас.% спиртов, альдегиды и ионы меди. Использование при проведении эмульсионной полимеризации этилакрилата указанной эфироводы дает плохо воспроизводимые результаты. Вместе с тем, введение в реакционную смесь бентонита Дашуковского месторождения позволяет получать стабильные эмульсии и достигать большего контроля процесса полимеризации. В ряде случаев для стабилизации эмульсии вместо стандартных ПАВ использовался полученный *in situ* сополимер акриламида и акриловой кислоты. В качестве сомономеров использовались малеиновая кислота, диэтилмалеинат, бутилакрилат, метилметакрилат. Инициатором радикальной полимеризации служила редокс-система, состоящая из окислителя – водного раствора перекиси водорода, мочевины, ПАВ и органической кислоты (отход производства гидропирита) и восстановителя. Благодаря большей эффективности и стабильности при хранении указанный окислитель имеет преимущества перед персульфатом аммония, традиционно применяемым для эмульсионной полимеризации. Акриловые эмульсии, содержащие до 15 мас.% бентонита и примерно 50-55 мас.% сухого вещества (стандартная концентрация промышленных составов), обладают хорошими пленкообразующими свойствами и высокой адгезией к минеральным и металлическим подложкам, способны к окрашиванию неорганическими пигментами и могут использоваться в качестве покрытий и герметиков различного назначения.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ДЕРЕВИННИХ ВІДХОДІВ ТА ВТОРИННОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ

Лютий П. В.

Національний лісотехнічний університет України
79057, м. Львів, вул. Генерала Чупринки, 103, тел. (032) 238-44-99

E-mail: pawa_lyutyj@ukr.net

На основі деревинних відходів, можна виготовляти різні композиційні матеріали, зокрема: стружкові плити (СП), орієнтовані стружкові плити, волокнисті плити, волокнисті плити середньої щільності, гіпсостружкові плити та інші, лідером споживання серед них є СП. Однак, поряд із високими експлуатаційними властивостями СП мають суттєвий недолік, який полягає у наявності в них вільного формальдегіду, що надає їм токсичності та, відповідно, виробам на їх основі. Тому постає проблема одержання нетоксичних деревинних композиційних матеріалів із задовільними фізико-механічними властивостями, яку можна вирішити за рахунок застосування термопластичних полімерів.

Для дослідження впливу технологічних параметрів виготовлялися деревинно-полімерні матеріали з щільністю 800; 900; 1000 кг/м³ та товщиною 8; 12; 16 мм методом плоского пресування у гарячому гідравлічному пресі за: тиску – 3,5 МПа; температури – 160; 180; 200°C; тривалості – 0,8; 1,0; 1,2; хв/мм. Вміст деревинних частинок становив 20; 40; 60%, сировиною для виготовлення деревинно-полімерних матеріалів виступали: деревинна стружка, борошно та тирса, а матрицею – подрібнені відходи термозбіжної поліетиленової плівки. Встановлено, що найвищі експлуатаційні властивості спостерігаються за вмісту деревинного наповнювача 40%, у разі подальшого його підвищення різко знижується водостійкість та межа міцності під час статичного згинання. Таким чином, деревинно-полімерні матеріали із підвищеним вмістом деревинного наповнювача, для збереження високих експлуатаційних характеристик, потребують введення модифікувальних добавок, зокрема: лігносульфонату кальцію, малеїнового ангідриду, технічного парафіну та суміші лігносульфонату кальцію та полівінілового спирту.

Модифікувальні добавки по-різному впливають на фізико-механічні показники деревинно-полімерних матеріалів. Зокрема, межа міцності під час статичного згинання у разі додавання малеїнового ангідриду підвищується в 1,16 рази; технічного парафіну – в 1,14 рази; лігносульфонату кальцію – в 1,18 рази; суміші лігносульфонату кальцію та полівінілового спирту – в 1,71 рази, порівняно з деревинно-полімерними матеріалами без модифікувальних добавок. Всі модифікувальні добавки негативно впливають на питомий опір витягуванню шурупів. Можна зауважити, що їх значення для різних модифікувальних добавок є практично однаковим, що вказує на незначний їх вплив на даний показник. Однак, показник питомого опору витягування шурупів порівняно із стружковими плитами (60-100 Н/мм) є досить високим (95,7-103,7 Н/мм). Однак, такі добавки як малеїновий ангідрид та лігносульфонат кальцію значно знижують водостійкість деревинно-полімерних матеріалів. Зокрема, під час додавання малеїнового ангідриду водопоглинання підвищується в 1,14 рази, набрякання за товщиною – в 1,29 рази, а під час додавання лігносульфонату кальцію відповідно – в 1,49 та 2,01 рази. Додавання ж технічного парафіну знижує водопоглинання в 5,5 рази, а набрякання за товщиною – в 2 рази, а додавання суміші лігносульфонату кальцію та полівінілового спирту знижує водопоглинання в 1,11 рази, однак підвищує набрякання за товщиною в 1,26 рази.

РОЛЬ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ИСЛЕДОВАНИИ ФОРМОВАНИЯ И ВЛАГОПОГЛОЩЕНИЯ УГЛЕФТОРОПЛАСТОВОГО КОМПОЗИТА

Томас А.А., Бурмистр М.В.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

49600, г.Днепропетровск, пр.Гагарина,8, (0562)474670

alisa-ua2007@yandex.ru

Практически во всех областях современной промышленности вследствие сочетания высокого уровня механических свойств с малой удельной массой широкое применение нашли композиты на основе фторопласта-4 (политетрафторэтилена) и углеродных волокон, как основного наполнителя. Важнейшим преимуществом таких полимерных композитных материалов есть потенциально широкий диапазон достижимых свойств, обусловленный применением разных технологических приемов получения наполнителя и композиции (дизайном технологии).

Детали оборудования, изготовленные из таких материалов, тесно работают в контакте с жидкими средами (уплотнение насосов, поршневые кольца компрессоров, и т.п.) и впитывая влагу разупрочняются. Это связано с потерей первичных характеристик материала и ростом его износа, вплоть до катастрофического. Отличительной особенностью углефторопластового композита лимитирующего его работоспособность является влагопоглощение. Причем, как показали исследования, при диффузии влаги в нем могут происходить процессы, которые сопровождаются перестройками структуры, изменением фазового и элементного состава.

Сам политетрафторэтилен практически не способен к накоплению жидкости (ГОСТ 10007), это гидрофобный материал. Наполнитель - углеродное волокно (УВ), получают из углеродной ткани методом механического измельчения. Именно оно, благодаря многочисленным поверхностным и внутренним дефектам (порам), является источником накопления и удержания влаги в композите. Поры представляют собой «ворота» для проникновения влаги в объем композита и его разупрочнения.

Следовательно, требуется разработка технологических методов по снижению количества открытых пор в объеме наполнителя, и обеспечения наилучшей адгезии наполнителя (УВ) к матрице (фторопласт-4), что сможет существенным образом снизить влагопоглощение данной композиции. Такого эффекта успешно можно достичь уже на стадии формования композиции в заготовку. Обзор литературных источников показал, что из существующих методов формования при производстве изделий из фторопласта-4 и композитов на его основе, наиболее перспективным является метод формования в пресс-формах с последующей термической обработкой.

Основными технологическими параметрами, влияющими на структуру и свойства композита, при технологии его прессования являются: - скорость прессования; - время выдержки под прессом; - время выдержки после прессования до термической обработки; - усилие прессования.

Прибегнув к методам математического моделирования, предоставляется возможным найти оптимум в решении задачи по снижению влагопоглощения методами формования (прессования) композита. Добиться этого экспериментальным путем очень тяжело по причине большого числа изменяющихся параметров.

Математическая модель технологического процесса прессования даст возможность прогнозировать эксплуатационные свойства будущего композита, сделав этот участок техпроцесса получения композита управляемым.

МЕТАЛЛО-ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИТ ДЛЯ МОДЕРНИЗАЦИИ ГАЗО-ТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМ

Мартыненко Н.М., Гончаренко М.В., Лобода П.И., Гончаренко В.В.
НТУУ «Киевский политехнический институт», 03056, Киев, пр.Победы, 37
vvgonch@ukr.net

Одним из самых известных металло-полимерных композитов является гуммированный металлокорд, применяемый при изготовлении шин. В таком металлокорде стальные армирующие проволоки расположены параллельно на расстоянии от 5 до 10 мм. Роль матрицы играет резиновая смесь, которой придается форма плоской ленты. Такую ленту можно было бы применить для внешней футеровки газо- и нефтепроводов, однако ее неспособность к усадке затрудняет надежную защиту трубопроводов от агрессивных сред. Широко применяемые термоусадочные полимерные ленты могут быть изготовлены только из полиэтилена, прочность которого и стойкость к действию агрессивных сред значительно ниже, чем у других полимеров. Сравнительно сложная технология изготовления приводит к заметному увеличению стоимости таких термоусадочных лент. Весьма перспективными для модернизации газотранспортных систем могут быть полимерные ленты, армированные параллельно уложенными, полностью выпрямленными, пружинными проволоками по типу гуммированного металлокорда. Основным отличием таких армирующих проволок является то, что они сохраняют память витых пружин. В работе [1] было показано, что пружины с индексом более 100–150 единиц могут быть обратимо вытянуты в прямую линию. Под индексом пружин принято подразумевать отношение их диаметра к диаметру пружинной проволоки. Даже при полном выпрямлении такой пружинной проволоки деформация в ее материале не выходит за пределы линейной области деформирования. Усилие, необходимое для растяжения пружинной проволоки, оказывается полностью «замороженным» в полимерной матрице, которая в таком случае будет подвергаться сжатию. Очень важен тот факт, что роль полимерной матрицы может выполнять самый прочный и самый химически стойкий полимер, например, полиэтилентерефталат (ПЭТ), в том числе и вторичный. Если такую ленту навить на трубу газотранспортной системы, то при нагревании и оплавлении ленты внутренние напряжения, замороженные в такой ленте, будут приложены к стальной трубе. Между витками такой ленты при сокращении армирующих проволок образуется надежный сварной шов. В результате поверхность газопровода будет надежно защищена полимерной составляющей ленты, а сжимающее усилие, вызванное сокращением армирующих проволок, приведет к частичной разгрузке напряженного состояния трубы, работающей под давлением. Известно, что тангенциальные напряжения в трубе, работающей под давлением, в два раза превышают меридиональные напряжения. Поэтому упрочнение трубы и некоторая внешняя компенсация напряжений в тангенциальном направлении будет способствовать повышению надежности работы газотранспортных систем. Одновременно, защита трубопроводов от коррозии позволит повысить ресурс работы газотранспортных систем. Важно отметить, что переход от полиэтилена к полиэтилентерефталату во внешней футеровке трубопроводов ведет к возрастанию внутренних напряжений в самой матрице металло-полимерного композита, поскольку полиэтилентерефталат в результате кристаллизации дает сильную усадку (до трех объемных процентов). Невозможность усадки футеровки в тангенциальном направлении должна вызывать тангенциальные напряжения в матрице, которые будут восприняты стальной трубой. Известно, что в трубах, работающих под давлением, трещина всегда проходит по трубе в меридиональном направлении. Наличие внешнего слоя анизотропного металло-полимерного композита, сориентированного в тангенциальном направлении, будет эффективным препятствием образованию таких продольных трещин в трубах газотранспортных систем, работающих под давлением.

Литература

1. Goncharenko V.V., Goncharenko M.V., Malkin A.Ya. Non-Linear Elasticity of Spiral Spring // Int. J. of Applied Mechanics and Engineering. – 2008. – Vol. 13, No. 2. – PP. 373 - 381.

ПЕРСПЕКТИВНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ СКЛОМАТЕРІАЛІВ У КОЛЬОРОВІЙ МЕТАЛУРГІЇ

Соболь Ю.О., Брагіна Л.Л.

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21, тел.: (057)7076878

E-mail: ulya-sobol@ukr.net

Кольорова металургія, нарівні з чорною, може бути віднесена до найважливіших галузей промисловості, а її металопродукція знаходить широке застосування завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям. Зростаюча потреба у кольорових металах призводить до збільшення обсягів виробництва та удосконалення технології їх одержання. До таких необхідних матеріалів можна віднести мідь та її сплави (бронзу, латунь, мельхіор).

Незважаючи на відсутність на території України діючих родовищ міді, Україна є відомим виробником міді та мідних сплавів за рахунок використання в якості сировини вторинних матеріалів (виливанця, стружки, брухту). Їх переробка ускладнюється наявністю в них забруднень органічного і неорганічного характеру, що знижують експлуатаційні властивості готових виробів.

Відомо, що здійснення якісного та продуктивного процесу плавлення мідних сплавів, зокрема бронз, в атмосфері повітря невід'ємно пов'язано з їх захистом покривними флюсами, які виконують роль механічного бар'єру між розплавом металу та киснем і іншими пічними газами, а також очищують розплав від неметалевих включень. Але до складу більшості флюсів входять екологічно небезпечні та агресивні до футерівки печей матеріали: хлориди, фториди, фосфати, бура, – які до того ж не є достатньо ефективними відносно захисної дії до металевих розплавів. У зв'язку з цим на сьогодні при плавленні мідних сплавів доводиться обирати той склад флюсу, який характеризується мінімальною кількістю негативних показників у кожному конкретному випадку.

Тому представляють інтерес відомості про використання для плавлення бронз склоутворюючих матеріалів, зокрема на основі кремнезему, склобою та стекол з додаванням різних солей. Вибір таких матеріалів обумовлено тим, що саме скло може утворювати однорідне безперервне покриття з мінімальними значеннями газопроникнення та здатністю розчиняти та відшлаковувати тверді неметалеві включення. Окрім цього, склорозплави порівняно слабо взаємодіють з вогнетривими плавильними печей та не забруднюють навколишнє середовище шкідливими викидами.

Поряд з вказаними перевагами склофлюсів існують деякі перешкоди, які гальмують впровадження їх у виробництво мідних сплавів. Ними є: не завжди підходяща висока температура розм'якшення флюсів, до досягнення якої метал встигає значно окислитися, висока в'язкість, внаслідок чого склофлюс важко видаляється з поверхні і в ньому заплутується багато металу у вигляді крапель-корольків та недостатня відповідність плавкісних показників (розтікання, змочування).

Наведені дані дозволяють вважати використання склоутворюючих матеріалів найбільш перспективним для розробки на їх основі ефективних захисних покриттів для плавлення мідних сплавів, зокрема олов'яних бронз, та для можливості реалізації в Україні ресурсо- та енергозберігаючої технології при виробництві цих вкрай необхідних конструкційних сплавів з вторинної сировини.

ГІДРОГЕЛІ НА ОСНОВІ ПОЛІАКРИЛАМІДУ ЯК МАТРИЦІ ДЛЯ СИНТЕЗУ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ

Тарас Р.С., Тарнавчик. І.Т., Пузько Н.В.

Національний університет «Львівська політехніка»,
79013, м. Львів, вул. С. Бандери 12, тел. (032)258-25-50
taras-chemist@ukr.net

Останнім часом велику увагу науковців привертають гідрогелі як матриці для синтезу наночастинок металів. Перевагою полімерних гідрогелів є те, що вони володіють біосумісністю з біомолекулами тканин і забезпечують високу стабільність наночастинок у часі. Існують повідомлення про те, що гідрогелі наповнені наночастинами металів використовують для створення гемосумісних антимікробних покриттів, доставки лікарських засобів в організмі, у інженерії тканин, в якості біологічних міток, а також для виробництва біосенсорів.

Нами були одержані гідрогелі поліакриламід з вільними гідроксиметиленовими фрагментами у бокових відгалуженнях. І було показано, що такі гідрогелі є перспективними матрицями для синтезу наночастинок металів.

Синтез таких гідрогелів здійснювали з використанням гелеутворюючих полімерів: поліакриламід (ПАА) та полі-N-гідроксиметилакриламід (ПгМАА), які взаємодіють з утворенням полімерного каркасу гідрогелю, що ілюструє рис. 1.

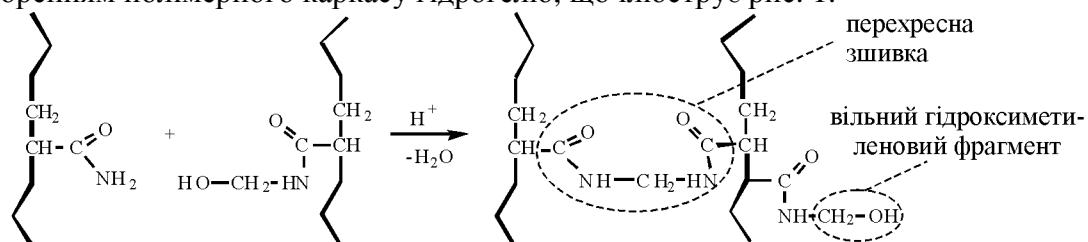


Рис. 1. Взаємодія ПАА та ПгМАА з утворенням перехресних зшивок.

Було встановлено, що основний вплив на фізико-механічні характеристики гідрогелів мають: молекулярна маса, концентрація та співвідношення гелеутворюючих полімерів, показано, що змінюючи ці параметри можна досягнути необхідних фізико-механічних показників.

Перевагою таких гідрогелів є те, що полімерні ланцюги між своїми вузлами містять вільні гідроксиметиленові фрагменти (рис. 1). Наявність таких фрагментів дозволяє використовувати гідрогелі такого типу як «нанореактори» для одержання наночастинок металів. Слід зазначити, що для відновлення іонів металу в даному випадку не потрібно вводити додатковий відновлюючий агент (відновник), оскільки відновлення іонів відбувається за участі гідроксиметиленових груп ПгМАА.

Синтез наночастинок металу проводили *in situ*. Для цього зразки гідрогелів попередньо промивали водою і насичували у водному розчині «прекурсор» срібла або золота. При відновленні іонів металу одержували гідрогелі з іммобілізованими наночастинами.

Одержані нанокомпозити досліджували методами УФ-спектроскопії, скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії, динамічного світлорозсіювання (після руйнування полімерної матриці), а також рентгеноструктурного аналізу. Одержано розподіли наночастинок за розміром.

Отже в даній роботі одержані гідрогелі ПАА та ПгМАА за технологічно-зручним способом, який не вимагає введення додаткового відновлюючого агента. Досліджено їхні фізико-механічні показники, встановлено можливість синтезу наночастинок срібла та золота в таких гідрогелях, оптимізовано умови відновлення іонів цих металів, визначено розмір і підтверджено природу одержаних частинок.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДИ ФТОРИДІВ НА ВЛАСТИВОСТІ БЕЗБОРНИХ ГРУНТОВИХ ЕМАЛЕЙ

Горобець Т.В., Нагорна Т.І., Кислична Р.І., Білий Я.І.

Державний вищий навчальний заклад Український державний хіміко-технологічний університет

E-mail: beliy@xtkc.org.ua

В технології емалювання широко використовуються дорогокоштуючі борвміщуючі ґрунтові покриття з підвищеним вмістом оксидів кобальту та нікелю. Безборні ґрунти мають підвищену хімічну стійкість та забезпечують добру міцність зчеплення покриттів при незначному вмісті CoO та NiO . Застосування безборних емалей однак обмежується їх значною в'язкістю, високою температурою випалу до 920°C та утворенням крапкових уколів, що називаються "мідною головкою".

В даній роботі ми досліджували вплив хімічного складу та млинових добавок на властивості безборної ґрунтової емалі №28 Луганського заводу емальованих виробів з метою поліпшення якості покриття та міцності зчеплення емалі з металом при пониженій температурі випалу 860°C .

В склад вказаної емалі фтор вводиться кремнефтористим натрієм та флюоритом в кількостях: 6,5 мас.% Na_2SiF_6 і 9,4 мас.% CaF_2 .

На наш погляд така кількість фторидів в складі емалі занадто велика, яка, можливо, і викликає появу дефектів на покритті у вигляді "мідної головки".

В зв'язку з цим в базовій емалі нами послідовно виключались фториди: CaF_2 (3,14 – 6,28 – 9,4) та Na_2SiF_6 (2,16 – 4,32 – 6,5) мас.%.

Дослідні емалі плавили в шамотних тиглях в електричній печі з силітовими нагрівачами при температурі 1280°C протягом 55 – 62 хвилин. Сплавлені емалі гранулювались на воду. Дослідні фрити мали водостійкість 1,12 – 1.91 $\text{cm}^3/\text{г}$ та розтічність 30,7 – 33,6 мм.

Водні шлікери таких емалей з вмістом 7,0 мас.ч. глини ПЛГ-2 наносились на підготовлені сталні зразки методом обливу. Після сушіння покриття випалювались при 860°C в муфельній електропечі на протязі чотирьох хвилин.

Експериментально встановлено, що якість дослідних ґрунтових покриттів при зменшенні в базовій емалі CaF_2 на 3,14 мас.%, а також Na_2SiF_6 на 2,16 мас.% забезпечує одержання бездефектного склошару з блиском 43 – 45 % та міцністю зчеплення 94,7 – 98,8 %.

Аналізуючи загальну якість отриманих покриттів та їх хімічні склади більш економічним та екологічним можна вважати ґрунтову емаль в шихтовому складі якої зменшена кількість фтору завдяки Na_2SiF_6 , як більш легкого та дорогокоштуючого фторвміщуючого компоненту.

В подальшому на основі одержаної ґрунтової фрити, з меншим вмістом Na_2SiF_6 були досліджені покриття з додатком на їх помел різних електролітів: H_3BO_3 , CaO , FeSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 та $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ в кількостях 0,05 – 0,3 мас.ч.

Встановлено, що вказані домішки позитивно впливають на стандартні характеристики ґрунтових покриттів.

Таким чином, розроблені безборні ґрунтові покриття зі зменшеним вмістом фтору і відміченими солевими додатками забезпечують одержання на сталі високоякісного склошару без крапкових прогарів, з температурою випалу 860°C та високою міцністю зчеплення емалі з металом при низькій концентрації дорогокоштуючого оксиду кобальту (0,3 – 0,4 мас.%).

ОДНОШАРОВІ ЕМАЛЕВІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ ДЕТАЛЕЙ ГАЗОВОЇ АПАРАТУРИ

Гогунець М.В., Нагорна Т.І., Кислична Р. І., Білий Я. І.

Державний вищий навчальний заклад Український державний хіміко – технологічний університет

E-mail: beliy@xtkc.org.ua

Подальші дослідження, розробка та впровадження у виробництво одношарових емалевих покриттів не знижують їх актуальності і сьогодні. Це пов'язано з тим, що при використанні такого типу емалей спрощується технологічний процес одержання антикорозійних склопокриттів, зменшуються витрати сировинних матеріалів та енергоресурсів.

В той же час при такому виді емалювання необхідно завжди мати склопокриття з високими показниками хімічної стійкості, міцності зчеплення, блиску та інших важливих властивостей для експлуатації.

В зв'язку з зазначеним в даній роботі проведені дослідження в напрямку покращення одношарових емалевих покриттів для сталевих виробів, а саме: для газових та електричних плит. Конкретно вивчали вплив вмісту фториду кальцію та оксиду натрію на властивості фрит, шлікерів та випалених одношарових покриттів. За основу було обрано емаль, яка раніше була розроблена на кафедрі ХТКС, з наступним хімічним складом, мас. %: 50,0-52,0 SiO₂; 16,0 – 17,5 B₂O₃; 3,0 – 4,5 Al₂O₃; 6,0 – 8,0 CaF₂; 20,0 – 22,5 Na₂O; 1,5 – 2,0 NiO.

Експериментально встановлено, що зменшення вмісту CaF₂ від 6,6 до 3,0 мас. % , а Na₂O від 22,0 до 18,6 мас. % в базовій емалі призвели до покращення стандартних властивостей отриманих одношарових покриттів. Крім цього в результаті додавання на помел фрит електролітів, а саме H₃BO₃ та NaNO₂ в кількості 0,2 та 0.1 мас.ч. відповідно, були отримані високі значення міцності зчеплення, які знаходяться в межах 80 – 100 % навіть при температурі випалу 830⁰С. Такі покриття мають також високу суцільність склошару, значення коефіцієнта дзеркального (49-65 %) і дифузного (5,12 – 12,34 %) відбиття та гарний чорний колір (λ від 552 до 595 нм).

Для отримання покриттів коричневого забарвлення до складу шлікерної маси додавали 3,5 мас.ч. керамічного пігменту №180. При цьому були отримані склопокриття коричневого кольору з шоколадним відтінком (λ від 590 до 596 нм). З метою покращення блиску вказаних покриттів і міцності зчеплення їх зі сталлю на помел дослідної фрити додавали в невеликій кількості (0,1 – 0,5 мас.ч.) наступні солеві добавки: Ca(NO₃)₂, NH₄NO₃, Na₂SO₄ та Fe₂(SO₄)₃. Такі покриття випалювались при температурі 830⁰С протягом чотирьох хвилин, характеризувались високими міцністю зчеплення (від 90 до 100 %), і значеннями блиску (60 – 75 %) та гарною гладкою поверхнею склошару без дефектів.

Слід також зазначити, що метал для такого емалювання при його підготовці не потребує спеціальної обробки (нікелювання) перед нанесенням на нього дослідного шлікеру, що, як правило, використовується при одношаровому емалюванні, що значно зменшує дорогокоштуючі матеріальні витрати.

Таким чином виконані дослідження, по коригуванню як складу фрити, так і емалевого шлікеру, забезпечили одержання на маловуглецевій сталі одношарового чорного та коричневого покриттів хорошої якості без дефектів, з високою міцністю зчеплення та блиском склошару.

ОЛИВКОВО-ЗЕЛЕННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДОМЕННОГО ШЛАКА

Шовкопляс Е.В., Дунаевская И.В., Зайчук А.В., Белый Я.И.

Государственное высшее учебное заведение Украинский государственный химико-технологический университет
olena.shovkoplyas@gmail.com

В последние годы для синтеза керамических пигментов значительно расширились исследования, направленные на использование в качестве базового сырья вторичных материалов промышленности. Одним из перспективных материалов может стать гранулированный шлак доменного производства. Имея высокотемпературную предысторию, доменные шлаки характеризуются высоким содержанием оксидов кальция, алюминия и диоксида кремния, которые входят в составы известных керамических пигментов широкой цветовой гаммы, изготовленных из технически чистых и природных сырьевых материалов.

Учитывая это, можно констатировать, что, независимо от природы хромофоров, для синтеза керамических пигментов может быть использована оксидная система $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Первоначально в указанной системе были проведены исследования различных композиций с использованием технически чистых сырьевых материалов с добавкой 2,5 мас.ч. Cr_2O_3 и обжигом в интервале температур $900\text{-}1200^\circ\text{C}$. При этом была установлена направленность изменения цветовых характеристик полученных порошков от их кислотно-основных свойств.

Для изучения возможности применения в качестве базового сырья доменного шлака (кириворожского металлургического комбината) при синтезе пигментов оливково-зеленого цвета область опытных составов в кальций-алюмосиликатной системе была ограничена содержанием не менее 50 мас.% шлака. Оксид хрома в такие шихты вводился как в количестве 2,5 мас.ч., так и в повышенных концентрациях. Композиции обжигались при температуре 1150°C .

Из анализа полученных данных сделан вывод о том, что наиболее благоприятной для получения оливково-зеленых пигментов является кремнеземо-кальциевая область (SiO_2 более 60мас.% и Al_2O_3 не более 3,5мас.%) базовой системы. Такие пигменты характеризуются значениями цветового тона 550-555нм – желто-зеленой области спектра. В многокальциевой же области системы (CaO более 50мас.%) формируется больше зеленая окраска порошков. По данным РФА в таких пигментах образуются высокоосновные силикаты кальция (C_2S , C_3S), которые обладают вяжущими свойствами и существенно ухудшают реологию водных шликеров, что в свою очередь отрицательно сказывается на качестве стеклопокрытий и стабильности их цвета.

С учетом отмеченного, для получения оливково-зеленых пигментов различных тонов были выбраны составы в высококремнеземистой области с увеличенным содержанием хромофора (до 40 мас.ч.). Рентгенофазовым анализом установлено, что основными кристаллическими фазами в синтезированных пигментах являются: Cr_2O_3 , волластонит и диопсид. Оптико-цветовые характеристики такого пигмента соответствуют значениям $\lambda=567\text{-}570$ нм и КДО=20,72-23,14 %.

Введение синтезируемого пигмента на помол фритт производственных глазури и эмали обеспечило получение стеклопокрытий с устойчивой окраской и стабильными оптико-цветовыми характеристиками (для глазурного слоя: $\lambda=571$ нм, КДО=14,03-15,01 %, а для эмалевого покрытия: $\lambda=570\text{-}571$ нм, КДО=12,16-12,80 %).

ОТРИМАННЯ ЯСКРАВОЗАБАРВЛЕНИХ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ БЕЗФТОРИСТОЇ БЕЗБОРНОЇ ТИТАНОКАЛЬЦІЄВОЇ ЕМАЛІ

Худомака К.В., Науменко С.Ю., Кислична Р.І., Мінакова Н.О., Білий Я.І.

Державний вищий навчальний заклад Український державний хіміко-технологічний університет

E-mail: beliy@xtkc.org.ua

В технології емалювання сталєних виробів надзвичайно актуальним є використання складів склофрит з зменшеним вмістом діоксиду титану і особливо сполук бору та фтору. Вказані складові як для самих емалей, так і покриттів на їх основі являються не тільки дорогокоштуючими, а й шкідливими, особливо при використанні їх в технології виготовлення виробів господарчо-побутового призначення. Так, наприклад, для емалєвих покриттів які контактують з харчовими продуктами, допустимий вміст токсичних речовин в модельних середовищах не повинен перевищувати: бору – 4 мг/дм³, а фтору – 0,5 мг/дм³. Це підтверджує необхідність в подальшому впровадження у виробництво безфтористих безборних емалєвих покриттів.

З метою отримання таких яскравозабарвлєних покриттів в даній роботі в якості базової використовували безфтористу безборну емаль в яку входять наступні компоненти: SiO₂, TiO₂, Na₂O, CaO. Дослідна емаль має водостійкість 0,358 см³/г, а покриття на її основі білизну 9,68 %, блиск 63 %,

Для отримання яскравозабарвлєних покриттів на помел фрити вказаної емалі додавали полостьку вогнетривку глину – 7 мас.ч., електроліти (KCl + NaNO₃) – 0,2 мас.ч. та керамічні пігменти (коричневий № 180, чорний №1063 та синій ВК – 41) в кількості 7 – 9 мас.ч. Тонина помелу емалєвої суспензії складала 8-10 по Лисенко.

Дослідні шлікери наносили на заґрунтовані сталєні зразки методом обливу, які після сушіння випалювали в муфельній електричній печі (в широкому інтервалі температур 770 – 860⁰С), а також в промисловій електричній конвеєрній печі з максимальною температурою в зоні випалу 850⁰С.

В результаті виконаних досліджень були отримані якісні яскравозабарвлєні покриття синього, чорного та коричневого кольорів. При цьому отримані покриття, наприклад, коричневого кольору мали різні відтінки - від світло-кавового до насиченого темно-коричневого. Випалєні таким чином заемальовані зразки мали гарно заґлушену забарвлєну бездефектну поверхню з достатньо високим блиском. Коефіцієнт дзеркального відбиття для дослідних емалєвих покриттів знаходиться в межах 67 – 71 %, чистота кольору коливається від 1 до 12%, а колірний тон - в межах 510-700 нм, що відноситься до зеленої та червоної областей спектру.

Для отримання більш інтенсивного вираження кольору дослідних склопокриттів додатково нами вводились в емалєві шлікери і розчини солей металів змінної валентності, мас.ч.: (0,1 – 0,16 хрому сірчанокислого та азотнокислого; 0,63 – 0,78 кобальту сірчанокислого та хлористого і 1,69 – 3,52 міді сірчанокислої, хлористої та азотнокислої). Експериментально встановлено, що отримані покриття мають стабільне яскраве забарвлєння: коричневого, чорного, синього та бірюзового кольорів

Підсумовуючи вище наведєне, можна зробити висновок, що розробка та впровадження у виробництво нових склопокриттів на основі безфтористих безборних титанокальцїєвих емалєй є доцільними з точки зору їх якості і безумовно являється вигідним, як з економічної, так і екологічної сторін.

ОТРИМАННЯ СВІТЛОЗАБАРВЛЕНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ БЕЗФТОРИСТОЇ БЕЗБОРНОЇ ТИТАНОКАЛЬЦІЄВОЇ ЕМАЛІ

Щетина О.Ю., Науменко С.Ю., Кислична Р. І., Мінакова Н.О., Білий Я. І.

Державний вищий навчальний заклад Український державний хіміко – технологічний університет

E-mail: beliy@xtkc.org.ua

Впровадження у виробництво безфтористих безборних титанокальцієвих емалей є актуальною задачею. По – перше, вони не містять токсичного фтору, а по – друге, не містять дорогокоштуючих борвмісних речовин.

Отримання кольорових безфтористих безпігментних емалевих покриттів за новою технологією іонного забарвлення викликає підвищений інтерес, бо саме такий спосіб забезпечує зниження вартості емальованих виробів (в порівнянні з традиційною технологією) та економію енергозатрат при їх виготовленні. Характерною рисою емалей, які заглушені діоксидом титану, є їх можливість забарвлюватись в гарні пастельні кольори при додаванні на помел їх фрит відповідних барвників. Найчастіше для цього використовують оксиди хрому, кобальту і міді самостійно чи у композиціях. При цьому світлозабарвлені титанвміщуючі емалеві покриття схильні до зміни кольору при незначних коливаннях хімічного складу фрит, температури їх варки та випалу, ступеню заглушеності, тобто від кількості діоксиду титану, який виділяється в кристалічну фазу.

В роботі були проведені дослідження, спрямовані на отримання якісних світлозабарвлених покриттів на основі безфтористої безборної титанокальцієвої емалі, що має наступний хімічний склад, мас. %: 44 -45 SiO₂, 18 – 21 TiO₂, 15,5 – 20 Na₂O, 4 – 5 Al₂O₃, 9 - 10 CaO, 1,5 – 4,5 K₂O, 0,5 – 1,5 Li₂O.

Такі покриття отримували шляхом введення на помел фрит солей металів змінної валентності, мас. %: 0,1 – 0,2 Cr₂(SO₄)₃·6H₂O, CrCl₃·6H₂O, Cr(NO₃)₃·9H₂O); 0,6 – 0,8 CoSO₄·7H₂O, CoCl₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O); 1,5 – 3,5 CuSO₄·5H₂O, CuCl₂·2H₂O, Cu(NO₃)₂·6H₂O). Приготовлені шлікери наносили на заґрунтовані зразки методом обливу і після сушіння випалювались при температурі 830°C.

Аналізуючи отримані покриття було встановлено, що вони мають більш інтенсивне забарвлення при введенні сірчаноокислих та хлористих солей хрому, кобальту, міді. Покриття, в які додавали солі міді, мали світло-салатне забарвлення, солі кобальту – світло-блакитне, солі хрому – недостатньо насичений жовтий колір.

Визначенням оптичних характеристик було встановлено, що чистота кольору дослідних покриттів знаходиться в межах від 3 до 12 %, а довжина хвилі коливається від 480 до 500 нм, що відповідає області синьо – зелених кольорів. Найбільш високі показники коефіцієнта дзеркального відбиття (54-72 %) були отримані при введенні сірчаноокислих і хлористих солей.

При сумісному введенні хлористих солей кобальту та міді, сірчаноокислих та азотноокислих солей кобальту і хрому, міді і хрому, а також міді і кобальту були отримані покриття різних колірних відтінків: ніжно-блакитного, ніжно-салатного, світло-бірюзового та жовтого. Одержані покриття мали достатньо гарний блиск (52 - 74%), не мали дефектів.

В результаті проведеної роботи можна зробити висновок, що на основі синтезованої безфтористої безборної титанокальцієвої емалі можливе отримання світлозабарвлених покриттів нетрадиційним технологічним методом.

ОЦІНКА МІЖФАЗНОГО КОНТАКТУ ПОЛІМЕРУ З НАПОВНЮВАЧАМИ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДУ ІЧ- СПЕКТРОСКОПІЇ

Сікорський О.О., Фомічова І.С., Вознюк А.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

03056, м. Київ, пр. Перемоги 37, кафедра ХТКМ.

alexey.sikorsiy@gmail.com

Лакофарбові матеріали мають широкий спектр застосування у народному господарстві і побуті, захисті поверхонь різного типу від дії агресивних середовищ та несприятливих погодних умов. В останній час все більшу популярність мають воднодисперсійні ЛФМ, це пояснюється в першу чергу їх низькою токсичністю, відповідно до норм екологічної безпеки, швидким висиханням, можливістю фарбувати вологі поверхні та виконувати фарбувальні роботи при підвищеній вологості повітря. Застосування таких матеріалів дозволяє виключити застосування токсичних і пожежонебезпечних розчинників, які при затвердінні ЛФМ безповоротно випаровуються в атмосферу.

В даній роботі досліджується можливість заміни широко застосовуваного у якості наповнювача для лакофарбових матеріалів імпортного тальку на більш дешеві вітчизняні каоліни.

Міжфазна взаємодія в системі мінеральний наповнювач – полімерний латекс має визначальний вплив на властивості ЛФП.

Були проаналізовані іч-спектри композицій наповнювач – латекс (С полімеру = 25%) та вільного латексу (С полімеру = 50%). У якості наповнювачів були використані: тальк МТ 07-99, каоліни глуховецького та просянівського родовищ марки КС-1. В якості зв'язуючого використано стирол-акрилову латексну дисперсію марки Usar 450.

Метод іч-спектроскопії дозволяє зробити висновок про силу взаємодії полімер – наповнювач. Мірою взаємодії є зміна положення характеристичних смуг поглинання хімічних груп.

Таблиця 1 - Порівняння смуг поглинання іч-випромінювання наповнювачів в композиції з полімером

Наповнювач	Координати смуг поглинання, см ⁻¹		
	С = О вал.	С6Н6 вал.	С6Н6 скел.
Тальк МТ 07-99	1951, 1875	3092, 3063, 3032	1605, 1494
Каолін марки КС-1 просянівський	1949, 1872	3088, 3068, 3032	1606, 1494
Каолін марки КС-1 глуховецький	1940, 1868	3084, 3068, 3027	1602, 1490
Дисперсія полімеру	1940, 1855	3075, 3060, 3024	1606, 1487

Після аналізу таблиці 1 стає очевидно, що інтенсивність взаємодії полімер – наповнювач зростає у ряду тальк – просянівський каолін – глуховецький каолін. Це видно, якщо порівняти, наприклад, значення перших смуг поглинання в композиціях для С6Н6 вал. 3092 – 3088 – 3084 см⁻¹ для тальку – просянівського каоліну – глуховецького каоліну, або С = О вал. 1951 – 1949 – 1940 у тому самому ряді наповнювачів, зменшення інтенсивності поглинання розташовується у тій самій послідовності.

Отже, даним методом виявлено, що каолін марки КС-1 глуховецький маючи смуги поглинання з меншими координатами см⁻¹, порівняно з тальком та просянівським каоліном, як наповнювачами, має більш інтенсивну взаємодію з полімерним латексом.

СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В ПОЧАТКОВИЙ ПЕРІОД ТУЖАВІННЯ ЦЕМЕНТУ ПРИ ВИКОРИСТАННІ РІДКИХ ВІДХОДІВ ВОДООЧИЩЕННЯ

Уголькова Т.О., Круглицька В.Я., Пахомова В.М.

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”

03056, м. Київ, пр-т Перемоги, 37, НТУУ „КПІ”, корпус №21

e-mail: xtkm@users.ntu-kpi.kiev.ua

Значним резервом для збереження прісної води є використання стічних вод одних підприємств для технологічних процесів інших. Це дозволило б здійснити захист навколишнього середовища від забруднення технічними стоками і вирішити проблему дефіциту водних ресурсів у промисловості. Наприклад, стічні води багатьох підприємств харчової промисловості можуть бути використані для приготування маси при виробництві цегли і для замішування цементу та бетону. В той час, як можливість використання твердих відходів досить успішно реалізується в технології будівельних матеріалів, питання використання відходів водоочищення має не досить багато шляхів для вирішення в сучасних економічних умовах нашої країни.

В зв'язку з цим у даному дослідженні з'ясовується перспектива використання рідкого аморфного осаду після процесу коагуляційного очищення рідким водоочисником «Іва», який використовується для отримання води питної якості, для замішування цементу. До складу осаду входять органічні речовини у високодисперсному стані, іони H^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Fe^{3+} , іони важких металів Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} та ін.

Результатом процесів гідратації, що відбуваються при змішуванні портландцементу з водою або з іншими дисперсійними середовищами, є утворення нових гідратних фаз, які відповідають за фізико-механічні властивості каменю. Враховуючи, що портландцемент є багатофазною системою, механізм його взаємодії з рідким середовищем, особливо, якщо воно містить розчинні або нерозчинні речовини, які різноманітно впливають на процес гідратації складових частин цементу, важко передбачити. В роботі були визначені фізико-механічні характеристики цементного тіста, його відповідність вимогам стандарту. Дані дослідження показали, що використання рідких відходів майже не впливає на фізико-механічні характеристики цементного каменю, а отже і на його марку.

Для дослідження механізму взаємодії відходів водоочищення з портландцементом використовувались методи фізико-хімічної механіки, а саме віскозиметричний. За допомогою ротаційного віскозиметра «Реотест-2» визначалась структурна в'язкість цементних дисперсій у динамічному режимі при температурі $20^{\circ}C$. В'язкість дисперсій спочатку падає внаслідок руйнування коагуляційних контактів просторової сітки, а потім зростає в момент початку процесу кристалізації. Це дозволило відрізнити у часі колоїдні та кристалізаційні етапи тверднення в'язучої речовини, оскільки мінімуми на реологічних кривих розділяють ці етапи.

Після проведення комплексного реологічного аналізу з утворення просторових структур на ранніх етапах гідратації портландцементу в системах цемент-вода, цемент-рідкі відходи водоочищення в моменти проходження ними аналогічних стадій структуроутворення, можна дійти висновку, що використання рідких відходів водоочищення практично не впливає на найбільш вагомні реологічні характеристики. Таким чином, дану речовину доречно використовувати у будівельній практиці для економії водних ресурсів.

КОЛЬОРОВІ ПОКРИТТЯ ПО КЕРАМІЦІ З ЗАСТОСУВАННЯМ ВІДХОДІВ БОКСИТОВОГО ШЛАМУ.

Глобін О.Ю., Пітак О.Я., Лісачук Г.В., Пітак Я.М., Чиркіна М. А., Монахова Н.О.
Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21
okatip@rambler.ru

Отримання якісних кольорових зносостійких покриттів по кераміці у великій мірі залежить від вибору самого барвника, що повинен забезпечувати виробам необхідні естетичні й експлуатаційні властивості.

Як найбільш перспективну сировину яку можливо використовувати в якості фарбника для виробництва кольорових зносостійких покриттів варто виділити промислові відходи, а саме: вуглезбагачувальних фабрик, відходи хімічної та металургійної промисловості. На сам перед викликають інтерес такі відходи виробництв, які містять значну кількість фарбуючих оксидів (кобальту, хрому, нікелю, заліза та інші).

Об'єктом дослідження були нефритовані малокомпонентні глазури з використанням відходів червоного бокситового шламу для виробництва кольорових покриттів для керамічних плиток для підлоги, з підвищеними показниками зносостійкості та мікротвердості.

Метою даної роботи було: розробка зносостійких нефритованих покриттів для кераміки з використанням в якості фарбника промислових відходів, а саме, бокситового шламу для виробництва покриттів для керамічних плиток, що дозволяє надати виробам відповідної кольорової гами, значно підвищити експлуатаційні характеристики, а саме зносостійкість та мікротвердість покриттів. Також була поставлена задача розширення кольорової гами покриттів по кераміці, та встановлення оптимальної кількості використання відходів червоного бокситового шламу в розробленій глазури.

Була поставлена задача, замінити дорогі пігменти на техногенну сировину, а саме, на недорогі відходи червоного бокситового шламу, що дозволить знизити собівартість продукції, що виготовляється, не знижуючи властивостей керамічної плитки та вирішити питання утилізації таких відходів як бокситовий шлам.

В ході досліджень зразки плиток з розробленим покриттям випалювалися при температурі 900 – 1000°C та проводились дослідження на мікротвердість та зносостійкість, які змінювалися з ростом температури від 0.022 – 0.019 г/см² – для зносостійкості та від 242 – 486 кг/мм² – для мікротвердості, що стало можливим за рахунок отримання твердих шпінелідних розчинів. Було отримано покриття від світло-коричневого до насиченого шоколадного кольору в залежності від кількості відходу в складі покриття та температури термообробки.

В ході експериментальних досліджень виявлено можливість отримання глазурованих покриттів для керамічної плитки для підлоги з високими показниками мікротвердості та зносостійкості, а також з використанням малої кількості компонентів шихти та відходів бокситового шламу в якості барвника.

Розроблені склади мас кольорових зносостійких покриттів для керамічної плитки (плитки для підлоги) пройшли випробування на технологічних лініях ЗАТ «Харківський плитковий завод» та ЗАТ «Зевс кераміка» і можуть бути рекомендовані до впровадження на цих підприємствах.

ХОЛОДНА БІТУМНА МАСТИКА

Диптан О.М., Токарчук В.В.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”

03056, Київ-56, вул.Борщагівська, 122, корпус 21, тел.: (044) 454-97-96

e-mail: xtkm@users.ntu-kpi.kiev.ua

Одним з найбільш поширених будівельних кровельних і гідроізоляційних матеріалів є бітум і його композиції. Метою наших досліджень є розробка складу бітумної композиції, модифікованої полімерами, для виготовлення «холодної» мастики.

При взаємодії мінерала з бітумом переважно має місце фізична адсорбція, причому найбільша міцність має місце при зчепленні між бітумом і основними мінералами (вапняком, мармуром, оливином) а найменша – у випадку кислих порід (кварц, граніт). Перспективним є використання в якості мінерального наповнювача азбесту. Мінералу волокнистої будови, що має властивість розщеплюватися на тонкі еластичні волокна і утворювати сітчасту структуру.

Наряду з адсорбційними процесами при взаємодії бітуму з пористими мінералами відбувається вибіркова дифузія компонентів бітуму (масел, смол) в мікрокапіляри наповнювача. Найбільш помітний вплив на в'язкість бітуму відбувається при введенні порошоків з мікропористою структурою (трепел, опока), найменший – при введенні мармуру, вапняку, кварцу. Крім мінеральних наповнювачів рекомендують використовувати органічні волокна, нитки, гумову крошку, а також полімерні наповнювачі, які не взаємодіють з бітумом. Полімерні добавки включаються в колоїдну структуру бітумів і призводять до зниження температури хрупкості, збільшення теплостійкості, поліпшують деформативно-міцнісні показники, підвищують водостійкість і строк експлуатації.

«Холодні» мастики це вискодисперсні колоїдні системи, в яких розчинники є дисперсійною фазою, а бітум дисперсною фазою. Частинки бітуму в розчинах мають розмір 0,001-0,1 мкм, що і пояснює їх седиментаційну стійкість, яка обумовлена різким збільшенням в'язкості матеріалу при зниженні температури, що перешкоджає розшаруванню дисперсної системи.

«Холодні» мастики на основі розрідженого бітуму отримують у результаті обробки вихідного бітуму розчинником, після чого вони мають достатню рухливість і їх можна використовувати у холодному або трохи підігрітому стані.

Покриття із розчинів формуються в процесі випаровування розчинника з утворенням ізолюючої плівки.

Враховуючи все вище сказане, нами пропонується композиція для «холодної» мастики наступного складу: бітум (в'язуче), уайт-спирит (розчинник), гумова крошка (органічний наповнювач), поліпропіленгліколь (пластифікатор), бутилкаучук, цемент і азбест.

«Холодну» мастику готували наступним чином. Спочатку розплавляли бітум, потім вводили його невеликими порціями в розчинник, а після цього, при постійному перемішуванні, вводили попередньо підсушені мінеральні компоненти, які були просіяні через сито з ячійками 2 мм.

Отримана бітумна композиція мала межу міцності від 0,9 до 1,4 Мпа, теплостійкість не нижче 100 оС, водопоглинання, не більше 5 г/м² і адгезію до бетону не нижче 0,4 МПа.

Таким чином, отриманий склад «холодної» бітумної мастики відповідає вимогам до таких матеріалів і може бути використаний в будівництві як гідроізолюючий матеріал.

ПОЛІПШЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

Толошняк Т.В., Круглицька В.Я., Пахомова В.М., Осьмаков О.Г., Нікуліна Г.Ф.

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”

03056, м. Київ, пр-т Перемоги, 37, НТУУ „КПІ”, корпус №21

e-mail: xtkm@users.ntu-kpi.kiev.ua

Однією з найважливіших задач сучасної науки і техніки є отримання різних матеріалів із заданими механічними властивостями і структурою, які мають високу міцність, стійкість і довговічність. Оскільки найуразливішим місцем полімерного покриття є недостатні механічні властивості і низька адгезійна міцність плівки до поверхні, то з метою поліпшення вказаних властивостей у кремнійорганічні композиції вводять дисперсні наповнювачі - природні і синтетичні силікатні матеріали. Хімічна і адсорбційна участь поверхні мінеральних наповнювачів в полімеризаційних і поліконденсаційних процесах, термічній і термоокиснювальній деструкції значно впливає не тільки на кінетику і механізм цих процесів, але і на хімічний склад, структуру і фізико-хімічні властивості полімерів.

Метою даної роботи було вивчення процесів структуроутворення в дисперсних системах на основі глинистих мінералів - каоліну глуховецького і глини монтморилонітової, введених у кремнійорганічний лак КО-08, за допомогою реологічних досліджень. Наповнення композицій розраховували в співвідношеннях 20, 40, 60 і 70% до маси сухого залишку полімеру. Інтервал наповнення вибирався достатньо широким для з'ясування можливості введення граничної кількості наповнювача без погіршення властивостей композиції, а також отримання більш об'ємної картини реологічної поведінки системи при різних співвідношеннях дисперсна фаза – дисперсійне середовище. Реологічні властивості наповнених дисперсій визначали на ротаційному віскозиметрі «Реотест-2» у діапазоні швидкості зсуву $0,16 - 656 \text{ c}^{-1}$.

Вивченням структурно-механічних і реологічних властивостей наповненого кремнійорганічного полімеру було встановлено, що навіть невеликі добавки активних інгредієнтів до первинного «безструктурного розчину» полімеру стимулює появу суцільної структурної сітки. Введення активних для даної полімерної композиції наповнювачів підвищує ефективну і пластичну в'язкість системи. Різке зниження в'язкості при високих напругах зсуву вказує на тиксотропний характер утвореної структури. Тонкі прошарки дисперсійного середовища між частинками наповнювача зменшують міцність композиції і, тим самим, забезпечують її здатність до пластичної течії, що призводить до відновлення структури після повного або часткового руйнування.

У композиції при співвідношенні 20% глини та 80% лаку практично відсутні тиксотропні властивості, а збільшення кількості наповнювача до 40% викликає відновлення міцності структури після зняття навантаження зсуву. Значне зростання ступеня тиксотропності спостерігається у композицій з 60 і 70 % наповненням. Зроблено висновок, що використання каоліну як загусника полімерного середовища менш ефективно, ніж монтморилонітової глини. Таким чином, застосування високодисперсних наповнювачів дозволяє в широких межах регулювати ряд фізичних, технологічних і експлуатаційних властивостей полімерів.

КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИЙ ПІК ЯК ПОЛІМЕРНИЙ МАТЕРІАЛ

В.Ю. Каулін, І.Г. Крутько

Донецький національний технічний університет
83000, м. Донецьк, вул. Артема 58, тел. 301-03-03
kaulinvu@rambler.ru

Кам'яновугільний пік – наймасовіший продукт переробки кам'яновугільної смоли. Це залишок, отриманий при ректифікації смоли, який являє собою продукт чорного кольору, однорідний за зовнішнім виглядом і складається в основному з висококиплячих багатокільчастих ароматичних і гетероциклічних сполук.

Через складність хімічного складу піку його характеризують груповим складом. Пік складається з α -, β - і γ -фракцій. β -фракція являє собою плавку речовину чорного кольору с коричневим відтінком та блискучою поверхнею, пластична та може витягуватися в нитки. Молекулярна маса 480-500. Вміщує 3-6-тикільчасті конденсовані ароматичні та гетероциклічні сполуки.

Якщо піку властивий полімерний характер, то полімерні властивості обумовлені передусім фізико-хімічними властивостями β -фракції.

Кам'яновугільний пік можна віднести до аморфних полімерів. Як і всі аморфні полімери він може існувати у трьох станах – склообразному, високоеластичному та в'язкотекучому. Для піку характерний відомий температурний інтервал пластичності (55-65°C).

Кам'яновугільний пік представляє собою багатокомпонентну суміш багатоядерних вуглеводнів і гетероциклів, які в результаті міжмолекулярної взаємодії (водневий зв'язок, взаємодія диполів, дисперсна взаємодія) утворює надмолекулярні структури з сольватними оболонками навколо них.

Кам'яновугільний пік можна розглядати як дисперсну гетерогенну систему, в якій роль автопластифікатору виконує γ -фракція (20-30%), а автонаповнювача – α -фракція (30-40%). β -фракцію (40-50%) можна порівняти з полімерною середою, в якій знаходяться перелічені фракції.

Однією зі специфічних особливостей полімерів є їх здатність до різкої зміни властивостей при додаванні незначних добавок низькомолекулярних речовин. Як показали проведені нами дослідження, різні хімічні добавки суттєво впливають на груповий склад і структуру кам'яновугільного піку. При додаванні до піку антраценової фракції від 5% до 10% відбувається зростання вмісту β -фракцію від 1% до 4,1%. Додавання ПВХ від 1% до 10% до суміші піку з 10% антраценової фракції призводить до ще більшого накопичення β -фракції від 4,1% до 10,7%. Хімічні добавки впливають і на теплостійкість кам'яновугільного піку. Антраценова фракція в кількості від 5% до 10% зменшує температуру розм'якшення піку за Віком після термообробки з 72°C до 39°C. ПВХ в кількості від 1% до 10%, доданий до суміші піку і 10% антраценової фракції збільшує температуру розм'якшення до 51°C.

Таким чином кам'яновугільний пік володіє цілим набором властивостей, характерних для полімерів: для нього характерні всі три стани аморфних полімерів; здатність до утворення великого різноманіття надмолекулярних структур, активної зміни складу і властивостей при додаванні хімічних добавок. Особливу роль при цьому відіграє β -фракція. Однак, для того, щоб використовувати кам'яновугільний пік в якості полімерної матриці для створення композиційних полімерних матеріалів, його полімерні властивості слід посилювати. Враховуючи таку властивість, як активна взаємодія з різними хімічними добавками, пік можна піддавати модифікації з метою направленої зміни його властивостей.

МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ КЕРАМІЧНИХ ФІЛЬТРУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ

Ковальов Ю.О., Підлісна Ю.О., Павленко В.М.

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”
03156, м. Київ, пр. Перемоги, 37, НТУУ „КПІ”, корп. 21, тел. 454-98-81
htks@users.ntu-kpi.kiev.ua

Пористі керамічні матеріали завдяки своїм структурним та фізико-хімічним властивостям (розвинена пориста структура, високі термо- та кислотостійкість, механічна міцність, сорбційні властивості тощо) набувають все більшого значення для вирішення екологічних проблем, зокрема, для вилучення забруднюючих речовин з водних систем тощо. Відомо, що фізико-хімічні характеристики пористої кераміки, в першу чергу сорбційні, можуть бути поліпшені шляхом осадження на її поверхні активних функціональних груп або речовин, зокрема, цеолітів. При цьому отримані нові матеріали, зберігаючи позитивні фізико-хімічні властивості кераміки, набувають нових характеристик, зокрема, підвищену селективність та обмінну ємність.

В даній роботі вивчено процес гідротермального синтезу цеолітної фази на поверхні пористої алюмосилікатної матриці в залежності від умов термостатування (температура взаємодії 80-98⁰С, витримка 3-6 годин), концентрації та співвідношення кількості розчинів силікату та алюмінату натрію (з розрахунку на м. в. SiO₂ : Al₂O₃). Для цього зразки керамічної матриці на основі муліту з загальною пористістю 60 - 65% та міцністю на стиск 37 - 40 МПа, отримані термохімічним методом, обробляли сумішшю розчинів силікату та алюмінату натрію з метою осадження на їх поверхні цеолітних фаз і визначали зміни деяких фізико-хімічних характеристик новоутворень.

В результаті проведених досліджень встановлено, що характеристики цеолітної фази та фізико-хімічні властивості новоутвореного матеріалу залежать від умов взаємодії. Визначені оптимальні умови, при яких сорбційні властивості модифікованого матеріалу на 20-30% вище, ніж у вихідного, при збереженні пористості на рівні 60-65%. Комплексне фізико-хімічне дослідження складу цеолітної фази показало, що вона за своїми рентгенографічними та кристалооптичними характеристиками представлена цеолітом NaP (філіпсит).

Отриманий модифікований керамічний матеріал має високі сорбційні характеристики, зокрема, ступінь вилучення іонів кобальту з модельних розчинів перевищує 93%.

ЕФЕКТИВНІ БЕЗКЛІНКЕРНІ В'ЯЖУЧІ НА ОСНОВІ ДОМЕННИХ ГРАНУЛЬОВАНИХ ШЛАКІВ

Кравченко А.А., магістр, Дашкова Т.С., наук. співр.

Національний технічний університет "Київський політехнічний інститут"

Хіміко-технологічний факультет

03056, м. Київ, пр Перемоги, 37, корп. 21, телефон: 454-91-62

xtf@ntu-kpi.kiev.ua

Сучасні тенденції розвитку будівельного виробництва спрямовані на скорочення витрати клінкерної складової в складі будівельних матеріалів та виробів. Ці тенденції традиційно обумовлені високої енергоємністю виробництва портландцементного клінкеру, що в цементній галузі обґрунтовує доцільність збільшення долі виробництва шлакових, пуцоланових та композиційних портландцементів. Додатковим стимулом, який посилює інтерес до використання в'язучих систем з низької клінкерною складовою, в останні роки, є необхідність скорочення викидів вуглекислого газу, що обумовлюється наявністю міждержавних угод по скороченню викидів парникових газів. З іншого боку питання ефективної утилізації багатотоннажних відходів промисловості завжди розглядалося як першочергове, метою якого є скорочення екологічного навантаження на оточуюче середовище за рахунок використання відходів як компонентів в'язучих систем.

Актуальність роботи обумовлена сучасними вимогами до суттєвого скорочення енергоємності національного продукту, що потребує суттєвого скорочення енерговитрат технологічних процесів виробництва масових видів продукції, в тому числі і виробництва ефективних стінових матеріалів.

Мета досліджень полягає у встановленні закономірностей формування структури твердіючого композиційного лужного в'язучого на основі доменного гранульованого шлаку, яке твердіє у нормальних умовах, тобто не потребують високотемпературної обробки кінцевого продукту, та визначення впливу виду неорганічного в'язучого, його марки, міцності матеріалу матриці та умов твердіння на кінцеву міцність композицій та їх основні експлуатаційні характеристики.

На основі попередніх досліджень встановлено, що міцність композиційних лужних в'язучих залежить від тонини помелу доменного гранульованого шлаку, а інтенсивність процесу набору міцності визначається активністю наповнювача, яка в свою чергу обумовлює інтенсивність фізико-хімічної взаємодії в зоні контакту в'язучого та наповнювача. На основі встановлених залежностей були запропоновані для подальшого дослідження лужні пуцоланові цементні у відповідності до яких передбачається, що для отримання в'язучих систем з високим вмістом активного наповнювача доцільно введення в систему лужного компоненту та пластифікуючих та гідрофобізуючих добавок.

Швидкість процесу набору міцності композиційних матеріалів, що твердіють у нормальних умовах, планується інтенсифікувати двома шляхами. У першому випадку це використання хімічно активних наповнювачів, у другому – використання в'язучих, які характеризуються хімічно активним середовищем твердіючого цементного каменю. На думку авторів це дозволить збільшити міцність зони контакту твердіючого в'язучого та наповнювача на ранніх стадіях формування структури системи та отримувати вироби, які характеризуються міцністю у віці трьох діб на рівні 80% проектного показника, тобто відповідати вимогам нормативного документа за значенням відпуксної міцності.

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕСИЛИКАТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗООБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ СРЕД

Панько А.В., Шолудько Д.П., Зубкова В.А., Ковзун И.Г., Проценко И.Т.

Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України

03142, бульв. Вернадського 42, Київ, Україна, тел.: (044) 424-80-78

wiz@list.ru

Целью настоящей работы было исследование структурных особенностей наноконпозиционных сорбентов на основе активированных углесиликатов и их оценка.

Проведены исследования структурных особенностей различных природных алюмосиликатов, используемых в качестве матриц, подвергаемых науглероживанию при термическом разложении органических прекурсоров, а также исследования образовавшихся активированных углесиликатов. Полученные результаты показали, что обязательным условием эффективного науглероживания матрицы является наличие в ней наночастиц. Причем чем больше наночастиц в матрице, тем эффективнее протекает процесс. Продукты активации представляют собой фуллереноподобные углеродные наноструктуры, связанные с наночастицами матрицы с размерами 5-10 нм, которые объединяются в наноагрегаты. Показано, что полученные сорбенты пригодны для эффективной очистки воздуха, воды, стоков металлургических предприятий от ароматических и алифатических соединений, а также арсенатов и тяжелых металлов, улучшения качества питьевой воды, соков, виноматериалов и др.

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ВИСОКОПРОЗОРИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ З ПІДВИЩЕНИМ КОМПЛЕКСОМ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ МЕЛАМІНО-ФОРМАЛЬДЕГІДНИХ ОЛІГОМЕРІВ

Лебедев В.В., Авраменко В.Л., Бланк Т.А.*, Експеріандова Л.П.*, Мішуров Д.О., Тицька В.Д.*, Шадріков О.С.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
61002, Україна, м.Харків, вул. Фрунзе,21, тел.(057)7076109

*Інститут монокристалів НАН України
61001, Україна, м. Харків, вул. Леніна 60, тел. (057)3410213
e-mail:lebedev@kpi.kharkov.ua

Оптично-прозорі матеріали і технологія їх отримання – розділ полімерної науки, який виник і почав бурхливо розвиватися близько 40-ти років тому. Його становлення та розвиток відповідає нагальним завданням, пов'язаних з використанням лазерних джерел світла, створенням матеріалів для оптичної, атомної, космічної і геологічної техніки, медицини та ін.

Найбільше застосування на сьогоднішній день знайшли такі оптично-прозорі полімеризаційні полімери, як полістирол (ПС), поліметилметакрилат (ПММА), їхні похідні та кополімери.

Не менш перспективними виглядають оптично-прозорі матеріали на основі поліконденсаційних термореактивних полімерів, які, порівняно з полімеризаційними, з одного боку мають вищу термічну стійкість та триваліший термін експлуатації, а з другого – в технологічному процесі синтезу поліконденсаційних полімерів значно легше, ніж при полімеризаційному, регулювати молекулярну масу, просторову структуру і склад кінцевого продукту.

В даній роботі розроблені основи технології отримання оптично-прозорих полімерних матеріалів з меламіно-формальдегідних олігомерів, модифікованих гліцерином і диметисульфоксидом (ДМСО), обґрунтовані умови проведення основних стадій процесу їх синтезу та розроблені основи технології виготовлення оптично-прозорих виробів на основі створених полімерних матеріалів. Визначено, що оптимальними параметрами технологічного процесу отримання полімерних матеріалів є поліконденсація при 363-373 К впродовж 90 хвилин, зневоднення випаровуванням води при 433-453 К до вмісту сухого залишку 85-90 % мас. і структурування при температурі 383-393 К впродовж 8-12 годин.

Фундаментальними методами аналізу показано, що модифікація меламіно-формальдегідних олігомерів гліцерином та ДМСО призводить до зменшення залишкових напружень, формування менш впорядкованої аморфної структури, збільшення сумарної енергії водневих зв'язків, зв'язування вільної води та зменшення кількості центрів розсіювання, що супроводжується підвищенням оптичної прозорості і комплексу технологічних, фізико-механічних та експлуатаційних властивостей отриманих полімерних матеріалів.

Також, встановлено, що модифікація меламіно-формальдегідних олігомерів гліцерином та ДМСО дозволяє отримати оптично-прозорі полімерні матеріали зі значно вищою термо- та радіаційною стійкістю порівняно з полімеризаційними пластиками: з 333-343 до 393-403 К та з 5-10 до 10-15 МРад відповідно, що обумовлено високим ступенем зшивання, пластифікуючою дією модифікаторів та присутністю в хімічному складі полімеру атома сірки, наявність якого позитивно впливає на термостійкість.

РАЗРАБОТКА БЕЗГРУНТОВОГО ЭМАЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ НАГРЕВАТЕЛЬНОЙ АППАРАТУРЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ PUESTA

Миронова Г.И., Шалыгина О.В.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

61002, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21 радиотехнический корпус, тел.:707-68-78

E-mail: shalygina_oksana@ukr.net gali4ka_07@mail.ru

В современных экономических условиях при производстве эмалированной бытовой нагревательной аппаратуры особенно актуальным является применение безгрунтовых однослойных стеклоэмалей, что дает значительную экономию материалов и энергоресурсов при обеспечении высокого качества и экологичности защитных покрытий. Сложность синтеза таких стеклофритт заключается в необходимости одновременного сочетания свойств, характерных для грунта и покровных эмалей: прочность сцепления 4–5 баллов, поверхностное натяжение (180–350 мН/м), в зависимости от назначения и области применения защитные покрытия должны характеризоваться определенной химической, термической и водостойкостью.

Данная работа посвящена разработке безгрунтовых однослойных эмалевых фритт для защиты внутренних баков водонагревателей и теплообменников с нанесением покрытий из них по порошковой электростатической технологии (PUESTA). Основные требования для таких фритт и покрытий: химическая стойкость класс АА, водостойкость покрытий по UNE/EN14483-2/2004 – потери массы (г/м^2): для водонагревателей $\leq 3,5$ для пластин теплообменников $\leq 20 \text{ г/м}^2$, экологичность и безвредность, а также собственное электросопротивление порошков фритт $\rho > 10^8 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, что обусловлено особенностями технологии PUESTA. В работе представлены результаты исследований физико-химических и эксплуатационных свойств разработанных безгрунтовых стеклоэмалевых фритт, порошков и покрытий из них. Нанесение покрытий производили по технологии PUESTA на образцы малоуглеродистых сталей 06ФБЮАР и 08кп, используемые для изготовления нагревательной аппаратуры.

Исследованы температурные изменения значений собственного удельного электросопротивления ρ тонкодисперсных порошков стеклофритт марок Т1 и Т3, Б1 и Б2 и сопротивление порошков с нанесенной гидрофобной кремнийорганической пленкой. Значения ρ ($\text{Ом}\cdot\text{м}$) при $t=20^\circ\text{C}$ до нагрева $\rho_{Т1}=8\cdot 10^8$, $\rho_{Т3}=2\cdot 10^8$, $\rho_{Б1}=1,2\cdot 10^8$ и $\rho_{Б2}=2,16\cdot 10^7$; после термообработки в режиме 20–300–20 $^\circ\text{C}$ $\rho_{Т1}=4,3\cdot 10^{11}$, $\rho_{Т3}=2,3\cdot 10^{10}$, $\rho_{Б1}=1,14\cdot 10^{11}$ и $\rho_{Б2}=0,38\cdot 10^{11}$. Интервал плавления для фритт Б1 и Б2 составляет $t_{\text{н}}=620^\circ\text{C}$, $t_{\text{к}}=780^\circ\text{C}$ и $t_{\text{н}}=640^\circ\text{C}$, $t_{\text{к}}=820^\circ\text{C}$ соответственно. Краевой угол смачивания составляет 20° при $t_{Б1}=840^\circ\text{C}$ и $t_{Б2}=860^\circ\text{C}$. Водостойкость покрытий (г/м^2) Т1–1,13 Т3–12,17, что по ГОСТ3-1747 не превышает допустимых показателей ($\leq 20 \text{ г/м}^2$). Определение химстойкости покрытий производили методом кипячения образцов Т1 и Т2 в 30%-м растворе H_2SO_4 , а Б1 и Б2 – в растворе лимонной кислоты. Потери массы составили (г/м^2) для: Б1 – 0,5155, Б2 – 0,0056, что соответствует классу АА. Термостойкость определяли методом теплосмен (термоцикл 20–350–20 $^\circ\text{C}$). По UNE/EN14866/2005 покрытия для теплообменников должны выдерживать 5 циклов. В ходе исследований образец состава Т1 выдержал 3 цикла, а образец состава Т3 – 2 цикла, что не соответствует требованиям стандарта. Прочность сцепления эмалевых покрытий определяли на изгиб и на удар по ГОСТу 24788. Все разработанные составы характеризуются высокой прочностью сцепления 4–5 баллов.

Результаты проведенных исследований показали, что разработанные составы эмалевых фритт Б1 и Б2 отвечают требованиям, предъявляемым для безгрунтовых эмалей для защиты внутренних баков ЭВН. Для повышения термостойкости покрытий Т1 и Т3 необходимо провести оптимизацию составов.

ВИВЧЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ШЛАКУ СИЛІКОМАРГАНЦЯ ТА ЛИВАРНОГО ШЛАКУ У ВИРОБНИЦТВІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ З ДОБАВКОЮ ШЛАКУ

Верис Є.В., Самсонніков П.В., Лисюк А.Г.

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”

03056, м. Київ, пр-т Перемоги, 37, НТУУ „КПІ”, корпус №21

e-mail: xtkm@users.ntu-kpi.kiev.ua

Виробництво цементу є однією з найбільш енергоємних галузей промисловості. Щорічно енергозатрати в цій галузі при випуску 130 млрд. т. цементу складають 22 млрд. т. умовного палива і 15 млн. кВт – ч електроенергії. Тому однією з найважливіших проблем подальшого розвитку цементного виробництва є забезпечення енергозбереження. Цю проблему частково вирішує випуск портландцементу з добавкою шлаку. Часткова заміна енергоємного клінкеру на шлак дозволяє знизити собівартість цементу при збереженні його високої якості.

Крім того відомо, що виробництво кожної тонни стандартного портландцементу супроводжується вивільненням приблизно однієї тони діоксиду вуглецю. Приблизно половина його надходить від зневуглецювання вапняку в печі, а друга половина від споживання енергії, головним чином в печі. Тому випуск цементів з добавками шлаку, пуцолани та інші вирішує ще й екологічну проблему.

В досліджах вивчалась пуцоланова активність шлаків силікомарганця і ливарного шлаку в порівнянні з активністю діатоміта, який є природною активною мінеральною добавкою. Вивчення активності цих добавок проводилось методом поглинання добавкою вапна з вапняного розчину. Досліди показали, що активність обох шлаків вдвічі нижча за активність діатоміту. При цьому слід відмітити різну кінетику цього процесу. Якщо у діатоміта весь час іде зростання кількості вапна, що поглинається добавкою, то шлаки тільки після 18 діб від початку дослідів починають активно нарощувати кількість вапна, що поглинається.

Дослідження деяких фізико-механічних характеристик портландцементів з добавкою 15% діатоміту, шлаку силікомарганця та ливарного шлаку проводилась на зразках 1,41 x 1,41 x 1,41. При цьому було встановлено, що нормальна густина цементного тіста з добавками в порівнянні з бездобавочним цементом дещо вища і коливається в межах від 26 до 27%. Терміни тужавіння цих цементів знаходяться в межах, зазначених в ДСТУ БВ.2.7-46-96.

Випробування цементів з добавками на міцність при стиску показали, що марочна міцність бездобавочного портландцементу і цементу з добавкою ливарного шлаку і діатоміту знаходяться на одному рівні, а марочна міцність цементу з добавкою шлаку силікомарганцю на 27% вища. В подальші строки тверднення цементу з обома шлаками забезпечують стає зростання міцності при стиску. Через 180 діб тверднення їх міцність на стиск на 26% вища від пуцоланового цементу з добавкою діатоміту і бездобавочного цементу.

Таким чином проведені дослідження показали можливість використання ливарного шлаку і шлаку силікомарганцю при отриманні портландцементу з добавкою шлаку, забезпечивши при цьому високу якість цементу.

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЛЕТ-ГЛІЦЕРИНОВОГО ЦЕМЕНТУ

Муравко К.В., Токарчук В.В.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

03056, Київ-56, вул.Борщагівська, 122, корпус 21, тел.: (044) 454-97-96

e-mail: xtkm@users.ntu-kpi.kiev.ua

Глет-гліцериновий цемент відноситься до поліконденсаційних в'язучих речовин. Встановлено, що при взаємодії свинцевого глету та гліцерину утворюється гліцерат свинцю $PbC_3H_6O_3$.

Найчастіше оптимальною концентрацією гліцерину в воді називають концентрації в діапазоні 75-85 %. Саме тому в цьому діапазоні досліджували вплив концентрації гліцерину на фізико-механічні властивості глет-гліцеринового цементу.

З цією метою було вивчено вплив водного розчину гліцерину з концентрацією 65, 75, 85 і 95 % на міцність глетгліцеринового цементу.

Нормальну густину визначали за допомогою приладу Віка по аналогії з визначенням нормальної густини портландцементу. Глет-гліцериновий цемент затворяли водним розчином гліцерину вибраних концентрацій до отримання тістоподібної маси нормальної густини. Отриману масу цементу переносили у відповідні форми (20x20x20 мм) і уплотняли методом вібрації до повного виходу повітря з маси цементу. Міцність цементів досліджували в віці 1 доби, з метою визначення найбільш оптимальної концентрації водного розчину гліцерину, яка необхідна для отримання високої міцності зразків саме в ранні строки тужавіння. Отримані дані наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 - Густина і міцність цементів в залежності від концентрації гліцерину

№ п/п	Концентрація гліцерину в розчині, %	Густина цементного тіста, %	Міцність зразків, в віці 1 доба
1	65	10,0	13,5
2	75	12,4	16,5
3	85	13,0	23,3
4	95	14,5	Нема міцності

Зі збільшенням концентрації гліцерину в розчині відбувається поступовий ріст міцності зразків. Якщо порівнювати міцність зразків з концентрацією гліцерину 65 % і міцність зразків з концентрацією 85 %, то можна зробити висновок, що міцність останніх в 1,7 рази більша. Це підтверджує, що концентрація рідини затворення (гліцерину) відіграє важливу роль у процесах тверднення глет-гліцеринового цементу.

Для вивчення кінетики росту міцності зразків глет-гліцеринового цементу в якості рідини затворення використовували водний розчин гліцерину з концентрацією 85 %. Вивчали міцність зразків в віці 1, 3 і 28 діб. Отримані дані наведені табл.2.

Таблиця 2 - Кінетика росту міцності глет-гліцеринового цементу

Вік зразка, діб	Міцність, МПа
1	26,0
3	34,0
28	44,5

Таким чином, доведено, що оптимальною концентрацією рідини затворення глет-гліцеринового цементу є 85 % водний розчин гліцерину, а кінетика набору міцності зразків глет-гліцеринового цементу дозволяє віднести його до бистротверднучих цементів.

АЛЮМОСИЛКАТНІ СОРБЕНТИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ВОДНИХ СИСТЕМ

Підлісна Ю.О., Іншина О.І., Павленко В.М.

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”
03156, м. Київ, пр. Перемоги, 37, НТУУ „КПІ”, корп. 21, тел. 454-98-81
htks@users.ntu-kpi.kiev.ua

Розробка ефективних сорбційних матеріалів для вилучення важких металів з водних середовищ актуальна в зв'язку з необхідністю вирішення екологічних проблем, пов'язаних з накопиченням і розповсюдженням техногенного забруднення довкілля, чому сприяє їх висока міграційна здатність. Для вилучення токсикантів з водних розчинів широко застосовують різні сорбційні матеріали: природні та синтетичні іонообмінники, композиційні, модифіковані, комплексоутворюючі сорбенти тощо. Ефективність процесу залежить від селективності сорбенту, яка визначається комплексом його фізико-хімічних і механічних характеристик.

Наразі для очищення різних рідких об'єктів від радіонуклідів частіше використовують неорганічні сорбенти, які мають певні переваги перед синтетичними органічними іонообмінниками. Зокрема, це визначається їх більш високою хімічною та радіаційною стійкістю, сорбційною ємністю тощо.

Такі матеріали повинні відповідати низці вимог, а саме:

- високими сорбційними якостями. При цьому необхідно зазначити, що селективні властивості в значній мірі визначаються природою матриці сорбента та його функціональних груп. Велике значення для сорбційного вилучення має стан токсиканту у водному середовищі, а також природа і концентрація сполук інших елементів;

- сорбційні матеріали повинні забезпечити високу швидкість вилучення речовини. Кінетичні характеристики матеріалу залежать від його природи та форми застосування (у гранульованому виді, дрібно- або крупно дисперсному, волокнистому і т.д.).

- висока стійкість сорбційного матеріалу у водних середовищах (хімічна, механічна, радіохімічна);

- доступність, простота синтезу, оптимальна вартість таких матеріалів.

Останнім часом для підвищення ефективності і селективності сорбційних матеріалів використовують різноманітні методи модифікування більш доступних та дешевих природних та технічних продуктів.

Неорганічні сорбенти в значній мірі задовольняють зазначеним вимогам. З природних сорбентів найбільше значення мають алюмосилкати (цеоліти, глауконіти, бентоніти, біотити, тощо), вапняки, природні фосфати (апатити і фосфорити), природні сполуки заліза та марганцю тощо.

Найбільш перспективними в цьому плані є алюмосилкатні матеріали, зокрема, природні, синтетичні та модифіковані. Для вилучення радіонуклідів можуть використовуватись алюмосилкати двомірної шарової структури – глинисті мінерали: монтморилоніт, бентоніт, вермикуліт та інші, а також тримірної каркасної структури – природні і синтетичні цеоліти. Структурні особливості цих природних та синтетичних сполук визначають їх селективність до різних іонів, хімічну стійкість та інші властивості. Для підвищення селективності гранульованих алюмосилкатів їх поверхню модифікують сполуками заліза, що сприяє збільшенню статичної об'ємної ємності у відношенні до радіонуклідів.

ПІДВИЩЕННЯ СТУПЕНЯ БІЛИЗНИ КРЕЙДИ ШЛЯХОМ УТВОРЕННЯ КЕР-НОВИХ НАПОВНЮВАЧІВ

Фомічова І.С., Сікорський О.О., Нагірна І.І.
Національний технічний університет України “КПІ”
03056, м. Київ, просп. Перемоги 37, корп. 21, кафедра ХТКМ
Objoryck@bigmir.net

На сьогоднішній день вітчизняна крейда сумського родовища не може бути використана у складі лакофарбових матеріалів (ЛФМ) внаслідок наявності великої кількості забарвлюючих домішок, що обумовлюють низький ступінь білизни. Тому в якості наповнювачів використовують імпорتنі матеріали, вартість яких у 2 рази перевищує вартість української крейди.

Дана робота присвячена розробці технології відбілювання українського продукту шляхом утворення кернових наповнювачів, що обумовлює застосування такої крейди як наповнювача у складі ЛФМ. В якості об'єктів дослідження було обрано чотири типи наповнювачів: вітчизняна крейда сумського родовища, крейда марки МТД-1 белгородського родовища, дроблений мармур Normcal 20, дроблений мармур з підвищеною білизнаю Nigkal 20 та модифікована крейда.

Технологія отримання керн-наповнювача складається з наступних стадій:

а) термічна обробка крейди Nigkal 20 при температурі 800 °С протягом 3 годин. Вибір Nigkal 20 у якості оболонкового шару обумовлений наявністю меншої кількості забарвлюючих домішок порівняно з іншими наповнювачами;

б) гасіння вапна водою;

в) фільтрація отриманого розчину;

- внесення в розчин керн-наповнювача (сумська крейда) та пігменту (діоксид титану) у різних співвідношеннях;

г) барботування вапняного молока двоокисом вуглецю;

д) промивка та сушіння крейдової пасти.

На основі проведеної серії дослідів з різним співвідношенням Nigkal 20 була отримана модифікована крейда. Ступінь білизни модифікованої крейди вимірювали за допомогою лейкометра (таблиця 1).

Таблиця 1 – Результати дослідження

35% Nigkal 20+65% сумської крейди		25% Nigkal 20+75% сумської крейди		50% Nigkal 20+50% сумської крейди	
Вміст TiO ₂ , %	Ступінь білизни, %	Вміст TiO ₂ , %	Ступінь білизни, %	Вміст TiO ₂ , %	Ступінь білизни, %
0	81,8	0	80,9	0	82,7
4,15	81,5	2,49	80,3	4,15	83
6,68	81,7	4,15	80,8	8,3	83,9
8,3	83	6,68	82,3		
		8,3	81,8		

Найбільший ступінь білизни модифікованої крейди спостерігається при 50 %-ому вмісті Nigkal 20. При збільшенні кількості діоксиду титану, підвищується ступінь білизни наповнювача, але разом з цим збільшується його вартість. Тому оптимальним складом модифікованої крейди обрано - 25% Nigkal 20+75% сумської крейди+6,68% TiO₂.

На основі модифікованої крейди створена серія покриттів з різним вмістом діоксиду титану, що характеризуються підвищеною білизнаю у порівнянні з вихідним матеріалом та покриттями на основі крейди МТД-1. Укривістість покриттів на основі модифікованої крейди має найменше значення у порівнянні з іншими наповнювачами, що призводить до зменшення витрат матеріалу.

ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ И МЕХАНИЗМА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ BaO-Al₂O₃-SiO₂

Цапко Н.С., Шабанова Г.Н., Мокрицкая В.К.

Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт»

60002, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21; тел. (057) 707-60-51

tsapnata@yandex.ru

Стремительное течение современной жизни предъявляет все более высокие требования к традиционным силикатным материалам, что обуславливает необходимость разработки новых полифункциональных материалов с заданным комплексом свойств. Получение таких материалов возможно на основе изучения физико-химических процессов в системах, образующихся в них фаз и их стабильных комбинаций. Такое изучение важно для понимания и прогнозирования процессов, происходящих в материалах сложного состава при высоких температурах, а также для решения практических задач, связанных с выбором составов, разработкой рациональных методов их обработки, регулированием свойств получаемых продуктов и т.д.

Кинетическая оценка протекания реакции представляет как теоретический, так и практический интерес, так как дает количественное описание процессов, происходящих при синтезе барийсодержащих цементов на основе алюминатов и силикатов кальция и бария. Для этого были исследованы процессы минералообразования в сырьевых смесях, включающих BaCO₃, CaCO₃, Al₂O₃ и SiO₂ и взятых в строго заданном стехиометрическом соотношении, представляет теоретический и практический интерес.

Приведенные результаты экспериментальных исследований твердофазных процессов, происходящих в сырьевой смеси, состоящей из BaCO₃, CaCO₃, Al₂O₃ и SiO₂, в интервале температур 900 – 1300 °С с разной изотермической выдержкой, показывают, что взаимодействие оксидов кальция и бария с оксидами алюминия и кремния с заметной скоростью начинают протекать уже при 900° и заканчиваются при 1300 °С. В результате взаимодействия оксидов кальция и бария с оксидами алюминия и кремния в сырьевой смеси заданного фазового состава образуются дибариевый силикат, моноалюминаты кальция и бария, а также тройное соединение, по дифракционному максимуму соответствующее триклинному анортиту. Установлено, что для всех значений температур зависимость $I = f(\tau)$ является линейной, что свидетельствует о преобладании диффузионного характера взаимодействия оксидов. Прямые линии не выходят из начальной точки координат, а отсекают на оси ординат отрезки, это свидетельствует о том, что в начальный период протекания процесса скорость лимитируется химическим взаимодействием компонентов сырьевой смеси на границе раздела фаз и только после образования непрерывного слоя продуктов твердофазных реакций скорость процесса определяется диффузионным характером.

Процессы фазообразования в исследуемой системе BaO – Al₂O₃ – SiO₂ происходят за счет реакций в твердой фазе, скорость которых удовлетворительно описывается уравнением Гинстлинга-Броунштейна.

МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ПАЛИГОРСЬКІТОВИХ ГЛИН КАТІОННИМИ ПАР

Голембіовський А.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 21, тел. +38 (044) 454-97-78
e-mail: anton_golembiovskyi@yahoo.com

Органоглини належать до цікавих гібридних матеріалів, що можуть бути отримані обробкою природних глин, зокрема палигорськіту, четвертинними алкіламонійними солями, що являють собою катіонні ПАР.

Йони Na^+ в структурі таких природних глин замінюються на алкіламонійні катіони, які є більш селективними до органічних речовин, таких як бензол. Також підвищується сорбційна ємність по відношенню до аніонів, таких як $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Загалом, модифікування дозволяє перезарядити поверхневий шар мінералу. Таким чином, можливий перехід від катіоніту до аніоніту і навпаки.

Для цього палигорськітову глину модифікували катіоном гексадецилтриметиламонію (ГДТМА^+) та проводили дослідження з визначення сорбційних характеристик готового матеріалу. Модифікування проводили у декілька стадій. Перша стадія – це переведення природного палигорськіту у Na -форму для підвищення реакційної здатності поверхні. Друга стадія – це безпосередньо модифікування поверхні катіоном ГДТМА^+ .

Для вивчення характеристик готового продукту було використано статичний метод визначення пор за водою і бензолом, та побудовано ізотерми сорбції аніонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Встановлено, що величина адсорбції по воді та бензолу більше у немодифікованого мінералу. Це закономірно, бо значна частина поверхні вкрита громіздкими катіонами ГДТМА^+ . Показано, що сорбція аніонів важких металів, зокрема Cr(VI) , на поверхні модифікованого мінералу значно більша, аніж у вихідного (Na -форма палигорськіту). Сорбенти такого типу є перспективними для очищення стічних вод від важких металів.

ПОЛУЧЕНИЕ ПИЛАРДИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТОКСИКАНТОВ

Пилипенко И.В.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

03056, Киев, просп. Победы, 37, корпус 21, тел. +38 (044) 454-97-78

e-mail: igfnig@yandex.ru

В последние годы значительное внимание получили модифицированные слоистые силикаты природного и искусственного происхождения. Такие силикаты широко используются как катализаторы и адсорбенты. Использование неорганических реагентов для модифицирования бентонитов улучшает их сорбционные характеристики, а также повышает термоустойчивость. Модифицирование неорганическими веществами, которые фиксируются в межслоевом пространстве минерала, называется пилардированием. Наиболее распространённым и изученным в качестве пилардирующего агента является полиоксокацион Al_{13} который имеет формулу $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$.

Для приготовления исходной суспензии (щ = 10%) использовался природный монтмориллонит Дашуковского месторождения Черкасской обл. предварительно обогащённый, высушенный и просеянный. Раствор для пилардирования, содержащий комплекс Al_{13} получали щелочным гидролизом раствора $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ до молярного соотношения $OH/Al = 2$. Раствор для пилардирования медленно вливался в суспензию минерала. Далее суспензия подвергалась нагреванию и сушке. Высушенный и просеянный минерал-полуфабрикат медленно нагревали до $550^\circ C$. Полученный таким образом алюминий-пилардированный монтмориллонит был просеян до фракции исходного минерала.

Установлено что полученный материал характеризуется высокой удельной поверхностью (до $450 \text{ м}^2/\text{г}$), что подтверждается высокими значениями величин адсорбции по бензолу и воде при статическом методе. Показано существенное увеличение адсорбция ионов Co^{2+} на модифицированном минерале сравнительно с исходными образцами. Термическая стойкость материала составляет $750^\circ C$. Дальнейшее нагревание приводит к разрушению структуры самого минерала и снижению удельной поверхности, что доказывается низкими значениями адсорбции. Данный материал может быть рекомендован как адсорбент для тяжёлых металлов и радионуклидов.

СМАЧИВАНИЕ НАТРИЙБОРОСИЛИКАТНЫМ СТЕКЛОМ БИОГЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Сыч Е.Е., Пинчук Н.Д., Иванченко Л.А.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
03680, г. Киев, ул. Кржижановского, 3, тел/факс (044) 424-21-31
e-mail: lena_sych@ukr.net

Поиск новых биоактивных материалов для имплантации и замены костной ткани является актуальной задачей медицинского материаловедения. Особенно интересны с этой точки зрения гидроксиапатит и композиционные материалы на его основе. В последнее время появился ряд работ по созданию композиционных материалов на основе гидроксиапатита и стеклофазы, в которых значительное внимание уделяется особенностям их получения и свойствам [1]. Однако исследование физико-химических процессов, происходящих при создании таких композитов, освещено недостаточно. Актуальным является изучение смачивания стеклофазой гидроксиапатита в процессе спекания композита, поскольку смачивание является необходимым условием жидкофазного спекания.

Ранее нами уже были получены композиты типа гидроксиапатит/стеклофаза, определен ряд зависимостей их свойств от условий синтеза и соотношения кристаллической и аморфной составляющих [2, 3]. Целью данной работы было изучение смачивания натрийборосиликатным стеклом биогенного гидроксиапатита.

Были спрессованы образцы из порошков биогенного гидроксиапатита для использования в качестве подложек, на которых располагали образец из натрийборосиликатного стекла. Краевой угол смачивания измеряли на воздухе при нагревании в лабораторной печи. Фиксирование изменения краевого угла смачивания при определенных температурах проводили с помощью цифровой фотокамеры Kodak EasyShare Z812 IS.

Установлено, что при температуре 675 °С образец из стекла уже становится блестящим и выпуклым, но краевой угол все еще больше значения 90 °С. С повышением температуры до 700 °С краевой угол смачивания начинает заметно уменьшаться и находится в пределах 60-90 °С, а при температуре 725 °С угол становится меньше 60 °С. Это свидетельствует о том, что при достижении температуры 725 °С стекло приобретает существенную текучесть, а также о наличии адгезии стекла к поверхности образца из биогенного гидроксиапатита, при этом полное смачивание наблюдается при температуре выше 800 °С.

В результате проведенного эксперимента можно сделать вывод, что в процессе получения композитов взаимодействие биогенного гидроксиапатита с натрийборосиликатным стеклом происходит по механизму жидкофазного спекания, если температура спекания превышает 725 °С.

1. Best S. M., Porter A. E., Thian E. S., Huang J. Bioceramics: Past, present and for the future // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2008. – 28. – P. 1319–1327.

2. Sych O., Pinchuk N., Parkhomey A., et al. Morphology structure and properties of new porous biocomposites based on biogenic hydroxyapatite and synthetic calcium phosphates // *Functional Materials*. – 2007. – Vol. 14, No.4. – P. 430-435.

3. Sych O., Pinchuk N., Ivanchenko L. Structure evolution and properties of biogenic hydroxyapatite-based biocomposite // *Processing and Application of Ceramics*. – 2009. – Vol. 3, Issue 3. – P. 157–160.

ФОРМУВАННЯ МІКРОКАПСУЛ З ІНКАПСУЛЬОВАНИМ ПАРАФІНОМ

Сердюк В.О., Шевчук О.М., Токарев В.С.

Національний університет “Львівська політехніка”
79013, м. Львів, вул. С. Бандери 12, роб. тел. 258-23-40
serdjuklvov@gmail.com

На даний час створення матеріалів, що здатні акумулювати і зберігати вільну теплову енергію, широко розробляються і впроваджуються у виробництво. Такі матеріали особливо актуальні у будівництві, а також у виробництві текстильних виробів. Ефективними енергоакумулюючими речовинами, що відповідають екологічним і токсикологічним нормативам є тверді вуглеводні (парафіни), які здатні акумулювати теплову енергію під час фазового переходу з твердого у рідкий стан. Для зберігання та ефективного використання парафіну як акумулятора теплової енергії доцільно його інкапсулювати в полімерні мікрокапсули. В свою чергу, підбір полімерів оболонки мікрокапсул з наперед заданими властивостями дозволяє отримувати великий асортимент матеріалів, що можуть використовуватись для конкретних цілей.

Існує ряд методик мікрокапсулювання, кожна з яких має свої переваги і недоліки. В даній роботі запропоновано здійснювати мікрокапсулювання парафіну гетерофункціональними чотирьохкомпонентними кополімерами акрилонітрилу, бутилметарилату, стиролу та малеїнового ангідриду з різним співвідношенням мономерних ланок за допомогою розробленого нами екстракційно-коацерваційного методу мікрокапсулювання. Застосування даних кополімерів, що володіють високою температурою склування ($T_c=383$ К, що значно перевищує температуру топлення капсульованого парафіну) та контрольованою функціональністю для формування оболонки мікрокапсул, дозволяє використовувати мікрокапсули з інкапсульованим твердим вуглеводнем як наповнювач композиційних матеріалів різного призначення.

Було досліджено вплив параметрів процесу мікрокапсулювання на колоїдно-хімічні властивості отриманих мікрокапсул. Результати оптичної та електронної мікроскопії свідчать, що даний метод дозволяє формувати мікрокапсули ідеальної сферичної форми з середнім розміром 40-80 мкм в залежності від умов синтезу та складу капсулюючого кополімеру і низьким коефіцієнтом полідисперсності (Рис. 1).

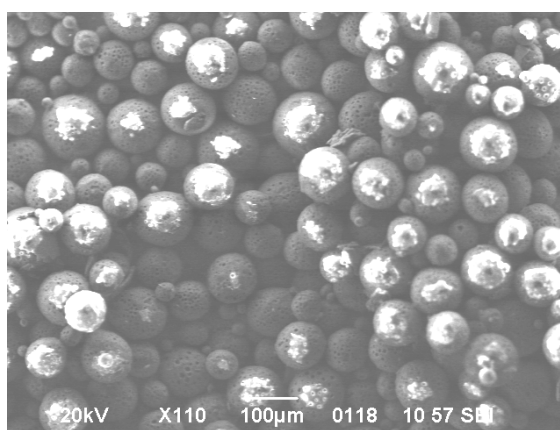


Рис. 1. СЕМ-мікрофотографія мікрокапсул з інкапсульованим парафіном

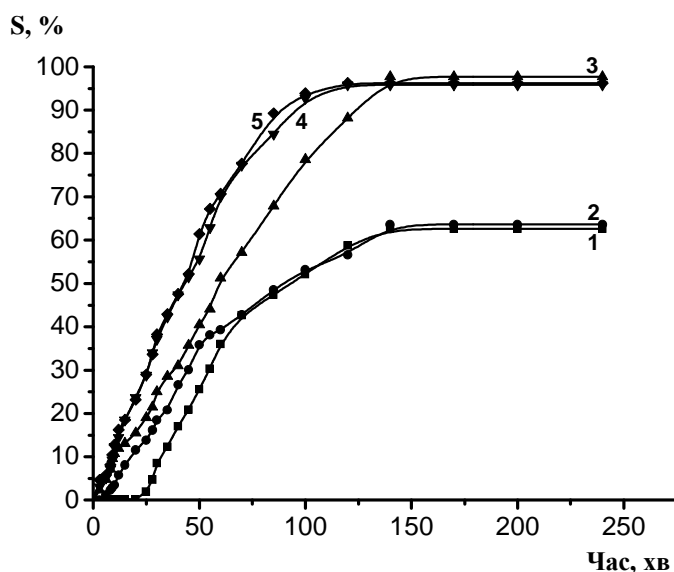
Методом комплексного термічного аналізу було підтверджено наявність інкапсульованого парафіну в ядрі мікрокапсул і визначено ефективність капсулювання, що складає 80-85%.

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ІНІЦІАТОРА НА КІНЕТИКУ ГОМОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ЛАУРИЛМЕТАКРИЛАТУ В БЕНЗОЛІ

Коваленко Т.П., Бузіна Я.А., Ван-Чин-Сян Ю.Я.
Національний університет "Львівська політехніка"
79013, м. Львів, вул. С. Бандери 12, роб. тел. 258-23-40
serdjuklvov@gmail.com

Кінетичні дослідження полімеризації метакрилової кислоти та її естерів дають можливість зрозуміти зв'язок між реакційною здатністю та хімічною будовою мономерів. Такі дослідження кінетики полімеризації були проведені з метиловим, пропіловим, бутиловим, ізобутиловим і трет-бутиловим похідними. Тому з теоретичної точки зору виник інтерес у кінетичних дослідженнях полімеризації додецилового естеру метакрилової кислоти.

У даній роботі було досліджено вплив концентрації ініціатора на кінетику гомополімеризації лаурилметакрилату (ЛМА) в бензолі. Кінетичні дослідження проводили дилатометричним методом, за температури 80 °С, в інертній атмосфері, при мольному співвідношенні мономер(ЛМА):бензол=1:1. За експериментальними точками першої стаціонарної області перебігу полімеризації ($S \leq 10\%$) розраховували порядок реакції за ініціатором (пероксид бензоїл), використовуючи кінетичне рівняння у логарифмічній формі: $\lg x = \lg K + n \lg C_{in}$. Розрахований порядок реакції за ініціатором ($1,38 \pm 0,07$) для даної системи є високим, що пов'язано мабуть з високою структурованістю ЛМА та високою в'язкістю системи.



Кінетичні дослідження гомополімеризації лаурилметакрилату в бензолі за різної концентрації ініціатора (моль/л):

1 – $0,80 \cdot 10^{-3}$; 2 – $1,32 \cdot 10^{-3}$; 3 – $1,71 \cdot 10^{-3}$; 4 – $1,86 \cdot 10^{-3}$; 5 – $2,27 \cdot 10^{-3}$

На рисунку зображені кінетичні криві, які дають можливість оцінити вплив концентрації ініціатора на швидкість полімеризації. За низької концентрації ініціатора (криві 1 і 2) ступінь перетворення мономеру в полімер становить ~60%. За концентрації ініціатора $1,71 \cdot 10^{-3}$ (крива 3) конверсія рівна 98%, що свідчить про повне перетворення мономеру в полімер за такої концентрації ініціатора. За більших концентрацій ініціатора (крива 4 і 5) швидкість полімеризації збільшується в часі ($S=96\%$). Оптимальною концентрацією ініціатора будемо вважати $1,71 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

ПОЛІДИСПЕРСНІСТЬ (КО)ПОЛІМЕРІВ МЕТИЛАКРИЛАТУ З ДЕЦИЛМЕТ-ТА ДЕЦИЛАКРИЛАТОМ

Коваленко Т.П., Волошинець В.А.

Національний університет "Львівська політехніка"

79013, м. Львів, вул. С. Бандери 12, роб. тел. 258-23-40

serdjuklvov@gmail.com

Акрилові полімери характеризуються високими світло- та атмосферостійкістю, прозорістю, простотою переробки. Завдяки таким цінним експлуатаційним властивостям вони мають широке практичне застосування як елементи конструкцій в автомобільній промисловості, літакобудуванні, прикраси у побуті тощо. Однак не дуже високі фізико-механічні та адгезійні властивості полімерів на основі багатотоннажних акрилових мономерів стимулюють пошуки шляхів покращення цих параметрів зі збереженням переваг цього класу полімерів. Одним із способів регулювання властивостей акрилових полімерів і, відповідно, виробів з них є кополімеризація різних по природі мономерів. На хімічну стійкість та фізико-механічні властивості таких матеріалів суттєвий вплив буде чинити не тільки склад полімеру, але й молекулярні маси та молекулярно-масовий розподіл полімерних продуктів, тому вивчення полідисперсності та визначення молекулярних мас синтезованих кополімерів має важливе значення. Молекулярно-масовий розподіл (ММР) – одна з найважливіших характеристик полімеру. Визначення ММР класичними методами досить трудомістка процедура, тому часто для оцінки полідисперсності полімеру користуються методом турбідиметричного титрування, який простий у виконанні і дозволяє швидко та порівняно просто отримати інформацію про розподіл за молекулярними масами.

У даній роботі приведені результати турбідиметричного титрування полімерів на основі поліметилакрилату (ПМА), які в основному ланцюгу крім метилакрилатних ланок містять невелику кількість децилмет- (ДМАК) та децилакрилатних (ДАК) ланок. Полімерну дисперсію синтезували дозуванням метилакрилату (МА) у водну фазу з передемульсії протягом 1-1,5 годин за температури 70 ± 1 °С та витримкою за цієї температури впродовж 2 годин. Співвідношення водна фаза:мономер 1,5:1. Вихід дисперсій був рівний 98 – 99%.

ПМА та кополімери МА-ДАК і МА-ДМАК з вмістом останніх до 25 % мас., виділені з дисперсії етанолом, переосаджували з бензолу петролейним ефіром та використовували для турбідиметричного титрування. Дослідження полідисперсності проводили за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП, з довжиною хвилі 340 нм. Визначення ММР проводили для ПМА та кополімерів МА-ДАК і МА-ДМАК турбідиметричним титруванням водою з розчинів в ацетоні.

Диференційна крива турбідиметричного титрування ПМА має чіткий максимум та розмитий хвіст, на якому спостерігається невеликі максимуми. Це означає, що синтезований ПМА має достатньо вузький ММР основної фракції та невелику частку полімерів більш низької молекулярної маси (ММ). Виходячи з механізму емульсійної полімеризації МА можна припустити, що основна фракція відповідає полімеру, синтезованому у ПМЧ, а невелика частка молекул з меншою ММ відповідає полімерам синтезованим у водній фазі. Для кополімерів МА-ДАК і МА-ДМАК різний кут нахилу інтегральних та диференціальних кривих турбідиметричного титрування обумовлений різною взаємодією макромолекул із розчинником та складом (ко)полімерів. Це свідчить про різну розчинність, а відповідно, і про різну швидкість осадження (ко)полімерів. Перегини на кривих обумовленні появою фракцій другого складу.

ЦЕМЕНТИ З ОКСИДНОЮ ФОРМОЮ РОЗШИРЕННЯ

Вринчану Н.В., Свірщук М.В., Токарчук В.В.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”

03056, Київ-56, вул.Борщагівська, 122, корпус 21, тел.: (044) 454-97-96

e-mail: xtkm@users.ntu-kpi.kiev.ua

Розвиток сучасного будівництва вимагає створення нових цементів із спеціальними властивостями. Все більше застосування знаходять цементи тверднення яких в початковий період супроводжується деякою зміною об'єму. Такі цементи поділяють на безусадочні, розширливі, та ті, що напружують.

Напружуючий цемент призначений для здобуття самонапружуючого залізобетону, що твердне при нормальній температурі або із застосуванням теплової обробки. Застосовують НЦ для розчинів і бетонів, що тверднуть при нормальній температурі і переважно в монолітному залізобетоні, а також для виготовлення самонапружених збірних залізобетонних виробів, що піддаються тепловологій обробці.

В якості розширливих добавок застосовують ті, що спеціально готуються, наприклад з глиноземистого цементу, висококальцієві алюмінати C_4AH_{13} або різні матеріали із значною кількістю глинозему (глиноземисті цемент, шлаки і т. п.). Також в якості розширливої добавки було запропоновано використовувати алунітові породи, що містять сульфат алюмінію і обпалені при 600 °С. Є також досвід вживання сталерафінірованих шлаків.

Але значний інтерес представляють розширливі портландцементи, ефект розширення яких досягається за рахунок гідратації оксидів кальцію або магнію. Швидка гідратація оксиду кальцію, і пов'язана з нею зміна об'єму в ранні терміни утворення кристалічної структури твердіючого портландцементу не викликає руйнування структури, що утворилася, з втратою фізико-механічних властивостей.

Процес розширення вапна, що гаситься, пов'язаний із збільшенням кількості твердої фази в результаті реакції гідратації. Хоча абсолютний об'єм при хімічній взаємодії вапна з водою зменшується в порівнянні з сумою абсолютних об'ємів початкових речовин, в цілому в системі відбувається збільшення об'єму гідратуючої системи, що пов'язане із збільшенням об'єму пор.

Пропонується використовувати модифікований оксид кальцію, отриманий спіканням карбонатних сировинних матеріалів з добавками, регулюючими величину і час розширення за рахунок утворення на поверхні кристалів оксиду кальцію плівки, яка уповільнює процеси гідратації оксиду кальцію (табл.).

Таблиця – Кінетика розширення цементів з добавками оксиду кальцію

Склад	Розширення зразка, %, в віці, хв.						
	30	60	90	120	150	180	210
20 % CaO	0	0	1,5	2,5	2,5	2,5	3,5
20 % CaO модиф.	0	0	0	0	5,0	10,0	12,5

Результати підтверджують, що модифікований оксид кальцію пізніше вступає в реакції гідратації і це дозволяє отримувати розширливі цементи в яких процес розширення твердіючої системи відбувається після набору цементом необхідної міцності, а при гідратації звичайного вапна частина портландиту, що утворюється, вступає в реакції з мінералами портландцементного клінкеру з утворенням гідросилікатів кальцію і тим самим зменшує розширливий ефект.

Таким чином, при виробництві розширливих і напружуючих цементів більш доцільно використовувати модифікований оксид кальцію, що забезпечить рівномірне розширення при отвердженні цементів.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ КОПОЛІМЕРІВ ХІТОЗАН-пр-ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН

Попадюк А.І., Соломко Н.Ю., Будішевська О.Г., Штомпель В.І., Воронов С.А.

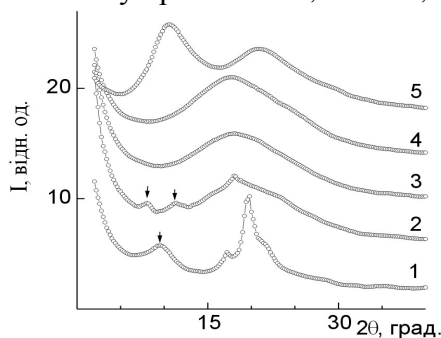
Національний університет «Львівська політехніка»

79013, Львів, вул. Бандери 12, (032) 258 25 50

nadia.solomko@gmail.com

Основною метою роботи є дослідження структурної організації кополімерів та міжмолекулярних взаємодій макроланцюгів нових полімерних систем, а саме, прищеплених кополімерів хітозан-пр-полівінілпіролідон (Хіт-ПВП). Хіт-ПВП одержано прищепленою радикальною кополімеризацією 1-вініл-2-піролідону (ВП) та пероксиХіт, ініційованою пероксидним фрагментом – аніоном трет-бутилпероксиметилового естеру бутендикарбонової кислоти у складі пероксиХіт [1].

Структуру Хіт-ПВП у порівнянні з вихідним Хіт та ПВП досліджували рентгеноструктурним методом. Наявність на рентгенівській дифрактограмі Хіт (крива 1) одного мультиплетного дифракційного максимуму, кутове розташування ($2\theta_{\text{им}}$) котрого складає $9,5^\circ$, а також трьох основних за інтенсивністю дифракційних максимумів дискретного типу при $2\theta_{\text{им}}=17,2^\circ$, $19,8^\circ$ та $21,8^\circ$ на фоні уявного “аморфного гало”, вказує на аморфнокристалічну структуру Хіт. На відміну від Хіт, гомополімер ПВП є аморфним. Про це свідчить наявність на його дифрактограмі двох дифракційних максимумів дифузійного типу при $2\theta_{\text{им}}=10,6^\circ$ та $20,9^\circ$ (кр.5).



Ширококутові рентгенівські дифрактограми Хіт (1), ПВП (5) та кополімерів Хіт-ПВП (50/50) (2), Хіт-ПВП (25/75) (3), Хіт-ПВП (7/93) (4)

Рентгенівські дифрактограми кополімеру Хіт-ПВП свідчать про існування в об'ємі Хіт-ПВП із вмістом Хіт 50% мас. (кр.2) незначної частки кристалічної фази хітозанової складової – $X_{\text{кр}}=23\%$, кристалічна структура якої значно відрізняється від структури чистого Хіт, де $X_{\text{кр}}=67\%$. Про це свідчить існування двох окремих дифракційних максимумів при $2\theta_{\text{им}}=7,9^\circ$ та $11,3^\circ$ замість одного мультиплетного дифракційного максимуму при $2\theta_{\text{им}}=9,5^\circ$ чистого Хіт. Також, на дифрактограмі Хіт-ПВП (Хіт–50%) має місце малоінтенсивний дифракційний максимум дискретного типу при $2\theta_{\text{им}}=18,0^\circ$ в оточенні двох “перегинів” на дифракційній кривій, які характеризують слабо-виражені дифракційні максимуми.

Наступне зменшення кількості Хіт та збільшення ПВП у складі кополімерів сприяє пригніченню здатності кристалізуватись, про що свідчить наявність на рентгенівських дифрактограмах Хіт-ПВП (Хіт–25%) (кр.3) та Хіт-ПВП (Хіт–7%) (кр.4) одного дифракційного максимуму дифузійного типу (“аморфне гало”) з кутовим положенням його вершини відповідно $18,0^\circ$ та $17,8^\circ$. Виявлені відмінності кристалічної структури кополімеру Хіт-ПВП від структури чистого Хіт зумовлені існуванням значної кількості внутрішньомолекулярних водневих зв'язків за участю протонодонорних ОН-груп Хіт з протоноакцепторними $>C=O$ групами прищеплених ланцюгів ПВП. Це говорить про те, що під час одержання Хіт-ПВП сформувався кополімер зовсім іншої природи, в порівнянні з вихідним Хіт та гомополімером ПВП

1. Н.Ю.Соломко, О.Г.Будішевська, С.А.Воронов Макроініціатори на основі хітозану // Доповіді Національної Академії Наук України. – 2007. – № 4. – С. 142-147.

ЕФЕКТИВНІ ДЕКОРАТИВНІ В'ЯЖУЧІ НА ОСНОВІ ДОМЕННИХ ГРАНУЛЬОВАНИХ ШЛАКІВ

Рижова О.В., магістр, Дашкова Т.С., наук. співр.

Національний технічний університет "Київський політехнічний інститут"

Хіміко-технологічний факультет

03056, м. Київ, пр Перемоги, 37, корп. 21, телефон: 454-91-62

xtf@ntu-kpi.kiev.ua

Розвиток будівельного виробництва спрямований на скорочення витрати клінкерної складової в складі будівельних матеріалів та виробів. Ці тенденції традиційно обумовлені високою енергоємністю виробництва портландцементного клінкеру, що в цементній галузі обґрунтовує доцільність збільшення долі виробництва шлакових, пуцоланових та композиційних портландцементів. Додатковим стимулом, який посилює інтерес до використання в'язучих систем з низької клінкерною складовою, в останні роки, є необхідність скорочення викидів вуглекислого газу, що обумовлюється наявністю міждержавних угод по скороченню викидів парникових газів. З іншого боку питання ефективної утилізації багатотоннажних відходів промисловості завжди розглядалося як першочергове, метою якого є скорочення екологічного навантаження на оточуюче середовище за рахунок використання відходів як компонентів в'язучих систем.

Виконаним аналізом науково-технічної літератури та на основі патентного пошуку встановлено, що на теперішній час існують два основні шляхи виробництва декоративного гідравлічного в'язучого. Перший шлях передбачає виробництво білого портландцементу з наступним додаванням до нього кольорових пігментів які забезпечують необхідну кольорову гаму в'язучого. Ця технологія передбачає використання сировинних матеріалів, у складі яких міститься мінімальна кількість залізо вміщуючих компонентів, та наступних випал клінкеру при температурі, яка суттєво перевищує температурний інтервал випалу традиційного портландцементу.

Другим шляхом отримання гідравлічного декоративного в'язучого є введення пігментів до складу рядового сірого портландцементу. В цьому випадку, з метою одержання цементного каменю високої міцності з високою інтенсивністю забарвлення, що обумовлює введення значної кількості пігменту, передбачається додатковий помел суміші до високого показника тонини помелу, що ускладнює технологію та збільшує енергоємність готового продукту.

Метою науково-дослідної роботи є створення технології виготовлення декоративного гідравлічного в'язучого на основі високоактивних та вискомарочних лужних в'язучих, ведення до складу яких відносно великої кількості забарвлюючого наповнювача дозволить отримати в'язучи марок 400 – 500 кг/см².

Дослідженнями, що були виконані на першому етапі, були встановлені залежності міцності композицій на основі лужних в'язучих від кількості та виду декоративних наповнювачів, досліджено вплив тонини помелу наповнювачів на реологічні характеристики робочих сумішей, встановлені швидкості процесів структуроутворення від кількісних та якісних показників декоративних наповнювачів.

Отримані результати дозволяють прогнозувати можливість отримання високоміцних декоративних гідравлічних в'язучих систем марок 400 – 500 кг/см³ з високою інтенсивністю забарвлення.

СЕКЦІЯ № 5:
**ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА:
РОЛЬ І ЗАВДАННЯ ХІМІЇ У ВИРІШЕННІ
ЕКОЛОГІЧНИХ ПРОБЛЕМ.**

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ МАНГАНУ (IV) У АМОНІЙ-ХЛОРИДНИХ РОЗЧИНАХ

Степанова О.П., Яцюта З.В.

Національний технічний університет України «КПІ»

Хіміко-технологічний факультет, кафедра загальної та неорганічної хімії

03056, м.Київ, пр-т Перемоги 37, корпус 4

E-mail: gaka@ukr.net

Існує декілька методів переробки манганвмісних «хвостів» шламів і шлаків, але вони все ж не забезпечують повноцінного використання вторинної манганвмісної сировинної бази. До того ж більшість методів переробки потребують значних енергозатрат та використання досить дорогих реагентів. У зв'язку з цим виникає необхідність розробки нових шляхів утилізації мангану зі шламів.

На основі літературних даних зроблено висновок про можливість використання реакції окиснення хлориду амонію оксидом мангану (IV) у сульфатнокислому середовищі для вилучення мангану у формі сульфату. Ця взаємодія відбуватися за схемою:



В роботі реакція (1) досліджувалась за стехіометричного, співвідношення вихідних реагентів. У якості параметрів контролю проходження процесу використовувався ступінь переходу Mn(IV) у Mn(II) та кількість хлор-газу, що виділився. Для обліку кількості Mn(II) у розчині використано метод трилометрії, а хлор-газ барботувався через розчин йодиду калію з подальшим титруванням тіосульфатом натрію.

З серії дослідів встановлено, що при зміні температурних умов у межах (15 ÷ 120)⁰С швидкість переходу мангану у розчин збільшується на порядок.

Ґрунтуючись на температурній залежності вибрано раціональну температуру для проведення подальших досліджень - 90⁰С. За такого значення температури спостерігається стовідсотковий перехід Mn(IV) у Mn(II) за найкоротший термін (1 годину).

Виявлено, що при відносно низьких концентраціях хлориду амонію (175 г/л) у розчині хлору виділяється значно менше ніж передбачалося за стехіометрією (1), але при цьому можна досягти стовідсоткового переходу Mn(IV) у Mn(II). Виходячи з цього припускаємо, що процес вилучення мангану у розчин за таких умов відбувається в основному за реакцією:



Збільшення концентрації хлориду амонію у розчині, який подається на переробку, від 11% до 32% призводить до зростання ступеня виходу хлор-газу за реакцією окиснення хлориду амонію (1) з 2% до 90%. Встановлено, що за рахунок зменшення кількості води при зростанні концентрації амоній хлориду у реакційній суміші погіршується ефект від перемішування, продукти реакції можуть накопичуватися на поверхні частинок оксиду мангану(IV), блокуючи його перетворення, що робить доцільним використання для процесу амоній хлориду з концентрацію не більше 29-31%.

Перебіг процесу відновлення оксиду мангану (IV) у амоній-хлоридних розчинах спостерігався також при зміні частки сульфатної кислоти відносно стехіометрично розрахованої кількості. При зменшенні частки кислоти вихід хлор-газу пропорційно зменшується. Так при стехіометричному значенні виділяється 90% хлору, при додаванні 75% кислоти отримуємо 67% хлор-газу, а при використанні половини від стехіометричної кількості кислоти – 33% хлору.

Робота виконана під керівництвом доц. Супрунчука В.І.

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВИДІЛЕННЯ АЦЕТОНУ З ВОДНО-СПИРТОВО-АЦЕТОНОВОЇ СУМІШІ

Костенко Ю.С., Вазієв Я.Г. Павленко О.В. Пепеляєв І.О.
Шосткинський інститут Сумського державного університету.
41100, м. Шостка, вул. Інститутська, 1
st_george@inbox.ru

У виробництві спецвиробів на Казенному підприємстві ШКЗ «Імпульс», м. Шостка, утворюється велика кількість водно-спиртovo-ацетонovoї суміші зі вмістом ацетону до 20%, яка збирається у накопичувачах підприємства.

Утилізація відходів з виділенням з суміші дороговартісного ацетону, з метою повернення його для власних потреб заводу і тим самим одночасного рішення екологічних проблем, для КП ШКЗ «Імпульс» є актуальною задачею.

Метою дослідження була розробка технології виділення ацетону з водно-спиртovo-ацетонovoї суміші.

У зв'язку з тим, що у водному середовищі ацетон сильно зв'язаний в результаті сольватації молекулами води, вилучення ацетону з розбавлених водних розчинів шляхом атмосферної або вакуумної перегонки малоефективно. Ступінь чистоти отриманого конденсату невисокий і, крім того, велика кількість ацетону залишається в кубовому залишку.

Нами було проведено дослідження методу виділення ацетону шляхом висолювання його з водно-спиртovo-ацетонovoї суміші під дією ряду сполук. У їх числі були вивчені хлориди натрію, калію і кальцію, карбонати натрію і калію та гідроксиди натрію і калію. Зі всіх розглянутих сполук гідроксиди володіють найбільшою розчинністю у воді (до 40% ваг.). Крім того, міжмолекулярна взаємодія їх з водою (сольватація) супроводжується значним тепловиділенням унаслідок міцності міжмолекулярних зв'язків, що утворюються.

За результатами лабораторних досліджень пропонується дві основні схеми розділення з використанням вищевказаних лугів. Згідно першої схеми розділення проводиться шляхом повільного додавання розрахункової кількості гідроксиду до водно-спиртovo-ацетонovoї суміші при повільному перемішуванні. В результаті процесу утворюється двофазна система. Нижнім шаром є водний розчин лугу, а верхній – безводний ацетон. Розділення шарів здійснюється механічно з візуальним контролем.

Згідно другої схеми розділення проводиться при швидкому додаванні водно-спиртovo-ацетонovoї суміші до розрахункової кількості гідроксиду при повільному перемішуванні. В цьому випадку в технологічній схемі повинен бути присутнім холодильник-конденсатор для конденсації пари ацетону. Нагрів здійснюється за рахунок тепла екзотермічної реакції. При цьому способом досягається вищий ступінь очищення ацетону. Кубовим залишком є водний розчин лугу, який після охолодження до температури 60° С може бути надалі використаний як реагент нейтралізації.

За двома схемами було проведено лабораторні та промислові випробування процесу розділення. Казенним підприємством ШКЗ «Імпульс» була прийнята до відпрацювання перша схема розділення водно-спиртovo-ацетонovoї суміші як менш небезпечна при проведенні робіт.

Дослідження показали, що з використанням гідроксидів натрію і калію може бути досягнуте повне розділення води і ацетону. Ацетон, що відділяється, не містить води і може бути використаний в технологічних процесах, що забезпечує його значну економію.

АНАЛІТИЧНІ АСПЕКТИ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛІЗА У РОЗЧИНАХ ПЕРЕРОБКИ ТИТАНВМІСНИХ ВІДХОДІВ

Остапчук В.В., Павленко О.В., Павленко А.А.

Шосткинський інститут Сумського державного університету.

41100, м. Шостка, вул. Інститутська, 1

pavlenko_48@mail.ru

Зважаючи на велику кількість накопичених на території України відходів виробництва двооксиду титану, достатню актуальність здобуває питання їх переробки з метою зменшення впливу на навколишнє середовище.

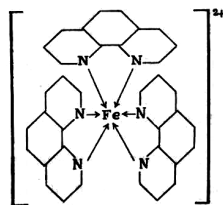
Процес переробки кислих шламів виробництва двооксиду титану передбачає вилучення у розчин додаткової кількості сполук титану. Однак присутнє у шламів залізо є заважаючим фактором у цьому процесі і потребує видалення. Тому є необхідним дослідження кількості заліза у розчині з метою запобігання його осадженню зі сполуками титана.

Метою роботи було порівняння існуючих методів визначення сполук заліза у титанвмісному розчині.

Для досягнення поставленої мети було проведено літературний пошук стосовно аналітичних методів визначення заліза, та визначено оптимальні методи для використання у присутності сполук титану. Було проведено серію аналітичних досліджень з визначення кількості заліза різними методами.

В ході проведених досліджень було визначено значну перевагу колориметричних методів визначення заліза, а саме, методу з використанням 1,10-фенатроліну.

Цей реагент швидко утворює з іонами Fe^{2+} в широкій області значень рН (2–9) оранжево-червоний катіонний комплекс, який використовують для визначення заліза у водному розчині.



Молярний коефіцієнт поглинання розчину комплексу заліза (II) з 1,10-фенатроліном дорівнює $1,11 \cdot 10^4$ (питоме поглинання 0,20) при 512 нм. Розчини комплексів не змінюються при зберіганні, а залізо, зв'язане в комплекс з 1,10-фенатроліном, стійке до окиснення.

За допомогою 1,10-фенатроліну можна визначати вміст заліза (II) або загальний вміст заліза після відновлення.

Було проведено ряд визначень заліза (II) та загального заліза у титанвмісних розчинах. Вміст заліза в досліджуваних розчинах був дуже близьким до розрахованого теоретичного значення концентрації заліза. Похибка вимірювань склала 3,2%, що є добрим показником для даного аналізу.

Перевагами методу є висока якість аналізу за умови використання високочутливого фотоколориметра, зручність у підготовці технологічних розчинів до аналізу, достатньо швидке утворення комплексу, що дозволяє віднести вищевказаний метод до експрес методів.

Отже, колориметрія, а саме, метод з використанням 1,10 – фенатроліну, як метод, що не потребує складного обладнання, може використовуватися для визначення заліза у технологічних розчинах переробки відходів виробництва двооксиду титану.

ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ АКТИВАЦІЇ БЕНТОНІТОВИХ МАТЕРІАЛІВ ЕКОЛОГІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Ковальова О.П., Павленко О.В.

Шосткинський інститут Сумського державного університету.
41100, м. Шостка, вул. Інститутська, 1
pavlenko_48@mail.ru

Екологічні вимоги до зберігання промислових та побутових відходів потребують розробки нових ізолюючих матеріалів з метою надійного запобігання потраплянню забруднюючих речовин у навколишнє середовище. Одним з таких матеріалів є ізолюючі покриття на основі бентонітових глин. Бентоніти являють собою природні мінеральні речовини сімейства глин, гідратованих силікатів алюмінію, що складаються головним чином з монтморіллону.

Кристалічна решітка монтморіллону складається з 3-х шарів: два зовнішніх шари кремнекисневих сіток з атомами кремнію в центрах і внутрішній шар – щільно упаковані атоми кисню або гідроксильних груп, між якими розташовані атоми алюмінію. Сполучення цих трьох шарів утворює шаруваті пакети, зв'язані між собою обмінними катіонами Na, Ca, Mg, K і водою. При перевазі іонів натрію в бентоніті в процесі гідратації сили взаємних зв'язків зменшуються настільки, що пакет пластинок розпадається на окремі частки, відбувається збільшення загального об'єму глини приблизно в 14-16 разів. Коли цей процес відбувається в замкнутому просторі, виникає напружений стан у структурі гелю, що утворюється, за рахунок чого водонепроникність матеріалу значно знижується. Основними достоїнствами матеріалів на основі бентоніту є високі протифільтраційні властивості, можливість застосування в складних гідрогеологічних умовах, здатність самозаліковуватися через значне збільшення під час гідратації, довговічність гідроізоляції, екологічна чистота, висока стійкість до хімічно активних речовин (нафта, масла, бензини й ін.).

У зв'язку зі специфікою утворення натрієвих бентонітів й майже повсюдним їхнім переходом у приповерхніх зонах у кальцієві – їх промислові поклади, доступні для відкритої розробки, у край рідкі. Кальцієві бентоніти характеризуються меншою гідрофільністю й сполучною здатністю.

З огляду на це є актуальною задачею розробка ефективних методів активації монтморіллону – переведення у натрієву форму.

В лабораторних умовах було вивчено процес активації зразків кальцієвого бентоніту Дашуковського родовища шляхом взаємодії у суспензії.

Для активації використовувалися сода й NaCl. В роботі використовували 1, 2 і 5 % розчини реагентів. Кількість Ca й Mg, що перешли в розчин, визначалося хімічним шляхом. Число катіонів Ca в обмінному комплексі неактивованого бентоніту становило 43-45,2 мг. экв. у різних зразках проби, а число катіонів Mg - 13-15,3 мг. экв.

За результатами досліджень можна зробити наступні висновки:

- У процесі активації содою заміщенню натрієм піддалася тільки частина катіонів, що були присутнім у бентоніті. 2% розчином соди заміщується приблизно 70-72 % від суми обмінних катіонів. Надлишок соди в розчині (5 %) негативно впливає на процес заміщення катіонів кальцію натрієвими.

- У процесі активації розчином повареної солі заміщення кальцію й магнію на натрій протікає більш інтенсивно. При чому збільшення концентрації NaCl до 5 % не призводить до зменшення проценту заміщення. Після обробки 5% розчином заміщенню піддаються приблизно 79 % наявного в міжшаровому просторі кальцію й 58 % магнію.

ПОШУК ЕФЕКТИВНИХ МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ ВІДХІДНИХ ГАЗІВ ВІД ОКСИДІВ АЗОТУ ЯК ШЛЯХ ДО РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ

Булава П.А.

Черкаський державний технологічний університет

м. Черкаси, бул. Шевченка, 460

jehrg@rambler.ru

Кількість парникових газів в атмосфері постійно збільшується. Одним із потужних забруднювачів повітря є виробництва азотної кислоти. Тому розроблення нових методів очищення від NO і NO_2 є важливим пунктом в напрямку збереження навколишнього середовища.

Науці відомі такі методи видалення оксидів азоту як абсорбція, адсорбція, термокаталітичні, озонні, плазмохімічні, фотокаталітичні.

Загальними недоліками методів абсорбції є утворення рідинних стоків і громіздкість апаратурного оформлення. Основний недолік адсорбційного методу полягає у великій енергоємності стадій десорбції.

Недолік термокаталітичного методу полягає в тому, що для концентрацій нижче 1 г/м^3 і великих об'ємів газів, які очищаються, використання термокаталітичного методу вимагає високих енергозатрат, а також великої кількості каталізатора.

Широке застосування озону в промислових масштабах гальмується великими енергетичними затратами і низьким енергетичним виходом по активному окиснювачу, який синтезується в промислових озонаторах. Недоліком методу озонування є висока вартість озону.

Недоліком плазмохімічного методу є:

недостатньо повне розкладання шкідливих речовин, при визначених енергіях розряду;

наявність залишкового озону, який необхідно розкласти термічно або каталітично;

істотна залежність від концентрації пилу при використанні озонаторів із застосуванням бар'єрного розряду.

Порівнюючи дані методи і враховуючи їхні недоліки був розроблений метод очищення відхідних газів на основі фотоактивації ультрафіолетовим випромінюванням у присутності водяних парів.

Радикали синтезувалися з кисню, паро-повітряної суміші та парів води на інертному носії шляхом обробки реакційної зони ультрафіолетовим випромінюванням з низькою довжиною хвилі.

Фотокаталіз нітрозного газу при однаковому ступені ультрафіолетового опромінювання у присутності водяних парів дозволяє досягти ступеня окиснення 80-90 % проти 0,97 % без використання фотоактивації.

Забезпечення повного і швидкого окиснення NO до NO_2 дозволить знизити вміст NO_x у відхідних газах до норм ГДК і підвищити вихід продукційної азотної кислоти.

Метод фотокаталітичної імпульсної обробки нітрозних газів може бути використаний у виробництві неконцентрованої азотної кислоти, що дозволить ліквідувати каталітичне відновне очищення газів з попутним отриманням додаткової кількості азотної кислоти.

Робота виконана під керівництвом д.т.н., професора Столяренка Г.С., викладача Коржик Л.В.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ОСНОВНЫХ ЭМИССИЙ ПРЕДПРИЯТИЙ КРИВОРОЖЬЯ НА ЭКОЛОГИЮ НАСЕЛЕНИЯ

Часова Э.В., Ермак Л.Д., Ивчук В.В.
Криворожский технический университет
50027, г. Кривой Рог, ул. 22 партсъезда, 11
v.ivchuk@gmail.com

Кривой Рог, благодаря размещению в его границах мощных предприятий горно-металлургической промышленности, является одним из немногих регионов в Европе, которые стоят на пороге экологического кризиса. Всего по городу насчитывается около 3,6 тыс. источников загрязнения атмосферного воздуха, из них – 2,7 тыс. постоянных. По данным государственной статистической отчетности количество выбросов загрязняющих веществ в 2006 г. составило около 577 тыс. т. Водный бассейн города имеет значительную техногенную нагрузку. В 2006 г. предприятиями города в поверхностные воды сброшено 143,1 млн. м³ сточных вод. Статистические данные свидетельствуют о том, что в Кривом Роге сложилась неблагоприятная обстановка по онкологическим заболеваниям, которым подвержены лица трудоспособного возраста. При изучении эпидемиологии рака легкого у рабочих обнаружен высокий уровень показателей заболеваемости у лиц обоих полов. Наиболее высокая заболеваемость у рабочих приходится на группу 40 – 49 лет у мужчин и женщин, работающих во всех горячих производствах. Весьма высок уровень заболеваемости мужчин в возрасте 20 – 29 лет – 294,1 % (коксохимическое производство); женщин в возрастной группе 30 – 39 лет – 57,7 % (производство горячего проката). Характерно, что в группе рабочих, работающих в цехе холодного проката (контрольная группа), заболеваемость раком легких нарастает с возрастом, в горячих производствах пик заболеваемости приходится на более молодой возраст. Степень риска развития опухоли (%) высок и статистически достоверен у мужчин агломерационного производства – 7,0 (2,9 – 4,9), в коксохимическом – 2,5 (1,3 – 2,3), в цехе внутризаводского железнодорожного транспорта – 4,0 (3,4 – 5,4), в литейном производстве – 4,5 (1,2 – 4,6); несколько ниже у мужчин в производстве горячего проката – 2,0 (0,8 – 1,2). У женщин в сталеплавильном производстве риск развития заболевания раком легкого 20,0 (1,7 – 5,6), в агломерационном производстве и в производстве горячего проката – 5,0 (0,8 – 1,2). Риск развития рака легкого оказался минимальным у мужчин контрольной группы, среди которых привычка к курению распространена так же, как в основных группах рабочих. У мужчин риск развития опухоли достоверно нарастал с увеличением стажа работы (время экспозиции к факторам), максимальным установлен в возрастной группе 20 – 24 года. У женщин все случаи рака легкого зарегистрированы среди лиц, проработавших 15 – 19 лет. Таким образом, выход из создавшейся ситуации заключается в комплексном решении, по крайней мере, двух проблем: первая из них решается на уровне государства (региона) и заключается в оздоровлении окружающей среды; решение второй проблемы состоит в проведении эффективных индивидуальных методов профилактики влияния вредных экологических факторов: очищение организма от вредных токсических веществ путем приема природных и синтетических сорбентов в сочетании с фитотерапией; прием оздоровительных поливитаминов и бальзамов; применение средств, повышающих естественные защитно-приспособительные силы организма (адаптогены); постоянное выведение из организма радионуклидов путем приема радиопротекторов, обладающих противорадиационным действием.

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ АЛЮМІНІЮ З ОРГАНІЧНИМИ ПОХІДНИМИ ГІДРАЗИНУ В МОНІТОРИНГУ ОБ'ЄКТІВ ДОВКІЛЛЯ

Делеган-Кокайко С.В., Сухарев С.М., Сухарева О.Ю.

Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет"
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46, хімічний факультет, тел. (03122)35091
ssukharev@ukr.net

Сполуки алюмінію є досить поширеними в природі. Вони володіють високою рухливістю і при цьому є досить токсичними для живих організмів. Це, в свою чергу, висуває високі вимоги до методів контролю вмісту алюмінію в об'єктах довкілля. Для визначення сполук алюмінію в різноманітних об'єктах найбільш часто використовують фотометричні методи аналізу, проте жоден із органічних реагентів не є специфічним до іонів алюмінію. Тому пошук нових аналітичних форм для визначення алюмінію в природних об'єктах є важливим завданням аналітичної хімії. Крім того, для визначення алюмінію практично не використовують метод атомно-абсорбційної спектроскопії, який є зручним для проведення масових досліджень. Це зумовлено як малою чутливістю методу до алюмінію та поганою відтворюваністю аналітичного сигналу, так і необхідністю усунення матричних перешкод при аналізі складних зразків.

В даній роботі досліджено можливість використання комплексів алюмінію з органічними похідними гідрозину як ефективних аналітичних форм для розробки методик моніторингу об'єктів довкілля. В якості органічних похідних гідрозину досліджено гідрозиди карбонових кислот та їх гідрозони з піровиноградної кислотою, саліциловим альдегідом, β -дикетонами та 2-гідроксонафталальдегідом. Дослідження проведені в двох основних напрямках:

- розробка методик екстракційно-фотометричного визначення алюмінію у вигляді його іонних асоціатів з відповідними гідрозонами карбонових кислот та симетричними ціаніновими барвниками, похідними 1,3,3-триметил-3H-індолінію;
- розробка методик визначення алюмінію методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії з використанням як хімічних модифікаторів органічних похідних гідрозину.

Серед методик екстракційно-фотометричного визначення алюмінію найкращими хіміко-аналітичними характеристиками володіють методики з використанням іонних асоціатів алюмінію з ацилгідрозонами піровиноградної кислоти та саліцилового альдегіду в присутності хлоридної солі основного барвника астрафлосину FF. Визначено склад утворюваних іонних асоціатів алюмінію та з'ясовано спосіб координації лігандів.

Як хімічні модифікатори матриці в методі атомно-абсорбційної спектроскопії найкращими виявилися ацилгідрозони піровиноградної кислоти, додавання яких підвищує величину аналітичного сигналу алюмінію та його відтворюваність, а також усуває матричні перешкоди органічного походження. Встановлено закономірності ефективності використання хімічних модифікаторів даного типу, запропоновано імовірний механізм дії цих модифікаторів.

На основі проведених досліджень розроблено та апробовано нові методики визначення сполук алюмінію в повітрі, водах, біологічних зразках та харчових продуктах екстракційно-фотометричним та атомно-абсорбційним методами. Запропоновані методики визначення алюмінію є простими у виконанні та мають задовільні метрологічні параметри.

ФОСФОГІПС ЯК ЦІННА ВТОРИННА СИРОВИНА

Вазієв Я.Г., Вазієва А.Г., Павленко О.В., Мараховська О.Ю.
Шосткинський інститут Сумського державного університету.
41100, м. Шостка, вул. Інститутська, 1
pavlenko_48@mail.ru

Найважливішою умовою економічно раціональної роботи хімічних підприємств є повне і комплексне використання природних ресурсів, сировини і матеріалів. Утилізація великотоннажних промислових відходів - одна з найбільш актуальних екологічних проблем.

До одного з важливих відходів і побічних продуктів хімічної промисловості можна віднести фосфогіпс, який містить сульфатнокислий кальцій з домішками фосфатних солей кальцію - відхід виробництва фосфорних добрив і фосфорної кислоти. Під час сульфатнокислотного розкладення апатитового концентрату на 1 т H_3PO_4 утворюється 4,3-5,8 т фосфогіпсу.

Проблеми використання фосфогіпсу стають все більш актуальними з багатьох причин:

- тривалий час проблемі утилізації фосфогіпсу не приділялося належної уваги, що привело до утворення величезних запасів лежалого фосфогіпсу;
- транспортування фосфогіпсу у відвали і його зберігання пов'язане з великими капітальними вкладеннями і експлуатаційними витратами;
- для створення відвалів фосфогіпсу доводиться відчужувати великі площі земель, ресурси яких до теперішнього часу вичерпані;
- зберігання фосфогіпсу в старих відвалах, навіть за умов правильної експлуатації відвалу, завдає шкоди навколишньому середовищу.

Використання фосфогіпсу як вторинної сировини замість природного гіпсу дає можливість вирішити значну частину екологічних проблем виробництва мінеральних добрив. Особливий інтерес фосфогіпс має в районах, де відсутня природна гіпсова сировина, а також для заводів будматеріалів, розташованих поблизу хімічних підприємств, що мають значні об'єми цього відходу.

Найпоширенішим способом використання фосфогіпсу є виготовлення будівельних сумішей.

Але, відомо, що до складу фосфогіпсу може входити певна кількість цінних компонентів, таких, наприклад, як рідкоземельні елементи. І взагалі, отримання з фосфогіпсу чистого сульфату кальцію та концентратів цінних компонентів є більш вигідним використанням цього багатотоннажного відходу.

З метою визначення можливості комплексної переробки фосфогіпсу ТОВ «Сумхімпром» було проведено попереднє дослідження його основного складу, а саме: масової частки двоводного сульфату кальцію, загальних та водорозчинних фосфатів, водорозчинних сполук фтору у перерахунку на фтор, загальної масової частки РЗЕ.

За результатами досліджень можна зробити висновок, що фосфогіпс - відход виробництва фосфорних добрив і фосфорної кислоти варто розглядати як цінну вторинну сировину. Тому є необхідним дослідження шляхів ефективної та недорогій переробки існуючих накопичень фосфогіпсу та його використання. Промислове освоєння відвалів фосфогіпсу є по суті розробка техногенного родовища, яке поперед усього, потребує здобуття рідкоземельних елементів. Останні знаходять великий попит у різних галузях промисловості і мають велику ринкову вартість. Все це у теперішній час робить дуже привабливим переробку сховищ фосфогіпсу із здобуттям рідкоземельних елементів як з фінансової, так і з екологічної точки зору.

ПЕРЕДОЧИЩЕННЯ ВОДИ Р. ДНІПРО

Пономарьова М.В.

Черкаський державний технологічний університет
18006, Черкасы, бул. Шевченко, 460, (0472)730221
asyanchik2008@rambler.ru

Вже протягом багатьох років екологічний стан р. Дніпро не відповідає державним стандартам. На сьогодні в Україні використовують ГОСТ 2874-82 “Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством”, хоча в 1996 році був прийнятий новий стандарт, але в життя він не впровадився через скрутне економічне становище в країні та небажання керівників підприємств та установ переходити до більш жорстких вимог по відношенню до якості питної води. Майже всі промислові та комунальні підприємства розташованих вище по течії міст, скидають стічні води в річку без попередньої очистки. Різка погіршення стану головного джерела водопостачання м. Черкаси загострило проблему отримання якісної питної води на діючій водопровідній станції, яка розміщена на 500 м нижче с.Сокирно Черкаського району на березі р.Дніпро.

На Дніпровській водоочисній станції прийнята стандартна фізико-хімічна технологія водопідготовки, яка включає хлорування, коагулювання, відстоювання та фільтрування. Але, хлорування води, що забруднена органічними сполуками, супроводжується утворенням хлорорганічних домішок, які часто є токсичнішими, ніж вихідні. Сумарний вміст їх в питній воді в багатьох випадках перевищує ГДК, що рекомендовані Всесвітньою організацією охорони здоров'я.

Робота присвячена вирішенню даної проблеми. Пропонується ряд заходів, які планується втілити в життя. Перш за все, з врахуванням розміщення ковша водозабору на березі р. Дніпро необхідно провести намівні роботи, що пов'язані зі зведенням дамби і зміною руху води річки, щоб вона підходила до котла проти течії. На цьому відрізку необхідно розмістити промислове виробництво: дві стадії попередньої очистки і підготовки води.

Перша стадія – біологічний фільтр, де біологічна очистка буде протікати на змінних фільтруючих поверхнях (рисунок 1) з відводом промивних і регенераційних вод в основний потік р. Дніпро.



1 – тип «Йорш»; 2 – тип «ВІА»
Рисунок 1 – Волокнисті насадки

Друга стадія – адсорбційна очистка води, що пройшла стадію біологічної очистки, на активованих природних сорбентах – бентонітових глинах, які доцільно розміщати в контейнерах.

Пропонується проект технології попередньої очистки води перед стадіями первинного підйому води і хлорування для мінімізації виходу хлорпохідних.

Робота виконана під керівництвом д.т.н., професора Столяренко Г.С.

ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ВТОРИННИХ ПРОДУКТІВ У ТЕХНОЛОГІЇ ВОДООЧИЩЕННЯ

Косогіна І.В., Кухар А.О.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4. тел.: (044) 236-97-74

kosogina@gala.net

Достатньо гострою екологічною проблемою сьогодення є утворення великої кількості осадів коагуляційного очищення промислових стічних вод, які забруднені токсичними інгредієнтами. Утилізація таких осадів має вкрай малий масштаб і після дорогих та тривалих методів зменшення вологомісткості, частіше всього, полягає у використанні в промисловості виробництва будівельних матеріалів. Питання регенерації коагулянтів з таких осадів (з кількаразовим зменшенням об'єму останніх) ще майже не досліджувалося, а видалення чи знешкодження з утворених розчинів і осадів токсичної складової зовсім не отримало теоретичного та практичного рішення.

В результаті кислотного розчинення осадів коагуляційного очищення стічних вод (СВ), забруднених токсичними компонентами утворюються регенеровані розчини вихідних коагулянтів, які можуть бути використані в процесах водоочищення.

Ефективність використання регенованого коагулянту в процесах коагуляційного очищення стічної води від поверхнево-активних речовин (ПАР) та барвників, характерних для стічних вод текстильних виробництв, залежить від ступеня переходу органічної складової з осадів водоочищення в регенований розчин ферумвмісного коагулянту. Зниження ефективності очищення промислових стічних вод від поверхнево-активних речовин пояснюється присутністю у регенованому розчині коагулянту залишкового вмісту жирних кислот, які частково блокують поверхню феруму гідроксиду, тим самим зменшуючи її питому поверхню, і, як наслідок, процес сорбції перебігає з неповним вилученням забрудників. При збільшенні числа рециклів використання регенованого розчину ефективність очищення СВ від барвників та ПАР зменшується, що пов'язано із концентруванням органічної складової у розчині ферумвмісного коагулянту. Тому для збільшення кількості рециклів необхідно здійснювати окисну обробку регенованого коагулянту, що дозволить провести доочищення розчину від залишкового вмісту барвників, ПАР і їх жирних кислот.

Оскільки регенований ферумвмісний розчин коагулянту містить $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$, доцільно для його окисної обробки застосовуємо реактив Фентона $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})]$ та його модифікації. При окисній обробці регенованого розчину коагулянту ступінь окиснення органічних речовин склав 60 %. Окиснення органічного вуглецю відбувається за рахунок утворення гідроксидних радикалів за радикально-ланцюговим механізмом. Для підвищення повноти окиснення органічної складової до 92 % було запропоновано інтенсифікувати процес окиснення реактивом Фентона дією УФ-випромінювання. Таке прискорення процесу окиснення відбувається за рахунок утворення в системі каталітично-активних іонів Fe^{2+} з подальшим різким збільшенням кількості гідроксид-радикалів та прискорення процесу диспропорціонування водню пероксиду.

Ефективність очищеного регенованого розчину коагулянту в технології очищення промислових стічних вод залишається високою на протязі усього багатоциклового використання.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОПОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧЕТОМ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ

Куманев С. А., Сухой М. П., Булычев В. В., Каюн И. Г.

Украина, Днепропетровск, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»
49000, г. Днепропетровск, пр. Гагарина 8
sergey-kumanev@yandex.ru

Оптимизация параметров горения природного газа является важной экологической задачей, так как эти процессы используются практически во всех отраслях промышленности и являются одними из главных загрязнителей окружающей среды. Одним из возможных методов снижения вредных выбросов является наложение электрических полей на газовый факел, но данные эксперименты невозможны без детального изучения кинетики процесса горения и протекающих при этом процессов ионообразования.

Одним из главных методов изучения процессов горения является детальное рассмотрение механизма горения топлива, причем немаловажную роль играют процессы ионообразования, которые могут сопровождать процесс горения.

Нами разработана математическая модель расчета процесса горения природного газа, включающая 415 реакций и 72 химических элемента. Механизм включает реакции горения топлива, реакции образования азотосодержащих соединений и реакции ионообразования.

Химические процессы в пламени моделируются с помощью набора элементарных реакций. Эти реакции – в отличие от глобальных реакций – характеризуют протекания в газовой фазе на молекулярном уровне. Все реакции считаются обратимыми. Интенсивность всех обратных реакций вычисляется из прямых интенсивностей с помощью термодинамических равновесных констант.

Общая интенсивность получения или поглощения вида r_i получается в результате суммирования всех интенсивностей всех реакций включая обратные.

При расчете применяется измененный закон Аррениуса для термозависимых коэффициентов реакции.

Коэффициенты интенсивности для обратных реакций вычисляются из термодинамических равновесных констант.

Основная сложность при расчете кинетики, заключается в том, что некоторые реакции, особенно реакции ионизации, требуют очень маленького шага по времени, иногда доходящего до $1 \cdot 10^{-19}$ - $1 \cdot 10^{-21}$ сек. Иначе в процессе расчета возникают скачки концентраций и возможно получение отрицательных значений концентраций.

Учитывая большое количество элементов и реакций, суммарное время расчета занимает очень значительное время. Поэтому нами разработана методика динамического изменения шага по времени. Она заключается в том, что шаг по времени не является постоянным, а рассчитывается в зависимости от текущих требований расчета. Это позволяет ускорить процесс расчета на несколько порядков без изменения точности получения конечного результата.

Использование данного подхода находит применение, когда знание концентраций всех химических соединений (молекул, атомов, радикалов и ионов) играет решающее значение: например при изучении проводимости факела или рассмотрении влияния наложения магнитных полей.

ПЕРОКСИДАЗА РЕДЬКИ ЧЕРНОЙ - БИОКАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Лаврентьева И.В., Вяткина О.В.

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского
пр. Вернадского 4, Симферополь, Крым, Украина, 95000

E-mail: oksana_vyatkina@list.ru

Высокие темпы развития промышленности сопровождаются всевозрастающей техногенной нагрузкой на водные и почвенные экосистемы, порой принимающей катастрофические формы. Одними из наиболее распространенных в окружающей среде токсикантов являются фенолы, широко используемые различными отраслями промышленности. Перспективным направлением очистки водных сред от органических загрязнителей, в том числе фенолов, является использование ферментов растительного происхождения. Однако до сих пор использование этого метода очистки ограничено высокой стоимостью фермента. Поэтому задача поиска новых растительных источников пероксидазы, совершенствование методов выделения и определение оптимальных условий ее использования является актуальной.

Объектом исследования являлась пероксидаза корнеплодов редьки черной, экстрагированная фосфатным буфером (рН=6,8) из измельченного растительного сырья, перетертого со стеклянным порошком. Возможности применения пероксидазы редьки черной для биохимической очистки водных систем от фенольных соединений изучали в гомогенных модельных системах (I) и (II), куда в качестве загрязнителя вводили гидрохинон ($C_6H_4(OH)_2$)=50 мг/л). Объемная концентрация фермента в исследуемых системах составляла 4%. В систему (I) (пероксидазную) вводили пероксид водорода ($C(H_2O_2)$ =0,01 М), система (II) (оксидазная) H_2O_2 не содержала. Остаточные концентрациям гидрохинона определяли фотоколориметрическим методом по реакции с железом (III) и ортофенантролином (λ =580 нм, t =10 мм). В системах варьировали рН, температуру и ионную силу раствора.

Было установлено, что максимальной пероксидазной активностью выделенный фермент обладает при температурах 18–25°C, а для оксидазного окисления оптимальной является температура 60°C. Результаты эксперимента показали, что с увеличением ионной силы раствора скорость окисления гидрохинона увеличивается в обеих исследуемых системах, что говорит о перспективности применения ферментного препарата корневищ редьки черной для очистки вод с высоким уровнем минерализации. Оптимальным для работы фермента в системах (I) и (II) является рН = 6,5-7.

Кинетические исследования показали, что константа скорости окисления гидрохинона в оксидазной системе на порядок выше, чем в пероксидазной. Однако сравнение скоростей реакции выявило обратную зависимость, что объясняется избытком субстрата окислителя в системе (I) по сравнению с системой (II). При этом максимальная степень конверсии (N_{max} =100%) в системе с пероксидом водорода была достигнута за 5 часов, а в оксидазной за 24 часа. Исследования также показали возникновение в пероксидазной системе вторичного загрязнения, вследствие образования конденсированных олигомеров – продуктов окисления гидрохинона, которые полностью трансформируются лишь на 16 сутки. В тоже время в оксидазной системе после 24 часов образования окрашенных продуктов окисления гидрохинона не наблюдалось. Таким образом, для достижения максимальной эффективности очистки от гидрохинона в пероксидазной системе после первых пяти часов процесса необходимо выводить продукты его окисления из системы. Одним из вариантов может служить их сорбция на твердых адсорбентах различной природы.

СОРБЦИОННО – ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОМЕФЛОКСАЦИНА В КОМБИКОРМАХ

Ламбуцкая С М., Малинка Е.В., Ливенцова Е.О.

Одесская национальная академия пищевых технологий

65033, г. Одесса, ул. Канатная, 112, тел.(0482)291012

onahtan@yandex.ru

Ломефлоксацин (ЛФ) - 1-Этил-6,8-дифтор-1,4-дигидро-7-(3-метил-1-пиперазинил)-4-оксо-хинолинкарбоновая кислота образует с ионами европия (III) комплексное соединение, в котором происходит сенсбилизация люминесценции последнего за счет внутримолекулярного переноса энергии возбуждения от молекулы лиганда на ион лантанида. Ломефлоксацин в ультрафиолетовой области спектра имеет полосу поглощения с максимумом при 285 нм и молярным коэффициентом поглощения 67000, что делает возможным эффективное поглощение световой энергии. Наиболее интенсивной в спектре является полоса с максимумом при 612 нм (переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). Комплексообразование Eu (III) с ломефлоксацином осуществляется в нейтральных растворах с максимумом люминесценции при pH 7,0 – 7,5 .

Известно, что сорбция, как различных ионов, так и органических лигандов в ряде случаев позволяет значительно повысить избирательность, селективность, снизить пределы обнаружения. В связи с этим нам представлялось целесообразным рассмотреть сорбцию комплексных соединений Eu (III) с ломефлоксацином на различных сорбентах и выяснить возможность разработки тест – метода определения данного лекарственного препарата. В качестве твердых носителей были использованы пенополиуретан, целлюлоза, обеззоленная бумага и природные цеолиты разного типа (CaA, NaA, NaX). Как показали предварительные исследования, наиболее интенсивная люминесценция наблюдается при сорбции комплекса Eu(III) с ломефлоксацином на цеолите типа CaA. Этот сорбент выбран в качестве твердой матрицы. Максимальное значение $I_{\text{люм}}$ Eu (III) наблюдается при концентрации лиганда в растворе 0,5 мг/мл. Установлено, что интенсивность люминесценции сорбатов зависит от времени сорбции лиганда. Для получения наибольшей $I_{\text{люм}}$ сорбатов Eu (III) достаточно 5 – минутной сорбции лиганда из анализируемого раствора. После проведения сорбции сорбент отфильтровывают, промывают 50 % – ной водно – этанольной смесью и высушивают. Исследование зависимости $I_{\text{люм}}$ сорбатов от типа растворителя, из которого происходит сорбция показало, что наибольшее увеличение – в 2 раза вызывает изопропанол, в 1,5 раза – метанол, этанол, диметилсульфоксид. Можно предположить, что в данных случаях происходит частичная замена воды на растворитель в полостях цеолита, что ведет к увеличению $I_{\text{люм}}$ сорбатов. На основании проведенных исследований разработана методика определения ломефлоксацина в комбикормах.

Методика определения: 50 мг цеолита, модифицированного ионом Eu(III), помещают в химический стакан, добавляют 0,5 мл экстракта комбикорма с добавкой ЛФ, 0,2 мл 40 %-ного раствора уротропина и изопропанол до 5 мл. Проводят сорбцию при перемешивании 5 мин. После проведения сорбции сорбент отфильтровывают, промывают 50 % – ной водно – этанольной смесью и высушивают при температуре 95-100°C на протяжении 10 мин. Интенсивность люминесценции сорбата Eu (III) измеряют при 612 нм.

Предел обнаружения ломефлоксацина, рассчитанный по 3σ – критерию, составляет 0,01 мкг/г. Результаты определения ЛФ проверены методом «введено-найденно».

ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗУ ДЛЯ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗІВ ДВИГУНІВ ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРАННЯ

Мороз В.В.

Черкаський державний технологічний університет
18006, м. Черкаси, бульв. Шевченка, 460, т. (0472)730221
vov4ikxt57@rambler.ru

У зв'язку з переходом України до програми збалансованого розвитку та необхідності поліпшення стану повітряного середовища стає актуальною проблема викидів забруднюючих речовин разом із відпрацьованими газами автотранспорту. Тому розроблення дешевого, але водночас більш ефективного нейтралізатора відпрацьованих газів, ніж існуючі на сьогодні, є одним із пріоритетних завдань.

Заходи щодо зниження забруднення атмосфери викидами автомобільних двигунів включають:

- 1 Удосконалення конструкцій двигунів і підвищення якості виготовлення;
- 2 Пошук нового виду палива, застосування різних присадок до нього;
- 3 Створення енергосилових установок для автомобілів, що викидають меншу кількість шкідливих речовин;
- 4 Розробка пристроїв, що знижують вміст шкідливих компонентів у відпрацьованих газах.

Практика показала, що при цьому досягти рівня токсичності відпрацьованих газів, встановленого законодавством розвинених країн, першими трьома способами неможливо. Тому набула широкого поширення нейтралізація відпрацьованих газів в системі випуску. В цьому випадку токсичні пари нейтралізуються до викиду їх в атмосферу.

Існує декілька способів нейтралізації відпрацьованих газів у випускній системі автомобіля: окислення відпрацьованих газів шляхом подачі до них додаткового повітря в термічних реакторах; поглинання токсичних компонентів рідиною в рідинних нейтралізаторах; застосування каталітичних нейтралізаторів.

Розроблений спосіб нейтралізації токсичних компонентів відпрацьованих газів методом електрокаталітичної очистки. В даному випадку крім каталізаторної коробки в дослідній установці встановлено електроди, між якими виникає бар'єрний розряд, що дозволяє більш повно перевести токсичні компоненти (оксид вуглецю(II), оксиди азоту, вуглеводні нафти) у нетоксичні (оксид вуглецю(IV), азот, воду). Більш високу ступінь очищення можна пояснити тим, що у зоні бар'єрного розряду спостерігається висока ступінь окислення і відновлення токсичних компонентів відпрацьованих газів за рахунок зниження енергетичних бар'єрних процесів.

Модельна установка очистки відпрацьованих газів автотранспорту складається з двигуна внутрішнього згорання та каталітичного реактора, що представляє собою циліндричний балон, всередині якого знаходиться кварцова трубка. В середині трубки розміщена платинова каталізаторна коробка. До трубки приєднані два електроди, між якими створюється бар'єрний розряд за допомогою джерела живлення. Напруга на електродах складає 10 кВ. Відпрацьований газ проходить розрядну зону, потім – каталізатор. Проби газу на вміст оксидів азоту, оксиду вуглецю (II), вуглеводнів нафти відбиралися до і після реактору.

Результати дослідів свідчать про підвищення ефективності електрокаталітичної очистити вихлопних газів автотранспорту від токсичних компонентів порівняно із каталітичною.

Робота проведена під керівництвом д.т.н, професора Столяренка Г.С., асистента кафедри ХТНР Галенко М.В.

ВПЛИВ ШВИДКОСТІ ПЕРЕМІШУВАННЯ НА ПРОЦЕС КОНТАКТНОГО ОСАДЖЕННЯ СРІБЛА НА МАГНІЄВІЙ СТРУЖЦІ

Перекупко Т.В., Мудрий О.О

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С.Бандери, 12; 79013

bf1983@mail.ru

У сучасній хімічній промисловості виникає гостра потреба повторного залучення дорогоцінних металів. Розробка нових і вдосконалення існуючих методів перероблення срібловмісної сировини (брухту) повинні бути екологічно безпечними та економічно доцільними. Саме з цією метою проводяться дослідження з провадження більш енергозберігаючого та екологічно завершеного процесу одержання цього металу. З огляду на це, більш прийнятним є використання гідрометалургійних методів, а саме розчинення срібловмісного брухту у нітратній кислоті з подальшим вилучення срібла контактним осадженням на магнії.

Метою роботи є вивчення закономірностей вилучення срібла на магнієвій стружці від зміни кількості обертів мішалки в досліджуваному інтервалі 115...415 1/хв, що відповідало зміні значення відцентрового критерію Рейнольдса в інтервалі 12950...46700.

Зміна кількості іонів Ag^+ у розчині в часі за різної кількості обертів показано на рисунку.

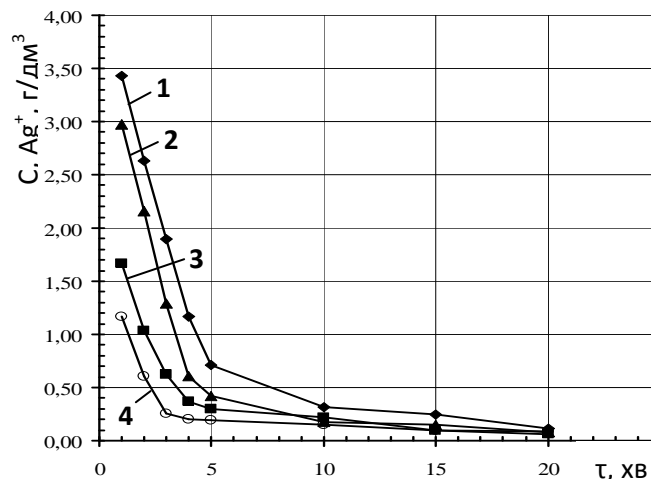


Рис. Залежність концентрації Ag^+ в розчині (C , г/дм³) від часу (τ , хв) за різної інтенсивності перемішування - кількість обертів мішалки, 1/хв:
1 – 115 (12950); 2 – 215 (24200); 3 – 315 (35500); 4 – 415 (46700)

З рисунку видно, що швидкість вилучення срібла з розчину стрімко зростає з підвищенням турбулізації середовища. Так, для досягнення сталої залишкової концентрації срібла нітрату $0,001$ моль/дм³ за швидкості обертання мішалки 215 1/хв ($Re_{\text{відц}} = 24200$) потрібно 15 хвилин, тоді як за 415 1/хв ($Re_{\text{відц}} = 46700$) для цього достатньо всього 4...5 хвилин. Ступінь вилучення Ag^+ з розчинів досягає 97,00%, що свідчить про ефективність застосування перемішування. Оптимальне значення швидкості перемішування є 215 1/хв ($Re_{\text{від}} = 24200$), оскільки подальше зростання призводить до значних енерговитрат за незначного приросту швидкості процесу протягом перших 5 хв і пришвидшення проходження побічних процесів виділення водню на магнієвій стружці.

АНАЛІЗ СКЛАДУ ТВЕРДИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ З МЕТОЮ ЇХ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ

Школьний І.І., Веренич О.О., Павленко О.В.

Шосткинський інститут Сумського державного університету.

41100, м. Шостка, вул. Інститутська, 1

saniverenich@mail.ru

На теперішній час в Україні накопичена велика кількість піритних огарків - продукту випалу піритних концентратів для виробництва сульфатної кислоти й хімічних добрив. Зберігання цих відходів провадиться без належного нагляду й контролю за їх станом. Під впливом атмосферних опадів і кліматичних умов у накопичених огарках відбуваються зміни хімічного й фазового складів мінеральних складових і утворення розчинних у водних середовищах сполук багатьох важких, у тому числі й високотоксичних, металів, які впливають на навколишнє середовище.

З одного боку, накопичені піритні огарки створюють реальну загрозу забруднення водного й повітряного середовища, з іншого боку вони є цінним джерелом одержання чорних, кольорових, благородних і рідких металів, не використовуваним дотепер через відсутність економічно придатних технологій і апаратури.

Пропоновані раніше й зараз технології переробки піритних огарків дають лише часткове рішення питання їхнього використання з одержанням концентратів низької якості, невисоким вилученням цінних компонентів і утворенням нових, умовно відвальних продуктів - хвостів.

Зважаючи на це є необхідним глибоке вивчення складу накопичених піритних огарків з метою розробки оптимального способу їх переробки.

Економічне значення проблеми використання вторинних матеріальних ресурсів полягає в тому, що вірне її рішення дозволяє: збільшити види сировини, у такий спосіб зменшити використання природних сировинних матеріалів; попередити втрати великої кількості земельних угідь, у тому числі важливих для сільськогосподарського виробництва; уникнути великих витрат на створення складів, сховищ, відвалів.

Одна з основних причин недостатньо комплексного використання піритних недогарків полягає в слабкій вивченості їх складу.

Метою роботи було вивчення хімічного складу техногенних відходів, а саме піритних огарків, з точки зору можливості їх використання у якості вихідної сировини для процесу одержання металів - заліза, міді й цинку, а також благородних і рідких металів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі задачі:

- провести літературний пошук стосовно проблеми накопичення піритних огарків
- визначити за літературними даними існуючі методи переробки поліметалічних відходів з високим вмістом заліза
- провести серію аналітичних досліджень з визначення кількісного складу компонентів відходів
- виходячи з отриманих результатів визначити можливість комплексної переробки піритних огарків з повним використанням складових.

В ході проведених досліджень було визначено вміст у складі піритних огарків таких компонентів, як ферум, манган, купрум, нікол, силіцій, тощо. Доведено, що піритні огарки є джерелом цінних металів і потребують комплексної переробки з вилученням всіх компонентів.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ВЗАИМОСВЯЗЕЙ ПРИ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ВОД ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Годзевич В.И., Шахновский А.М., Бендюг В.И.
Национальный технический университет Украины «КПИ»
03056, Киев-56, пр. Перемоги, 37, (044)4067612
xtfkpi@gmail.com

Качество продуктов пищевой промышленности во многом определяется качеством исходного сырья и в частности воды. Единственным надежным путем определения качества воды является непосредственное проведение анализов. При этом естественным является желанием провести минимального кол-ва анализов для получения достаточно полной информации о качестве воды. Авторам представляется целесообразным использование методов пространственного анализа параметров загрязненности воды для сокращения расходов на проведение экспериментальных замеров.

В исследовании проводилось анализ пространственной корреляции параметров качества поверхностных вод. Проводилось сравнение с результатами регрессионного анализа.

В качестве объекта исследования была принята вода, текущая в бассейне крупной реки. Использовались данные измерений включающие в себя: температуру воды, концентрацию соединений фосфора, массовое число взвешенных частиц и некоторые другие.

В качестве наиболее общего показателя, отображающего степень автокорреляции был использован коэффициент Марана, рассчитывающийся по формуле (1)

$$I = \frac{n}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})} \cdot D_{ij}$$

В качестве уравнения регрессии использовалось следующее

$$Y_i = X_i \beta_i + \varepsilon$$

Полученные результаты выявили сильную взаимосвязь показателей кол-ва растворенного кислорода и органических загрязнителей в местах близких к антропогенным загрязнителям. Полученную закономерность еще предстоит исследовать, но, по-видимому, она связана с интенсивными реакционными процессами на этих участках.

Показатели загрязненности соединениями фосфора не показывают значимых изменений по водной площади.

Предложенная система позволяет оценить качество воды, используемой для использования в пищевой промышленности посредством инструментария пространственного анализа.

Литература:

Blackmer, A.M., White, S.E., 1996. Remote sensing to identify spatial patterns in optimal rates of nitrogen fertilization. In: Robert, P.C., Rust, R.H., Larson, W.E. (Eds.), Precision Agriculture: Proceedings of the Third International Conference on Precision Agriculture. ASA-CSSA-SSSA, Madison, USA, pp.33–41.

ВИЗНАЧЕННЯ КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ СМОЛИСТОЇ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ ВОДНИХ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ЕМУЛЬСІЙ

Ю.В.Пульникова, І.Г.Крутько

ДВНЗ Донецький національний технічний університет
83000, м. Донецьк, вул. Артема 58, тел. (062) 301-03-03

yulya_karpovich@mail.ru

Аміачні води, що утворюються під час коксування вугільної шихти: конденсат первинних газових холодильників (ПГХ) та надсмольна вода, містять значну кількість смол та масел в диспергованому стані (розмір часток 1-50 мкм). Ці води відносяться до ліофобних низькоконцентрованих (розбавлених) емульсій прямого типу М/В (концентрація смол та масел – 0,01-0,2%).

Від складу дисперсної смолистої фази залежать властивості емульсії (перш за все, стійкість та можливість руйнування). А очищення стічних вод неможливе без видалення смолистої дисперсної фази. Тому потрібно знайти її компонентний склад.

Кількість смолистих речовин в аміачних водах визначають екстракційним методом. Цим методом можна визначити тільки кількість смолистих речовин.

Для вивчення компонентного складу смолистої фази найбільш доцільним є хроматографічний метод. Аналіз показав, що смолиста фаза є багатокомпонентною.

Згідно отриманих хроматограм, смолиста фаза містить переважно ароматичні вуглеводні (0,8-2,1 г/л): бензол та його гомологи, нафталін та його гомологи, дифеніл, диметилнафталін, аценафтен, аценафтилен, флуорен, індол, фенатрен, антрацен, сірко- та кисеньвмісні ароматичні сполуки.

Якщо порівняти склад смолистої фази надсмольної води та конденсату ПГХ, то компонентний склад їх однаковий. Відмінність лише у кількості компонентів. В конденсаті ПГХ більше бензолу та його гомологів (42,8% проти 38,7%). В надсмольній воді вміст нафталіну та гомологів значно більше (32,2% проти 14,8%).

Як показали дослідження, смолисті речовини в водах коксохімічних виробництв складаються переважно з ароматичних вуглеводнів. Вони мають «приховану» полярність, що обумовлює близькість компонентів смолистої фази до полярних молекул води. Та, як наслідок цього, утворюються більш стійкі смолоемульсійні аміачні води, що відрізняються високим ступенем дисперсності.

Одними з основних факторів, що забезпечують стійкість кам'яновугільної емульсії (при збереженні розміру поверхні), будуть ті, що знижують поверхневий натяг, оскільки рушійною силою коагуляції є надлишкова поверхнева енергія.

Дисперсійне середовище – аміачна вода – має поверхневий натяг при 20°C – 66 ерг/см². Ароматичні вуглеводні характеризуються низьким поверхневим натягом: бензол та його гомологи (20°C) – 28-30 ерг/см²; нафталін при 80°C – 32 ерг/см².

Агрегативна стійкість водних кам'яновугільних емульсій забезпечується кількома факторами. Висока стійкість таких емульсій спостерігається при сукупності дії термодинамічних та кінетичних факторів, коли наряду зі зниженням міжфазного натягу проявляються структурно-механічні властивості прошарків між частинками.

Зменшення міжфазного натягу може відбуватися внаслідок виникнення подвійного електричного шару на поверхні часток та адсорбційно-сольватного бар'єру та сольватації.

Таким чином, знання складу смолистої фази водних кам'яновугільних емульсій відіграє суттєву роль в уявленні про дисперсність цих емульсій, що в свою чергу є вихідним пунктом для підбору матеріалів та апаратури для укрупнення часток смол та масел з метою їх легшого осадження у відстійниках.

ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД
Смолій І.І., Косів Р.Б., Паляниця Л.Я., Березовська Н.І.
Національний університет “Львівська політехніка”
79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12
r.kosiv@online.ua

У сфері промислового виробництва значний об'єм стічних вод утворюється в хімічній галузі. Спектр забруднень стічних вод підприємств цієї галузі визначається профілем виробництва. Так, у стічних водах виробництва вінілових шпалер наявні такі речовини, як вінілацетат, полікарбоксилат, TiO_2 , крейда тощо. Такі стічні води після попередньої обробки разом з побутовими стоками піддаються очистці на аеробних біологічних очисних спорудах.

Значні коливання якісного та кількісного складу токсичних забруднень негативно впливають на мікроорганізми активного мулу та призводять до зниження ефективності роботи очисних споруд.

Для забезпечення стабільного функціонування біоочисних споруд доцільна локальна очистка найбільш забруднених стоків окремих цехів виробництва. Серед відомих у світовій практиці методів локального зниження концентрації забруднювачів у стічній воді підприємств подібного профілю можна виділити фізико-хімічні – коагуляцію, флоатацію, адсорбцію тощо. Використання цих методів для очищення стічних вод має ряд переваг порівняно з біохімічними: можливість видалення токсичних, біохімічно неокиснюваних органічних речовин; досягнення глибшого та стабільного ступеня очистки; менші розміри споруд; менша чутливість до зміни навантажень; можливість повної автоматизації; глибша вивченість кінетики процесів, питань моделювання, математичного опису та оптимізації, що важливо для правильного вибору та розрахунку апаратури; методи не пов'язані з контролем за діяльністю живих організмів; можливість рекуперації різних речовин.

Метою роботи був вибір методу (або декількох методів) очистки стічних вод виробництва вінілових шпалер для максимального зниження концентрації забруднюючих речовин у них.

Ефективність очищення визначали за зміною хімічного споживання кисню (ХСК, mg/dm^3 , біхроматний метод), каламутності (од., колориметрично), колірності (од., колориметрично), швидкості фільтрування ($m^3/m^2 \cdot c$).

У результаті досліджень очистки стічних вод білого кольору обрано коагулянти $Al_2(SO_4)_3$ та $AlCl_3$, визначено оптимальне для коагуляції значення рН та витрату сульфатної кислоти для його встановлення, визначено оптимальні дози коагулянтів. Найефективнішим виявилось використання обох коагулянтів у співвідношенні $Al_2(SO_4)_3 : AlCl_3 = 1 : 2$, що дозволяє зменшити ХСК стічних вод від 360 960 до 9 984 mg/dm^3 , знизити колірність до 0,20 од. та каламутність до 0,42 од., збільшити швидкість фільтрування до 6 $m^3/m^2 \cdot c$.

Дослідження щодо використання флокулянта кремнієвої кислоти та адсорбенту бентоніту показали, що воно є недоцільним, оскільки каламутність стічних вод зростає. Використання бентоніту може бути виправданим при очищенні забарвлених відходів, оскільки його додавання веде до зниження їх колірності.

При очищенні забарвлених стічних вод в оптимальних умовах, визначених для стоків білого кольору, не досягнуто позитивних результатів. Тому метою подальших досліджень буде пошук ефективних методів очищення забарвлених стічних вод виробництва вінілових шпалер.

БІОДИЗЕЛЬНЕ ПАЛИВО НА ОСНОВІ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ ТА ЕТАНОЛУ: ТЕХНОЛОГІЯ, МОТОРНІ Й ЕКОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

М.В.Охріменко, Л.К.Патриляк, К.І.Патриляк, А.М.Левтеров, В.П.Мараховський,
В.В.Іваненко, І.А.Репецький, В.В.Петрович, Ю.Г.Волошина

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
02660, м. Київ, вул. Мурманська, 1, тел. (044) 559-70-93

Інститут проблем машинобудування ім. А.М.Підгорного НАН України
61046, м. Харків, вул. Дм. Пожарського, 2/10, тел. (0572) 94-38-43

E-mail: okhrimenko_m@ukr.net

Найзручнішим з енергоносіїв є нафта та продукти її переробки. За умови неглибокого залягання нафта дешева у видобутку, зручна у транспортуванні та створенні значних запасів, гнучка у переробці як у паливному, так і в хімічному варіантах, характеризується великою теплотворною здатністю, а також можливістю щонайрізноманітнішого застосування – від виробництва електроенергії до використання у вигляді палива для двигунів внутрішнього згоряння. Однак недоліком нафтопродуктів, як енергоносіїв, є їх екологічна небездоганність: зокрема, при теперішньому річному споживанні нафти біля 4 млрд. тонн лише щорічне привнесення диоксиду вуглецю в повітряний басейн становить більше 12 млрд. тонн, невпинно посилюючи парниковий ефект атмосфери, у якій вміст цього продукту згоряння зріс за останні десятиріччя від 0,03 до 0,384 %. Але, окрім CO₂, докільля забруднюють ще вмішувані нафтою сполуки азоту, сірки тощо.

А тому на передній план виходять природно відновлювальні й екологічно безпечніші енергоносії, ресурс яких, по суті, є невичерпним, особливо ті енергоносії, що здатні замінити нафтопродукти для двигунів внутрішнього згоряння, передусім дизельне паливо. Це – так зване біодизельне паливо або біодизель.

Сировиною для виробництва біодизелю слугують тваринні жири й олії будь-якого походження, а також легкі спирти. Серед олій переважає ріпакова, а зі спиртів у промисловому масштабі використовують лише метанол. Однак недоліком даної технології є висока токсичність метанолу та фактична його невідновлювальність, оскільки практично єдиною сировиною метанольного виробництва слугує природний газ. А тому заміна метанолу етанолом, продуктом нетоксичним і одержуваним із біовідновлювальних ресурсів, є вельми привабливою.

Авторами створено охороноспроможну оригінальну технологію одержання біодизельного палива етанольною переестерифікацією ріпакової олії, тобто технологію на повністю відновлювальній сировинній базі.

„10-м Хімотологічним центром” Міністерства оборони України визначено (моторний метод) антидетонаційні характеристики представницької партії синтезованого продукту. Знайдено, що за цим показником він не поступається біодизелю метанольної переестерифікації.

При випробуванні у відділі поршневих установок Інституту проблем машинобудування ім. А.М.Підгорного НАН України на тракторному дизельному двигуні Д21А (2Ч 10,5/12) виробництва Володимирського тракторного заводу (Росія), біодизельне паливо продемонструвало унікальні енергоекологічні характеристики: у сумішах з дизельним паливом нафтового походження синтезований продукт переважає нафтове дизпаливо підвищеної якості (Євро) дещо більшими значеннями максимальної потужності двигуна, величинами максимального крутячого моменту, коефіцієнтами корисної дії двигуна, а також меншими концентраціями у вихлопних газах СН-фрагментів, СО, меншою димністю. Наведені дані зіставимі з літературними для продуктів метанольної переестерифікації. Найцікавішим є, однак, несподівано нижчий аж на 33-27 % вміст NO_x для нашого продукту, тоді як у випадку біодизелю метанольної переестерифікації концентрація NO_x, навпаки, зростає на 2-10 %.

Таким чином, біодизель на основі ріпакової олії та етанолу характеризується високими енергоекологічними показниками.

ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ЗАЛІЗА (III) З НИЗЬКОКОНЦЕНТРОВАНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Ворожцов М.А., Демиденко М.М., Гулькова Т.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, Україна, м. Київ, пр. Перемоги 37, корп.4
E-mail: w_max@mail.ru

Серед забруднюючих речовин важкі метали та їх сполуки виділяються різноманітністю та високою токсичністю. Більшість із них мають тенденцію до накопичення у людському організмі, а потрапляючи разом зі стічними водами у водойми, вони порушують хід природних процесів і знижують якість природних вод.

Незважаючи на те, що забруднення важкими металами поверхневих вод більшості річок України має тенденцію до зниження, ця проблема все ще залишається гострою.

В Україні технологія очищення води включає тільки попереднє освітлення від механічних домішок і завислих речовин у відстійниках, очищення ж від іонів важких металів не проводиться.

Наприклад вміст заліза у воді більше 1-2 мг/дм³ значно погіршує її органолептичні властивості, надаючи їй неприємного терпкого смаку, і робить воду малопридатною для використання, викликає у людини алергічні реакції, може стати причиною хвороби крові і печінки. Гранично допустима концентрація (ГДК) заліза у питній воді 0,3 мг/дм³.

Надлишкова доза заліза (200 міліграм і вище) може надавати токсичну дію. Передозування заліза пригніблює антиоксидантну систему організму, тому вживати препарати заліза здоровим людям не рекомендується.

Тому пошук методів, що дозволяють ефективно очищувати стічні води від іонів важких металів - є одним з основних напрямків розвитку технологій водоочищення.

Флотоекстракція – досить новий і маловивчений метод видалення домішок з води. Він включає у собі переваги як іонної флотації, так і рідинної екстракції. Однією з багатьох особливостей цього методу є можливість багатократного концентрування іонів металів у невеликих об'ємах органічного розчинника поза залежністю від коефіцієнта розподілу. Це, в першу чергу, й робить метод перспективним для очищення стічних вод, забруднених важкими металами, з метою їхньої подальшої регенерації.

В ході роботи було досліджено можливість видалення іонів заліза (III) методом флотоекстракції з використанням в якості збирача солей насичених жирних органічних кислот: пальмітинової, лауринової, каприлової. Підібрано органічну фазу, в якій сублат «залізо – поверхнево-активна речовина» розчинявся. Найкращим збирачем виявився пальмітат калію, екстрагентом - ізоаміловий спирт.

На лабораторній експериментальній установці досліджено закономірності ступеня вилучення іонів заліза для концентрації 10 мг/дм³. Максимальний ступінь вилучення для іонів заліза спостерігається при мольному співвідношенні металу до збирача 1:2 та становить 99 %. Найкраще процес проходить при рН 7.

Оптимальний об'єм органічної фази 5 см³ (співвідношення водної до органічної фази 10:1), при менших об'ємах спостерігається розрив органічної фази, що є неприпустимим для процесу; при більших – ступінь вилучення не залежить від об'єму органічного екстрагенту і лежить у межах похибки експерименту.

Більша частина сублату (80-90 %) переходить в шар органічного екстрагенту вже у перші 5-10 хвилин процесу, а надалі йде доочищення з підвищенням ступеня видалення в межах 5-10% з доведенням її до норм ГДК. Тому оптимальною тривалістю проведення процесу є 20 хв.

Робота виконана під керівництвом ст. викладача Обушенко Т.І.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФЛОТОЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ (II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Феденко Ю.Н., Копотун В.П., Батюк В.О.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

03056, Украина, г.Киев, пр.Победы 37 корп. 4

e-mail: fedenkoura@mail.ru

В нынешнее время рост городов, бурное развитие промышленности, интенсификация сельского хозяйства, значительное увеличение площади орошаемых земель, улучшение культурно-бытовых условий и ряд других факторов - все это еще больше усложняет проблемы с обеспечением водой.

Потребности в воде очень высоки и увеличиваются с каждым годом.

Ежегодно в сточных водах гальванических цехов теряется более 0,46 тысяч тонн меди, десятки тысяч тонн кислот и щелочей.

Соединения меди и никеля, выносящиеся сточными водами из очистных сооружений гальванического производства, негативно влияют на экосистему.

Установлено, что соединения меди и никеля, даже при низких концентрациях (0,001 г/дм³), тормозят развитие, а при больших (более 0,004 г/дм³) оказывают токсическое действие на водную фазу.

Перспективным физико-химическим методом извлечения ионов тяжелых металлов является флотоэкстракция.

Исследования по применению флотоэкстракции для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов малочисленны и носят несистематичный характер. Однако такая особенность флотоэкстракции, как возможность многократной концентрации ионов металлов в небольших объемах органического растворителя независимо от коэффициента распределения, указывает на перспективность этого метода для очистки сточных вод, загрязненных тяжелыми металлами, с целью последующей их регенерации.

В данной работе исследовалась возможность удаления ионов никеля (II) методом флотоэкстракции с использованием в качестве собирателей анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ): каприлата натрия (C₇H₁₅COONa), лаурата калия (C₁₁H₂₃COOK), пальмитата калия (C₁₅H₃₁COOK), а в качестве органической фазы - изоамилового спирта.

Концентрация ионов никеля в модельных растворах 20 мг/дм³, pH 9. Объем раствора 50 см³. Объем органической фазы 5 см³. Диаметр колонки 25 мм. Пористость фильтра Шотта 40 мкм. Расход газа (азота) 25 см³/мин.

В системе никель – каприлат натрия оптимальное мольное соотношение Ni²⁺ : C₇H₁₅COONa = 1:1,5, степень извлечения никеля 99,2 %; в системе никель – лаурат калия при мольном соотношении Ni²⁺ : C₁₁H₂₃COOK = 1:1,5 максимальная степень извлечения никеля 99,8 %; в системе никель – пальмитат калия при мольном соотношении Ni²⁺ : C₁₅H₃₁COOK = 1:2 степень извлечения никеля максимальна и составляет 99,9 %.

Оптимальная продолжительность процесса флотоэкстракции 20 минут. Этого времени достаточно для перехода сублата никеля в органический слой.

Можно сделать вывод о том, что увеличение алкильной цепи ПАВ приводит к увеличению степени извлечения никеля вследствие того, что молекулы сублата никеля большего размера значительно лучше удерживаются в органическом слое, чем молекулы сублата никеля меньшего размера (в системе Ni²⁺ : C₁₅H₃₁COOK степень извлечения максимальная и составляет 99,9 %).

Работа выполнена под руководством ст. преп. Обушенко Т.И.

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ СОРБЕНТА

И. А. Василенко, Б. И. Мельников, И. Е. Евтеева
ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”,
49000, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 8,
InnaV@i.ua

Отработанные травильные растворы образуются в результате обработки поверхности металлических изделий (труб, метизных изделий и др.) кислотами с целью очистки от окалины и ржавчины. Травление осуществляется в ваннах, заполненных разбавленными кислотами – чаще всего серной, реже – соляной и азотной или их смеси. Такие многотоннажные отходы практически не используются и не перерабатываются.

Предлагается технология переработки отработанных травильных растворов с получением оксигидроксидов железа модифицированных карбамидоформальдегидными полимерами. Оксигидроксиды железа широко используются в виде пигментов в лакокрасочной промышленности. Относительно новой областью их применения является использование в качестве сорбентов мышьяка для очистки питьевой и сточных вод в сернокислотном производстве, металлургии тяжелых цветных металлов и др.

В природные воды мышьяк поступает из минеральных источников, районов мышьяковистого оруднения, а также из зон окисления пород полиметаллического, медно-кобальтового и вольфрамового типов. Некоторое количество мышьяка поступает из почв, а также в результате разложения растительных и животных организмов. Мышьяк не имеет вкуса, запаха и легко растворим в воде. Питьевая вода, загрязненная мышьяком, с течением времени наносит значительный ущерб здоровью. Поэтому многие страны установили жесткие ограничения содержания мышьяка в питьевой воде (как правило, < 10 мкг/л). Но эти нормы значительно превышены в сельскохозяйственных районах, которые используют колодцы, как источник питьевой воды. Очень часто грунтовые воды настолько сильно загрязнены мышьяком, что их нельзя использовать в качестве питьевой воды.

Основным требованием к железоокисным пигментам для адсорбции мышьяка является высокая площадь поверхности ($120-200$ м²/г), высокая химическая чистота и определенный размер зерна. Существует множество способов очистки сточных вод от мышьяка при помощи адсорбентов на основе железа с определенными недостатками, главными из которых являются сложность аппаратного оформления и их специфичность применительно к отходам определенного состава, избыток осаждающего реагента относительно стехиометрии, кроме того, недостаточно постоянная эффективность очистки.

Предлагаемый нами способ позволяет утилизировать отходы промышленности с получением мелкодисперсного оксигидроксида железа, который после используется как сорбент мышьяка. Применение карбамидоформальдегидного полимера (КФП) обусловлено тем, что он позволяет быстро и эффективно синтезировать гранулы, на поверхности которых осаждается мелкодисперсный оксигидроксид железа, тем самым препятствуя уносу гидроксидов со сточными водами. Используемые в технологии реагенты являются дешевыми и распространенными.

Проблема, с которой связана эта работа, очень актуальна так как во всём мире около 65 миллионов человек страдают от заболеваний, вызванных загрязнением водной среды мышьяком.

АНАЛІЗ ШКІДЛИВИХ ВИКИДІВ У ВИРОБНИЦТВІ СКЛЯНОЇ ТАРИ

Н.В.Жданюк.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

НТУУ «КПІ»

03056, м. Київ, пр. Перемоги 37

e-mail: zhdanyuk@bigmir.net

Головними показниками забруднення склотарних виробництв є викиди димових газів, недоочищених стічних вод та велика кількість відпрацьованого склабою.

Для оцінки екологічності виробництва необхідно провести аналіз циклу виготовлення продукції на підприємствах скляної промисловості.

В рамках вирішення даної проблеми постають питання аналізу екологічних ризиків та обґрунтування доцільності впровадження екологічно безпечного виробництва скляної тари в Україні на основі аналізу всіх стадій виробництва скловиробів.

Основне виробництво зосереджено у складових та машинно-ванних цехах.

Практично всі процеси основного виробництва автоматизовані.

Стадія розвантаження супроводжується викидами карбонату натрію, оксиду алюмінію та неорганічного пилу з вмістом SiO_2 до 20%.

Обробка та підготовка сировини супроводжується викидами пилу до складу якого входять сульфат натрію, неорганічний пил з вмістом SiO_2 більше 70%, NO_2 , SO_2 та CO_2 .

Під час дозування сировинних матеріалів відбуваються викиди карбонату натрію та неорганічного пилу з вмістом SiO_2 70-20%.

В процесі варки скломаси в атмосферу виділяється велика кількість оксидів нітрогену та сульфуру та неорганічний пил з вмістом SiO_2 до 20%.

Під час формування скловиробів утворюються пари масел, акролеїн та сажа.

При охолодженні лотків скломаси на стадіях формування вода забруднюється нафтопродуктами.

Відпал скляної тари супроводжується викидами оксидів нітрогену, сульфуру та неорганічного пилу з вмістом SiO_2 до 20%.

На стадії зміцнення поверхні скляних виробів виділяється ізопропіловий спирт.

Під час виготовлення склотари утворюється склобій, який використовується в якості сировини під час скловаріння.

Крім того, під час основного виробництва утворюються відходи сировинних матеріалів, пакувальних матеріалів із залишками токсичних речовин, бій вогнетривів, еркульоз, матеріал забруднений мастилами, який використовується для обтирання механізмів, відпрацьовані мастила, нафтопродукти, склобій та плівкові матеріали.

До відходів допоміжного виробництва відносяться: лом чорних металів; відходи абразивних інструментів; відпрацьовані масла; обрізки, дерев'яна стружка; паперова упаковка токсичних речовин; відпрацьовані свинцеві акумулятори; сульфатна акумуляторна кислота; ґрунт, забруднений нафтопродуктами.

Аналізуючи виробничі цикли заводів по виробництву скляної тари, можна зробити наступні висновки: найбільша кількість шкідливих речовин утворюється у машинно-ванних цехах при варінні, а також відпалі скловиробів.

Розвантаження, підготовка та обробка сировинних матеріалів супроводжуються великим пилевиділенням.

Стічні води підприємств містять велику кількість нафтопродуктів.

Основні відходи виробництва скляної тари відносяться до 4 та 5 класів небезпеки.

Обґрунтована доцільність удосконалення технології безпечного виробництва скляної тари в Україні.

СПОСІБ УТИЛІЗАЦІЇ ШЛАМУ ВІДПРАЦЬОВАНОГО САПОНІТОВОГО СОРБЕНТУ

Снівак В.В., Стельмах Н.О., Атаманюк І.М.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

Хіміко-технологічний факультет, кафедра ТНР та ЗХТ

03056, м.Київ, пр-т Перемоги,37, корпус 4

Проблема накопичення шламу в результаті очищення забруднених природних та промислових стічних вод є однією з найактуальніших на сьогодні. Багатотонні відходи відпрацьованих сорбентів, регенерувати які дорожче, ніж замінити свіжими, відправляються в шламосховища, і являються вторинним джерелом забруднення навколишнього середовища. Тому, розробляючи будь-яку нову технологію чи пропонуючи використання нового виду сировини, треба подбати вже на перших стадіях дослідження про можливість впровадження даного продукту в промисловість і про способи утилізації або регенерації відпрацьованого залишку, аби звести до мінімуму негативний антропогенний вплив на біосферу.

Оскільки шлам сапонітового сорбенту, який утворюється в результаті сорбційного очищення забруднених водних систем, містить основний глинистий компонент, кварцовий пісок та карбонатні домішки, а захоплені сполуки важких металів можуть виступати в ролі плавнів, то його запропоновано використовувати в якості добавки при виробництві випалених керамічних мас.

Для розроблення технології цегельного виробництва з використанням відпрацьованого сапоніту в якості домішки до основної керамічної шихти були проведені лабораторні дослідження зразків на відповідність до технологічних вимог, які висуваються до даних виробів.

Як свідчать експериментально отримані дані, додавання шламу відпрацьованого сапонітового сорбенту у кількості 5% до основної формульної маси при виготовленні керамічних виробів не погіршує суттєво основних технологічних характеристик останніх. У випадку ж напівсухого формування зразків, навпаки, додавання металовмісного шламу навіть покращує такі показники як міцність на стискання та морозостійкість (рис.1). Отже, можна рекомендувати даний спосіб утилізації відпрацьованого сорбенту як технологічноможливий, економічно вигідний та екологічнобезпечний.

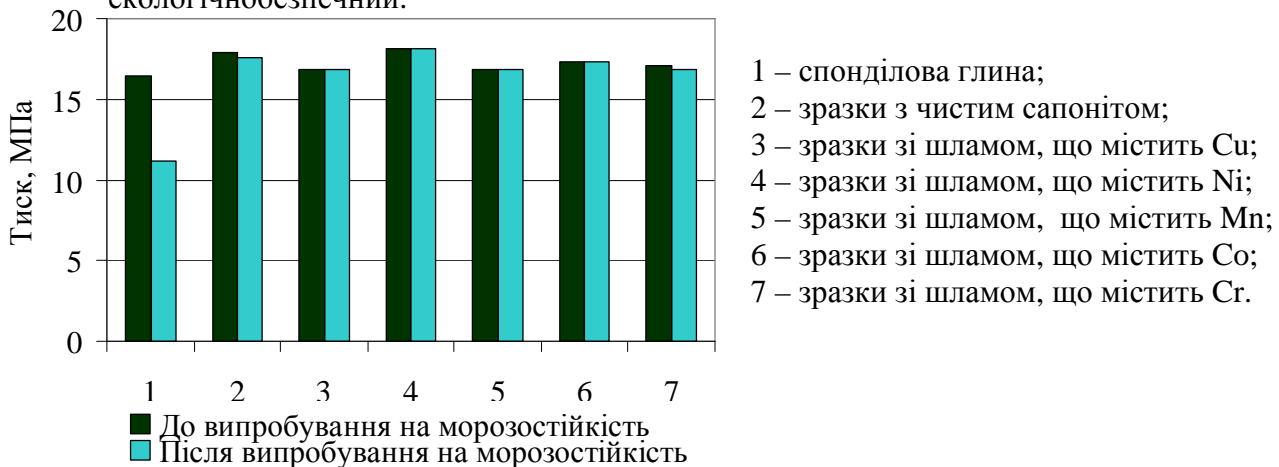


Рис.1 Зміна міцності на стискання зразків напівсухого формування після 15 циклів заморожування.

Робота виконана під керівництвом проф. Астреліна І.М. і проф.Сербіна В.П.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЕНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ АПАВ В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Е.Ю.Алексеевко, С.А. Доленко

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, 03680, г. Киев-142, бул. Вернадского,42, sdolenko@i.com.ua

Несмотря на широкий спектр применения, ПАВ оказывают негативное воздействие на экологию и организм человека. Значительную часть антропогенной нагрузки, приходящейся на поверхностные водные объекты, составляют сточные воды, содержащие синтетические поверхностно-активные вещества преимущественно анионного типа (АПАВ), которые входят в состав всех хозяйственно-бытовых и большинства промышленных сточных вод. Попадая в водоёмы, АПАВ активно участвуют в процессах перераспределения и трансформации других загрязняющих веществ (таких, как канцерогенные вещества, пестициды, нефтепродукты, тяжёлые металлы и др.), активизируя их токсическое действие. В то же время практически все природные водные объекты содержат гуминовые кислоты, которые благодаря своему строению обладают также детергентными свойствами и могут существенным образом влиять на свойства как органических, так и неорганических загрязнителей. Гуминовые кислоты способны за счет гидрофобных взаимодействий связывать и АПАВ, делая невозможным правильность их определение стандартными методами. При этом АПАВ в водной среде не теряют своей токсичности и могут увеличивать токсичность других загрязнителей за счет возможного усиления детергентных свойств в присутствии гуминовых кислот. В этой связи проверка правильности определения АПАВ стандартной методикой [1] и разработка новых более надежных методов определения АПАВ в природных объектах не теряет своей актуальности.

В данной работе исследовано влияния гуминовых (ГК) и фульвиновых кислот (ФК) на определение АПАВ в природных водах и в модельных растворах при использовании стандартной экстракционно-фотометрической методики с метиленовым синим [1] и разработанного нами сорбционно-фотометрического метода [2]. На модельных растворах показано, что уже незначительные добавки гуминовых кислот занижают результаты определения АПАВ. Причем более существенное влияние ГК наблюдается при использовании стандартной методики. При этом более гидрофильные фульвиновые кислоты (меньший “родственник” ГК) являются сравнительно плохими детергентами и вплоть до 100 мг/л не оказывают существенного влияния на результаты определения АПАВ. Установлено, что открываемость АПАВ в присутствии ГК зависит от рН раствора (с уменьшением рН открываемость АПАВ увеличивается). При анализе природных вод, показано, что открываемость АПАВ зависит в основном от природы и концентрации ГК. Так надежное определение АПАВ в озерных водах, с высоким содержанием более гидрофобных гуминовых кислот ($C_{ФК}=28$ мг/л, $C_{ГК}=15$ мг/л) затруднено. При этом, открываемость стандартной методикой составляет ~ 25%. В то время как для речных вод ($C_{ФК}=120$ мг/л, $C_{ГК}=1,6$ мг/л), где доминируют фульвокислоты открываемость снижается лишь до ~ 55%. Таким образом, при анализе АПАВ необходимо учитывать их связывание ГК. В этой связи более эффективны методики позволяющие проводить определение АПАВ из более кислых сред (ниже рН ~3).

1. *ISO 7875-1:1996 (E), ISO 7875-1:1996/Cor 1:2003. Water quality – Determination of surfactants – Part 1: Methods for determination of anionic surfactants by measurement of the methylene blue index (MBAS).*

2. Алексеевко Е.Ю., Доленко С.А. Определение анионных поверхностно-активных веществ в водных объектах окружающей среды // Тези доп. Десятої Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”

ВПЛИВ МАШИНОБУДІВНОГО ПІДПРИЄМСТВА НА СТАН НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Фарбітна М.М., Пітак І.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

61000, м. Харків, вул.. Фрунзе 21

ipitak@rambler.ru

Величезну шкоду наносять промислові викиди, що являються джерелом хімічного, фізичного (шум, вібрація) забруднення, а також твердих відходів. Промислові підприємства викидають до атмосфери близько 40% шкідливих речовин від загальної кількості викидів по місту.

Харків – крупне промислове, наукове і культурне місто України, центр Харківської області. Місто розташоване у північно – східній частині України на межі двох ландшафтних зон – лісостепу і степу, у місці злиття рік Лопань, Харків і Уди., що впадають у Сіверський Донець.

Науково–технічний прогрес, може негативно впливати на навколишнє середовище. Над промисловими комплексами атмосфера забруднюється шкідливими викидами й газами.

Одним із рішень проблеми забруднення навколишнього природного середовища від промислових підприємств, є систематичне стеження за виробництвом, регулювання кількості викидів (не має перевищувати ГДВ), впровадження у виробництво новітньої очисної техніки.

Кількість чинників, які негативно впливають на середовище і життєдіяльність людини, досягли небезпечної межі, що загрожує існуванню людства. Тому актуальним питанням викладеного матеріалу буде аналіз впливу пріоритетних та специфічних забруднюючих речовин, що містяться у викидах об'єкту дослідження з урахуванням фонових концентрацій в межах зон впливу цього об'єкту.

Харківський машинобудівний завод "Червоний Жовтень" засновано в 1870 році. Завод є провідним підприємством з випуску високоефективного обладнання для виробництва керамічної, силікатної, вогнетривкої цегли та черепиці.

Підприємство спеціалізується на виготовленні технологічного обладнання для виробництва будівельних матеріалів.

В атмосферу з цих джерел викидаються такі сполуки які перевищують 0,1 ГДК: зважені речовини, окисли азоту, ангідрит сірчаний, окис вуглецю, вуглеводні граничні, ПСК 70-20%.

Рекомендується провести низку природоохоронних заходів, стосовно реконструкції очисного обладнання. Якщо підприємство буде дотримуватись рекомендацій то діяльність не матиме великого навантаження на навколишнє середовище в цілому.

Хоча найбільш ефективною формою захисту навколишнього середовища від шкідливого впливу викидів промислових підприємств є повний перехід до безвідхідних і мало відхідних технологій і виробництв. У захисті навколишнього середовища важливу роль відіграють заходи щодо раціонального розміщення джерел забруднення.

Але в даний час АТЗТ «Червоний Жовтень», не може собі дозволити перейти на маловідходне виробництво.

РОЛЬ ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ У ЗАБРУДНЕННІ ДОВКІЛЛЯ МІСТА ДНІПРОДЗЕРЖИНСЬК

Крюковська О.А., Гасило Ю.А., Левчук К.О.

Дніпродзержинський державний технічний університет

51918, м. Дніпродзержинськ, вул. Дніпробудівська, 2, кафедра ОПБЖ

rosuna2003@mail.ru

Дніпродзержинськ – це промислове місто, в якому розташовані промислові підприємства різних галузей: металургійні, хімічні, машинобудівні, легкої промисловості, які були побудовані ще в роки індустріалізації з мінімальним врахуванням екологічних вимог. В місті Дніпродзержинськ працює близько 70 промислових підприємств, які характеризуються досить великими валовими викидами шкідливих та небезпечних речовин в навколишнє середовище.

Найбільшим забруднювачем атмосфери (понад 50 %) є металургійне підприємство ВАТ “ДМКД”. До складу викидів входять такі речовини як оксиди заліза, сірководень, доменний та колошниковий гази, бенз(а)пірен.

Хімічне підприємство ВАТ “ДніпроАзот” характеризується цілою гамою шкідливих неорганічних кислот – сірчаної, ортофосфорної, соляної та іншої. Блок коксохімічних підприємств (ВАТ “Дніпродзержинський коксохімічний завод” та ВАТ “Баглійкокс”) викидають у довкілля такі небезпечні речовини як вугільний пил, пари розчинників (бензолу, толуолу, ксилолу, ацетону), бенз(а)пірен, кам'яновугільна смола та інші.

Підприємство з виробництва цементу забруднює атмосферу міста в першу чергу цементним пилом та пилом, який утворюється при переробці різних видів шлаків та вапняків.

Підприємства машинобудівного напрямку (ВАТ “Дніпровагонмаш”, ЗАТ “Дніпродзержинський автомобільний завод”) викидають в атмосферу наступні забруднювачі: неорганічний та металевий пил, зварювальна аерозоль, пари лаків, фарб та розчинників, викиди від гальванічних ван.

Підприємства харчової промисловості (“Пан”, “Агрос”, АТЗТ Дніпродзержинський завод продовольчих товарів – “Продіс”) характеризується викидами пилу борошна, масляного альдегіду, дріжджового бродіння та інших. АТЗТ “ЗІП”, АТЗТ “Метиз”, “УТОГ” викидають в атмосферу міста металевий пил, зварювальну аерозоль, пари при роботі гальванічних ван та інші. АТІ “Оріль-Лідер” та його дочірнє підприємство “ФЛОРА” характеризується викидами ароматичних вуглеводів, парів м'ясо-кісткового борошна, різних фекалій та органічних добрив. Особливо небезпечним є теплий період року. АЗС та газонаповнювальні станції забруднюють атмосферу парами бензину, дизельного пального, пропан-бутану.

Боротьба з пилом газовими викидами в повітряний басейн міста потребує досить значних капітальних та експлуатаційних затрат, а також фінансових витрат. До того ж ситуація ускладнюється ще й тим, що викиди утворюються на різних стадіях технологічних процесів та в більшості випадків мають хаотичний характер.

Необхідно проводити реконструкцію застарілого технологічного обладнання (яке є джерелом утворення шкідливих викидів) на підприємствах, встановлювати сучасні очисні пристрої, впроваджувати на державному рівні заходи контролю за об'ємом й складом викидів, а також запровадити програму поступового систематичного зниження забруднення довкілля, навіть з економічним стимулюванням.

РЕАГЕНТНЫЙ СПОСОБ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДЫ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

Светлейшая Е.М., магистр Шенкарук Е.Н., специалист Годабская Е.Н.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

[aves @rambler.ru](mailto:aves@rambler.ru)

Вода реки Днепр отличается высокими значениями цветности, обусловленными значительным содержанием гуминовых веществ (ГВ), которые могут образовывать токсичные производные на стадии обеззараживания воды с использованием окислителей[1].

Согласно результатам, приведенным в [2], методом ультрафильтрации возможно снизить содержание ГВ в днепровской воде не более чем на 10-15 %, что связано со специфическим молекулярно-массовым распределением ГВ в воде [3]. Один из возможных методов интенсификации процесса удаления ГВ – дозирование коагулянта в воду перед стадией ультрафильтрации, так называемая прямочная коагуляция [1].

Целью данной работы было провести сравнительное исследование процессов очистки днепровской воды методом ультрафильтрации, организованных с привлечением различных видов коагулянтов.

Исследования проводились на лабораторной экспериментальной установке. Для проведения эксперимента использовался пленочный ацетатцеллюлозный мембранный фильтр «Владипор» с средним диаметром пор 0.05 мкм и площадью фильтрации 854 мм².

Варьируемыми параметрами были выбраны: вид и доза коагулянта, температура воды. Для исследования были использованы три вида коагулянта: сульфат ферума (II), хлорид ферума (III) и сульфат алюминия. Доза коагулянта составляла 1-10 мг/л. Диапазон варьирования температуры - 15-25 °С. Характеристика исходной воды, отобранной на ТЭЦ5 после стадии грубой механической очистки, представлена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика исходной воды

Параметр	Исходная вода
Отбор	Октябрь 2009 – Январь 2010
Мутность, мг/л	0,2 – 3
Цветность, градусы	150 – 210
ПО, мгО ₂ /л	9 – 20

Степень удаления органических веществ из воды контролировалась по изменению величин цветности и перманганатной окисляемости (ПО).

Результаты проведенных экспериментов показали:

- Использование прямочной коагуляции перед ультрафильтрацией повышает эффективность удаления ГВ из поверхностной воды (на примере воды реки Днепр);

- Применение сульфата ферума (II) не эффективно для удаления ГВ.
- Дозирование хлорида железа (III) и сульфата алюминия позволяют повысить эффективность процесса очистки воды. Снижение цветности происходит на 60 и 88 %, соответственно, снижение ПО - на 40 и 70 %, соответственно.
- Изменение температуры в рассмотренном диапазоне не оказывает существенного влияния на процесс удаления ГВ из воды.

Использованные ссылки.

1. Адрианов А.П., Первов А.Г. Анализ и оптимизация работы современных мембранных технологий при обработке вод из поверхностных источников// Вода и водоочистные технологии, 2009, № 10-12.
2. O. Svetlieisha, P. Kozlov, T. Mitchenko. Desalination for the environment. Clean water and energy. Baden – Baden. May. 2009
3. T. Mitchenko, N. Makarova, F. H. Frimmel. Waerchemische Gessellschaft-Fachgruppe in der Gessellschaft Deutscher Chemiker Postfach 6980D. 76/28. 2003

ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕЛЕЗО-СЕЛЕКТИВНЫХ И БИОЦИДНЫХ ГИБРИДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ПРЕДПОДГОТОВКИ ВОДЫ ПЕРЕД ОБРАТНЫМ ОСМОСОМ

Сусь М., Малецкий З.

Лаборатория ионного обмена и адсорбции
Национальный технический университет Украины "КПИ"
пр. Победы, 37, Киев 03056, (044) 406-83-22
mail@zahar.info

Перспективность применения гибридных сорбентов в технологиях водоподготовки и водоочистки обусловлена характерными для этого класса функциональных материалов преимуществами, в первую очередь высокой селективностью по отношению к целевому компоненту, эффективностью и сравнительно невысокой стоимостью. Возможность получения гибридных сорбентов на основе ионообменных смол путем функционализации полимерной матрицы показана в ряде работ.

В рамках настоящей работы с применением гибридных сорбентов на основе ионообменных смол решаются две типовые задачи предподготовки воды перед стадией обратного осмоса – удаление соединений железа и дезинфекция.

В предыдущих исследованиях нами всесторонне изучен механизм образования и сорбционные свойства гибридных сорбентов на основе анионообменных смол и гуминовых веществ, селективных по отношению к различным формам растворенного железа. В настоящей работе исследуется процесс удаления из природных вод растворенных соединений Fe(II) с целью предотвращения образования железистых отложений на обратноосмотических и нанофильтрационных мембранах, приводящих к изменению их эксплуатационных характеристик. В качестве объектов исследования выступают два типа гибридных сорбентов на основе гелевой и макропористой анионообменных смол и гуминовых веществ. В работе проведены пилотные испытания технологии предподготовки природной воды перед стадией обратного осмоса с применением гибридных сорбентов, эффективность которой подтверждается результатами аутопсии контрольных мембранных элементов.

Нами предварительно исследована возможность получения гибридных сорбентов с широким спектром биоцидных свойств путем импрегнирования ионообменных смол катионным полиэлектролитом, содержащим гуанидиновую группировку – полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом (ПГМГх). Из ряда работ известно о высокой биоцидной активности водных растворов ПГМГх. Прямое введение полимера в обрабатываемую воду для дезинфицирующей предподготовки воды перед стадией обратного осмоса приводит к осаждению последнего на барьерном слое мембраны и существенному снижению ее проницаемости. Применение с той же целью гибридных сорбентов на основе анионообменных смол и ПГМГх исключает возможность попадания электролита на мембрану и эффективно препятствует биообрастанию обратноосмотических и нанофильтрационных элементов, следовательно, продлевает срок их эксплуатации.

Работы выполнены в лаборатории ионного обмена и адсорбции химико-технологического факультета НТУУ "КПИ" под руководством д.т.н Митченко Т.Е.

ФІЗИКО-ХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМ ФЕРУМ (III) – ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

Савічева К.Ю., Сударушкіна Т.В., Легенька К.А.

Національний технічний університет України

„Київський політехнічний інститут”

пр-т Перемоги, 37, корпус 4, м. Київ, 03056, Україна, тел. 454-97-35

t_sudarushkina@ukr.net

Важливе місце у напрямку раціонального використання паливно-енергетичних і сировинних ресурсів з одночасним вирішенням екологічних проблем, належить розробці нетрадиційних джерел енергії, серед яких заслуговує на увагу виготовлення геліосистем.

У вирішенні цих задач провідну роль відіграє інтенсифікація процесів виготовлення кремнієвих пластин для сонячних батарей, якість яких забезпечується ефективністю очистки технічними мийними засобами (ТМЗ). Більшість способів очистки кремнієвих пластин передбачає використання дорогих та екологічно небезпечних органічних розчинників, тому розробка екологічно безпечних технічних мийних засобів (ТМЗ) відноситься до актуальних.

Встановленню складу ТМЗ передувало визначення складу забруднень, що утворюються в процесі різки кремнієвих пластин в присутності змащувально-охолоджуючих рідин. Було показано, що в склад забруднень входять як органічні, так і неорганічні сполуки.

Метою даних досліджень було встановлення умов попередження вторинних забруднень під час промивки, утворенню яких сприяє поява у промивних розчинах іонів феруму (III).

Різними фізико-хімічними методами (спектрофотометричним, ІЧ-спектроскопічними, поляризаційного опору) було встановлено утворення розчинних комплексних сполук феруму (III) з рядом ПАР (лейканол, ОП-10), які є невід'ємною частиною ТМЗ і забезпечують його поліфункційну дію (емульгацію, диспергацію та інш.).

Дослідження світлопоглинання від довжини хвилі для подвійних і потрійних систем в залежності від вмісту ПАР свідчать про утворення комплексних сполук, що характеризуються однією полосою світлопоглинання при $\lambda_{\max} = 260-320$ нм, яка зміщується у довгохвильову область зі збільшенням вмісту ПАР. Математична обробка експериментальних даних дозволила визначити склад сполук і характер їх утворення. Отримані дані добре корелюють із результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень синтезованих сполук у твердому вигляді.

Для встановлення корозійної активності розчинів індивідуальних ПАР та в їх суміші були визначені залежності поляризаційного опору від часу при різному вмісту ПАР і розраховані швидкості корозії.

Встановлені також оптимальні умови піноутворення.

Отримані результати покладено в основу розробок технічних мийних засобів спеціального призначення.

Робота виконана під керівництвом к.х.н., доц. Прокоф'євої Г.М.

РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЭЛЕМЕНТОВ КОМПРЕССОРНОЙ ТЕХНИКИ

Сребродольский В.Ю., Горох Т.Я.

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

пр-т Победы, 37, корпус 4, г. Киев, 03056, Украина, тел. 454-97-35

svy@diol.kiev.ua

Программа ускоренного развития добычи газа и нефти при одновременной экономии топливно-энергетических ресурсов предъявляет высокие требования к оборудованию, которое эксплуатируется на газонефтяных производствах и газоперекачивающих станциях. Надежность, долговечность и тепловая экономичность газоперекачивающих агрегатов зависит от чистоты газоздушного тракта проточной части осевых компрессоров, загрязнение которых приводит к значительным снижениям мощности и коэффициента полезного действия газотурбинных установок.

Поэтому разработка эффективных технических моющих средств (ТМС) для очистки элементов компрессорной техники относится к актуальным.

Целью данной работы было установление возможности модифицирования ранее разработанных моющих композиций серии "КПИ-ТНВ". Одним из главных направлений в усовершенствовании действующих и разработке эффективных новых ТМС является введение в их состав ингредиентов полифункционального действия. С этой точки зрения особый интерес представляет N-метилпирролидон (N-МП), наличие в котором амидной группы может способствовать выявлению антикоррозийных свойств ТМС, а низкая температура кристаллизации может обеспечить получение низкотемпературных моющих средств. Одно из главных требований к новым ингредиентам, которые входят в моющие композиции для улучшения их свойств - это предупреждение образования повторных отложений. В условиях промывок технологического оборудования, к загрязнениям которого входят соединения железа, меди, появления таких отложений возможно избежать их переводом в растворимые комплексные соединения. Поэтому особый интерес вызвало изучение комплексообразования Fe (III), как наиболее преобладающего неорганического элемента в технологических загрязнениях элементов ГТУ, с исследуемым модификатором.

Для установления оптимальных условий комплексообразования Fe (III) с рассмотренными ингредиентами была изучена зависимость светопоглощения от длины волны при различных концентрациях N-МП. Полученные результаты положены в основу расчетов числа координированных групп лигандов.

Подтверждением протекания процессов комплексообразования и строения образующихся соединений в системе Fe – N-МП являются ИК-спектроскопические исследования светопропускания для чистых реагентов и синтезированных комплексных соединений. Особое место в работе отведено изучению коррозионных свойств N-МП. Выполненная разработка с положительным результатом внедрена в производство.

Работа выполнена под руководством к.х.н., доц. Прокофьевой Г.Н.

ТЕХНИЧЕСКИЕ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА НА ОСНОВЕ ОКСИЭТИЛИРОВАННОГО РАПСОВОГО МАСЛА

Сударушкина Т.В., Горох Т.Я.

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

пр-т Победы, 37, корпус 4, г. Киев, 03056, Украина, тел. 454-97-35

t_sudarushkina@ukr.net

Эффективность очистки промышленных изделий и оборудования от технологических загрязнений относится к одному из перспективных направлений интенсификации эксплуатации компрессорной техники.

Опыт эксплуатации газотурбинных двигателей (ГТД) и газоперерабатывающих агрегатов (ГТА) при транспортировке природного газа от его добычи до места потребления показал, что в процессе выработки ресурса имеют место ухудшение технических характеристик и потери производительности в основном за счет загрязнений газоздушного тракта. Уменьшение образования загрязнений в проточной части ГТД и ее регулярная промывка на режимах частичной нагрузки ГТД приводит к восстановлению его мощности и увеличению срока службы оборудования, значительному уменьшению расхода газа на собственные нужды. Поэтому актуальной является разработка технических моющих средств (ТМС) на основе поверхностно-активных веществ и неорганических ингредиентов, которые не содержат дефицитных пожароопасных светлых нефтепродуктов, отличаются низкой коррозионной активностью и высокой моющей способностью. Целью данной работы было изучение возможности модифицирования ранее разработанных ТМС серии «КПИ-ТНВ» путем введения в их состав более экологически безопасных ингредиентов.

В процессах промывок элементов компрессорной техники вынос отмытых загрязнений из зоны очистки происходит благодаря флотационным процессам, инициируемые образованием пены, которая не должна распадаться в течение промывки. Поэтому установление высоты пены и времени ее полураспада важно при разработке ТМС. Ответственным за пенообразование в ранее разработанных ТМС серии «КПИ-ТНВ» было поверхностно-активное вещество - ОП-10, которое имеет низкую биологическую разлагаемость, поэтому в данной работе была сделана попытка провести замену ОП-10 на ПАВ, на основе экологически чистого оксиэтилированного рапсового масла. С этой целью изучено взаимодействие этого ПАВ в системах основной элемент загрязнений – ингредиент ТМС – модификатор (Fe (III) – N-метилпирролидон – R_p и Fe (III) – триэтилететрамин – R_p). В этих системах аналогично двойным системам образуются сложные растворимые комплексные соединения, состав и строение которых были изучены методами спектрофотометрии и ИК-спектроскопии.

Полученные результаты показали возможность замены в базовом ТМС низко биоразлагаемого ОП-10 на экологически безопасный ПАВ на основе оксиэтилированного рапсового масла.

Работа выполнена под руководством к.х.н., доц. Прокофьевой Г.Н.

ОЦІНКА БЮДЖЕТУ ВУГЛЕЦЮ ЛІСОВИХ МАСИВІВ УКРАЇНИ

Ходаківська А.С.

Національний технічний університет України «Київський Політехнічний Інститут»

Київ-56, пр. Перемоги, 37, (044) 241-76-12

dimaania@ukr.net

Лісові масиви називають «легенями Землі», адже вони приймають активну участь в планетарному кругообігу вуглецю, займаючи в ньому одну з основних ланок. У зв'язку із різкими змінами клімату в останнє десятиріччя увага вчених прикута до проблеми оцінювання вкладу лісів у кругообіг вуглецю. В результаті досліджень, проведених в країнах Європи, Америки та в Росії було розроблена та апробована велика кількість моделей, що описують процеси, які відбуваються в лісових масивах. Однією з основних проблем, з якою довелось стикнутися вченим – це недостатня кількість інформації. Для вирішення цієї проблеми було розроблено спеціальні програми моніторингу, які б могли забезпечити вхідними даними створені моделі. Крім впровадження новітніх технологій збору, зберігання та аналізу даних, що використовуються в моніторингових програмах, постало питання про необхідність повної інвентаризації лісових угідь для створення на державному рівні кадастрів та реєстрів лісів. В результаті проведених робіт, на міжнародному рівні було започатковано декілька програм моніторингу, таких як «Міжнародна програма моніторингу стану лісів США», «Міжнародна Спільна Програма оцінки та моніторингу впливу забруднення повітря на ліси в регіоні Європейської Економічної Комісії ООН» та інші.

Так як питання кругообігу вуглецю тісно пов'язане з проблемою глобального потепління та поглинанням антропогенних газів, вчені таких країн як Бразилія, Канада, США та Росія, тобто країни з найбільшими лісовими площами, є основними розробниками методів оцінки та моделей кругообігу вуглецю в лісових масивах. Адже, точно визначений бюджет (цінова або енергетична вартість) поглинутого вуглецю лісовими масивами цих країн, дає їм певні переваги в торгівлі квотами на викиди парникових газів.

Україна маючи значні лісові площі, не може стояти осторонь процесів дослідження бюджету вуглецю, але наразі не має визначеної державної програми в цьому напрямку, хоча і приймає активну участь в Європейських програмах моніторингу лісу.

Основним завданням даного дослідження є:

- Аналіз системи моніторингу лісу в Україні.
- Вивчення основних підходів, що використовуються для оцінки бюджету вуглецю в різних країнах.
- Аналіз систем моніторингу лісових господарств таких країн як Канада, Росія, Америка.
- Оцінка наявних моделей для моделювання кругообігу вуглецю в лісових масивах.
- Оцінка можливостей використання розроблених в інших країнах підходів для моделювання кругообігу вуглецю в лісових масивах України.
- Розробка кількісної оцінки бюджету вуглецю карпатського регіону для України та Польщі.

Одним із найрозвиненіших підходів до моделювання бюджету вуглецю в лісовому секторі є Канадська модель (СВМ-CFS3), що розроблялася на протязі останніх п'ятнадцяти років і є моделлю динаміки вуглецю операційного масштабу,

особливістю якої є можливість оцінювати вуглецевий ефект управлінських рішень. Модель CBM-CFS3 фактично є структурою моделювання, яку можна взяти за основу для побудови регіональної системи оцінки бюджету вуглецю в будь-якій країні. Цей факт дозволяє прийняти структуру моделі CBM-CFS3 за основу в даному дослідженні, а тому розглянемо її основні складові (Рисунок 1):

- Інвентаризація лісів та таблиця ходу росту.
- Дані по природним порушенням.
- Дані по активності лісового господарського використання.
- Дані по змінам землекористування.
- Моделювання екологічних параметрів.

Модель бюджету вуглецю CBM-CFS3 дає на виході:

- П'ять вуглецевих пулів:
 - «Біомаса» – «Наземна біомаса», «Підземна біомаса»
 - «Мертва органічна речовина» – «Мертва деревина», «Опад», «Вуглець ґрунту».
- Баланс вуглецю.
- Емісії вуглекислого газу та інших.
- Вимірювання площі категорій лісових земель.
- Дані представлені по кожному року для просторових одиниць, зон перетину та зон звітності.



Рис 1. Модель бюджету вуглецю в канадському лісовому секторі

Отже, оцінка бюджету вуглецю лісових масивів України потребує комплексного підходу, а саме вивчення існуючих моделей кругообігу вуглецю, а також детальне дослідження існуючої системи моніторингу. Отримані результати дадуть змогу не тільки оцінити вклад лісових масивів України в кругообіг вуглецю Європейського регіону, а й виявити прогалини та недоліки в системі моніторингу і системі інвентаризації та реєстрах лісових площ, а отже можуть бути використані для їх вдосконалення.

**СЕКЦІЯ № 6:
ХІМІЧНА КІБЕРНЕТИКА**

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ НА ПРОДУТИВНІСТЬ РОБОТИ НАНОФІЛЬТРАЦІЙНИХ МЕМБРАН ТА МЕМБРАН ЗВОРОТНОГО ОСМОСУ

Шоботов С. С.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, м. Київ, пр. Перемоги 32, тел. 8 (044) 236 97 74

e-mail: troy20@ukr.net

Причини, що зумовлюють засмічення та відкладення неорганічних частинок, залежать від багатьох факторів, що включають, але не обмежуються властивостями мембрани, геометричними параметрами модуля, характеристиками вхідного потоку, типом розчину, та різними умовами експлуатації. Було виділено декілька параметрів для опису та дослідження процесу засмічення мембрани, включаючи індекс густини осаду (*SDI*), показник засмічення (*FI*), модифікований показник засмічення (*MFI*) та показник закупорення (*PI*).

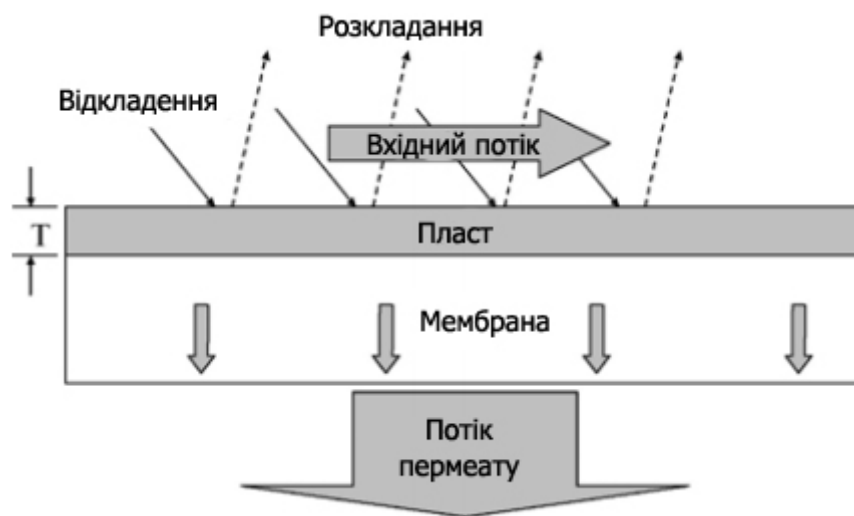


Рисунок 1 – Схематична діаграма перехресної мембранної фільтрації

Математична модель була отримано виходячи із рівнянь для питомої витрати розчину через мембрану та показника опору шару осаду, із використанням рівняння Кармана-Козіні. Після проведення інтегрування за початкових умов $T = 0$, $t = 0$ отримано рівняння, що описує нелінійну залежність між питомою витратою пермеату (J_r) та часом фільтрації при заданих експлуатаційних параметрах, характеристиках шару осаду та потоку:

$$t = \frac{\beta}{b}(1 - J_r) + \frac{\beta a}{b^2} \ln\left(\frac{a - b}{a - bJ_r}\right)$$

Було проведено аналіз моделі на чутливість для обраних параметрів, що характеризували процес фільтрації. Це дозволило дати оцінку їхньому впливу на питому витрату продукту. Особливо цікавими виявилися результати при оцінці швидкості потоку та робочого тиску, виявилось, ці два параметри не впливають на зміну кінцевої витрати продукту, а лише швидше приводять систему до стійкого стану.

ІНТЕЛЕКТУАЛЬНА ОБРОБКА МОНІТОРИНГОВИХ ДАНИХ ОЦІНЮВАННЯ СТАНУ ДОВКІЛЛЯ

Крикун В.В., Безносик Ю.О.

Національний технічний університет України «КПІ»
03056, Київ-56, пр. Перемоги, 37, (044)4067612

[Viktor Krikun <viktor.krikun@gmail.com>](mailto:viktor.krikun@gmail.com)

Сучасні системи накопичення та обробки інформації містять у собі величезні об'єми інформації. На перший погляд ця інформація добре організована та легко піддається обробці. Але знання, які зберігаються у базі даних, це значно більше ніж просто сума фактів. Задача інтелектуальної обробки даних полягає у вибірці та формалізації цих знань.

Оцінка поточного стану довкілля та прогнозування розвитку його стану у майбутньому є дуже важливими. Враховуючи те, що екологічний стан довкілля постійно змінюється, ми отримуємо нові дані про його стан, а отже виникає необхідність їх оперативної переоцінки. У наш час науково технічний прогрес все ближче підводить нас до повної автоматизації розрахунків. Застосування інтелектуальної обробки до моніторингових даних значно спростить, пришвидшить розрахунки та дозволить прогнозувати подальші зміни у стані довкілля.

Для реалізації системи інтелектуальної обробки моніторингових даних при оцінюванні стану довкілля є доцільним використання нейронних мереж. Відомі моделі для прогнозування – це й звичайні моделі лінійної регресії, й сучасні нелінійні типу нейронних мереж. Принадність нейронних мереж полягає, насамперед, у відсутності суворих математичних вимог, що суттєво спрощує прогнозування при аналізі погано формалізованих процесів.

Метою роботи є розробка програмної системи, яка має забезпечити вдосконалення методу обробки моніторингових даних шляхом застосування до них інтелектуальної обробки та прогнозування екологічної ситуації в окремому регіоні.

Об'єктом дослідження в даній роботі є здатність штучних нейронних мереж до обробки моніторингових даних. Предметом дослідження – переваги використання штучних нейронних мереж для обробки моніторингових даних. Зараз активно використовуються системи, побудовані за допомогою графічного середовища та логічні системи побудовані за допомогою програмного продукту MATLAB. Найпоширеніші методи це побудова регресійних моделей та імітаційне моделювання. Наявність засобів візуалізації дозволяє, як будувати саму імітаційну модель ділянок доріг, так і відображати процес переміщення транспортних засобів під час моделювання.

Було запропоновано використання нейронної мережі Кохонена для прогнозування екологічної ситуації в окремо взятому регіоні. Мережі Кохонена складається з деякої кількості n паралельно діючих лінійних елементів. Всі вони мають однакову кількість входів m і отримують на свої входи один і той же вектор вхідних сигналів $x = (x_1, \dots, x_m)$. На виході j -го лінійного елемента отримуємо сигнал:

$$y_j = \omega_{j0} + \sum_{i=1}^m \omega_{ji} x_i$$

Після проходження шару лінійних елементів сигнали посилаються на обробку: серед вихідних сигналів y_j шукається максимальний; його номер $j_{max} = \text{argmax}_j (y_j)$. Остаточо, на виході сигнал з номером j_{max} дорівнює одиниці, решта - нулю. Якщо максимум одночасно досягається для декількох j_{max} , то або приймають всі відповідні сигнали рівними одиниці, або тільки перші у списку (за згодою). Створено оригінальний програмний комплекс для збереження та аналізу даних.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО - ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ У СЕРЕДОВИЩІ HYSYS

Федорець С.О., Безносик Ю.О.

Національний технічний університет України «КПІ»

03056, м.Київ, пр-т Перемоги,37, корпус №4, тел: (044) 454-94-01

fedorec-s-1989@rambler.ru

Індустрія програмного забезпечення пропонує безліч програмних пакетів для комп'ютерного дослідження хіміко-технологічних процесів. Достатньо добре відомі такі програмні продукти, як ASPEN PLUS, CHEMCAD, PRO/II, HYSYS. Основними компонентами програм для моделювання хіміко-технологічних процесів є: стаціонарні моделі основних операцій, термодинамічні моделі, банки даних, інтерфейс для зв'язку з іншими програмами: банки даних властивостей речовин. Маючи програмні продукти серії HYSYS, інженерам залишається тільки розробити одну модель процесу, яка потім буде використовуватися як для концептуального проектування, так і для вдосконалення проекту, оптимізації виробництва, для прийняття рішень. HYSYS - єдине комерційне доступне імітаційне середовище, в якому можлива повна настройка користувачем. Вона забезпечує повну інтеграцію з програмними модулями користувача і пакетами властивостей речовин, а також взаємодія з іншими додатками для створення потужних гібридних програм. Для розрахунку ХТС призначена програма HYSYS.Process. Вона може використовуватися при моделюванні технологічної схеми з метою перевірки того, що обладнання відповідає специфікаціям. Програма оцінює введені корегування і покращує процес. HYSYS.Process дозволяє інженерам в процесі моделювання швидко відбирати кращі варіанти ХТС, використовуючи ефективні засоби моделювання і оптимізації.

Покажемо застосування програми HYSYS для комп'ютерного моделювання технологічної схеми отримання стиролу. Основним промисловим способом виробництва стиролу являється дегідрування етилбензолу. Комп'ютерне моделювання процесу отримання стиролу виконане в середовищі HYSYS 3.2.

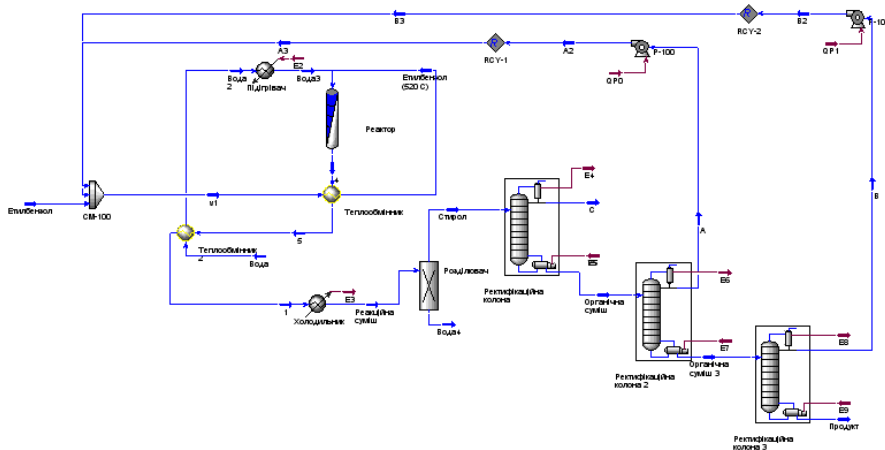


Рис. – Технологічна схема отримання стиролу в середовищі Hysys 3.2

Етилбензол подається в теплообмінник, де нагрівається до температури 520 °С. Вода подається в теплообмінник 2, де нагрівається і змішується з потоком етилбензолу та подається в реактор. Теплообмінник утилізує тепло реакційної суміші із реактора, котре використовується для нагріву вхідного потоку етилбензолу. Після теплообмінника 2 потік реакційної суміші має температуру 102 °С. Цей потік потрапляє в холодильник і охолоджується. Після розділювача потік розділяється на воду та стирол. Далі стирол поступає на ректифікацію, де проходить три стадії ректифікації. В результаті ми отримуємо чистий стирол. Моделювання дозволяє отримати значення всіх компонентів в потоках, технологічних параметрів та матеріальний баланс технологічної схеми.

ДЕЯКІ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗСПІВАННЯ ГАЗОПОДІБНИХ ВИКИДІВ БУРШТИНСЬКОЇ ТЕС.

М. В. Гаврилюк, М.Ф. Юрим

Львівський державний університет безпеки життєдіяльності

м. Львів, вул.Клепарівська 35

mawahavrulyk@list.ru

Бурштинська ТЕС є комплексним забруднювачем навколишнього середовища. Організовані викиди, що відводяться від місця утворення та піддаються уловленню з допомогою спеціальних установок, здійснюються димовими трубами, що працюють на котлоагрегати. Для того щоб оцінити вплив газоподібних викидів на стан атмосфери в районі розташування БТЕС було проведено розрахунок розсіювання шкідливих викидів в атмосферу.

Максимальну приземну концентрацію таких елементів як хром, ртуть та свинець, розраховували для даних : (Діаметр димової труби (D_0) – 7м. Висота джерела викиду (H) – 180м. Швидкість суміші на виході із устя труби (ω_0) = 7 м/с. Різниця температур (ΔT) = 100 °С, коефіцієнт стратифікації (A) = 210. Масові витрати Хрому – 0,000167 г/с, Ртуті – 0,000006, Свинцю – 0,000117 г/с ,згідно проведених дослідів) , а також визначали можливість роботи промислового підприємства (Бурштинської ТЕС)

Оскільки суміш газоподібна, то коефіцієнт $F=1$. Для рівнинного рельєфу місцевості $\eta = 1$,

Параметр f розраховуємо за такою формулою:

$$f = 10^3 \frac{\omega_0^2 * D_0}{H^2 * \Delta T} = 0,106, \text{ де } \Delta T \text{ — різниця температур між газоподібною сумішшю та}$$

$$\text{навколишнім середовищем, } ^\circ\text{C}; m = \frac{1}{0,67 + 0,1\sqrt{f} + 0,34\sqrt[3]{f}} = 1,159$$

Витрати газоподібною суміші розраховуємо за формулою масових витрат:
 $V_1 = \omega_0 * F_{mp} = 269,25 \text{ м}^3/\text{с}$. Годі для отриманих значень параметр v_m становить: v_m

$$= 0,65\sqrt[3]{\frac{V_1 T}{H}} = 3,4502$$

Через те, що $v_m > 2$, приймаємо коефіцієнт $n=1$, враховуючи умови викидів максимальна приземна концентрація становить:

$$\text{а) для Хрому: } C = \frac{AFMmn\eta}{H^2 \sqrt[3]{V_1 T}} = 0,0000000038867 \text{ мг/м}^3, \text{ при ГДК}_{\text{м.р.}} - 0,0015 \text{ мг/м}^3;$$

$$\text{б) для Ртуті: } C = \frac{AFMmn\eta}{H^2 \sqrt[3]{V_1 T}} = 0,00000000139 \text{ мг/м}^3, \text{ при ГДК}_{\text{м.р.}} - 0,0003 \text{ мг/м}^3;$$

$$\text{в) для Свинцю: } C = \frac{AFMmn\eta}{H^2 \sqrt[3]{V_1 T}} = 0,000000002722 \text{ мг/м}^3, \text{ при ГДК}_{\text{м.р.}} - 0,0003 \text{ мг/м}^3;$$

Знаходимо суму відношень максимальних концентрацій до ГДК цих речовин:

$$\frac{C_M}{\text{дБж}_{\text{„р}}}} + \frac{C_M}{\text{дБж}_{\text{„р}}}} + \frac{C_M}{\text{дБж}_{\text{„р}}}} = \frac{0,0000000038867}{0,015} + \frac{0,00000000139}{0,0003} + \frac{0,000000002722}{0,0003} = 0,0000161$$

$$0,0000161 < 1$$

Проведений розрахунок і аналіз його даних показав, що на підприємстві немає потреби встановлювати додаткові очисні споруди по вловлюванню викидів хрому, ртуті та свинцю, так як для них максимальна приземна концентрація не перевищує $\text{ГДК}_{\text{м.р.}}$.

РАЗРАБОТКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Исаченко И.И., Безносик Ю.А.

Национальный технический университет Украины «КПИ»
03056, Киев-56, пр. Перемоги, 37, (044)4067612

В связи с угрозой глобального потепления общество осознало необходимость в уменьшении негативного влияния промышленности на окружающую среду.

Одним из перспективных подходов для решения проблем с увеличивающимся количеством выбрасываемых отходов и переходу к принципам устойчивого развития является разработка и внедрение энерго- и ресурсо- сберегающих технологий таких как комбинирование технологических процессов, то есть совмещение нескольких процессов в одном технологическом агрегате. Подобный способ проведения реакции имеет преимущества в кинетическом, термодинамическом и экономическом аспектах. Наиболее часто совмещают гидромеханические и механические процессы с тепло- и массообменными процессами. В качестве примера можно привести совмещение фракционного растворения с дроблением, измельчения и классификации, гранулирования и классификации, измельчения и сушки, диспергирования и экстрагирования, измельчения и механической активации и т.п.

Отметим, что в одном аппарате могут совмещаться как однородные (например, два массообменных процесса), так и разнородные (реакционные и массообменные) процессы. В качестве примеров можно привести: вакуумно-выпарной кристаллизатор, в котором одновременно происходит выпаривание легколетучего компонента и кристаллизация растворенного вещества; мембранный реактор, где продукты удаляются из зоны реакции через полупроницаемые мембраны различного вида. Совмещение позволяет снять ограничения, свойственные каждому составляющему процессу, взятому в отдельности. Степень снятия этих ограничений и определяет его преимущества по сравнению с альтернативной формой организации процесса получения целевого продукта. При этом наибольшими преимуществами будет обладать такой совмещенный процесс, в котором одновременно сняты термодинамические ограничения в отношении обеих составляющих. Например, в реакционно-массообменных процессах преодолеваются как ограничения по химической составляющей с превышением выхода продуктов, достижимого в закрытых или простых проточных системах, так и ограничения по массообменной составляющей, обусловленные низкими относительными летучестями, в частности, азеотропией. Для реакционных процессов характерны термодинамические и кинетические ограничения: протекание обратимых реакций и низкие скорости реакций. Для массообменных процессов: физико-химические ограничения, фазового равновесия, ограниченной растворимости, термической устойчивости.

Эффективность совмещения процессов зависит от того, насколько полно используется подведенная энергия на реализацию совмещенных процессов в одном аппарате. Совмещение процессов эффективно вследствие того, что энергия не только рационально распределяется на проведение совмещенных процессов, но и энергия, высвобожденная в одном из процессов, затрачивается на совмещенный с ним технологический процесс. При этом в совмещенных процессах реализуется принцип синергетичности, который проявляется в новых качественных эффектах при совмещении процессов различного кинетического механизма.

Разработана математическая модель совмещенного процесса очистки отходящих газов и рассчитаны коэффициенты ускорения хемосорбции и массопередачи для двухсекционной колонны.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОПОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧЕТОМ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ

Куманев С. А., Сухой М. П., Булычев В. В., Каюн И. Г.

Украина, Днепропетровск, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

49000, г. Днепропетровск, пр. Гагарина 8

sergey-kumanev@yandex.ru

Оптимизация параметров горения природного газа является важной экологической задачей, так как эти процессы используются практически во всех отраслях промышленности и являются одними из главных загрязнителей окружающей среды. Одним из возможных методов снижения вредных выбросов является наложение электрических полей на газовый факел, но данные эксперименты невозможны без детального изучения кинетики процесса горения и протекающих при этом процессов ионообразования.

Одним из главных методов изучения процессов горения является детальное рассмотрение механизма горения топлива, причем немаловажную роль играют процессы ионообразования, которые могут сопровождать процесс горения.

Нами разработана математическая модель расчета процесса горения природного газа, включающая 415 реакций и 72 химических элемента. Механизм включает реакции горения топлива, реакции образования азотосодержащих соединений и реакции ионообразования.

Химические процессы в пламени моделируются с помощью набора элементарных реакций. Эти реакции – в отличие от глобальных реакций – характеризуют протекания в газовой фазе на молекулярном уровне. Все реакции считаются обратимыми. Интенсивность всех обратных реакций вычисляется из прямых интенсивностей с помощью термодинамических равновесных констант.

Общая интенсивность получения или поглощения вида r_i получается в результате суммирования всех интенсивностей всех реакций включая обратные.

При расчете применяется измененный закон Аррениуса для термозависимых коэффициентов реакции.

Коэффициенты интенсивности для обратных реакций вычисляются из термодинамических равновесных констант.

Основная сложность при расчете кинетики, заключается в том, что некоторые реакции, особенно реакции ионизации, требуют очень маленького шага по времени, иногда доходящего до $1 \cdot 10^{-19}$ - $1 \cdot 10^{-21}$ сек. Иначе в процессе расчета возникают скачки концентраций и возможно получение отрицательных значений концентраций.

Учитывая большое количество элементов и реакций, суммарное время расчета занимает очень значительное время. Поэтому нами разработана методика динамического изменения шага по времени. Она заключается в том, что шаг по времени не является постоянным, а рассчитывается в зависимости от текущих требований расчета. Это позволяет ускорить процесс расчета на несколько порядков без изменения точности получения конечного результата.

Использование данного подхода находит применение, когда знание концентраций всех химических соединений (молекул, атомов, радикалов и ионов) играет решающее значение: например при изучении проводимости факела или рассмотрении влияния наложения магнитных полей.

ОПТИМІЗАЦІЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ В УМОВАХ ІНТЕРВАЛЬНОЇ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ

Осійчук В.М.

Національний технічний університет України «КПІ»

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4

osiychuk@rambler.ru

Оптимізація хіміко-технологічних систем (ХТС) в умовах невизначеності викликає необхідність розробляти методи, що дозволяють приймати рішення з урахуванням цієї обставини [1]. Інтервальний опис неточності інформації припускає, природне для задач хімічної технології, обмеженість факторів та їх подання діапазоном можливих значень змінних. З точки зору теорії прийняття рішень основне завдання оптимізації в умовах невизначеності полягає в тому, щоб ризик від рішення, обумовлений цією невизначеністю, був мінімальний.

Для вирішення задачі оптимізації в умовах невизначеності розглянутої в [1] пропонується наступний метод. Передбачається, що відомий математичний опис досліджуваної ХТС, який складається з N_f рівнянь і містить N_x невідомих. Виділимо вектор невизначених параметрів $P = \{p_1, p_2, \dots, p_k\}$ і вектор керуючих впливів $U = \{u_1, u_2, \dots, u_n\}$. Якщо задати $N_x - N_f$ змінних, то рівняння математичного опису дозволяє вирішити задачу оптимізації пошуку оптимальних керуючих впливів для сформульованого критерію ефективності функціонування ХТС при заданих значеннях невизначених параметрів. Вирішуючи задачу оптимізації для деякого заданого набору значень невизначених параметрів з використанням обчислювального експерименту, можна отримати безліч оптимальних значень критерію ефективності функціонування ХТС, яке можна представити у вигляді деякої функції $R = f(p_1, p_2, \dots, p_k, u_1, u_2, \dots, u_n)$. Отриману таким чином функцію пропонується на наступному етапі використовувати для вирішення різних завдань оптимізації в умовах невизначеності [2].

Перевага пропонованого методу полягає ще й у тому, що він дозволяє вирішувати завдання пошуку оптимальних керуючих впливів у різних постановках з обмеженнями на чутливість критерію оптимізації до керуючих впливів.

При цьому виникають проблеми: а) визначення числа точок для обчислювального експерименту; б) вибору чисельних значень для невизначених параметрів при чисельному експерименті; в) багаторазового рішення рівнянь математичного опису [3].

В магістерському дослідженні ми пропонуємо такі методи вирішення проблем, що виникають. Для визначення числа точок, проблема а, пропонується скористатися методом синтезу D-(або A-)-оптимального плану експерименту. Багаторазове вирішення рівнянь математичного опису буде реалізоване за допомогою розробленого в дослідженні програмного продукту. Це також дозволить вирішити проблему вибору чисельних значень параметрів шляхом їх оптимального підбору, тобто вирішення задачі багатокритеріальної оптимізації в тій же програмі.

1. Островский Г.М., Волин Ю. М., Головашкин Д.В. //ДАН. Химическая технология. 1994. Т.339. №6. С.782-784.

2. Холоднов В. А. и др. Химико-технологические системы. Синтез, оптимизация и управление. //Под ред. Мухленова И. П. Л.: Химия. 1986. 423с.

3. Холоднов В. А., Хартманн К. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т.41. Вып. 6. С.66 – 70.

ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ СЦЕНАРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Антоненко Ю.Н., Годзевич В.И., Шахновский А.М.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

03056, Киев-56, пр. Перемоги, 37, (044)4067612

xtfkpi@gmail.com

Любые мероприятия по снижению воздействия на окружающую среду нуждаются в предварительной оценке показателя их эффективности. Учитывая, что на финансирование экологических мероприятий выделяется по остаточному принципу крайне важно иметь максимально точный прогноз после внедрения нового очистительного оборудования, процессов и т.д.

В данном исследовании авторы занимались созданием системы позволяющей спрогнозировать экологическую ситуацию в условиях мегаполиса при различных метеорологических и технических условиях. Был разработан комплекс, включающий хранение экологических данных и их использование для экологического моделирования.

Основные данные, включенные в модель – результаты инвентаризации стационарных и подвижных источников включающие в себя показатели их эмиссии по следующим компонентам: оксиды азота, угарный газ, озон, взвешенные частички. Также для построения модели использовались метеорологические данные – температура, давление, направление и скорость ветра и кроме этого учитывались данные по рельефу местности.

Фоновая концентрация рассчитывалась по формуле

$$C = a \left[\frac{q}{3,6 \cdot W(u + 0,5)} \right] \cdot F + bT + dH$$

Общая степень загрязненности для каждой улицы рассчитывалась по формуле

$$q = \sum_i \frac{P_i}{100} e_i(v) \cdot n_i$$

Для создания адекватных моделей прогнозирования была использована их калибровка. Используя уже имеющиеся данные по наблюдению за параметрами загрязнения и данным по источникам строилась модель. Если точность предоставляемая моделью оказывалась недостаточной то параметры модели пересматривались и проводилась новая итерация по оценке загрязненности.

Предложенная система моделирования позволяет оценить степень соблюдения требований по экологической безопасности проектируемых предприятий по различным сценариям.

Исследование проводилось в рамках гранта ДФФД Ф25/107-208. Авторы благодарят профессора Чонцинского университета Шуцяо Ванга (Shuxiao Wang) за любезно предоставленные данные.

Литература:

1. Trijonis, 1983 J. Trijonis, Development and Application of Methods for Estimating Inhalable and Fine Particle Concentrations from Routine Hi-Vol data, Atmospheric Environment 17 (1983) (5), pp. 999–1008
2. Bullin, J.A., Bower, S.C., Hinz, M. and Moe, R.D., 1985. Aerosols near urban street intersection. Journal of Air Pollution Control Association 35 4, pp. 355–358.

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСУ ПРЯМОГО РОЗКЛАДУ ОКСИДУ АЗОТУ НА ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

Полонська А.А., Безносик Ю.О.

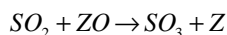
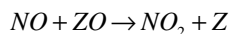
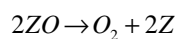
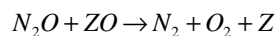
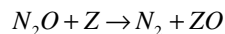
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, Київ-56, пр. Перемоги, 37, (044)4067612

nesik7@yandex.ru

Робота присвячена актуальній темі – дослідженню впливу окисників NO та SO₂ на розклад закису азоту N₂O в присутності залізовмісних оксидних каталізаторів цеолітної основи H-ZSM-5. Оксиди азоту одні з найнебезпечніших забруднювачів атмосфери, які призводять до утворення кислотних дощів, смогу та разом з іншими газами спричиняють парниковий ефект. Розробка каталізаторів очистки від N₂O нітроз них газів виробництва азотної кислоти, в тому числі кисеньвмісних викидів, що містять NO та SO₂ є важливою проблемою захисту довкілля.

В результаті аналізу експериментальних результатів стосовно розкладу закису азоту на залізовмісних оксидних каталізаторах побудована кінетична модель процесу розкладу N₂O в присутності NO та SO₂.

Моделювання кінетики процесу прямого розкладу оксиду азоту (I) на Fe-вмісному каталізаторі здійснюється по такому механізму:



де Z позначає вільні центри поверхні, ZO - адсорбовані атоми кисню.

Розрахунок кінетики процесу прямого розкладу оксиду азоту(I) складається з двох етапів: перший – отримання графічних залежностей зміни концентрації поверхневих сполук у часі, за допомогою середовища Mathematica; другий - розрахунок залежності швидкостей реакції від концентрації оксиду азоту (I) у присутності різних концентрацій NO_x та SO₂, у середовищі MathCad.

Система диференціальних рівнянь, записана для похідних покриття поверхні проміжними речовинами за часом, має вигляд:

$$\frac{d\theta_o}{dt} = r_1 - r_2 - 2 \cdot r_3 \quad \text{- (прямий розклад)}$$

$$\frac{d\theta_o}{dt} = r_1 - r_2 - 2 \cdot r_3 - r_4 \quad \text{- (прямий розклад в присутності NO)}$$

$$\frac{d\theta_o}{dt} = r_1 - r_2 - 2 \cdot r_3 - r_5 \quad \text{- (прямий розклад в присутності SO}_2\text{)}$$

По отриманим даним можна зробити висновок, що чим більша вихідна концентрація ZO, тим стрімкіше кисень адсорбується на активну поверхню каталізатора і виходить на сталий рівень.

Виконано комп'ютерний розрахунок залежності швидкості реакції від концентрації закису азоту у присутності різних концентрацій NO та SO₂. В результаті проведених комп'ютерних розрахунків показано, що швидкість реакції збільшується майже вдвічі під впливом оксиду азоту NO та діоксиду сірки SO₂ в результаті їх взаємодії з адсорбованим киснем, що утворився при розкладі молекули N₂O і регенерації активного центру поверхні каталізатора. Швидкості реакцій під впливом NO та SO₂ збіглися, тому що були однакові початкові значення їх концентрацій (NO та SO₂).

КОМП'ЮТЕРНИЙ РОЗРАХУНОК ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ СТИРОЛУ

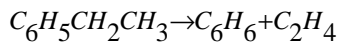
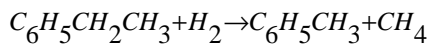
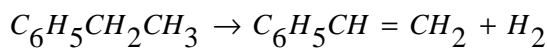
Шкварун К.Б., Безносик Ю.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, Київ-56, пр. Перемоги, 37, (044)4067612

kOstyan@i.ua

В роботі описаний основний метод отримання фенілетилену (стиролу). Виробництво цієї сполуки відносять до великотоннажної хімії. Більшу частину фенілетилену (близько 85%) в промисловості отримують дегідруванням етилбензолу при температурі 600-650°C, атмосферному тиску й розчиненням водяною парою в 3-10 разів. Використовуються оксидні залізо-хромові каталізатори з додаванням карбонату калію. В процесі отримання утворюються такі побічні продукти як метан, водень, етилен, бензол, толуол.

Схема дегідрування етилбензолу:



Процес був змодельований в програмному пакеті Aspen HYSYS 2006 [1]. Схема моделювання процесу представлена на рисунку

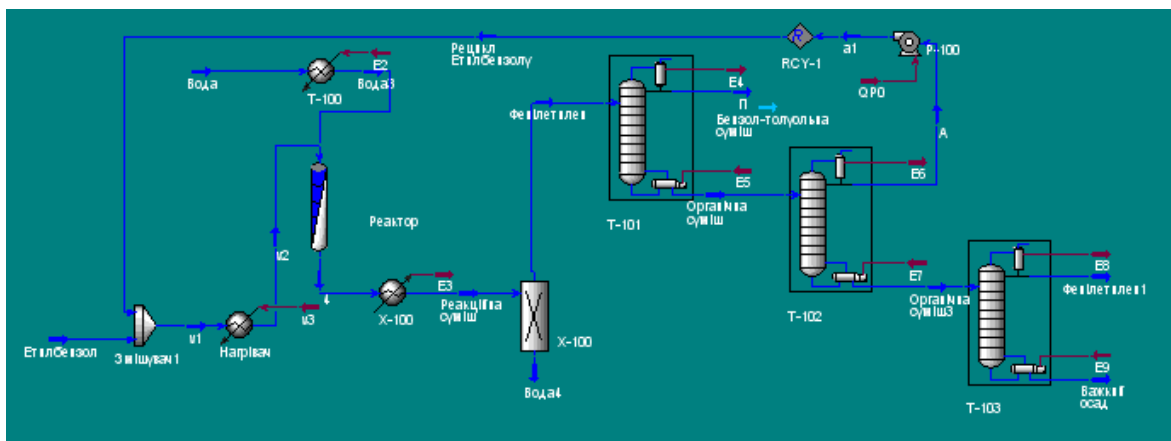


Рис. Схема отримання фенілетилену у програмному пакеті Aspen HYSYS 2006

Особливою складністю є моделювання ректифікаційної колони, так як знадобляться поглибленні знання процесу, у тому числі термодинамічні властивості речовин.

У результаті моделювання ми отримали розрахунок технологічної схеми отримання фенілетилену у програмному продукті Aspen HYSYS 2006. Матеріальний баланс завдяки програмному продукту Aspen HYSYS 2006 розраховано и в таблицях виводяться по кожному апарату.

Результати моделювання були використані для розрахунку матеріального балансу виробництва фенілетилену, визначення параметрів потоків та необхідних умов ведення процесу.

1. Бугаєва Л.Н., Безносик Ю.О., Статюха Г.О. Рішення хіміко-технологічних задач із використанням програми ASPEN PLUS. Київ, Політехніка, 2007. - 72 с.

ПРОЦЕС УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ПЕТ ШЛЯХОМ РОЗКЛАДУ ПІД ДІЄЮ ЛУГІВ

Старостін А.Р., Плахотнік С.А.

Національний Технічний Університет України „Київський Політехнічний Інститут”
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4
star_tos@ukr.net

Світове виробництво пластмас зростає на 5-6% щорічно і, за прогнозами, до 2010г. досягне 250 млн. тонн. Використання тільки пластмасової упаковки пов'язане з утворенням відходів у розмірі 40 - 50 кг/людину на рік. Основна питома вага в загальній масі полімерних відходів належить поліетилентерефталату (ПЕТФ) – приблизно 25%. Щорічно зростання світового ринку ПЕТ складає в середньому 10%, тому розробка нової передової технології переробки ПЕТ відходів – актуальне завдання, як з погляду поліпшення екологічної ситуації в країні, так і з погляду подальшого розвитку переробних галузей промисловості.

Методи переробки та утилізації відходів ПЕТФ поділяють на механічні, термічні та хімічні. Найбільш перспективними для вирішення даної проблеми є хімічні методи, які дозволяють не тільки утилізувати відходи полімерів, а й повернути отримані після переробки вторинні матеріали до виробничого процесу.

Серед усіх хімічних методів розкладу ПЕТ найбільш раціональним є омилення під дією лужного реагенту.

В роботі досліджується високоекологічна технологія утилізації відходів ПЕТ. Продуктами реакції є терефталат натрію та етиленгліколь, які можна знову використовувати у виробництві різноманітних полімерних матеріалів або застосовувати як цільові вторинні матеріали.

Технологічний процес (рис.1.) реалізується наступним чином: у змішувачі 1 готується лужний реагент, який поступає у реактор 2, в якому проводиться реакція омилення поліетилентерефталату. Отримана суспензія на фільтрі 3 розділяється на терефталат та рідку фазу. В колоні 4 рідка фаза розділяється на етиленгліколь та розчинник, який рециркулює.

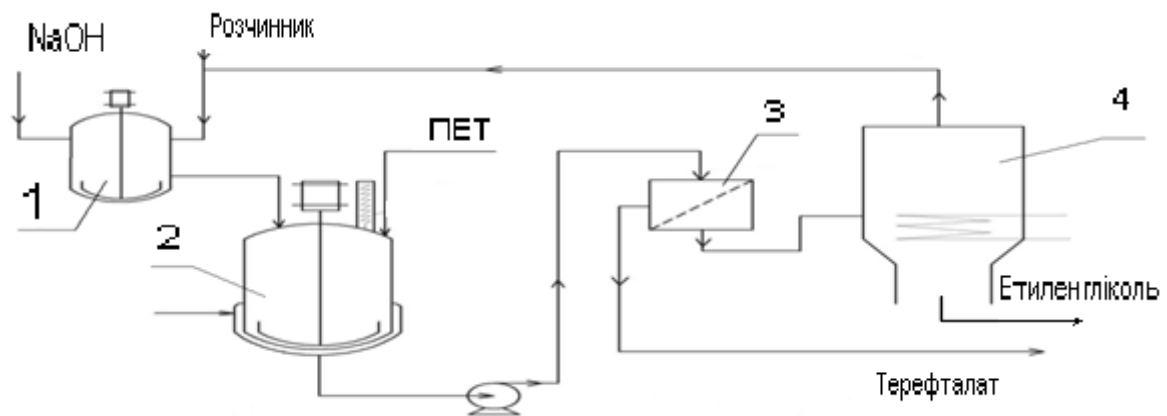


Рисунок 1 – Схема переробки відходів ПЕТ

Запропонована схема дозволяє проводити утилізацію ПЕТ без значних затрат реагентів та електроенергії. Значною перевагою є також відсутність побічних продуктів та шкідливих викидів.

В результаті досліджень було визначено, що оптимальними параметрами процесу є співвідношення ПЕТ: NaOH: розчинник, як 2:1:5, і температура 60⁰С. За таких умов повне омилення ПЕТ відбувається на протязі чотирьох годин, що забезпечується достатньою швидкістю дифузії продуктів розкладу від поверхні полімеру.

ВИКОРИСТАННЯ ЗАСОБІВ КОМП'ЮТЕРНО-ІНТЕГРОВАНИХ МЕТОДІВ ДЛЯ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ЕТИЛЕНОКСИДУ

Колябіна Д.О

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
Київ-56, пр. Перемоги 37

amimio@i.ua

Оксид етилену є одним з найбільш великотонажних продуктів органічного синтезу. Найважливішою умовою успіху при таких виробництвах є вибір, а при необхідності і створення вискоелективних енерго- і ресурсозберігаючих технологій хімічних виробництв. Для цього потрібна реалізація цілого комплексу заходів і, одним з найважливіших є вживання досить точних методів розрахунку хіміко-технологічних процесів, що неможливе без вживання сучасних комп'ютерно-інтегрованих технологій.

В останнє десятиліття широке використання отримали так звані пакети моделюючих програм для комп'ютерного моделювання хімічних виробництв. Вони використовують фізико-хімічні моделі окремих процесів хімічної технології, дозволяють вирішувати велику різноманітність завдань комп'ютерного моделювання.

Етапи створення моделюючої схеми в симуляторі:

1. Створення нового файлу(*Case* або команду *File New*)
2. Вибір компонентів з *Component List*
3. Задання реакцій, що присутні в XTC(*Fluid Pkgs – Add- SRK- Rxns- Reaction Component Selection*)
4. Обираємо необхідні апарати з бази
5. Поєднуємо апарати між собою потоками, задаємо їх властивості
6. Проводимо симуляцію

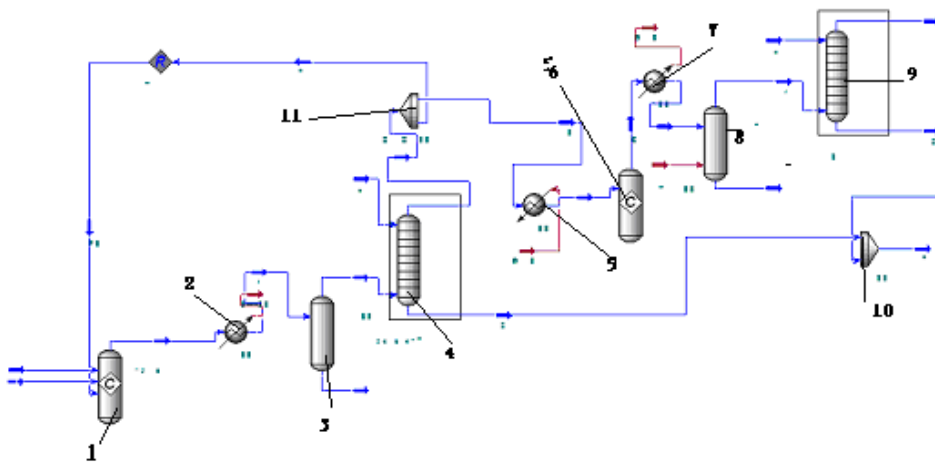


Рис1-Модель технологічної схеми отримання етиленоксиду
1,6-реактор, 2,7-охолоджувач, 3,8-сепаратор, 4,9-ректифікаційна колона, 5-нагрівач, 10-змішувач, 11-розподільник

Виконання даних етапів дає змогу отримати моделюючу схему, яка в свою чергу дає змогу отримати матеріальні склади потоків.

НЕЧІТКЕ ОЦІНЮВАННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ ДЛЯ ГАЗОТУРБІННИХ УСТАНОВОК

Полякова К.М., Бугаєва Л.М.

Національний технічний університет України «КПІ»
м. Київ, пр. Перемоги, 37, каф. КХТП, тел. +38(044)241-76-12
E-mail: poliakova_k@ukr.net

Великий вплив на загальну економічність, надійність, довговічність і екологічну безпеку газотурбінного двигуна (ГТД) має якість повітря, яке поступає до нього. Повітря зазвичай містить пилові частинки, які призводять до абразивного зносу і забруднення елементів рухомих елементів ГТД. Тому повітря, що подається до ГТД, обов'язково треба очищувати.

Об'єктом дослідження роботи є циліндровий повітряний фільтр ФЦ-6-1,0/2 комплексного повітроочисного пристрою для газотурбінного двигуна ДН-80Л.

Для дослідження і прогнозування процесу очищення атмосферного повітря фільтром у середовищі MATLAB був проведений розрахунок значення ефективності фільтру при різних вхідних параметрах за методом Девіса. На ступінь очищення фільтру впливає велика кількість чинників, серед яких: температура повітря на вході, його швидкість та діаметр часточок пилу. Всі ці параметри можна вважати нечіткими, тому що їх величини не можуть бути точно визначені в будь-який момент часу. Тому й для оцінки ефективності фільтру при різних параметрах атмосферного повітря було застосовано нечітке моделювання із допомогою пакету *Fuzzy Logic MATLAB 7*. Для нечітких вхідних параметрів, вказаних вище, були задані інтервали зміни та функції приналежності. Ефективність фільтру на виході розглядалась як нечіткий вихідний параметр. Крім того було сформовано 10 правил, які встановлюють взаємозв'язок між нечіткими характеристиками.

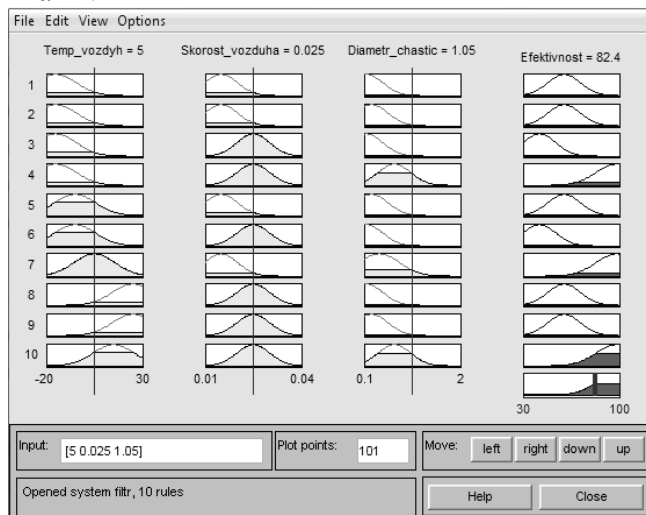


Рисунок 1 – Діаграма нечіткого логічного виводу

Результати нечіткого висновку представлено на рис. 1. Отримана діаграма надає інформацію про ефективність фільтру (%) при різних значеннях вхідних параметрів повітря. Так діаграма може бути побудована і для інших вхідних і вихідних параметрів, що дозволить оцінити зміну ефективності процесу при будь-якій зміні його параметрів.

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО ТРИ-РИФОРМІНГУ МЕТАНУ В ІНТЕГРАЛЬНОМУ ПРОТОЧНОМУ РЕАКТОРІ

Ткаченко А.А., Безносик Ю.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, Київ-56, пр. Перемоги, 37, (044)4067612

mojjjj@yandex.ru

Три-риформінг - це комбінація CO_2 риформінгу, парового риформінгу та часткового окислення метану у реакторі для ефективного виробництва корисного для промисловості синтез-газу ($CO + H_2$). Три-риформінг може не тільки виробляти синтез-газ з потрібним відношенням H_2 / CO , а й може виключити утворення вуглецю. Використання Ni каталізатора на оксидній основі дозволяє отримати більш ніж 95% конверсію CH_4 та близько 80% – CO_2 .

Розглянемо математичну модель три-риформінгу синтез-газу в реакторі заповненим твердим пористим матеріалом. На вхід подаються реагенти CH_4 , O_2 , CO_2 та H_2O у заданому складі, виходом являються газоподібні продукти.

Математична модель складає систем у рівнянь:

$$\begin{aligned} \varepsilon \sum_i c_i u_i \frac{\partial T_g}{\partial t} &= \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial x} \right) + \alpha (T_s - T_g) + \varepsilon \sum_{j_{gas}} Q_j W_j - G \frac{\partial T_g}{\partial x}, \\ (1 - \varepsilon) c_s \rho_s \frac{\partial T_s}{\partial t} &= (1 - \varepsilon) \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \right) + \alpha (T_g - T_s) + (1 - \varepsilon) \sum_{j_{het}} Q_j W_j, \\ \varepsilon \frac{\partial u_j}{\partial t} &= \varepsilon \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial u_i}{\partial x} \right) + \varepsilon \sum_{j_{gas}} (\beta_{ij} - \alpha_{ij}) W_j - \varepsilon \frac{\partial u_i v_g}{\partial x}, \\ p &= \sum_i p_i = RT_g \sum u_i, \end{aligned}$$

де u_i – молярна концентрація в i -му газовому компоненті; α – міжфазний коефіцієнт теплопередачі; D_i – коефіцієнт дифузії i -го компоненту; α_{ij} та β_{ij} – стехіометричні коефіцієнти;

Систему рівнянь завершують граничні умови враховуючи потік газу, тобто це випадок де реактор безперервно отримує постійну кількість свіжої газової суміші. Чисельним рішенням системи рівнянь є вихідні параметри: концентрація продукту реакції та температури твердого матеріалу та газу, як функції часу в кожній точці реактора.

Кінетика процесу три-риформінгу основана на законі:

$$r(i) = A \exp\left(\frac{-E_{app,i}}{RT}\right) (P_{CO_2})^{\alpha,i} (P_{H_2O})^{\beta,i}$$

де i – CH_4 чи CO_2 ; $r(i)$ – швидкість перетворення; (α, i) , (β, i) – порядок реакцій.

Рівняння кінетики може включати в себе елементи, які містять парціальні тиски CH_4 та O_2 . В нашому випадки прийемо парціальні тиски константами і будемо знаходити тільки CO_2 .

Розроблена математична модель три-риформінгу метану для пористих каталітичних систем у реакторі інтегрального проточного типу дозволяє оцінювати вплив факторів (температури, концентрації компонентів) на процес та порівнювати експериментальні результати роботи з метою впливу хімічних факторів на активність та селективність процесу.

ДО ПИТАННЯ ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНОГО РИЗИКУ НЕБЕЗПЕЧНОГО ОБ'ЄКТУ

Запорожець Ю.А.

Національний технічний університет України «КПІ»

м. Київ, пр-т Перемоги, 37, каф. КХТП, тел. +38(044)241-76-12, 241-94-43

Концепції стійкого розвитку суспільства ставить завдання формування стратегії забезпечення безпеки людини, суспільства і держави, що в техносфері означає запобігання надзвичайним ситуаціям. Вирішення цих завдань вимагає ухвалення науково обгрунтованих управлінських рішень, планування заходів безпеки для зниження ризику виникнення надзвичайних ситуацій, а також мінімізації можливих наслідків як після інцидентів, так і при регламентному функціонуванні хімічно небезпечних об'єктів.

В даний час розроблена велика кількість методик для оцінки наслідків аварій на хімічно небезпечних об'єктах[1], але вони, як правило, оцінюють наслідки надзвичайних ситуацій або ризику аварій (за можливими сценаріями) і не дають можливість визначити значення хімічного і (або) екологічного ризику в умовах регламентної роботи підприємства, які завжди відмінні від нульового значення.

У основі методу лежить схема кругообігу хімічних речовин (ХР) в системі «промислове підприємство - навколишнє середовище»[1]. Розглядалося формування хімічного ризику, пов'язаного з надходженням хімічних речовин в гідросферу, а саме: надходження (і переміщення) в поверхневу і ґрунтову воду; випаровування з поверхні рідини на ґрунті («калюжі») і переміщення у вологому повітрі.

Для визначення фактичних значень концентрації ХР використовувалися математичні моделі[2]. Для розрахунку забруднення підземних вод в результаті надходження стічних вод з об'єкту в підземні горизонти, а також в процесі фільтрації води з поверхневих вод використовувалася модель розповсюдження стічних вод в глибоко залягаючих горизонтах[2], яка дозволяє отримати об'єктивне уявлення про процеси розповсюдження забруднень для даного класу виробництв. Так результати моделювання процесу фільтрації води з поверхневих вод представлено на малюнку 1.



Малюнок 1 Результат моделювання процесу фільтрації води з поверхневих вод.

Розроблений алгоритм дозволяє кількісно оцінити ризик змін у водному середовищі у зв'язку з надходженням хімічних речовин при регламентній роботі небезпечного об'єкту.

Посилання:

1. В.А. Владимиров, В.И. Измалков, А.В. Измалков Радиационная и химическая безопасность населения/ Монография; МЧС России.-М.: Деловой экспресс, 2005.-544с.
2. Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-15: Сб. трудов XV Международ. науч. конф. В 10-и т. Т.4. Секция 4 / Под общ. ред. В. С. Балакирева. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2002. 180 с.

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ГЛИБОКОГО ОКИСЛЕННЯ МЕТАНУ НА ПАЛАДІЄВОМУ КАТАЛІЗАТОРІ В ПРИСУТНОСТІ ДВООКСИДУ СІРКИ

Гуля Н.В., Безносик Ю.О.

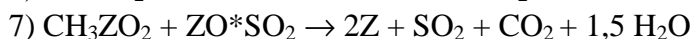
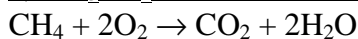
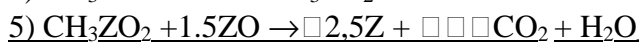
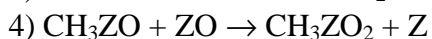
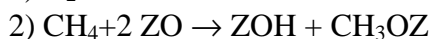
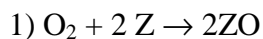
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, Київ-56, пр. Перемоги, 37, (044)4067612

gulechka@ukr.net

Робота присвячена важливій та актуальній темі – дослідженню впливу металів платинової групи (Pd, Pt, Rh) на активність і сіркостійкість Cu – Ni – Co – оксидного композиту на основі ітрій стабілізованого діоксиду цирконію в реакціях окислення метану киснем. Створення середньо температурних (500 – 800⁰C) твердо оксидних паливних елементів (ТОПЕ) прямого окислення вуглеводного палива є пріоритетною задачею сучасної автономної енергетики. Як тестові для вивчення каталітичних властивостей анодних матеріалів використовують реакції окислювального перетворення метану, зокрема реакцію глибокого окислення.

В результаті аналізу експериментальних результатів, одержаних в Інституті фізичної хімії НАН України, стосовно глибокого окислення метану на композитах на основі оксидів перехідних металів (Cu – Ni – Co) та ітрій стабілізованого діоксиду цирконію, промотованих металами платинової групи побудована кінетична модель процесу окислення метану в присутності SO₂.

Глибоке окиснення метану на Pd в присутності SO₂ можна описати наступною схемою:



Розрахунок кінетики проводиться у два етапи:

1) Розрахунок кінетичних рівнянь за допомогою Mathematica, в результаті якого отримуємо криві залежності покриття поверхні від часу;

2) Розрахунок залежності швидкості реакції від концентрації CH₄ у присутності різних концентрацій SO₂ за допомогою пакета MathCad.

Швидкості окремих стадій процесу із урахуванням рівнянь матеріального балансу можна представити так:

$$r_1 = k_1 \cdot C_{O_2} \cdot (1 - \theta_O - \theta_{OH} - \theta_{RO} - \theta_{RO_2} - \theta_{O*SO_2})^2 \quad r_2 = k_2 \cdot C_{RH} \cdot \theta_O^2 \quad r_3 = k_3 \cdot \theta_{OH}^2$$

$$r_4 = k_4 \cdot \theta_{RO} \cdot \theta_O \quad r_5 = k_5 \cdot \theta_{RO_2} \cdot \theta_O^{1.5} \quad r_6 = k_6 \cdot C_{SO_2} \cdot \theta_O - k_{-6} \cdot \theta_{O*SO_2} \quad r_7 = k_7 \cdot \theta_{RO_2} \cdot \theta_{O*SO_2}$$

В результаті проведених комп'ютерних розрахунків показано, що при збільшенні кількості SO₂ активність композитів суттєво зменшується. Таке зниження активності каталізаторів пов'язане з утворенням поверхневих лабільних комплексів, кисень яких не втрачає здатності окислювати метан, хоча реакційна здатність екранованого таким чином кисню нижча.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ НЕЧЕТКИХ МНОЖЕСТВ

Демидовский Р.Ю., Безносик Ю.А.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

03056, Киев-56, пр. Перемоги, 37, (044)4067612

demidovskiy@bigmir.net

Любой химический процесс требует знания массового и энергетического балансов, термодинамики, химических реакций, экологии и экономики. Авторы работы объединили воздействия на окружающую среду в процесс через массовый баланс. Он связывает воздействие на окружающую среду с некоторым измеримым количеством этого воздействия, таким как расход потоков, состав и химическая особенность определенных воздействий на окружающую среду. Особенность определенных воздействий может быть вычислена при использовании метода нечетких множеств. Использование нечеткости включает в себя два основных шага: объединение и ранжирование. Объединение определяет конечное полезное значение (затраты на работу выраженные через нечеткие числа) для каждой альтернативы путем группировки критерия качества работы различных индивидуальных критериев. Ранжирование включает в себя упорядочение всех альтернативных решений, основанных на получении результата методами нечеткой логики конечного выгодного значения.

Предложенная методика была использована при оценке альтернативных технологий при проектировании систем очистки отходящих газов химического предприятия. Различные альтернативные технологии обработки эффективны для удаления различных загрязнителей и, дополняя друг друга, увеличивают эффективность обработки, если используются последовательно и параллельно. Различные альтернативы обработки могут быть сгруппированы, чтобы осуществить полную стратегию обработки. Определенные стратегии обработки представлены в таблице, которые оценены во второй стадии предложенной методологии.

Предложенный алгоритм был применен к каждому варианту обработки для оценки функции полезности на первой и второй стадиях. Было проведено ранжирование каждой из предложенных альтернативных технологий и ранжирование порядка различных стратегий обработки. Были найдены соответствующие альтернативы и произведено сравнение технологий очистки в зависимости от различных категорий. Чтобы сравнить доступные технологии была произведена вторая стадия оценивания. Стратегия обработки S_3 , была оценена как лучшая система очистки и оценена лучше всего.

Стратегии	Система технологий	Комментарии	Ранжирование	
S_1	Циклон + Абсорбция (хемосорбция) A4 + A7	Циклон Хемосорбция растворами карбамида	0.699	2
S_2	Циклон + Каталитическое восстановление A4 + A9	Циклон Высокотемпературное каталитическое восстановление	0.664	5
S_3	Циклон + Адсорбция цеолитами A4 + A13	Циклон Адсорбция цеолитами	0.708	1

Циклон и адсорбция хорошо себя зарекомендовали в настоящее время. Кроме того, эксплуатационные расходы и воздействия на окружающую среду этих технологий являются самими минимальными.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ИЗ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ В ЦИКЛОНЕ С ТАНГЕНЦИАЛЬНЫМ ПОДВОДОМ

Плашихин С.В., Безносик Ю.А.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

03056, Киев-56, пр. Перемоги, 37, (044)4067612

plashihin@rambler.ru

Технические, экономические или технологические разработки, направленные на повышение эффективности циклонов невозможны без изучения гидродинамических особенностей процесса осаждения частиц и их движения во вращающемся потоке газа. Создание математической модели движения аэрозольной частицы в закрученном потоке позволит оценить эффективность пылеулавливания и выявить влияющие на нее факторы.

Рассмотрим извлечения твердой фазы из газовой среды в циклоне с тангенциальным подводом воздуха. Процесс происходит следующим образом. Подлежащий очистке воздух (или иной газ) движущегося по окружности вокруг оси циклона. Твердые частицы более высокой плотности, чем газ, под действием центробежной силы инерции смещаются к внешней стенке циклона. Центробежное ускорение в циклоне в несколько сот или тысячу раз больше ускорения свободного падения. Вследствие чего даже весьма маленькие частицы пыли не в состоянии следовать за линиями тока газов и под влиянием центробежной силы выносятся из кривой движения газов по направлению к стенке.

При рассмотрении центробежного эффекта сепарирования будем считать уловленными частицы, достигшие внешней (наружной) стенки циклона или внешней стенки секции, если циклон разделен на секции с криволинейными каналами. Процесс сепарации частиц пыли рассмотрим как совокупность движения одиночных частиц в потоке, движущихся по окружности в канале с твердой наружной стенкой с радиусом кривизны R . Взаимодействие частиц, их дробление и слияние учитываться не будет.

При составлении математической модели движения аэрозольной частицы в закрученном потоке мы принимаем также следующие допущения:

- влияние турбулентных пульсаций скорости на движение частицы не учитываем;
- течение воздуха рассматривается как установившееся;
- осредненная скорость движения воздуха постоянна по времени и по сечению, эффект проскальзывания частиц относительно газа отсутствует;
- затуханием и переформированием тангенциальной скорости v_T вдоль потока пренебрегаем;
- тангенциальная скорость частиц равна тангенциальной скорости газового потока в точке, в которой они находятся;
- частицы имеют форму шара с диаметром d .

Создание математической модели движения частицы пыли в закрученном потоке позволило нам оценить влияние различных факторов на эффективность улавливания пыли в циклонах, а также создать методику оценки эффективности пылеуловителя. Полученные результаты позволяют нам сделать следующие выводы:

при движении частицы в закрученном потоке радиальное смещение частицы определяется свойствами частицы, скоростью газового потока, вязкостью потока.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ТЕХНІЧНОГО ВУГЛЕЦЮ

Бруснік С.Н., Сангінова О.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, olga.sanginova@gmail.com

Технічний вуглець застосовують переважно для виготовлення шин і гумових технічних виробів. Одним із способів отримання цієї порошкоподібної речовини є термічне розкладання вуглеводнів в умовах неповного турбулентного горіння. Сировина являє собою вуглеводневі фракції, що википають за температури понад 200°C й утримують значну кількість ароматичних вуглеводнів. Серед продуктів нафтопереробки найбільш широко застосовують термогазойль, зелену оливу, екстракти газойлів каталітичного крекінгу, а з продуктів коксохімії – антраценову оливу, хризенову фракцію та пековий дистилат. Крім технічного вуглецю, в процесі утворюються відхідні гази, що складаються з об'ємних часток: оксиду вуглецю 10 – 16%, водню 10 -14%, діоксиду вуглецю 4 – 7%, метану та вищих вуглеводнів до 1%, кисню 0,4% і азоту 69 – 72%.

У роботі представлено результати моделювання процесу одержання технічного вуглецю термічним розкладанням вуглеводнів у середовищі Hysys (рис. 1). Установа складається з відділень підготовки сировини, реакторного уловлювання, грануляції, складування продукції й утилізації відходів. У відділенні підготовки сировини виконуються операції приготування робочих сумішей, їх зневоднення, очищення від механічних домішок, нагрівання до потрібної температури і введення присадок у сировину (апарати: відцентрові насоси, парові нагрівники, вологовипарник з піновідділювачем, піч і фільтр). У реакторному відділенні сировина розкладається у високотемпературному потоці продуктів згоряння з утворенням технічного вуглецю, а також відбувається охолодження сажегазової суміші (апарати: реактор, повітропідігрівник, колектор, холодильник - зрошувач). У відділенні уловлювання виділяється технічний вуглець з газоподібних продуктів реакції (апарати: циклони, рукавні фільтри, калорифер, вентилятори). У відділенні грануляції технічний вуглець очищається від сторонніх крапель, ущільнюється та гранулюється (апарати: змішувач – гранулятор, сушильний барабан, елеватор, конвеєр, сепаратор).

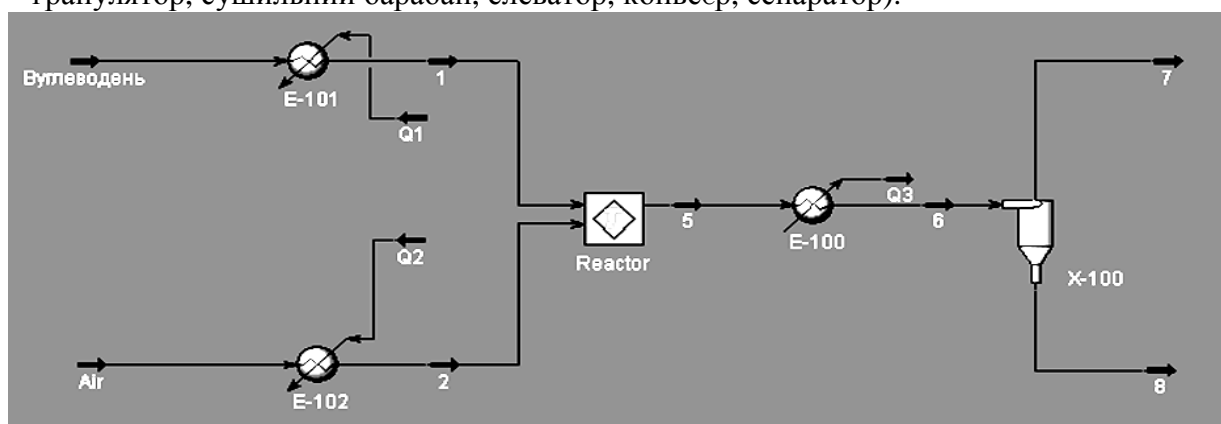


Рисунок 1 – Схема виробництва технічного вуглецю, розроблена в Hysys

Результати моделювання були використані для розрахунку матеріального балансу схеми, визначення параметрів потоків та необхідних умов ведення процесу виробництва технічного вуглецю.

КОМП'ЮТЕРНИЙ РОЗРАХУНОК ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ЕТАНАЛЮ

Гаршин В.Р.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

м. Київ, пр-т Перемоги, 37, каф. КХТП, тел. +38(044) 406-82-12

e-mail: flatik@ukr.net

Метою даної роботи є комп'ютерний розрахунок процесу отримання етаналю. За об'ємами виробництва етаналь наряду з формальдегідом стоїть на першому місці серед інших альдегідів. Вони використовуються в якості сировини для виробництва оцтової та пероцтової кислоти, оцтового ангідриду, молочної кислоти, акрилонітрилу і ефіру акрилової кислоти, пентаеритриту, бутадіолу-1,3, кротонового альдегіду, *n*-бутанолу та ін.

В промисловості етаналь отримують з трьох видів сировини: етилену, етанолу, ацетилену. Найбільш перспективним є метод отримання етаналю прямим окисленням етилену в присутності водного розчину солей міді та паладію. При цьому протікають дві реакції, які проводять по стадійно або в одному реакторі. Перша стадія – окислення етилену, друга – окислення металічного паладію. [1]

В двохстадійному процесі (рис.) окислення етилену і регенерацію каталізатора повітрям проводять окремо. В реактор 1 з кислотривкою насадкою подають етилен і регенований каталізаторний розчин, при чому реакцію ведуть при 0,8-0,9 МПа і 100-115 °С. Отриманий розчин етаналю в відновленому каталізаторному розчині дроселюють і направляють у відпарну колону 3, де відганяють етаналь і розчинені гази, які надходять на наступне розділення. Каталізаторний розчин з нижньої частини відпарної колони подають насосом при ≈ 1 МПа в регенератор 2; туди вводять повітря, що окислює сіль до вищого валентного стану. Регенований розчин повертають в реактор 1.

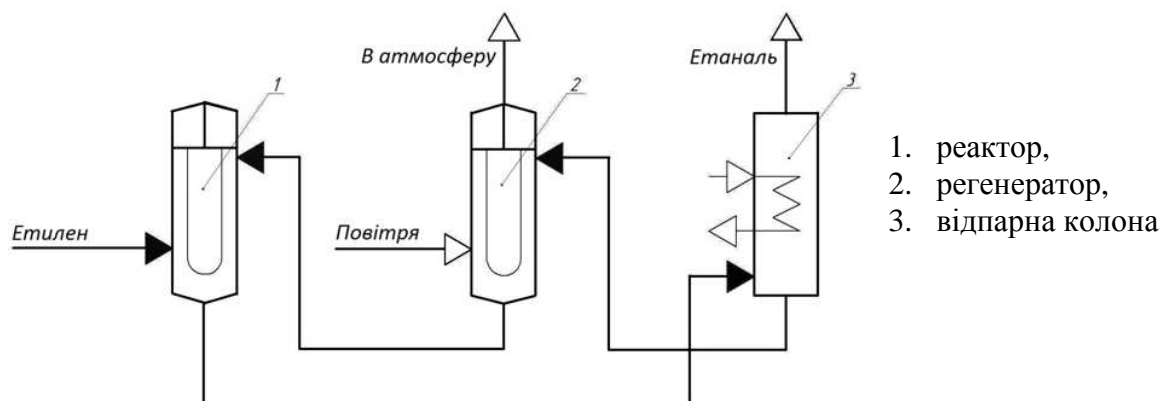


Рисунок – Схема двохстадійного синтезу етаналю при окисленні етилену повітрям

Матеріальні та теплові баланси було розраховано у середовищі MathCAD 14. Також розроблено обчислювальний модуль у середовищі програмування Delphi 7 для розрахунків вхідних та вихідних потоків реактору синтезу, кінетичної моделі процесу та конструкційних параметрів реактору. Розроблено також схему автоматизації (підібрані засоби контролю та управління), завдяки якій можливий вихід етаналю становить 98%.

1. Гутник С.И., Сосонко В.Е., Гутман В.Д.. Расчеты по технологии органического синтеза. М.: Химия, 1988. – 152 с.

ОЦІНКИ ТЕХНОГЕННОГО РИЗИКУ ПРИ РЕГЛАМЕНТНІЙ РОБОТІ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБ'ЄКТА

Гопкало О.В.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”
м. Київ, пр-т Перемоги, 37, каф. КХТП, тел. +38(044) 406-82-12
e-mail: folja@ukr.net

Проаналізовано стан проблеми визначення техногенного ризику промислових об'єктів в умовах регламентної роботи і виявлено, що в Україні незадовільний стан техногенно-екологічної безпеки переважно обумовлено чинниками теплового, хімічного і радіаційного забруднення та фізичними процесами, що виникають у зонах впливу об'єктів підвищеної небезпеки.

Через економічну скруту в Україні зростання ризику виникнення аварій має додаткові підстави. Останнім часом скорочується державне фінансування заходів спрямованих на модернізацію виробничих фондів, постійно знижується рівень виконавчої та технологічної дисципліни, технології що використовуються не відповідають сучасним вимогам і т. ін.

Обґрунтовано актуальність визначення техногенного ризику, що дає змогу оцінити існуючу загрозу техногенного характеру для навколишнього середовища.

Проведено інформаційний аналіз існуючих математичних моделей щодо визначення техногенного ризику.

Техногенний ризик - комплексний показник надійності елементів техносфери. На сьогодні практичним інструментом дослідження рівнів небезпек технологічних комплексів є аналіз та кількісна оцінка техногенних ризиків, суть яких полягає в побудові сценаріїв виникнення та розвитку аварій. В Україні ще не існує, на жаль, загальноприйнятих методик оцінки техногенного ризику для технологічних комплексів.

Перша стадія аналізу ризику – попередній аналіз небезпек, що включає не тільки попереднє виявлення елементів системи або подій, які ведуть до небезпечних ситуацій, але й використання формалізованих (кількісних) прийомів. Друга стадія – виявлення послідовності небезпечних ситуацій, побудова „дерев відмов” й „дерев подій”. Третя стадія - аналіз наслідків.

Для розрахунку ймовірності ризику використовується модель кількісної оцінки ризику у ймовірнісному вигляді (ймовірнісна модель оцінки ризику). Ймовірність P_j виникнення j -ої аварійної ситуації (S_j) від u -ої відмови визначається по співвідношенню:

$$P_j = 1 - \prod_{u=i}^U (1 - P_{ju}),$$

$$u = 1, 2, \dots, U; i = 1, 2, \dots, N; j = 1, 2, \dots, M,$$

де U - число відмов, що призводять до j -ї аварійної ситуації; P_{ju} - ймовірність виникнення u -их відмов, що призводять до j -ої ситуації; M - кількість ситуацій.

Модель призначена для оцінки ризику виникнення аварій на хімічно небезпечних об'єктах, що розвиваються по багатьом сценаріям, що в свою чергу призводять до різних наслідків.

1. Надежность технических систем и техногенный риск [Текст] / Акимова В.А., Лапина В.Л., Попова В.М., Пучкова В.А., Томакова В.И., Фалеева М.И.- М.:ЗАО ФИД "Деловой экспресс", 2002 - 368 с.

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ВИРОБНИЦТВА СОЛЯНОЇ КИСЛОТИ МЕТОДОМ ЗАНУРЕНОГО ГОРІННЯ

Климюк О.О., Складанний Д.М.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37

klymiuk@kpi.cc

Соляна кислота широко використовується в різних галузях народного господарства та по об'єму виробництва між кислот займає третє місце – після сірчаної та азотної. [1] Застосування прийомів та методів системного аналізу дозволяє створити спрощену модель технологічної схеми, а також визначити оптимальні техніко-економічні показники процесу, а й ретельно дослідити основні стадії отримання соляної кислоти, розрахувати матеріальний баланс установки, визначити параметри потоків обраної хіміко-технологічної схеми (ХТС) та визначити необхідні умови проведення процесу.

Метою даної роботи є створення моделі процесу виробництва соляної кислоти методом зануреного горіння, яку можна застосувати як для вирішення задачі аналізу, так і синтезу процесу.

Моделюючим середовищем для виконання мети дослідження обрано програма-симулятор HYSYS v 2.0 фірми Huprotech [2]. Модель, розроблена у програмі Hysys представлена на рис 1.

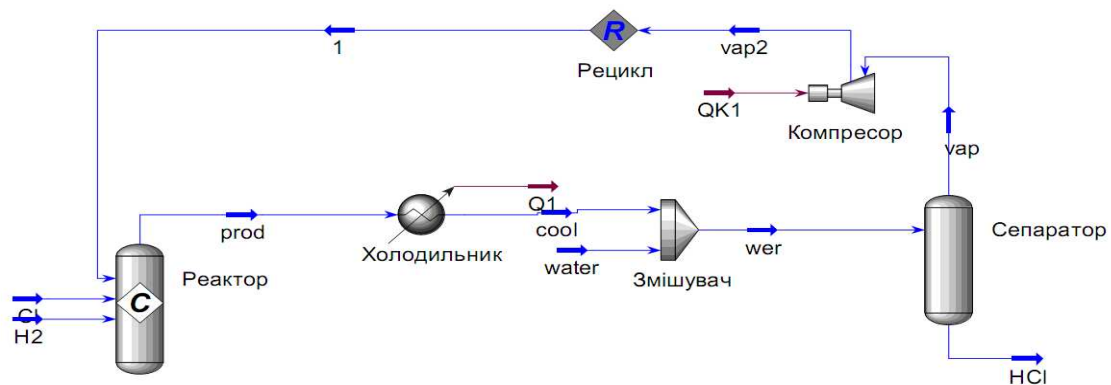


Рисунок 1 – Модель процесу виробництва соляної кислоти методом зануреного горіння у програмі-симуляторі Hysys

З використанням цієї моделі можна вирішити наступні задачі:

1. Створити набір одиниць вимірювання.
2. Вибрати компоненти, які будуть брати участь в процесі.
3. Створити пакет властивостей
4. Задати параметри потоків сировини
5. Створити та розрахувати апарати

1. Дыбина П.В. / Расчеты по технологии неорганических веществ // *Текст*. – Дыбина П.В., Соловьева А.С., Вишняк Ю.Н. / – М.: Высшая школа, 1967. – 524 с., ил.

2. Hysys v 2.0. Totorial [*Електронний ресурс*]. / Huprotech. – Електрон. дані. – Huprotech, 2003. – 1 електрон. опт. диск (CD-ROM) 12 см. – Систем. вимоги: Pentium-133; 32 Mb RAM; CD-ROM Windows 95/98/2000/NT/XP. – Назва з тит. екрану.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ АРСЕНАТУ КАЛЬЦІЮ

Лосева А.М., Сангінова О.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37
olga.sanginova@gmail.com

Арсенат кальцію широко використовують в якості отрути для боротьби зі шкідниками в сільському господарстві та при опиленні бавовняних полів. Ця речовина дуже ефективна проти всіх основних видів шкідників. Визначення оптимальної схеми отримання арсенату кальцію є важливою та актуальною задачею.

Застосування прийомів та методів системного аналізу дозволяє не тільки визначити оптимальні техніко-економічні показники процесу, а й ретельно дослідити основні стадії отримання арсенату кальцію, розрахувати матеріальний баланс установки, визначити параметри потоків обраної хіміко-технологічної схеми (ХТС) та визначити необхідні умови проведення процесу.

Комп'ютерні технології розрахунку ХТС дозволяють розв'язувати сформульовані задачі із необхідною точністю. Зокрема, використання програм-симуляторів, таких як Hysys, ChemCad, Aspen Plus, зменшують час на розрахунок загальних та покомпонентних витрат, складів потоків, температури та ентальпії проміжних й вихідних потоків та параметрів кожного елементу системи. В даній роботі в якості програми-симулятора обрано пакет Hysys 3.2 та застосовано термодинамічну модель Extended NRTL. Схему розрахунку процесу виробництва арсенату кальцію у середовищі Hysys подано на рис. 1.

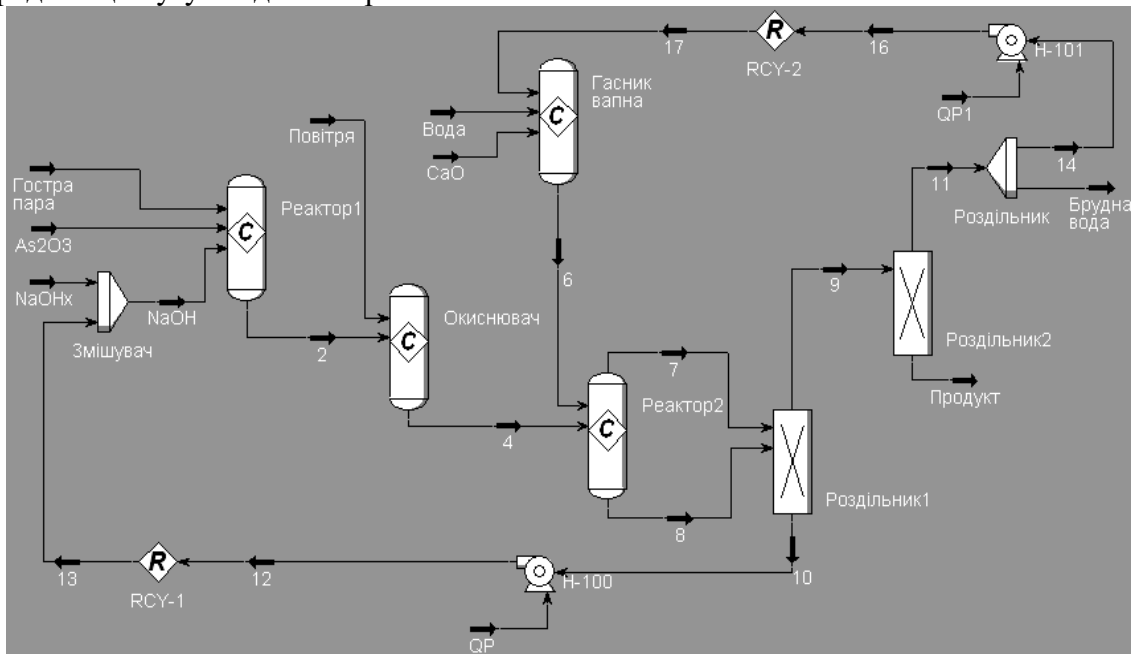


Рисунок 1 – Схема виробництва арсенату кальцію, розроблена в Hysys

Результати моделювання були використані для розрахунку матеріального балансу схеми, визначення параметрів потоків та необхідних умов ведення процесу виробництва арсенату кальцію.

ОСОБЛИВОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕХНОГЕННОГО РИЗИКУ НА ОБ'ЄКТАХ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПРИ ПРОЕКТУВАННІ

Назаренко М.В.

Національний технічний університет України «КПІ»
м. Київ, пр. Перемоги, 37, каф. КХТП, тел. +38(044)241-76-12
e-mail: puma_sm@ukr.net

Проаналізовано стан проблеми визначення техногенного ризику промислових об'єктів України та виявлено, що на об'єктах хімічної небезпеки здебільшого, використовують морально застарілі технології, оснащені зношеним обладнанням. Під час щорічних перевірок стану техногенної безпеки на промислових об'єктах постійно фіксують чисельні порушення норм охорони праці, пожежної, екологічної та санітарно – епідеміологічної безпеки. Виявлено випадки проектування та побудови потенційно – небезпечних промислових об'єктів без дотримання норм з техногенної безпеки . Метою визначення ризику на етапі проектування є визначення рівня техногенного ризику і його впливу на складові природного навколишнього середовища. Сучасна концепція оцінки впливу на навколишнє середовище (ОВИС) передбачає оцінку впливу на складові: атмосферу, гідросферу, ґрунт, людину (з врахуванням соціальних аспектів) [1].

Ризик – аналіз потенційно небезпечних об'єктів дає змогу реально оцінити існуючу загрозу техногенного характеру для навколишнього середовища та людини, виявити необхідні запобігаючі заходи для зменшення ступеню техногенного ризику та забезпечення сталого розвитку держави. Стосовно аналізу рівня безпеки розроблено декілька концепцій безпеки. У більшості країн світового співтовариства прийнята концепція «прийнятного ризику», яка дозволяє використовувати принцип «передбачити та попередити» [1]

Специфічність об'єктів хімічних технологій полягає у формуванні так званого хімічного ризику, що виникає при потраплянні хімічних речовин у навколишнє середовище, навіть, при нормальних умовах функціонування виробництва. Не існує одного методу виміру техногенного ризику. У кожному випадку визначаються його оцінки [1]:

- аналіз небезпеки та працездатності (АНП) передбачає регулярне обстеження об'єкту, для виявлення можливих відхилень від нормативів, а також є інструментом управління безпекою;

- аналіз видів та наслідків відмов (АВНВ) передбачає аналіз та структурування системи по видам відмов обладнання з описом того, як воно виходить з ладу, визначення дії відмови;

- аналіз дерев відмов (АДВ). Виявляються комбінації відмов та помилок персоналу, які можуть призвести до аварії. Аналіз, проведений на етапі проектування, визначає неочевидні види відмов та знаходження відмов обладнання в процесі експлуатації;

- індексні методи враховують вихідну інформацію для оцінки ризику на етапі проектування. Їх перевага у застосуванні безрозмірних індексних оцінок, котрі базуються на шкалі безпеки;

- метод кількісного аналізу ризику. Метод дає можливість отримати кількісні оцінки імовірності «важкої аварії» з руйнуванням захисних оболонок та виходом небезпечних речовин в оточуюче середовище.

2. Алымов В.Т., Тарасова Н.П. Техногенный риск – М.:ИКЦ «Акадмкнига», 2006 – 118 с.

КОМП'ЮТЕРНИЙ РОЗРАХУНОК ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ВІНІЛХЛОРИДУ З ЕТИЛЕНУ

Нінювська М.І.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"
м. Київ, пр-т Перемоги, 37, каф. КХТП, тел. +38(044) 406-82-12
e-mail: Maria_ninovska@meta.ua

Метою даної роботи є комп'ютерний розрахунок процесу отримання вінілхлориду. Вінілхлорид – є одним з найбільш поширених продуктів органічного синтезу. Найпоширенішим є спосіб виробництва вінілхлориду з етилену. Він включає дві основні стадії: отримання дихлоретану прямим рідкофазним хлоруванням та дегідрохлорування 1,2-дихлоретану шляхом піролізу в паровій фазі [1].

Комп'ютерний розрахунок даного процесу (матеріальних і теплових балансів схеми) було виконано в середовищі HYSYS 3.2, з використанням термодинамічного пакету SRK (рис.). Оскільки дана технологічна схема містить рецикли, було застосовано методи системного аналізу для визначення оптимальної послідовності розрахунку схеми. Тому комп'ютерний розрахунок включає два етапи: 1) розрахунок схеми без рециклу; 2) розрахунок схеми з рециклом. Для розрахунку оптимальним виявилось розривання рециклу дихлоретану, що не прореагував.

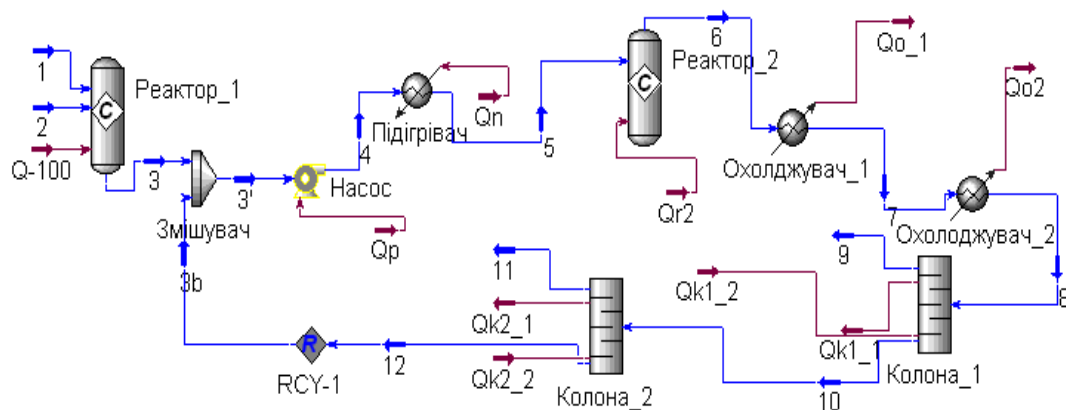


Рис. Технологічна схема синтезу вінілхлориду

За допомогою спроектованої в симуляторі схеми було визначено параметри стану потоків: молярні, масові, об'ємні витрати, теплові витрати і складено сумарний матеріальний баланс процесу (табл.). Вихід вінілхлориду становить 99,8%.

Таблиця – Сумарний матеріальний баланс

Параметр	Прихід	Розхід	Втрати, %
Молярні витрати кмоль/год	9 000,10	9 020,70	0,000
Масові витрати, кг/год · 10 ⁻⁴	56,45	58,50	0,000
Об'ємні витрати, м ³ /год	581,05	584,07	0,011

Також було розроблено обчислювальний модуль в середовищі Visual Basic 6.0 для розрахунку математичної моделі ректифікаційної колони, яка включає: рівняння матеріальних балансів колони і окремих її частин, математичний опис кінетики масообмінних процесів, що протікають в колоні. Результати розрахунків за допомогою розробленого модуля співпадають з отриманими в симуляторі. Таким чином, розроблена схема може бути використана для розрахунку процесу промислового отримання вінілхлориду.

2. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. – 328 с.

РОЗРАХУНОК РІВНОВАЖНОГО СКЛАДУ ПРОДУКТІВ ГАЗИФІКАЦІЇ ТВЕРДОГО ПАЛИВА В СЕРЕДОВИЩІ EXCEL ТА MATHCAD

Голубева М.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
Проспект Перемоги 37, м. Київ, 03056, Україна; тел.: 8(044)4549735
e-mail: golubevamv@mail.ru

Сучасні технології отримання водню і воденьвмісних газів базуються на використанні природного газу і нафти. Але наукові прогнози показують, що світове видобування природного газу і нафти може досягти свого максимуму через 15-25 років з подальшим спадом їх видобування. Виходячи з цього, актуальною і перспективною задачею є переробка твердого палива, в тому числі низькосортного, у вуглеводневу сировину та водень шляхом його газифікації. При цьому, склад газів, що отримують, можна варіювати в широких межах.

Розроблено алгоритми та програми розрахунку процесу газифікації твердого палива різними окисниками. Рівноважний склад газів залежить від умов процесу газифікації (температури, тиску та складу дуття). За видом дуття розрізняють газифікацію повітряну, пароповітряну, парокисневу, парову, киснево-вуглекислотну.

Для розрахунку рівноважного складу продуктів газифікації твердого палива необхідно вирішити систему рівнянь, яка, наприклад, для пароповітряного дуття, має наступний вигляд:

$$K_{P1} = \frac{P_{CO} \cdot P^3 H_2}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}} \quad (1); \quad K_{P2} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \quad (2); \quad K_{P4} = \frac{P^2 CO}{P_{CO_2}} \quad (3)$$

$$\frac{2 \cdot P_{CH_4} + P_{H_2O} + P_{H_2}}{2 \cdot P_{CO_2} + P_{H_2O} + P_{CO}} = \frac{P_{H_2O}}{2 \cdot P_{O_2} + P_{H_2O}} = A \quad (4)$$

$$\frac{P_{N_2}}{2 \cdot P_{CO_2} + P_{H_2O} + P_{CO}} = \frac{P_{N_2}}{2 \cdot P_{O_2} + P_{H_2O}} = B \quad (5)$$

$$P_{CO_2} + P_{CO} + P_{H_2} + P_{CH_4} + P_{N_2} + P_{H_2O} = P, \quad (6)$$

де K_{P_i} – константи рівноваги реакцій;

P_i – рівноважні парціальні тиски компонентів генераторного газу;

P'_i – парціальні тиски відповідних компонентів, що використовуються в даному дутті;

A – співвідношення $H_2 : O_2$ при рівноважному складі генераторного газу, дорівнює відношенню цих компонентів у вихідному газі;

B – співвідношення $N_2 : O_2$ при рівноважному складі генераторного газу, дорівнює відношенню цих компонентів у вихідному газі;

P – тиск процесу газифікації.

Таку систему рівнянь розв'язано за допомогою розроблених програм в середовищах Excel та MathCad. Обидві програми дають результати, що досить точно співпадають з довідниковими даними. Досвід роботи з обома програмами свідчить про перевагу програми, розробленої в середовищі MathCad, вона є універсальною та зручною при виконанні багатоваріантних розрахунків.

З врахуванням особливостей використання інших окисників при газифікації, розроблено аналогічні програми розрахунку рівноважного складу генераторного газу та отримано відповідні результати.

Розрахунок рівноважного складу газів дає можливість визначити ідеальне кількісне співвідношення компонентів отриманого газу та встановити закономірність зміни цих співвідношень в залежності від умов газифікації палива.

Робота виконана під керівництвом доц. Концевого А.Л. (НТУУ «КПІ»).

МОДЕЛЮВАННЯ ІМПУЛЬСНОГО ОЧИЩЕННЯ ПОВІТРЯНИХ ФІЛЬТРІВ

Кацалап О.С., Бугаєва Л.М.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4

ack87@ukr.net

Фільтри очищення повітря використовуються практично у всіх сферах сучасної промисловості. Нажаль популярні повітряні фільтри мають короткий термін придатності. Для збільшення продуктивності та тривалості використання повітряних фільтрів використовуються системи імпульсної очистки повітряних фільтрів.

Одним із способів відновлення експлуатаційних характеристик повітряних фільтрів в процесі їх роботи являється струшування і скидання накопиченого на них пилу за рахунок ударного впливу коротких імпульсів високошвидкісних потоків повітря, направлених назустріч потоку очищеного повітря, що виходить з фільтрів.

При створенні системи імпульсної очистки повітряних фільтрів необхідно визначити основні геометричні характеристики колекторів, розповсюджуючих труб і соплових отворів з урахуванням довжини імпульсу і фактичної кількості, встановлених в системі очистки повітря фільтрів. Крім того треба оцінити величину початкового тиску в колекторі, його зниження за час імпульсу і значення паузи між імпульсами, під час якої повинен відновитися початковий тиск в колекторі за рахунок його наповнення по трубопроводу, з'єднуючому колектор із системою стиснення повітря.

Тиск в колекторі повинен бути досить високим, щоб забезпечити суттєво надзвуковий режим протікання потоків. Із практичних спостережень цей тиск має знаходитись в діапазоні від 6 до 8 атмосфер. Джерело повітря з такими параметрами, як правило, знаходиться на компресорній станції. Його продуктивність може бути відносно невисокою, проте якість стиснутого повітря повинна задовольняти вимогам, наведеним в технічних умовах на повітряний фільтр.

Розрахунок цільових характеристик потребує завдання в першу чергу початкових даних: діаметру колектора, довжини колектора, діаметру отвору, числа отворів (при одночасному очищенні групи фільтрів), тиску в колекторі, температури в колекторі, довжини імпульсу. Для розрахунку системи імпульсної очистки повітряних фільтрів була розроблена програма на мові програмування Delphi. Програма надає можливість розраховувати значення загальної площі критичних січень, об'єму повітря в колекторі, маси та густини повітря в колекторі в початковий момент. Надалі використовується ітераційна процедура для визначення значень абсолютного тиску та маси повітря в колекторі через задані проміжки часу, масу повітря, що поступає на один фільтр, витрати повітря через один фільтр. Програма видає графічне представлення отриманих залежностей кінцевого абсолютного тиску повітря в колекторі. Були проведені дослідження чутливості основних характеристик системи імпульсної очистки повітряних фільтрів при зміні конструктивних та режимних параметрів. Результати дослідження мають бути враховані при проектуванні систем імпульсного очищення повітряних фільтрів. Розроблена програма буде корисною для інженерних розрахунків при розробці відповідних систем очищення для реальних об'єктів.

ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ ЕКОЛОГІЧНОГО ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА З СИРОВИНИ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ

Хоменко А.О., Бондаренко С.Г.

Національний Технічний Університет України „Київський Політехнічний Інститут”
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4
vellaria@gmail.com

Розвиток в Україні енергетики, заснованої на використанні поновлюваних джерел енергії, стимулюється дефіцитом традиційних паливно-енергетичних ресурсів і рухом в захист екології. Наявність промислової бази, придатної для виробництва практично всіх видів обладнання для нетрадиційної енергетики, робить рішення цієї задачі реальною.

Останнім часом в світі зростає інтерес до створення нових технологій отримання екологічно чистого палива для дизельних двигунів (біодизеля), яке одержують шляхом хімічної обробки рослинної олії або тваринних жирів. Слід зазначити, що технологія зараз доступна в промисловому вигляді для отримання альтернативного палива, оскільки початкова сировина існує в необмежених об'ємах.

Основною перевагою палив на основі рослинних олій являється їх більш висока екологічність як під час виробництва, так і застосування. Використання палив з рослинної сировини не порушує рівновагу між киснем і вуглекислим газом в атмосфері.

Виробництво біодизельного палива з наявної в країні сировини і його використання дозволить в значній мірі вирішити еколого-енергетичні проблеми держави.

В роботі досліджується високоекологічна технологія виробництва біодизельного палива, що передбачає переробку рослинних олій у біодизель шляхом переетерифікації за присутності лужного каталізатору з отриманням гліцерину як побічного продукту. Технологічний процес виробництва (рис.1.) біодизеля реалізується наступним чином: рослинна олія з ємності 1 потрапляє в проточний підігрівач 2, звідки через фільтр 3 подається в реактор переетерифікації 4, куди також подається попередньо підготовлений у перемішувачі 5 розчин каталізатора КОН в метиловому спирті. Потім реакційна суміш потрапляє в баки-відстійники 6,7,8 в яких через певний час зливається гліцеринова фаза, а біодизель через фільтр 9 перекачується на вивантаження.

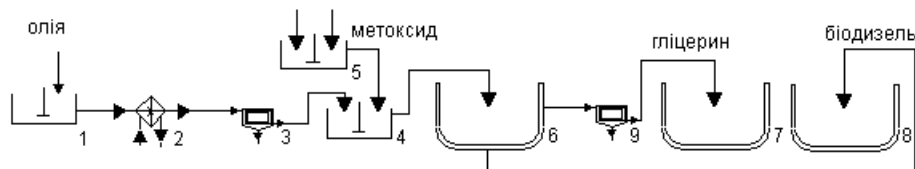


Рисунок 1 – Схема виробництва біодизеля

Для отримання метилового ефіру була використана ріпакова олія рослинного походження з сортів ріпаку, що призначені для харчового використання, з низьким вмістом ерукової кислоти. Для реакції етерифікації тригліцеридів жирних кислот застосовували метанол в присутності основного каталізатора КОН за температури оточуючого середовища 20°C. Реакцію здійснювали за надлишку метанолу з розрахунку 1,1 М на 1 М жирних кислот. В результаті досліджень визначили оптимальні умови і параметри для проведення процесу етерифікації. Отримане біопаливо перевіряли на відповідність певним показникам європейського стандарту на біодизельне паливо.

Таким чином, на кінцеву якість дизельного палива суттєво впливають наступні параметри: кількість води у вихідній сировині, забрудненість олії вільними жирними кислотами, якість метилового спирту, кількість каталізатора, температура і тиск, наявність операції промивання біопалива, час проведення процесу переетерифікації, наявність системи очищення палива від сторонніх включень.

КОМП'ЮТЕРНИЙ РОЗРАХУНОК ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ 1,2-ДИХЛОРЕТАНУ

Тарасюк В.А.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”
м. Київ, пр-т Перемоги, 37, каф. КХТП, тел. +38(044) 406-82-12
Vitamina_c@meta.ua

1,2-Дихлоретан широко використовується в хімічній промисловості, як розчинник в різних областях для екстрагування жирів, для очистки нафтопродуктів від парафіну, для обезжирення хутра та ін. Також він є напівфабрикатом для багатьох промислових синтезів, зокрема значна кількість 1,2-дихлоретану витрачається на отримання хлористого вінілу.

В даній роботі було виконано комп'ютерний розрахунок процесу виробництва 1,2-дихлоретану з суміші етилену й хлору в середовищі рідкого дихлоретану [1]. В якості програми-симулятора було використано HYSYS 3.2 із застосуванням термодинамічної моделі Peng-Robinson (рис.).

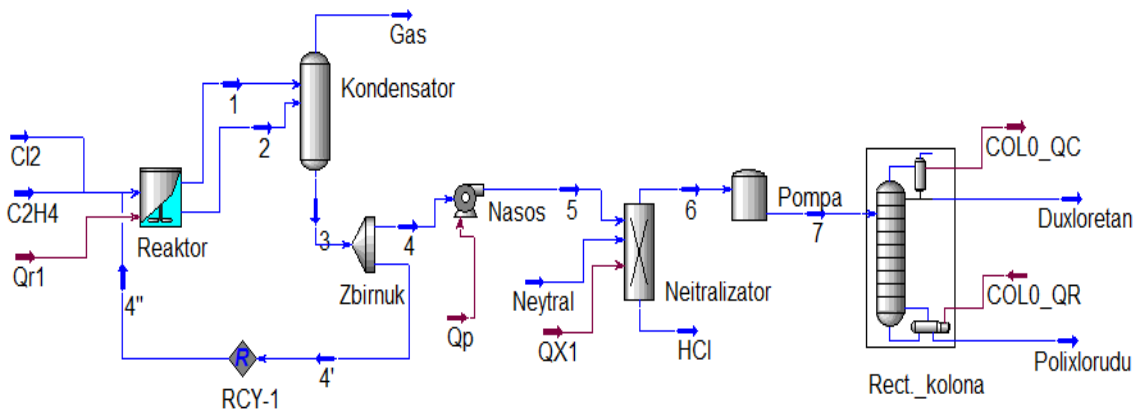


Рис. – Схема виробництва 1,2 – дихлоретану з етилену й хлору в середовищі рідкого дихлоретану

В результаті комп'ютерного розрахунку були розраховані молярні, масові та об'ємні витрати всіх потоків і отриманий загальний матеріальний баланс процесу (табл.).

Таблиця – загальний матеріальний баланс

Параметр	Прихід	Розхід	Втрати, %
Молярні витрати кг-моль/год	214,075	211,525	0,012
Масові витрати, кг/год	17885,2	17884,1	0,000
Об'ємні витрати, м ³ /год	14,7107	14,2274	0,036

Також було реалізовано модель ректифікаційної колони у вигляді обчислювального модуля в середовищі програмування Visual Basic 6.0. Математична модель колони включає: рівняння матеріального балансу колони і кожної тарілки по кожному з компонентів суміші, що розділяється; співвідношення для розрахунку фазової рівноваги; співвідношення, що описують кінетику масообміну на тарілках колони. Показано, що вихідний потік містить 93% 1,2-дихлоретану, що відповідає результатам розрахунків отриманих в симуляторі і свідчить про правильність спроектованої схеми.

Література:

[1] Капкин В.Д. Савинецкая Г.А. Чепурин В.И. Технология органического синтеза. - М.: Химия, 1988. – 393 с.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ЦИКЛОГЕКСАНОНУ

Путієнко Т.В.

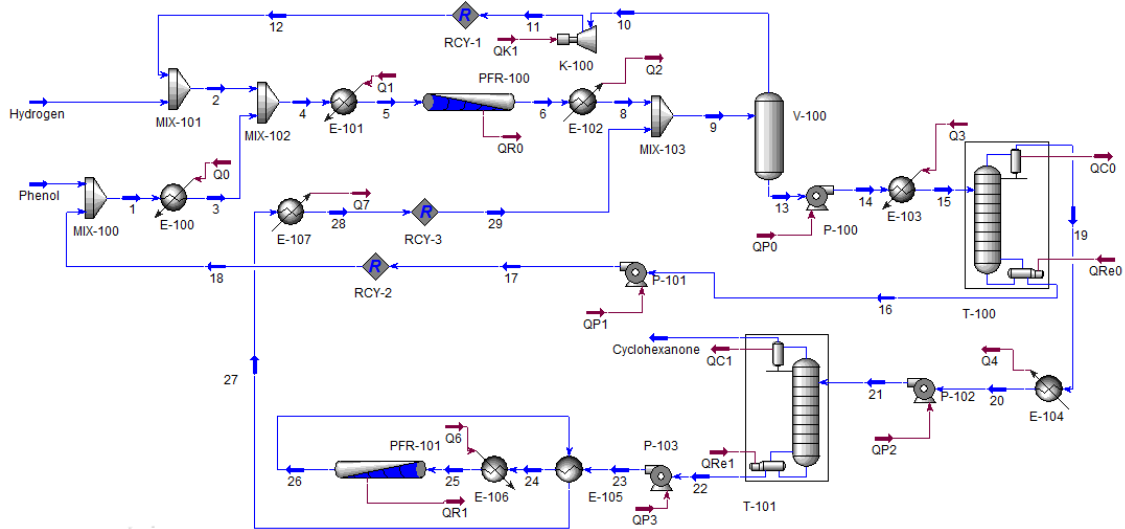
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
Київ - 56, пр. Перемоги 37, (044)454-94-01

taras.v@meta.ua

У роботі було розглянуто комп'ютерне моделювання процесу отримання циклогексанону шляхом гідрування фенолу. Модельований процес три стадії:

1. Гідрування фенолу до циклогексанону.
2. Розділення продуктів реакції..
3. Дегідрування циклогексанолу в циклогексанон.

Представлене дослідження присвячене розрахунку процесу у статиці. Для розрахунку матеріального балансу була використана програма-симулятор Honeywell UniSim Design. Представлення об'єкту моделювання у UniSim Design (включаючи апарати для проведення хімічних перетворень, зміни температури та змішування та розділення потоків, матеріальні та енергетичні потоки, тощо) показано на рис. 1.



a)

Workbook - Case (Main)			
Name	Cyclohexanone	Hydrogen	Phenol
Доля пара	0.0000	1.0000	0.0000
Температура [C]	40.00	30.00	88.00
Давление [кПа]	7.000	200.0	200.0
Мольный расход [kgmole/h]	102.7	206.4	102.7
Массовый расход [kg/h]	1.008e+004	416.0	9668
Станд.об.расход ид.жидкости	10.61	5.955	9.156
Теплосодержание [kJ/h]	-2.835e+007	2.933e+004	-1.449e+007
Мольная энтальпия [kJ/kgmole]	-2.760e+005	142.1	-1.410e+005
Name	*** New ***		

Streams Unit Ops

Fluid Pkg: All

Include Sub-Flowsheets

Show Name Only

Horizontal Matrix

Number of Hidden Objects: 46

b)

Рис. 1 Результати комп'ютерного моделювання:

а) представлення об'єкту моделювання у UniSim Design; б) результати розрахунків (фрагмент).

Для термодинамічних розрахунків було обрано пакет General NRTL. Для обчислення параметрів ректифікаційних колон використовується пакет Braun K10. Результат розрахунку матеріального балансу наведений на рис. 1, б.

ОЦІНКА МОЖЛИВОСТІ ОБЛЕДЕНІННЯ ГАЗОТУРБІННИХ ДВИГУНІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ДЕРЕВ РІШЕНЬ

Самулік Н. В., Бугасва Л. М.

Національний технічний університет України «КПІ»

м. Київ, пр. Перемоги, 37, каф. КХТП, тел. +38(044)241-76-12

e-mail: samulikn@ukr.net

Як відомо, охолоджене повітря, що всмоктується в двигун, в результаті адіабатичного розширення може бути перенасичене водяним паром. Це призведе до утворення капель та обледеніння вхідних частин двигуна [1,2]. Обледеніння може призвести до катастрофічних наслідків й тому треба вжити необхідні заходи для його попередження, але спершу треба визначити ситуації, коли обледеніння бути мати місце. Для цього можна застосовувати різні евристики, та в даній роботі пропонується застосувати дерева рішень.

Останнім часом для прийняття рішень в різних областях, у тому числі технічних задачах використовуються дерева рішень. Вони зрозумілі та прості у використанні, крім того є безліч програмних продуктів, які автоматизують їх побудову на основі наявних даних. Ці програми реалізують сучасні методи і засоби видобутку знань з даних Data Mining [3]. Досить добре зарекомендували себе програми See5, Wizwhy, Deductor та ін., за допомогою яких можна побудувати дерева рішень. У нашій роботі був використаний пакет Deductor [4].

Нашою задачею було побудувати таке дерево рішень, яке б показувало можливість обледеніння елементів газотурбінного двигуна залежно від кліматичних умов і характеристик вхідного повітря. На основі отриманих даних спостережень газотурбінної установки ДН-80Л потужністю 10МВт, встановленою на потужній компресорній станції, в різних температурних умовах в межах $\pm 6^{\circ}\text{C}$ і з початковою вологістю більше 44% в програмному комплексі Deductor було побудовано дерево рішень. Алгоритм відкидає незначущі фактори, визначає степінь впливу (значущість) кожного з факторів на процес, виділяє фактори, які найбільше впливають на обледеніння вхідних елементів газотурбінного двигуна. Найбільш значимим фактором виявився «вміст вологи насичення». В процесі побудови дерева формуються правила, а також надається інформація про достовірність кожного правила. Отримані правила можуть бути застосовані при прийнятті рішень по оцінюванню можливості обледеніння.

Проведений аналіз показав ефективність застосування дерев рішень для проблеми визначення небезпеки обледеніння елементів газотурбінного двигуна в залежності від характеристик вхідного повітря.

Отримані результати використані при розробці систем антиобледеніння на основі підігріву повітря для газотурбінних двигунів.

1. Кузнецов А. Л., Кузнецов Л. А. Борьба с обледенением стационарных газотурбинных установок. – Л.: Недра, 1980. – 120с.
2. Михайлов В.Е. Предотвращение обледенения элементов воздухозаборного тракта ГТУ энергетических ПГУ. // «Известия вузов. Проблемы энергетики». Казань, 2009, № 9-10, с. 3-12.
3. Барсегян А.А., Куприянов М.С., Степаненко В.В., Холод И.И. Методы и модели анализа данных: OLAP и Data Mining. – Спб.: БХВ-Петербург, 2004. – 336 с.
4. <http://www.basegroup.ru/download/deductor/>

РОЗРОБКА СИСТЕМИ ДЛЯ ВИБОРУ ГАЗОТУРБІННОГО УСТАТКУВАННЯ

Горб М.П., Бугаєва Л.М.

Національний технічний університет України «КПІ»

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4

sly_smile@ukr.net

Аналіз публікацій останніх років в області енергетичного і газотурбінного машинобудування, а також програм розвитку газотранспортних систем в Росії, в Україні та інших країнах показує зростаючу актуальність питань підвищення ефективності роботи газотурбінних установок (ГТУ) та їх екологічності у відповідності до міжнародних стандартів та протоколів.

Особлива роль відводиться пошуку оптимальних варіантів ГТУ. При цьому треба розраховувати ефективність термічної ступені ГТУ, виявляти рівень викидів шкідливих речовин, включаючи тверді часточки.

Відомий цілий ряд іноземних фірм, а також десятки підприємств в Росії, що виготовляють ГТУ різних типів. В Україні виробників ГТУ небагато, й найкрупніші представлено в таблиці. Виробники ГТУ - це насамперед підприємства, що спеціалізуються на авіаційних газотурбінних двигунах і ГТУ, які створюються спеціально для використання в енергетиці.

Країна	Підприємство	Тип ГТУ
Україна	ВАТ "Мотор Січ" (м. Запоріжжя)	ЕГ - 1000/ ПАЕС-2500 (ЕГ – 2500)/ EG-6000
Україна	НГ НПКГШ "Зоря-Машпроект" (м.Миколаїв)	UGT 2500C /UGT 6000C/ UGT10000C/ UGT15000C/ UGT16000C/ UGT25000C
Україна	НПО "Турбоатом" (м. Харків)	ГТЕ-45-3 /ГТЕ-45-4

Огляд публікацій та ресурсів Інтернет показав, що велика кількість виробників ГТУ, кожний з яких випускає, як правило, декілька типів ГТУ , призвела до великого різноманіття ГТУ та ускладнення задачі вибору цих установок. До того ж кожна з ГТУ характеризується великою кількістю параметрів. Зрозуміло, що найбільша увага при виборі ГТУ приділяється безпеці і надійності при довготривалій експлуатації, високій економічності (ККД), відносній простоті конструкції і низькій вартості життєвого циклу [1].

Виходячи з цього, для оптимального вибору варіанту ГТУ може бути корисною комп'ютерна система, що містить базу даних по всіх сучасних ГТУ й дозволяє здійснювати ефективний пошук найкращого варіанту за обраними умовами та критеріями. Саме з цих міркувань на кафедрі кібернетики хіміко-технологічних процесів НТТУ «КПІ» здійснюється розробка системи підтримки прийняття рішень для вибору ГТУ.

Розроблювана система дозволить реалізувати багатоваріантну процедуру пошуку найкращого варіанту ГТУ при мінімальних витратах часу, у відповідності з умовами експлуатації і вимогами замовника. Вона може бути корисною і для знайомства студентів та інженерно-технічних працівників із ринком та характеристиками існуючих ГТУ.

1. Микаэлян Э.А. Требования к эксплуатационной пригодности газотурбинных газоперекачивающих агрегатов. "Газотурбинные технологии". 2004, № 1.

К ВОПРОСУ ОПТИМАЛЬНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ИОНООБМЕННЫХ ФИЛЬТРОВ В СИСТЕМАХ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

Салко М.Т.

Национальный технический университет Украины «Киевский Политехнический институт», 03056, г. Киев, пр. Победы, 37, корпус 4

podarochekster@gmail.com

Вода играет уникальную роль на нашей планете, как вещество, определяющее возможность существования и саму жизнь на Земле. Проблема недостатка и загрязнения воды и стала причиной повторного использования воды после процесса её очистки. Это направление является сравнительно новым и интенсивно развивается. Высокое содержание солей, загрязнённость специфическими примесями, большие объёмы, невозможность непосредственно повторного использования и недопустимости сброса в водоёмы заставляют считать очистку продувочных сточных вод с целью повторного использования одной из главных задач в создании бессточных предприятий.

Оптимальное проектирование ионообменного фильтра, который является основным аппаратом в системах оборотного водоснабжения промышленных предприятий, возможно лишь при использовании математических моделей. Математическая модель процесса ионного обмена на свежеприготовленном ионите включает уравнения, которые описывают:

процесс переноса вещества в жидкой фазе (воде):

$$D_{11} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} - \beta_1 (c - c^*) = \varepsilon \frac{\partial c}{\partial t}$$

процесс переноса вещества в твёрдой фазе (ионите):

$$D_2 \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + \beta_1 (c - c^*) = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial a}{\partial t}$$

равновесие в системе (изотерма Никольского):

$$\frac{a_i^{1/z_i}}{a_j^{1/z_j}} = K_{ij} \frac{c_i^{1/z_i}}{c_j^{1/z_j}}$$

граничные условия:

$$\text{при } x = 0 : D_{11} \frac{\partial c}{\partial x} = u(c - c_0) ; D_2 \frac{\partial a}{\partial x} = \beta_2 (a - a^*) ;$$

$$\text{при } x = L : \frac{\partial c}{\partial x} = 0 ; \frac{\partial a}{\partial x} = 0 ;$$

начальные условия

$$\text{при } t = 0 : c = c_0 = c_{ex} ; a = a_0 = 0 ;$$

Где a , c - концентрация ионов в ионите и воде соответственно, мг-экв/мл; a_0 , c_0 - начальная концентрация ионов в ионите и воде, мг-экв/мл; a^* , c^* - равновесная концентрация ионов в ионите и воде, мг-экв/мл; D_{11} - эффективный коэффициент продольной диффузии в жидкой фазе, м²/час ; D_2 - эффективный коэффициент диффузии примесей в пористой среде, м²/час; K_{ij} -- концентрационная константа обмена для изотермы Никольского; β_1 - коэффициент внешней массоотдачи, 1/год ; β_2 - коэффициент внутреннего массопереноса, 1/год ; x - координата, м ; L - длина слоя ионита, м ; t - время, ч ; T - межрегенерационный период, час ; ε - пористость слоя ионита; u - приведенная скорость течения жидкости в фильтре, м/ч.

Если считать целью оптимизации процесса ионного обмена определение таких условий функционирования оборудования, когда обеспечивается наиболее эффективное его использование, то в анализируемом случае – это максимальное удаление примесей из воды, которая очищается, при правильно организованном режиме работы аппарата. Таким образом, критерием оптимальности может быть количество поглощённых солей слоем ионита в единицу времени работы ионообменного фильтра:

$$R_{opt} = \frac{t_s Q [c_{ув} - \frac{1}{t_s} \int_0^{t_s} c_{ex}(t) dt]}{t_s + t_r}$$

В результате проведенных расчётов были получены графики изменения концентрации по длины аппарата и времени процесса и оптимальное время работы.

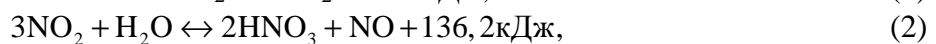
МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ АБСОРБЦІЙНОЇ КОЛОНИ У ВИРОБНИЦТВІ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ ТА ЇЇ РЕАЛІЗАЦІЯ ЗАСОБАМИ ПАКЕТУ MATHCAD

Овчарова М.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
проспект Перемоги 37, м. Київ, 03056, Україна; тел.: (044) 454-97-35

kontsev@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Нітрозні гази, що поступають на абсорбцію, представляють складну суміш оксидів азоту (NO_2 , N_2O_4 , NO , N_2O), N_2 , O_2 і пари води. В абсорбційній колоні відбувається окиснення оксиду азоту (II) і абсорбція оксиду азоту (IV). Тісний зв'язок процесу окиснення NO до NO_2 і абсорбції оксиду азоту (IV) розчином нітратної кислоти зумовлює необхідність комплексного підходу при моделюванні обох цих стадій, що описуються рівняннями (1ч3):



Рівняння швидкості окиснення:
$$\frac{dp_{\text{NO}_2}}{d\tau} = K1 \cdot p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}. \quad (4)$$

Інтегральна форма рівняння (4):
$$K \cdot \phi \cdot P^2 = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{(b-a) \cdot b}{(1-b) \cdot a} + \ln \frac{(1-b)}{1-a \cdot b/b} \right]. \quad (5)$$

Баланс оксидів азоту в момент рівноваги:

$$3 \cdot K2 \cdot x^3 + 2x^2/K3 + x = 3P_{\text{NO}} + P_{\text{NO}_2} + 2P_{\text{N}_2\text{O}_4}. \quad (6)$$

Коефіцієнт корисної дії ситчатих тарілок (ступінь досягнення рівноваги):

$$z = 0,318 + k \cdot C_{\text{HNO}_3} + 0,0041 \cdot P^{1,85} + 0,067 \cdot h - 0,002 \cdot t - 0,43 \cdot w, \quad (7)$$

де C_{HNO_3} - концентрація кислоти на тарілці, %; P - тиск газу на тарілці, атм; h - висота переливу рідини на тарілці, м; t - температура на тарілці, °С; w - лінійна швидкість газу, м/с; k - параметр, що залежить від тиску P і лінійної швидкості w .

Фактичне зменшення парціального тиску оксидів азоту:
$$P_{\text{факт.}} = [P^0 - P^*] \cdot z. \quad (8)$$

Ступінь окиснення b у рівнянні (5) і парціальний тиск оксиду азоту (IV) x у рівнянні (6) визначаються методом половинного ділення. Алгоритм розрахунку «від тарілки до тарілки» враховує послідовне окиснення NO в просторі між тарілками і абсорбцію NO_2 рідиною на тарілці. Алгоритм програмно реалізований в середовищі MathCAD для колони, що працює у схемі під єдиним тиском 0,716 МПа та колони в схемі АК-72 (тиск 1,078 МПа).

За допомогою розробленої програми можна спрогнозувати склад і витрати газової і рідкої фази на i -тій тарілці, а також на виході з колони в ході багатоваріантних розрахунків при зміні складу вихідного газу, складу і витрати кислого конденсату, температури, тиску, конструктивних параметрів колони і тарілок.

Особливості програмування, отримані результати та їх аналіз буде надано в ході доповіді.

Робота виконана під керівництвом доц. А.Л. Концевого.

МОДЕЛЮВАННЯ СХЕМИ ПЕРЕРОБКИ ПРИРОДНОГО ГАЗУ

Задорожний А.С., Бугаєва Л.М.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корпус 4

drewz.ua@gmail.com

Останнім часом все більше має місце використання газоконденсатних родовищ зі складним компонентним складом. При цьому до складу пластового газу входять не тільки рідкі вуглеводні (пентани й високо киплячі), але й сірководень і сірковмісні з'єднання, гелій та інші компоненти.

Перехід до видобутку газу з газоконденсатних родовищ призвів до застосування досить широкого спектра технологій, що мали вирішувати нові задачі як при підготовці газу й конденсату до транспортування, так і при організації переробки природного газу.

У роботі представлено результати моделювання процесу отримання товарного газу. Для видалення із суміші важких вуглеводнів газ піддається обробці при низькій температурі. Отриманий таким чином осушений газ подається в трубопровід для транспортування й повинен відповідати заданим вимогам. Відділений від товарного газу конденсат надходить у колонну депропанізації, з куба якої відбираються бутани з обмеженим вмістом пропану. Схема описаної установки показана на рис 1.

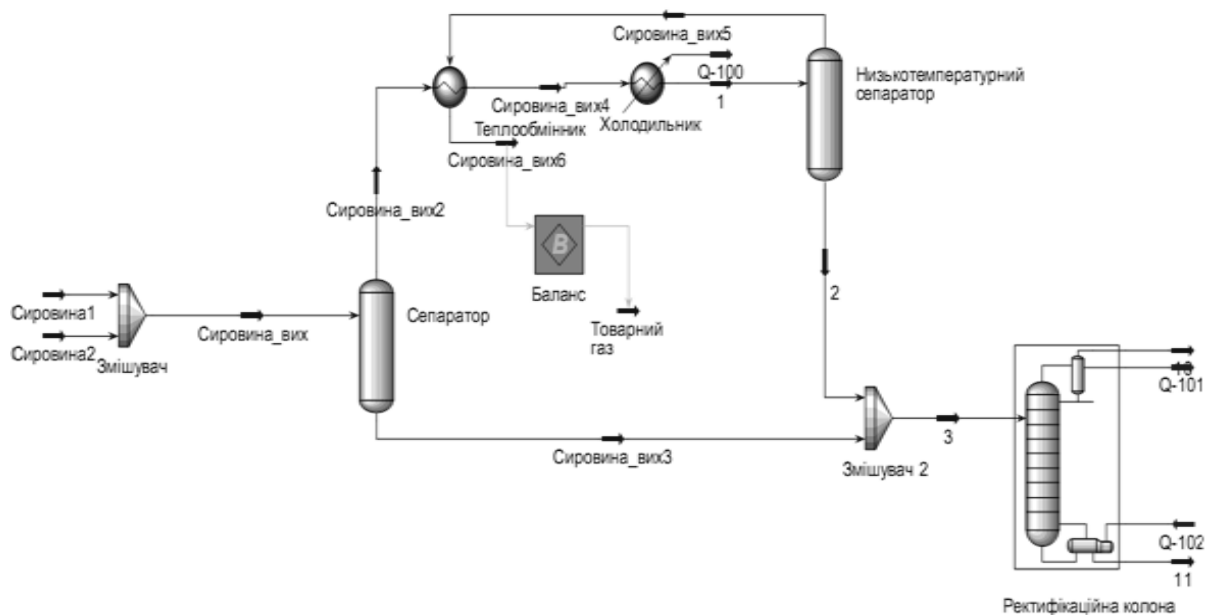


Рисунок 1 – Схема установки переробки природного газу

Розрахунок схеми з рециклами, представленої на рис.1, був проведений із використанням моделюючої програми Hysys, яка дозволяє не тільки розраховувати матеріальні баланси, але й проводити деякі її дослідження. Так було проаналізовано, як змінюється вихід продуктів при зміні характеристик сировини. Результати моделювання були використані для розрахунку матеріального балансу схеми, визначення параметрів потоків та необхідних умов ведення переробки природного газу.

Ana Paula Soares Dias	85	Брылёва Е.Ю.	25
Deepak Bhattarai	94	Бугаєва Л.М.	298, 280, 294, 299, 302
Gromadskyi D.	138	Будинова Т.	74
Izotov V.	138	Будішевська О.Г.	26
Joana Bernardo	85	Будник А.Ф.	183
Joana Neiva Correia	85	Бузіна Я.А.	225
Keum Gyochang	94	Букет О.І.	109, 139
PedroFelizardo	85	Булава П.А.	235
Slynko I.A.	94	Бульчев В.В.	241, 273
Авраменко В.Л.	214	Бурмистр М.В.	183, 195
Агулян А.А.	178	Буряк О.О.	19
Александров Ю.Л.	121	Бутова К.Д.	83, 84
Алексеенко Е.Ю.	256	Бутузова Л.Ф.	74
Алієв Т.А.	145	Вавшко В.В.	28
Андреев П.Ю.	78, 79, 86, 87	Вазієв Я.Г.	232, 238
Антоненко Ю.Н.	275	Вазієва А.Г.	238
Апостолова Р.Д.	20, 108, 123, 125	Ван-Чин-Сян Ю.Я.	225
Аракелова Э.Р.	178	Василенко И.А.	253, 39
Аршук М.В.	153	Василенко І. А.	50
Атаманюк І.М.	255	Васильєв Г.С.	134
Бабіч О.В.	192	Ващенко О.М.	139
Баніна М.В.	110	Ведь М.В.	122
Банюк К.М.	64	Веренич О.О.	246
Барабаш А.В.	83, 84	Верис Є.В.	216
Бараков Р.Ю.	51	Випирайленко В.Й.	68
Барвінченко В. М.	19	Віпірайленко В.Й.	61
Барчій І.Є.	36	Вишневская Ю.П.	135
Басалкевич В.В.	150	Вишневська Ю.П.	136
Батюк В.О.	252	Водяник О.В.	51
Безносик Ю.А.	271, 284, 285	Вознюк А.О.	205
Безносик Ю.О.	268, 269, 272, 276, 277, 281, 283	Волинець Р. П.	170
Безухова Я.В.	189	Волошина Ю.Г.	62, 61, 68, 250
Белевский С.С.	131	Волошинець В.А.	226
Белоусова Н.А	140	Волощук А.Г.	23, 34
Белый Я.И.	202	Воляр Р.Н.	29
Бендюг В.И.	247	Ворожцов М.А.	251
Бененко С.П.	81	Воронов С.А.	26
Березовська Н.І.	249	Вринчану Н.В.	227
Биглов Д.	157	Вяткина О.В.	242
Бистрицький С.В.	129	Гаврилюк М. В.	270
Білань О. І.	119	Гайдай А.В.	102
Білий Я.І.	204, 201, 168, 200, 203	Гайдай О.В.	105
Бланк Т.А.	214	Галстян А.Г	88
Бобін А.Б.	155	Ганчо А.В.	188
Богомол Є.В.	40	Гапєєв С.О.	170
Бондаренко С.Г.	295	Гаршин В.Р.	287
Бондарець Ю.А.	41	Гасанова Ю.Р.	175
Борзенков М.М.	80	Гасило Ю.А.	258
Брагіна Л.Л.	165	Гевусь О.І.	80
Брагіна Л.Л.	197	Герасименко Ю.С.	120, 134
Бринь О.І.	167	Гетьман Е.И.	32
Бровін О.Ю.	144	Гликин М.А.	96
Бруснік С.Н.	286	Гликина И.М.	63, 97, 98
		Глоба Н.И.	112, 130
		Глобін О.Ю.	207

Глушкова М.О.	110	Жданюк Н.В.	254
Гогунець М.В.	201	Железняк А.В.	91, 92
Годобская Е.Н.	259	Жигадло Е.Ю.	99, 100, 101, 102, 103
Годзевич В.И.	247, 275	Журенко Д.Є.	198
Годованюк О.В.	170	Заболотна О.Ю.	153, 155
Голембіовський А.О.	221	Заболотний І.В.	153
Голеус В.І.	174	Загальская Е.Ю.	52
Головерса Є.В.	139	Задорожний А.С.	302
Головченко А.С.	88	Зайцев А.В.	149
Головчук Б.Ю.	93	Зайчук А.В.	202
Голубева М.В.	293	Запорожець Ю.А.	282
Гончаренко В.В.	196	Земке В.М.	177
Гончаренко М.В.	196	Знак З.О.	33
Гончарова В.А.	160	Зубкова В.А.	213
Гопкало О.В.	288	Зубцов Е.И.	63
Горб М.П.	299	Зульфiгаров А.О.	35
Горбунов А.А.	151	Зьома І.А.	88
Горобець Т.В.	200	Иванченко Л.А.	223
Горох Т.Я.	262, 263	Ивчук В.В.	236
Гречанюк А.А.	137	Ильиных А.А.	183
Гринь Г.И.	37	Исаченко И.И.	271
Грушецька А.Ю.	152	Іваненко В.В.	62, 250
Грєдинарь А.В.	131	Іванов В.І.	180, 198
Губарені Є.В.	66	Іванов С.В.	107
Гуля Н.В.	283	Іващук О.С.	95
Гулькова Т.О.	251	Іньшина О.І.	218
Гусяк Н.Б.	59	Калашников Ю.В.	39
Давидова З.Я.	191	Кальченко В.І.	90
Дайнеко К.Б.	181	Камарчук Г.В.	121
Даців Р.В.	146	Капран Л.А.	104
Дашкова Т.С.	229, 212	Карпчук Л.Л.	136
Делеган-Кокайко С.В.	237	Каулін В.Ю.	210
Демиденко М.М.	251	Кацалап О.С.	294
Демидовский Р.Ю.	284	Кашеев А.С.	96
Демченко М.В.	107	Каюн И. Г.	241, 273
Дерменжиєв В.І	180	Кириенко П.И.	67
Диамант В.А.	112, 130	Кислична Р.І.	201, 204, 168, 200, 203
Диптан О.М.	208	Клименко Р.Н.	38
Діденко Ю.В.	159	Климюк О.О.	289
Дійчук В.В.	23	Кліменко А.О.	189
Довгаль Т. Н.	50	Князєв Ю.В.	66
Доленко С.А.	256	Кобаса И.М.	58, 59
Донченко М.І.	146, 147	Кобаса І.М.	34
Драпайлоа А.Б.	90	Коваленко В.Л.	137, 117, 118, 127
Дубініна К.В.	189	Коваленко О.В.	89
Дудка С.В.	38	Коваленко Т.П.	225, 226
Дудник Е.В.	47	Ковальов Ю.О.	211
Дудченко Н. О.	169	Ковальова О.П.	234
Дулiна І.О.	53	Ковзун И.Г.	213
Дунаевская И.В.	202	Ковтун Є.В.	57
Евтеева И. Е.	253	Козуб П.А.	37
Експерiандова Л.П.	214	Козуб С.Н.	37
Ермак Л.Д.	236	Козьма А.А.	36
Ермолаева М.С.	25	Коледа В.В.	159
Єфименко А.О.	179		

Коломоец О.В.	20, 108	Лобода А. В.	118
Коломоєць О.В.	123	Лобода П.И.	196
Колябіна Д.О	279	Логвиненко І.Г.	104
Кондратьєва И.В.	58, 59	Лосева А.М.	290
Коновалов С.В.	68, 61	Лоскутова Т.В.	153, 154
Концевой С.А.	53, 54, 55, 69	Лукашов В.К.	179
Копотун В.П.	252	Лютый П. В.	194
Кормовицкий С.О.	32	М.І.Донченко	129
Корниенко О.А.	28	Майстришин А.М.	176
Корнієко В.В.	93	Маковский Р.В.	74
Королянчук Д.Г.	113	Максюта И.М.	124
Косів Р.Б.	249	Максюта І.М.	111
Косо Т.В.	89	Малецкий З.	260
Косогін О.В.	114	Малинка Е.В.	243
Косогіна І.В.	240	Малихіна О.	154
Костенко Ю.С.	232	Малышев В.В.	137
Костынюк А.О.	27	Малышев В.В	126
Коток В.А.	137, 117, 118, 127	Малышев В.В.	117, 118, 127
Кохан О.П.	22	Малюта М.А.	152
Кошель Н.Д.	126	Мараховська О.Ю.	238
Кравченко А.А.	212	Мараховський В.П.	250
Крещик Ю.И.	48	Мартиненко А.П.	133
Крикун В.В.	268	Мартыненко Н.М.	196
Кримець Г.В.	57	Маховська І.А.	174
Круглицька В.Я.	206, 209	Медова І.Ю	154
Крутько І.Г.	210, 248	Медюх Н. Р.	70
Крюковська О.А.	258	Мельников Б.И.	253, 31, 39
Кублановский В.С.	115	Миколаєнко С. М	182
Кудіна О.О.	26	Миροнова Г.И.	215
Кудрявцев С.А.	96, 97	Миرونюк О. В.	184
Кузьмин Д.П.	27	Миرونюк Я. В.	184
Куманев С. А.	241, 273	Миرونюк Я.В.	190
Куриленко Ю.М.	81	Митленко А.Г.	99, 100
Куриная О.О.	117	Митленко А.Г.	101, 102, 103
Курташ Ю.А.	176	Михайлюта О.С.	159
Кухар А.О.	240	Мінакова Н.О.	168, 203, 204
Кушмирук А. І.	141	Мірошниченко Ю. С.	141
Куц Л.І.	152	Мішура А.М.	76, 77
Лаврентьєва И.В.	242	Мішуров Д.О.	214
Лавриненко О.М.	42	Мовчан И.Н.	29
Лакиза С.М	24	Мокрицкая В.К.	220
Ламбуцкая С.М.	243	Монахова Н.О.	207
Лебедєв В.В.	214	Мороз В.В.	244
Левандовский И.А.	99, 100, 101, 102, 103	Мудрий О.О	245
Левандовський І.А.	104, 105	Мудрий С.О.	95
Левицький В.Є.	188	Муравко К.В.	217
Левтеров А.М.	250	Муратова Е.Н.	143
Левчук К.О.	258	Нагірна І.І.	219
Легенька К.А.	261	Нагірняк С.В.	43
Лесечко Д.В.	153	Нагорна Т.І	200
Ливенцова Е.О.	243	Нагорна Т.І.	201
Лісюк А.Г.	216	Нагорний О. В.	142
Лінючева О.В.	141, 142	Назаренко М.В.	291
Лінючева О.В	145	Найденко С.В.	30
Лісачук Г.В.	207	Наконечна Н.М.	188
		Наливаиченко М.Г.	54

Натина Ю.І.	44	Петрович В.В.	250
Науменко С.Ю.	168, 203, 204	Петруша Ю.Ю.	82
Нгуен Дик Лан Ань	91, 92	Петухов А.Д.	150
Небога Т.І.	45	Пилипенко І.В.	222
Недобій І.Ю.	149, 150, 151	Пилипенко О.І.	121
Нетеса Т.Д.	73	Пилипенко Ю.А.	165
Нефедов В.Г.	113	Пинчук Н.Д.	223
Нечипорук В.В.	23	Пирій Р.В.	176
Нечистяк К.Ю.	98	Питак О.Я.	157, 160
Нижник Т.Ю.	135	Питак Я.Н.	157, 160
Никитенко В.Н.	115	Підлісна Ю.О.	211, 218
Николенко А.Н.	31	Піндур М.Л.	46
Нікітішин Є.Ю.	186	Пітак І.В.	257
Нікуліна Г.Ф.	209	Пітак О.Я.	207
Ніньовська М.І.	292	Пітак Я.М.	207
Ніхорощко І.В.	123	Плахотнік С.А.	278
Новікова О.В.2.	56	Плашихин С.В.	285
Новіковський А.О.	72, 73, 75	Погодін А.І.	22
Носач Л.В.	49	Погорелова І.П.	78, 79, 86, 87
Овчаров М.Л.	49	Погрєбова І.С.	128
Овчарова М.В.	301	Подгорная Л.Ф.	178
Одосій Л.І.	58	Подплетько Н.О.	168
Омелянець В.І.	55	Покроева Я.О.	165
Омельянчик Л.О.	82	Поліщук Ю.В.	111
Опарій О.О.	35	Полонська А.А.	276
Орел О.О.	76	Полякова К.М.	280
Ортинська Г.Є.	162	Пономарьова М.В.	239
Осадчук Я.В.	161	Понуровский В.С.	32
Осипова Н.Л.	97	Попадюк А. І	228
Осійчук В.М.	274	Попович Н.А.	67
Остапчук В.В.	233	Поспелов О.П.	121
Осьмаков О.Г.	209	Потапенко А.В.	112, 130
Охремчук Є. В.	119	Потапенко Е.В.	78, 79, 86, 87
Охремчук М.	154	Прачковська Ю. В.	169
Охріменко М.В.	62, 250	Проскурін М.М.	122
Ощাপовський І. В.	60	Проценко І.Т.	213
Павленко А.А.	233	Пузько Н.В.	199
Павленко В.М.	211, 218	Пульникова Ю.В.	248
Павленко О.В.	232, 233, 234, 238, 246	Путієнко Т.В.	297
Павлов В.О.	105	Радио С.В.	52
Павлюк В. В.	60	Редько Р.М.	129
Пагер С.М.	120	Реков Ю.В.	29
Паляниця Л.Я.	249	Репецький І.А.	68, 250
Панасенко С.В.	88	Реутський В.В.	95
Панчева А.М.	37	Решовська Т.К.	77
Панько А.В.	213	Рижова О.В.	229
Патриляк К.І.	61, 62, 68, 250	Родионов В.Н.	91, 92
Патриляк Л.К.	62, 68, 250	Родіонов В.М.	76, 77
Пахомова В.М.	206, 209	Романович І.М.	33
Пепеляєв І.О.	232	Рондяк І.І.	166
Перекупко Т.В.	245	Ругаль А. О.	19
Перець А.К.	116	Руденко К.П	115
Переш Є.Ю.	36	Рыщенко А.С.	171
Пескова Н.П.	163	Сабов М.Ю.	164
Петрова А.А.	84	Саватеев А.С.	103
		Савцова О.В.	192

Савільченко М.М.	174	Сухова А.М.	72, 73, 75
Савічева К.Ю.	261	Сухой М. П.	241, 273
Савченко В.О.	110	Сухойван А.С	132
Сазонова О.Ю.	57	Сыч Е.Е.	223
Салабай І.І.	187	Тарас Р.С.	199
Салабай Р.Г.	187	Тарасов В. Ю.	63
Салдан Р. Й.	172	Тарасов В.Ю.	98
Салей А.А.	163	Тарасюк В. А	296
Салко М.Т.	300	Тарнавчик. І.Т.	199
Самсонніков П.В.	216	Тимик Д.В.	156
Самулік Н. В.	298	Тимошенко М.П.	189
Сангінова О.В.	286, 290	Тихончук Є.Ю.	93
Саркисян Л.Г.	64	Тицька В.Д.	214
Сахненко М.Д.	122	Тищенко Я.С.	24
Светлейшая Е.М.	259	Ткаленко Д.А	135, 136
Свідерській В.А.	152	Ткач В.В.	24
Свірщук М.В.	227	Ткаченко А.А.	281
Сема О.В.	34	Ткаченко Т.В.	32
Семенова К.А.	52	Ткаченко Ю.А.	20, 108
Сердюк В.О.	224	Токарев В.С.	224
Серебритский В.М.	116	Токарчук В.В.	158, 173, 208, 217, 227
Силкин С.А.	131	Толошняк Т.В.	209
Сионский В.С.	175	Томас А.А.	195
Сівенок Д.В.	56	Топчак Р.В.	119
Сікорський О.О.	205, 219	Торлак С.О.	72
Скачков В.О.	180, 198	Тронь А.В.	124, 125
Скиба И. А.	65	Тульський Г.Г	144
Складанний Д.М.	289	Туров В. В	19
Склярова А.С.	91, 92	Турунок А.О.	193
Склярова Г.С.	76, 77	Турунок И.О.	193
Сліпець О.О.	66	Турунок О.Ч.	193
Смирнов О.О.	144	Турчанина О. Н.	85
Смирнова Е.В.	116, 132	Тысячный В.П.	20, 108
Смокович І.Я.	155	Уголькова Т.О.	206
Смолій І.І.	249	Унрод В.І.	81
Соболь Ю.О.	197	Фарбітна М.М.	257
Сокольський Г.В.	107	Фармазян З.М.	178
Соловар О.М.	155	Феденко Ю.Н.	252
Солодка О.В.	185	Федоренко О.Ю.	181, 182
Солодовник Т.В.	81	Федорець С.О.	269
Спасьонова Л. Н.	169	Фігурна О.	155
Співак В.В.	255	Філеп М.Й.	164
Сребродольский В.Ю.	262	Флейшер А.Ю.	185
Срібна О.Г	146, 147	Фокин А.А.	83, 84, 89
Старикова Т.М.	179	Фомічова І.С.	205, 219
Старостін А.Р.	278	Фроленкова С.В.	147
Стельмах Н.О.	255	Харченко С.Г.	90
Степанова О.П.	231	Хассан Мусса Диа	143
Субтельний Р.О.	176	Ходаківська А.С	264
Сударушкина Т.В.	263	Холодько Ю.М.	28
Сударушкіна Т.В.	261	Хоменко А.О.	295
Супрунчук В. І.	19	Хоменко О.І.	26
Сусь М.	260	Худомака К.В	203
Сухарев С.М.	237	Цапко Н.С.	220
Сухарева О.Ю.	237	Цигика В.В.	36

Цирулева Ю.В.	135	Шембель О.М.	111, 123
Цукренко В.В.	47	Шендрик М.А.	140
Цуманчук Л.В.	184, 190, 191	Шенкарук Е.Н.	259
Чабан Е.В.	31	Шишкін О.В.	90
Чайківський Т.В.	186	Шишкін С.	90
Часова Э.В.	236	Шкварун К.Б.	277
Чебан Т.В.	21	Школьніий І.І.	246
Чепурко С.М.	158	Шматок Ю.В.	130
Червоний И.Ф.	29	Шоботов С. С.	267
Черенкова О.О.	104	Шовкопляс Е.В.	202
Черниш Л.В.	93	Шовкопляс Ю. А.	63
Черняк Л.П.	152	Шолудько Д.П.	213
Чигиринец Е.Э.	21	Шостік В.І.	42
Чиркіна М. А.	207	Шпілер Г.	173
Чумак М.В.	98	Шрайнер П.Р.	89
Шабанова Г.Н.	220	Штефан В.В.	110
Шадриков О.С.	214	Шубіна Т. Є.	105
Шалыгина О.В.	215	Шульга Т.Ф.	174
Шамота Т.В.	76, 77, 91, 92	Щетина О.Ю.	204
Шарапа Д.И.	99, 100, 101, 102, 103	Юрим М.Ф.	270
Шахновский А.М.	247, 275	Янцевич К.В.	128
Шевченко А. В.	65	Яриш Д.А.	272
Шевченко М.В.	127	Яцюк Л.А.	109
Шевчук О.М.	224	Яцюта З.В.	231
Шембель Е.М.	20, 108, 124, 125		