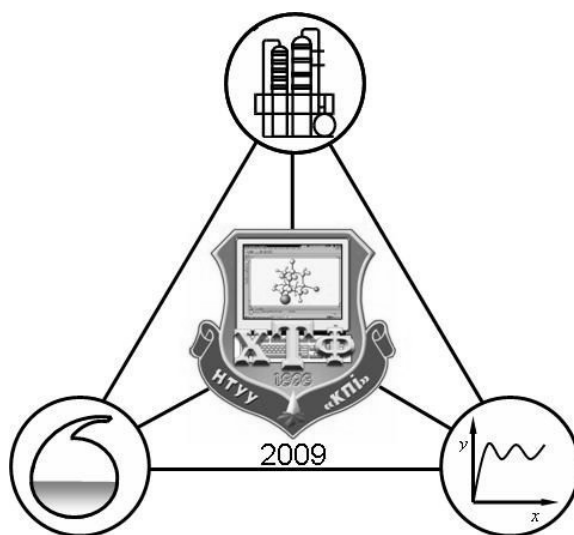


Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

Хіміко-технологічний факультет
Наукове товариство студентів та аспірантів



II Міжнародна
(IV Всеукраїнська)
конференція студентів, аспірантів та молодих
вчених з хімії та хімічної технології

22-24 квітня
Збірка тез доповідей учасників

Київ 2009

Рецензенти: д.т.н., проф. Астрелін І.М.
д.х.н., проф. Юрченко О.Г.
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.
к.т.н., доц. Племянніков М.М.
к.т.н., доц. Лінючова О.В.

В авторській редакції
Укладач: Гайдай О. В.
Дизайн обкладинки: Черенкова О.О.

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)/Укладач Гайдай О. В. -264с.

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, 2009

Звернення голови оргкомітету конференції

Шановні учасники конференції

Криза, про яку ведеться стільки розмов, здається всемогутньою. Вона руйнує світову фінансову систему, обвалює виробництво, викликає політичні суперечки і протиборства. І здається, що в цьому житті все є хитким і мінливим, що відсутні тверда опора і міцний фундамент. Може здатися, що відомий вираз «І це пройде» - ось, мабуть, і все, що залишилось незмінним.

Проте, як було колись, як є зараз і як буде завжди, в темряві буття яскраво і непереборно сяє і буде сяяти промінь молодого ентузіазму і творчого натхнення. Незадоволеність існуючим, корегування застарілого, запал до нового – все це є характерною рисою молоді. І тим більше молоді, яка захоплюється такою старою, такою молодою і завжди революційноспроможною наукою – хімією і її складовою – хімічною технологією. Тільки темні обивателі можуть сумніватися в фундаментальному положенні, що хімія – це життя і життя – це хімія! Існування природи та життя, виробництво мільйонів життєво необхідних речей, екологічний захист довкілля і багто іншого (якщо не все) – базується на хімічних елементах, сполуках і перебігу хімічних реакцій між ними.

Отже, ви займаєтесь найжиттєвішою з наук. І немає сумніву, що запорукою стабільного існування держави, фундаментом її сталого і квітучого майбутнього є ви – освічена молодь з вашим науковим ентузіазмом, з науковою сміливістю і молоддю відвагою.

Бажаю успіхів вашій конференції. Хай вам щастить в житті і науці.

І.М. Астрелін, декан хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», завідувач кафедри технології 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.	аспірантка ХТФ
Барабаш А.В.	аспірантка ХТФ
Гайдай О.В.	аспірант ХТФ
Кримець Г.В.	аспірант 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.	к.т.н., доцент, в.о. зав. кафедри технології електрохімічних виробництв, заступник голови програмного комітету
Юрченко О.Г.	д.х.н., професор кафедри органічної хімії та технології органічних речовин
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
Племянніков М.М.	к.т.н., доцент кафедри хімічної технології кераміки та скла

СЕКЦІЯ 1	ХІМІЯ, ФІЗИКОХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	18
Зиновик Е.В.	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Co_2O_3	19
Брем В.В., Кожухар В.Я., Дмитренко І.В., Савіч С.Л.	КІЛЬКІСНА ОЦІНКА ПРОНИКНОСТІ ВОДНЮ	20
Брем В.В., Кожухар В.Я., Дмитренко І.В., Бочарова О.А.	ВПЛИВ СКЛАДУ ФЛЮСУ НА ПРОНИКНОСТЬ ВОДНЮ	21
Лисовенко С.О., Роїк О.С.	ЛОКАЛЬНИЙ ПОРЯДОК ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВУ Ni-Mn-C	22
Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С.	РАСТВОРИМОСТЬ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ГЛИКОЛЯХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ	23
Каніболоцький В.А., Олексієнко О.В., Мелешевич С.І., Стрелко В.В.	ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ПОРУВАТИХ ТИТАНОСИЛІКАТІВ	24
Репецький І.А., Волошина Ю.Г., Патриляк К.І.	КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ ІЧ-СПЕКТРАМИ, РЕЗУЛЬТАТАМИ ТПД АМІАКУ ТА АКТИВНІСТЮ ЦЕОЛІТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ АЛКІЛУВАННЯ ІЗОБУТАНУ БУТЕНАМИ	25
Романович І.М., Знак З.О.	ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ ІЗ РЕГУЛЬОВАНОЮ МОЛЬНОЮ МАСОЮ ВНАСЛІДОК КИСЛОТНОГО РОЗКЛАДУ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ	26
Круглова Н.О., Павленко О.В., Мараховська О.Ю.	ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОЛІЗУ РОЗЧИНІВ ТИТАН ОКСОСУЛЬФАТУ, ОТРИМАНИХ ЗІ ШЛАМІВ	27
Іваненко В.В., Охріменко М.В., Волошина Ю.Г., Патриляк Л.К.	ДИНАМІКА МІКРОІМПУЛЬСНОГО ОКИСНЕННЯ КОКСУ В ДЕЗАКТИВОВАНИХ ЦЕОЛІТАХ ЯК ВІДОБРАЖЕННЯ ЙОГО ЛОКАЛІЗАЦІЇ ПО ОКРЕМИХ ЕЛЕМЕНТАХ ЦЕОЛІТНОЇ СТРУКТУРИ	28
Каніболоцький В.А., Олексієнко О.В., Мелешевич С.І., Стрелко В.В.	КРИСТАЛІЧНІ ТА АМОРФНІ ТИТАНОСИЛІКАТИ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ПОГЛИНАННЯ РАДІОНУКЛІДІВ ЦЕЗІЮ ТА СТРОНЦІЮ	29
Дуда Т.І., Муратов В.Б., Васільєв О.О.	ТЕПЛОЄМНІСТЬ НАНОСТРУКТУРНОГО КАРБОНУ	30
Сударушкіна Т.В., Богдан О.В.	РОЗРОБКА АНТИЗЛЕЖУВАЧА АМІАЧНОЇ СЕЛІТРИ	31
Сумич А. И.	ПОЛУЧЕНИЕ МОЮЩИХ СОСТАВОВ ДЛЯ ОБЕЗЖИРИВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ	32
Захаренко Т. В., Овсеец Д. А.,	ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОКРЕМНИЙКАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ КАК НАПОЛНИТЕЛЕЙ БУМАГИ	33
Жердева С.Ю., Козуб П.А., Гринь Г.І., Синицька Г.М.	ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК НІКОЛЮ ТА МАНГАНУ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ ВИРОБНИЦТВА СИНТЕТИЧНИХ АЛМАЗІВ	34
Охріменко М.В., Іваненко В.В., Репецький І.А., Патриляк Л.К., Патриляк К.І.	ОДЕРЖАННЯ БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА ЕТАНОЛЬНОЮ ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЄЮ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ.	35
Гаврилюк А.Н., Менделева А.А.	ОСОБЕННОСТИ СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СИРИЙСКИХ ФОСФОРИТОВ И ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ	36
Матвієнко О.В., Водяник О.В.	МЕТОД ОЧИСТКИ КОКСОВОГО ГАЗУ ВІД ОКСИДУ АЗОТУ (II)	37
Фролов К.І.	ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ СПАЛЮВАННЯ МЕТАНУ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНИМ МЕТОДОМ	38

Руденко О.О.	ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ОКИСНЕННЯ ОКСИДУ АЗОТУ (II) НИЗЬКИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ	39
Бабчук М.М.	КИСЛОТНА АКТИВАЦІЯ САПОНІТУ ШЛЯХОМ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО ВИЛУЧЕННЯ З НЬОГО ФЕРУМУ	40
Сліпець О.О., Князєв Ю.В., Губарені Є.В.	ВПЛИВ РЕАКЦІЇ ВОДЯНОГО ГАЗУ НА ВИХІД ПРОДУКТІВ В ПРОЦЕСІ ВУГЛЕКИСЛОТНОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ НА НІКЕЛЕВИХ СТРУКТУРОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ	41
Жмілька А.А., Лобойко В.О., Слабун І.О., Ноздрачов М.М., Маршала В.А.	КІНЕТИКА ВІДНОВЛЕННЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ КОНВЕРСІЇ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ МАРОК К-СО ТА СНК-2	42
Буряк О. О., Ругаль А. О.	НАНОКОМПОЗИТИ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМУ МІКРОКРИСТАЛІЧНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ ТА КВЕРЦЕТИНУ	43
Концевой С.А., Клесовец В.И.	ОСНОВЫ МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИКОРРОЗИОННЫХ РЕАГЕНТОВ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ВОДЫ	44
Концевой С.А., Наливайченко М.Г.	РОЗРАХУНОК ДРУГОЇ КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ ГІДРОКАРБОНАТІВ	45
Концевой С.А., Черпак Н.В.	РОЗРАХУНОК ПОТЕНЦІАЛУ КАРБОНАТНОГО НАКИПОУТВОРЕННЯ	46
Косогіна І.В., Кухар А.О.	МЕХАНІЗМ ВИДАЛЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ З ФЕРУМВМІСНОГО КОАГУЛЯНТУ	47
Овчаров М.Л.	ВИСОКОДИСПЕРСНИЙ КРЕМНЕЗЕМ ЯК СУБСТАНЦІЯ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ	48
Дуліна І.О., Концевой С.А.	РОЗРАХУНОК ВІДНОСНИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ФОРМ ВУГІЛЬНОЇ КИСЛОТИ	49
Мельничук О.В	ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ	50
Мартиненко Р.В.	ВОГНЕЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ФОСФАТІВ АМОНІЮ	51
Кириєнко П.І., Попович Н.О.	РОЗРОБКА КАТАЛІЗАТОРІВ PD/MXOY/КОРДІЄРИТ (M=Co, Cu) ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗІВ ВІД СО І ГЕКСАНУ	52
Ковалінський О.О.	ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВИПАРОВУВАННЯ НАТУРАЛЬНИХ СОКІВ	53
СЕКЦІЯ 2	ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН	54
Скачко С.В., Гевусь О.І.	ОДЕРЖАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ ОЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ	55
Dral P. O. , Kushko A. O. , Kirilchuyk A. A. , Sharapa D. I.	RELATIONSHIP BETWEEN VALUES OF NICS OF CONDENSED ISOINDOLE SYSTEMS AND THEIR REACTIVITY	56
Dral P. O. , Zhuk T. S. , Fokin A. A. ,	THEORETICAL PREDICTION OF THE SUBSTITUTION SELECTIVITIES IN OXADIAMONDOIDS	57
Dral P. O., Fokin A. A.	THEORETICAL MODELING OF ALKANE C–H SUBSTITUTIONS WITH NITRONIUM CATION COMPLEXES	58
Dral P. O., Shubina T E.	THEORETICAL STUDY OF DEA-NONOATE DECOMPOSITION PATHWAYS IN NEUTRAL AQUEOUS SOLUTION	59

Скачко С.В., Бендюг В.І., Годзевич В.І., Мелюк А.В., Нестеренко М.В.	РЕАКЦІЇ МЕТИЛОЛЕАТУ ІЗ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ	60
Л. В. Черныш, Е. Ю. Тихончук	КЛАСТЕРИЗАЦІЯ ЯК МЕТОД СТАТИСТИЧНОГО АНАЛІЗУ ДАНИХ СОЛЬВАТАЦІЙНИХ ЕФЕКТІВ	61
Струнгар А. В., Примаченко С.В., Бабій В.О., Кирик Т.І.	БАРЬЕР ВРАЩЕНИЯ В 1,1□-ДИАДАМАНТАНЕ	62
Кічура Д. Б., Югач О. С., Пряхін С. А.	ВПЛИВ ФАКТОРІВ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ МІКРООРГАНІЗМІВ РОДУ CLADOSPORIUM НА ДЕСТРУКЦІЮ ВУГЛЕВОДНІВ НИЗЬКОКИПЛЯЧИХ ФРАКЦІЙ НАФТИ	63
Курташ Ю.А., Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О.	СИНТЕЗ ЕСТЕРІВ НА ОСНОВІ ФТАЛЕВИХ КИСЛОТ	64
Бычкова А.А., Бельтюкова С.В.	ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ РОЗЧИННИКА ІНІЦІАТОРА НА КООЛІГОМЕРИЗАЦІЮ ФРАКЦІЇ C ₉ ПІРОЛІЗУ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА	65
Маковский Р.В., Наливкина А.О., Бутузова Л.Ф	ТВЕРДОФАЗНОЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОРИНА В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ	66
Абд Мохаммад, Швец И.И, Ошовский В.В.	ИК - СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМООБРАБОТАНЫХ ШИХТ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ	67
Лукашук О.І.	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТЯНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГОЛЬНЫХ БРИКЕТОВ	68
Маковский Р.В., Семковский С.В., Сафин В.А., Бутузова Л.Ф.	НОВІ ПОХІДНІ АКРИДИНУ. СИНТЕЗ ТА БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ	69
Бондалетова В.А., Збыковский А.И.	ВОЗМОЖНОСТИ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СОСТАВА ШИХТ ДЛЯ КОКСОВАНИЯ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ ДОНБАССА	70
Дубіна О.В., Галіакберова Ф.Н., Манжос Ю. В.	ЛАБОРАТОРНЫЕ КОКСОВАНИЯ ШИХТ, СОДЕРЖАЩИХ КУЗНЕЦКИЕ СЛАБОСПЕКАЮЩИЕСЯ УГЛИ	71
Корниенко Ю.А., Збыковский А.И.	ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ЕКОЛОГІЧНО БЕСПЕЧНОЇ СУМІШНОЇ ПРОМИСЛОВОЇ ВИБУХОВОЇ РЕЧОВИНИ	72
Барабаш А. В., Бутова Е. Д., Фокин А. А.	МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ КОКСОВАНИЙ	73
Shubina T. E.	ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДИОЛЕФИНИРОВАНИЯ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ КЕТОНОВ	74
Мішура А., Орел О., Склярєва Г.С., Родіонов В.М., Фокін А.А.	DFT AND <i>AB INITIO</i> STUDIES OF REACTION MECHANISMS WITH CHROMIUM COMPOUNDS	75
Орел О.О., Мішура А.М., Склярєва Г.С., Родіонов В.М., Фокін А.А	СИНТЕЗ ПЕНТАЦИКЛО[5.4.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,9} .0 ^{5,8}]УНДЕКАН-11-ОНУ	76
Коваленко О.В., Орел О.О., Склярєва Г.С., Родіонов В.М., Фокін А.А	МЕТОДИ СИНТЕЗУ ПЕНТАЦИКЛО[5.4.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,10} .0 ^{5,9}]УНДЕКАН-4- ОНУ	77
Нгуєн Дик Лан Ань, Нго Чунг Хок, Склярєва Г.С., Родіонов В.М., Фокін А.А.	СИНТЕЗ ПЕНТАЦИКЛО[4.4.0.0 ^{2,5} .0 ^{3,8} .0 ^{4,7}]ДЕКАН-9-ОНУ	78
Гайдай О.В., Черенкова О.О., Капран Л.А., Левандовський І.А, Шубіна Т.Є.	СИНТЕЗ 8-ПЕНТАЦИКЛО[5.4.0.0 ^{2,6} .0 ^{3,10} .0 ^{5,9}]УНДЕЦИЛІДЕН-8- ПЕНТАЦИКЛО[5.4.0.02,6.03,10.05,9]УНДЕКАНУ (C _S - ТРИСГОМОКУБІЛІДЕН-C _S -ТРИСГОМОКУБАНОУ)	79
	ОТРИМАННЯ КИСЛОТ ТРИСГОМОКУБАНОВОГО РЯДУ	80

Zhuk T.S., Pashenko A.E., Koso T.V., Osipov V. V., Speka A.S., Schreiner P.R., Fokin A.A.	PREPARATION OF HIGHER OXADIAMONDOIDS	81
Geymur S.A., Kushko A.O.	CAGE ALKYLHALIDES IN KUMADA CROSS-COUPPLING REACTION	82
Lebedeva O.S., Kushko A.O.	CHIRAL D3-TRISHOMOCUBANE DERIVATIVES AS ASYMMETRIC ORGANOCATALYSTS	83
Sharapa D., Gaidai O., Levandovskiy I., Kushko A.	SYNTHESIS OF 4,7-(BIS-DIPHENYLPHOSPHINO)-D3- TRISHOMOCUBANE	84
Tretyakova A.A., Zholudenko N.V., Kushko A.O.	CAGE AND POLYCLIC TERTIARY ALCOHOLS IN RETRO BARBIER FRAGMENTATION REACTION	85
Yanenko O.V., Shubina T.E., Kushko A.O.	CHIRAL ADAMANTANE AND D3-TRISHOMOCUBANE CONTAINING 1,3,2-OXAZABOROLIDINES AS THE CATALYSTS FOR ASYMMETRIC KETONE REDUCTION	86
Т.В Шташкевич, Ф.Н Галиакберова, Ю.В Манжос	ВПЛИВ ВМІСТУ ІНЕРТНИХ ДОМІШОК НА ЗАПОБІЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН	87
Кушнірук А.М.	КАРБОКСИЛВМІСНІ ФОСФОНІЄВІ СОЛІ – ПОТЕНЦІЙНІ БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ РЕЧОВИНИ	88
СЕКЦІЯ 3	ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ	89
Кублановский В.С., Никитенко В.Н., Руденко К.П.	СОСТОЯНИЕ ИОНОВ И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ (II) ИЗ ИМИНОДИАЦЕТАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	90
Yu.P. Vyshnevskaya, M.V. Byck, D.A. Tkalenko	“GREEN” OR “ENVIRONMENTALLY FRIENDLY” INHIBITORS FOR CORROSION PROTECTION OF METALS	91
Воробель В.І.	ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА СТАЛІ 12Х18Н10Т ЗА ПІДВИЩЕНИХ ТЕМПЕРАТУР ТА ТИСКІВ	92
Сисин Г.М.	ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТАЛІ 20 В ХЛОРИДНО- СУЛЬФІДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ	93
Калимон Я.А., Білань О.І.	ВПЛИВ ПРИРОДИ ПІДКЛАДКИ НА СПІВОСАДЖЕННЯ ІМПУЛЬСНИМ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ КАДМІЮ ТА ТЕЛУРУ У ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНИХ РОЗЧИНАХ	94
Байрачный Б.И., Ляшок Л.В., Афонина И.А., Орехова Т.В.	ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИАНИЛИНОВЫХ ПЛЕНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЕМ	95
Ляшок Л.В., Семкина Е.В., Орехова Т.В., Муконин А.И., Токарева И.А.	ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ ОТРАБОТАННОГО СПЛАВА	96
Мельник Е.С., Трунова И.А.	ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ	97
Скнар І. В.	ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ СУЛЬФАТНИХ ТА МЕТАНСУЛЬФОКОВИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НІКЕЛЮВАННЯ	98
Харенко О. В., Скнар Ю. Є.	ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН НА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ОЛОВА ІЗ МЕТАНСУЛЬФОКОВИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	99
Мазур І.П., Білань О.І.	ОСАДЖЕННЯ СРІБЛА ІМПУЛЬСНИМ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ В АЦЕТОНІТРИЛЬНИХ РОЗЧИНАХ	100
Топчак Р.В., Охремчук Є.В., Трунов І.В.	ОСАДЖЕННЯ НІКЕЛЮ ІМПУЛЬСНИМ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ У ДИМЕТИЛФОРМАМІДНИХ РОЗЧИНАХ	101
Красинський В.О., Бутиріна Т.Є., Проценко В.С.	ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ХРОМОВИХ ПОКРИТТІВ З РОЗЧИНІВ СОЛЕЙ CR(III) ІМПУЛЬСНИМ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ	102
Васильєв Г.С., Герасименко Ю.С.	ЩОДО МЕХАНІЗМУ АНОДНОГО РОЗЧИНЕННЯ МАГНІЮ	103
Косогін О.В., Дзюрбас Н.А.	ДОПОМІЖНИЙ ЕЛЕКТРОД ГАЛЬВАНІЧНОГО СЕНСОРА ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ	104

Колбасова И.Г., Линючева О.В.	ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ЦИНКА	105
Д.Г. Громадський, В.Ю. Ізотов, Ю.А. Малетін	ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОНДЕНСАТОРИ ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ (СУПЕРКОНДЕНСАТОРИ)	106
Изварина А.Г.	ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ БОРА В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНОМ РАСПЛАВЕ	107
В.А. Громова, Ю.С. Японцева, В.С. Кублановський	ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ СПЛАВІВ Co-Mo	108
Букет О.І., Ващенко О.М., Бутенко О.С.	ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОМІРКА ДЛЯ МОНІТОРИНГУ КИСНЮ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ	109
Букет О.І., Ващенко О.М., Головерса Є.В.	ПЕРЕХІДНІ ПРОЦЕСИ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОМІРКАХ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КИСНЮ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ	110
Букет О.І., Ващенко О.М.	КАЛІБРУВАННЯ АМПЕРОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРІВ ДЛЯ МОНІТОРИНГУ ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА	111
Букет О.І., Пахолкіна Г.О.	ВИХІД ОЗОНУ ЗА СТРУМОМ НА СВИНЦЕВОМУ АНОДІ У ФОСФОРНІЙ КИСЛОТІ ПРИ ІМПУЛЬСНО-РЕВЕРСНІЙ ПОЛЯРИЗАЦІЇ	112
Букет О.І., Линючева О.В., Євтушок І.В.	ЗНИЖЕННЯ ТРИВАЛОСТІ ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ АМПЕРОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРІВ ПОПЕРЕДНІМ ОЗОНУВАННЯМ	113
Савчук А.В., Туманова Н.Х., Кочетова С.А.	МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ (Rh, Ir, Ru) В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ АЦЕТАМИД-ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ	114
Погребова И.С., Янцевич К.В.	ВЛИЯНИЕ ХРОМОСИЛИЦИДНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ	115
Мирошниченко Ю. С., Линючева О. В.	ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕЗЭТАЛОННЫМ МЕТОДОМ (МЕТОДОМ ДВУХ СЕНСОРОВ)	116
Пагер С.М., Васильев Г.С., Герасименко Ю.С.	ВПЛИВ НАКИПУ НА ШВИДКІСТЬ КОРОЗІЇ МАЛОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ	117
Урсуляк Л.В.	ЭКСТРАКЦИЯ ВОЛЬФРАМА ИЗ РУД КОНЦЕТРАТОВ, КОНЦЕНТРАТОВ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА	118
Урсуляк Л.В.	ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА	119
Урсуляк Л.В.	НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ФАЗ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА В ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ	120
Лоскутова Т.В., Погребова И.С., Пархоменко Н.В., Савицкая І.А.	ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ТИТАНА И ХРОМА	121
Лисенко О.Ю., Фроленкова С.В., Срібна О.Г.	ФОРМУВАННЯ ОКСИДНИХ КОНВЕРСИЙНИХ ПОКРИТТІВ НА МАЛО ВУГЛЕЦЕВІЙ СТАЛІ В ОЦТОВО КИСЛИХ РОЗЧИНАХ	122
Чірков Д. В., Редько Р.М., Мотронюк Т.І.	ФІНІШНА ОБРОБКА ЦИНКОВИХ ПОКРИТТІВ У БЕЗХРОМАТНИХ РОЗЧИНАХ	123
Фроленкова С.В., Донченко М.І., Білоусова Н.А.	ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ МАЛОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ ПЕРЕВЕДЕННЯМ ЇЇ У ПАСИВНИЙ СТАН	124
СЕКЦІЯ 4	ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ, ПОЛІМЕРНИХ, КЕРАМІЧНИХ, СКЛЯНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА НЕОРГАНІЧНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО	125
Тищенко Я.С., Лакиза С.М., Сусь А.О.	ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ СИСТЕМИ $Al_2O_3 - HfO_2 - Y_2O_3$	126

Біліченко С.П., Ставчук А.С., Ткач Н.О.	ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ КАОЛІНІВ НА ФІЛЬТРАЦІЙНІ І СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЇХ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ	127
Домаш Н.В., Симоненко О.О., Ткач Н.О.	СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ І ФІЛЬТРАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ КАОЛІНІВ	128
Божко О.П., Безухова Я.В., Кузьмяк А.В., Тобілко В.Ю.	ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ТЕПЛОЕФЕКТИВНОЇ КЕРАМІКИ БУДІВЕЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ ОРГАНОВМІСНИХ ВІДХОДІВ МІСЬКИХ СТАНЦІЙ АЕРАЦІЇ	129
Сергійчук В.С., Ткачук О.В.	ЛАМІНОВАНА ПЛІВКА — СПІВЕКСТРУЗІЯ РОЗДУВОМ РУКАВА	130
Коропець С.Є., Іншина О.І., Борисова І.В., Субота І.С.	ВПЛИВ ВОЛОГОСТІ ПРЕС-ПОРОШКУ НА МОРОЗОСТІЙКІСТЬ ПЛИТКИ ДЛЯ ПІДЛОГИ	131
Радченко П., Яценко А.П.	МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПЕНОСТЕКЛА С АНГОВЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ДЛЯ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ	132
Корниенко О.А.	ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $ZrO_2-CeO_2-La_2O_3$	133
Бондаренко О.С., Тобілко В.Ю.	СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ПОРУВАТОЇ СТРУКТУРИ КАОЛІНІТОВИХ ДИСПЕРСІЙ	134
Острогруд А. Ю. , Фабуляк Ф. Г., Масленнікова Л. Д.	ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЗАЄМОДІЇ КАРБАМІДУ З α -ЗВ'ЯЗКАМИ	135
Лукашев В.К., Старикова Т.Н.	РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ГРАНУЛ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ЛАКОВЫМ СПОСОБОМ	136
Салдан Р. Й.	ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНИХ КЛЕЇВ ДЛЯ СКЛЕЮВАННЯ ФАНЕРИ	137
Андрюшина О.С., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Кісельова Т.О.	СИНТЕЗ НОВИХ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН МОДИФІКОВАНИХ ФОЛІЄВОЮ КИСЛОТОЮ	138
Лютий П. В.	ДЕРЕВИННІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ПОЛІЕТИЛЕНУ	139
Горбунова Н.О., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Куксін А.М.	ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОЛІУРЕТАН-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ	140
Ортинська Г.Є.	ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ МОДИФІКУВАННЯ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ ДЛЯ СКЛЕЮВАННЯ ШПОНУ ПІДВИЩЕНОЇ ВОЛОГОСТІ	141
Сергеенко С.А.	РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО ДИОКСИДА ОЛОВА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ РАБОЧИХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА И ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ	142
Шмирко В. В., Головчук М. Я.	АБРАЗИВНА ЗНОСОСТІЙКІСТЬ КЕРАМІЧНИХ ШАРІВ, ОДЕРЖАНИХ ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТНОЮ ОБРОБКОЮ ЕЛЕКТРОДУГОВИХ ПОКРИТТІВ	143
Гвоздецький В.М.	ЖАРОСТІЙКІСТЬ ЕЛЕКТРОДУГОВИХ ПОКРИТТІВ З ПОРОШКОВИХ ДРОТІВ	144
В.Ю. Каулін, В.О. Колбаса, І.Г. Крутько	МОДИФІКУЮЧА ДІЯ ХІМІЧНИХ ДОБАВОК НА КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИЙ ПІК	145
Козинська О.І., Дашкова Т.С.	ГАЗОУТВОРЮЮЧІ СИСТЕМИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА НІЗДРЮВАТИХ БЕТОНІВ	146

Чекеренда Л.В., Дашкова Т.С.	ЗАЛЕЖНІСТЬ МІЦНОСТІ КОМПОЗИЦІЙ ВІД ІНТЕНСИВНОСТІ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В ЗОНІ КОНТАКТУ МАТРИЦІ ТА ЗАПОВНЮВАЧА	147
Бехта П.А., Тимик Д.В., Рондяк І.І.	ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ ЛУЩЕНОГО ШПОНУ НА ВЛАСТИВОСТІ ФАНЕРИ	148
Клименко Н.Ю., Галаган Н.П.	АДСОРБЦІЯ N-АЦЕТИЛ-D-ГЛЮКОЗАМІНУ НА ПОВЕРХНІ ТИТАНОКРЕМНЕЗЕМУ	149
Цапо Н.С., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Проскурня Е.М., Мокрицкая В.К.	К ВОПРОСУ О СТАБИЛЬНОСТИ ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ ВАО – Al_2O_3 – SiO_2	150
Шовкопляс Е.В., Зайчук А.В., Белый Я.И.	КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДОМЕННОГО ШЛАКА И ОСНОВНЫХ ЕГО ОКСИДОВ	151
Назарова В.В., Венгер О.О., Міщенко Г.В.	ВИКОРИСТАННЯ НІТРОГЕНВІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ГІДРОФОБНОЇ ОБРОБКИ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИМИ ОЛІГОМЕРАМИ	152
Тараненкова В.В., Коршунова О.В., Грищук Д.М.	ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТЕЙ СОСТАВОВ БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ $CAO-BAO-Al_2O_3-Fe_2O_3$	153
Подболотов К. Б., Згурская А. А.	ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $Al-SiO_2-C$	154
Подплетько Н.О., Кислична Р.І., Мінакова Н.О., Науменко С.Ю., Білий Я.І.	ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНОГО ОКСИДУ MgO НА ВЛАСТИВОСТІ БЕЗТОРИСТИХ БЕЗБОРНИХ ТИТАНОКАЛЬЦІЄВИХ ЕМАЛЕЙ	155
Гапеев С.А., Свирский А.В., Мельник Л.И.	НАНОКОМПОЗИТЫ: НОВЫЙ КЛАСС АНТИПИРЕНОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ	156
Гапеев С.А., Свирский А.В., Мельник Л.И.	ОСОБЕННОСТИ СОРТИРОВКИ ПЭТФ-ТАРЫ ПРИ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ	157
Безсмертний М. П., Якуш Є. Ю., Сінкевич Т. М.	ТЕРМОСТІЙКІ БЕТОНИ НА ОСНОВІ ГЛІНОЗЕМІСТИХ В'ЯЖУЧИХ, МОДИФІКОВАНИХ ВІДХОДАМИ ФЕРОСПЛАВНИХ ВИРОБНИЦТВ	158
Резніченко В.В., Бутенко А.М., Лобойко О.Я., Маркова Н.Б.	ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМООБРОБКИ ВТОРИННОЇ ВОЛЬФРАМВІСНОЇ СИРОВИНИ	159
Анисимов Ю.А., Даниленко М.А.	ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ К ОЛИГОМЕРНЫМ КАУЧУКАМ И ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРОВ	160
Трусова Е.Е.	ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В СТЕКЛАХ, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ЦЕРИЯ И ТИТАНА	161
Алексеев Є.В., Михайлюта О.С., Коледа В.В., Костенко Т.А.	МЕТАКАОЛІН – ЕФЕКТИВНИЙ КОМПОНЕНТ ДЕКОРАТИВНИХ ПОКРИТТІВ	162

Подплетько Н.О., Кислична Р.І., Мінакова Н.О., Науменко С.Ю., Білий Я.І.	ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНОГО ОКСИДУ MgO НА ВЛАСТИВОСТІ БЕЗФТОРИСТИХ БЕЗБОРНИХ ТИТАНОКАЛЬЦІЄВИХ ЕМАЛЕЙ	163
Фомічова І.С., Мельник Л.І.	БІОУЙНОВАНИ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЇ	164
М.В. Дяденко	СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СОСТАВОВ СТЕКОЛ ДЛЯ СВЕТОВОДОВ	165
Гапеев С.А., Свирский А.В., Мельник Л.И.	НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛАСТМАССЫ: ТЕХНОЛОГИИ, СТРАТЕГИИ, ТЕНДЕНЦИИ	166
Матвієнко Т.С., Савченко Д.О., Мельник Л.І.	ЦЕЛЮЛОЗА АРМУЮЧИЙ АГЕНТ ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБ	167
М.В. Новик	ВЫСОКООБЖИГОВОЕ ГИПСОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА	168
Грицай А.В., Фомічова І.С., Миронюк Я.В.	ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ КЛЕЇ НА ОСНОВІ МЕТАЛІЧНИХ НАПОВНЮВАЧІВ	169
Мельниченко Т. В., Земляной І. В., Ткач Н. О.	СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ТА РЕОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ НА ОСНОВІ ГЛИНИСТОЇ СИРОВИНИ	170
Ткач Н.О., Купрієнко Н.П., Ткачук Д.О.	ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ МОДИФІКАЦІЇ АЛКІДНИХ ПОЛІМЕРІВ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИМИ ПРОДУКТАМИ МЕТОДОМ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ	171
Спирина Е. Ю., Галичевская К.В.	ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОБРАБОТКИ ГРАФИТА НА ПРОЦЕССЫ ТЕРМООКСИДТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛУЧЕННЫХ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ГРАФИТОВ	172
Savelii Inna	FABRICATION DE GUIDES PLANAIRE EN VITROCÉRAMIQUE FLUORÉE $ZrF_4-(Er,Yb,Ce)F_3-LAF_3-ALF_3$ NOTÉ ZELA EN UTILISANT LE PROCÉDÉ DE DÉPÔT EN PHASE VAPEUR (PVD)	173
Миронюк О.В., Миронюк Я.В., Ткачук Д.О.	РЕГУЛЮВАННЯ БАРЕРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОКРИТТІВ ШЛЯХОМ ВВЕДЕННЯ НАПОВНЮВАЧІВ	174
Миронюк Я.В., Ткачук Д.О. Буркацька О.А.	ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ КАРБОНАТНИХ МАТЕРІАЛІВ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ	175
Скляр О.І., Токарчук В.В.	ВПЛИВ СУЛЬФАТУ НАТРІЮ НА РУХЛИВІСТЬ СИРОВИННИХ ШЛАМІВ В ЦЕМЕНТНОМУ ВИРОБНИЦТВІ	176
Наумчук Т.С., Токарчук В.В.	ВИКОРИСТАННЯ БАЗАЛЬТОВИХ ПОРІД В ЦЕМЕНТНІЙ ПРОМИСЛОВOSTІ	177
Колос А.А., Ставров В.П.	СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ ТЕКСТИЛЯ И ПОЛИМЕРОВ	178
Мокрицкая В.К Шабанова Г.Н., Цапко Н.С. , Проскурня Е.М.	К ВОПРОСУ О СУБСОЛИДУСНОМ СТРОЕНИИ СИСТЕМЫ ВАО – $Al_2O_3 - ZrO_2$	179
Свірщук М.В., Коломієць Д.П., Токарчук В.В.	РОЗШИРЛИВІ ТАМПОНАЖНІ ЦЕМЕНТИ	180
Савченко Д.О., Билль В.А., Мельник Л.И.	НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	181
Недобій І.Ю., Гапеев С.О.	СТРУКТУРУВАННЯ ПОЛІЕТИЛЕНУ – ШЛЯХ ДО ПОКРАЩЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ	182

Чайка Ю.В., Мельник Л.І., Чередніченко. А.В.	МІСЦЕ БІОПОЛІМЕРІВ НА РИНКУ ПЛАСТМАС	183
Годованюк О.В.	РОЗРАХУНОК ПЛОСКОЇ ГУМОВОЇ ПЛАСТИНИ	184
Сидоренко Т.В.	ПАЙКА И МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРОВСКИТНОЙ КЕРАМИКИ В АТМОСФЕРЕ ЧИСТОГО КИСЛОРОДА	185
Грубський А.А., Безуглий С. О., Матвієнко Т.С.	ПЛІВКИ З «ТВІСТ-ЕФЕКТОМ»	186
Коновал І.Г., Дем'яненко П.В.	ВИКОРИСТАННЯ ЦЕОЛІТІВ В ЯКОСТІ НАПОВНЮВАЧІВ У РЕЦЕПТАХ ГУМ НА ОСНОВІ СИЛІКОНОВОГО КАУЧУКУ	187
Сыч Е.Е., Пинчук Н.Д., Иванченко Л.А.	СВОЙСТВА НАТРИЙБОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА КАК КОМПОНЕНТА БИОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ХИРУРГИИ	188
Радченко П., Яценко А.П.	МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПЕНОСТЕКЛА С АНГОВЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ДЛЯ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ	189
Гудзенко Н.В., Бубнова А.С.	ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ДІЄНОВИХ ОЛІГОМЕРІВ ТА АЛКІДНОЇ СМОЛИ	190
Семиног В.В.	СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕЗИНОПЛАСТОВ И СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ	191
Безсмертний М. М.	ОЦІНКА СТАБІЛЬНОСТІ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЦП ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ В ПРОЦЕСІ ШТУЧНОГО СТАРІННЯ.	192
Олефір З.І., Племянніков М.М.	КІНЕТИКА СКЛОУТВОРЕННЯ З ШИХТ РІЗНОГО СПОСОБУ ГОТУВАННЯ	193
Тобілко В.Ю., Андрієвська Я.В., Титко Ж.В.	ОЧИСТКА СТИЧНИХ ВОД ВІД КОБАЛЬТУ (II)	194
Петренко Т.І., Ковтун О.В., Заверуха Н.М., Тітко Ж.В.	СТАН ВОДОЙМИЩ КИЄВА ТА МЕТОДИ ЇХ ОЧИСТКИ	195
Шиманська О.В., Денисова Т.І., Спасьонова Л.М.	ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ ТЕРМООБРОБЛЕНИХ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТІВ	196
Гріпас О.С., Ковальов Ю.О., Павленко В.М.	РОЗРОБКА ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ КЕРАМІЧНИХ ФІЛЬТРУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАОЛІНІТОВИХ ГЛИН	197
Будник О.А., Бурмистр М.В., Будник А.Ф.	НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЗНАЧИМОСТИ ПОДГОТОВКИ УГЛЕВОЛОКНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В ТЕХНОЛОГИИ ФТОРОПЛАСТОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА	198
Барановская Е.И.	ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ	199
Кулеш Д.В., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А.	ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНОГО МАТЕРІАЛУ З БІОЛОГІЧНОЮ АКТИВНІСТЮ	200
СЕКЦІЯ 5	ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	201
Саранчук В.И., Збыковский Е.И., Золотарев И.В., Кныш Ю.А.	О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА В ПРОЦЕССЕ КОКСОВАНИЯ УГОЛЬНОЙ ШИХТЫ	202
Співак В.В.	ПРИРОДНИЙ САПОНІТ – ПЕРСПЕКТИВНИЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ МЕТАЛІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ	203

Ахременко А.В., Гребенюк А.Ф.	ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТЕХНОЛОГИИ УЛАВЛИВАНИЯ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ	204
Сіренко С.М.	ДОСЛІДЖЕННЯ МІНЕРАЛЬНОГО СКЛАДУ І ЦІЛЮЩИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДЖЕРЕЛ ПРИРОДНОЇ ПИТНОЇ ВОДИ ТЕТІЇВЩИНИ	205
Власенко Ж.Ю.	ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДНИХ СТИМУЛЯТОРІВ РОСТУ РОСЛИН НА ПОКАЗНИКИ ПРОРОСТАННЯ НАСІННЯ	206
Корженевич Д.О., Кучеренко Є.В., Лапінська І.А.	УСТАНОВКА ДЛЯ ДЕМОНСТРАЦІЇ І ВИВЧЕННЯ СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ БІОГАЗУ В УМОВАХ ШКІЛЬНИХ ХІМІЧНИХ ЛАБОРАТОРІЙ	207
Богомол Є.В., Натина Ю.І.	ВИКОРИСТАННЯ ВЕРМІКУЛЬТУРИ В ВИРОБНИЦТВІ ФОСФОРНИХ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ	208
Нехорошева А.А., Бондарець Ю.А.	ФОСФОРНІ МІНЕРАЛЬНО-ОРГАНІЧНІ ДОБРИВА НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ БРОДИЛЬНИХ ВИРОБНИЦТВ	209
Соколовська Т. М, Демиденко М.М.	ОЧИСТКА СТИЧНОЇ ВОДИ ВІД ІОНІВ МАНГАНУ	210
Т.Нижник, Т.Соколовська	ФЛОТАЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДІНУ.	211
Перекупко Т.В Мудрий О.О.,	ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ПРОЦЕС КОНТАКТНОГО ОСАДЖЕННЯ СРІБЛА НА МАГНІЄВІЙ СТРУЖЦІ	212
Ю.В.Пульникова, І.С.Чумакова, І.Г.Крутько	СЕДИМЕНТАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ АМІАЧНИХ ВОД ПРОЦЕСУ КОКСУВАННЯ ВУГІЛЛЯ	213
Савичева Е.Ю., Мурланова Е.В.	ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН	214
Сребродольский В.Ю.	ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ ПРИ ТРАНСПОРТИРОВКЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА	215
Степанова О.П.	ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ МАНГАНУ (IV) У АМОНІЙ-ХЛОРИДНИХ РОЗЧИНАХ	216
Шадуро О.В.	ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗНИЖЕННЯ ТОКСИЧНОСТІ ГАЗІВ АВТОТРАНСПОРТУ	217
Пінтій О.О.	АЛГОРИТМ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕХНОГЕННИХ РИЗИКІВ НА НОРМАЛЬНО ПРАЦЮЮЧОМУ ПІДПРИЄМСТВІ	218
Калініченко О.В., Король Л.І., Сприх О.С.	ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ДЕМІНЕРАЛІЗАЦІЇ І ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ШАХТНОЇ ВОДИ	219
Ющенко С.Л.	РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДУ ОТРИМАННЯ ЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ ЯК АЛЬТЕРНАТИВНОГО ВИДУ БІОДИЗЕЛЮ	220
Ніколайчук А.А., Картель.М.Т.	ЛІГНОЦЕЛЮЛОЗНІ НАНОМАТЕРІАЛИ (АНТИОКСИДАНТИ І СОРБЕНТИ) ЕКОЛОГІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ З РОСЛИННИХ ВІДХОДІВ	221
Светлейша О.М., Козлов П.В.	КОНДИЦІОНУВАННЯ ВОДИ ПОВЕРХНЕВИХ ДЖЕРЕЛ З ВИКОРИСТАННЯМ КОМБІНОВАНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КОАГУЛЯЦІЇ – УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ	222
Дашкевич Г.Т., Миндру Н.І., Малинка О.В.	ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСУ ЄВРОПІУ (III) З ПІПЕМІДІЄВОЮ КИСЛОТОЮ	223

Ковтун Є. В., Атаманюк І.В., Сазонова О.Ю.	СИНТЕЗ НЕОЧИЩЕНОГО СУЛЬФАТУ АЛЮМІНІЮ МЕТОДОМ СУЛЬФАТИЗУЮЧОГО ВИПАЛУ	224
Феденко Ю.Н., Капустина Т.И., Коломиец Е.А.	УДАЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ФЛОТОЭКСТРАКЦИЕЙ	225
Ворожцов М.А., Демиденко М.М., Батюк В.О., Банюк К.М.	ФЛОТОЭКСТРАКЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ЗАЛІЗА ІЗ СТІЧНИХ ВОД	226
Клюєвська К.С., Ащеулова О.В., Непошивайленко Н.О., Корниенко І.М.	ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ	227
Слотюк Т.П.	РОЗРОБКА МЕТОДУ ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ БІОРОЗКЛАДУ АНІОННИХ ТА НЕІОНОГЕННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ЯК КОМПОНЕНТІВ СИНТЕТИЧНИХ МІЮЧИХ ЗАСОБІВ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ	228
Клюєвська К.С., Ащеулова О.В., Непошивайленко Н.О., Корниенко І.М.	ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ	229
Лазаренка В.	ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ВУГЛЕВОДНІВ.	230
Малецький З.В., Сусь М.О.	ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛІЗОСЕЛЕКТИВНИХ ГІБРИДНИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ АНІОНІТІВ, ОТРУЄНИХ ГУМІНОВИМИ РЕЧОВИНАМИ	231
Кривець Г.В., Мурована Л.С.	ЗМЕНШЕННЯ ВТРАТ ТЕПЛОТИ В СИСТЕМІ «КАОЛІНІТ-СУЛЬФАТНА КИСЛОТА»	232
СЕКЦІЯ 6	ХІМІЧНА КІБЕРНЕТИКА	233
Мацан В.Ю.	ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПРОМИСЛОВОГО ОБ'ЄКТУ ЯК ДЖЕРЕЛА ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРИ	234
Цепенда Ю. Я, Шахновський А.М.	КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ ВОДОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА	235
Сангінова О.В., Дяченко К.В.	КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ВИРОБНИЦТВА ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ, ВКРИТИХ ОБОЛОНКОЮ	236
Агафонова Ю.І., Безносик Ю.О.	МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИСТКИ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ НА РІВНЕНСЬКІЙ СІРНИКОВІЙ ФАБРИЦІ	237
Меренгер А.М., Безносик Ю.О.	ОЧИСТКА ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗІВ ВІД ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ АДСОРБЦІЄЮ НА ЦЕОЛІТАХ	238
Плашихін Є.В., Безносик Ю.О.	АВТОМАТИЗАЦІЯ КОМПОНОВКИ ОБЛАДНАННЯВ ЦЕХАХ АНГАРНОГО ТИПУ	239
Статюха Р.В., Безносик Ю.О.	ОЧИСТКА ВИКИДНИХ ГАЗІВ ВІД ОКСИДІВ СІРКИ ТА АЗОТУ	240
С.В. Бондарчук, О.Ю. Фесак, Б.П. Мінаєв	ЗАЛЕЖНІСТЬ МІЖ ЕЛЕКТРОННОЮ БУДОВОЮ НЕНАСИЧЕНОЇ СПОЛУКИ ТА АКТИВНІСТЮ ЇЇ В РЕАКЦІЇ МЕСРВЕЙНА	241
Ралко А.В.	МИНИМИЗАЦИЯ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ КОНСТРУКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОБОРУДОВАНИЯ II-ГО КОНТУРА АЭС С ВВЭР-1000	242
Сангінова О.В., Матвєєва І.В.	КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ВИГОТОВЛЕННЯ ХІМІКО-ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ	243
Ткаченко А.А., Безносик Ю.О.	МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ В ПРОГРАМНОМУ СЕРЕДОВИЩІ CHEMCAD	244

Ходаківська А.С., Бабін С.О., Бугаєва Л.М.	НЕЙРОНЕЧІТКЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЗАБРУДНЕННЯ ПОВІТРЯ	245
Янишпольський В.В., Шахновський А.М.	КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ВОДОСПОЖИВАННЯ В СЕРЕДОВИЩІ HONEYWELL UNISIM DESIGN	246
Кукушкіна Н.В.	МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ НА ПРИРОДНИХ ЦЕОЛІТАХ	247
Полякова Е.Н., Бугаєва Л.Н.	ПРИМЕНЕНИЕ БАЙЕСОВСКИХ СЕТЕЙ В ХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ	248
Антоненко Ю.М.	ОЦІНКА ТЕХНОГЕННОГО ВПЛИВУ ПОТОКІВ МІСЬКОГО АВТОТРАНСПОРТУ	249
Плашихін С.В.	ВИБІР МЕТОДУ ОЧИЩЕННЯ ВИКИДНИХ ГАЗІВ	250
Запорожець Ю.А.	АЛГОРИТМ ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНОГО РИЗИКУ ПРИ НОРМАЛЬНОМУ ФУНКЦІОНУВАННІ ХІМІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИХ ОБ'ЄКТІВ.	251
Берека О.В.	ДО ПИТАННЯ ВИБОРУ МЕТОДУ ОПТИМІЗАЦІЇ СТРУКТУРИ ВОДООЧИСНОЇ МЕРЕЖІ ПРОМИСЛОВОГО ПІДПРИЄМСТВА	252
Швед А. А., Высоцкий Ю.Б.	ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ ОТНОСИТЕЛЬНО МОНОСЛОЯ $2\text{CNH}_{2\text{N}+1}$ -МЕЛАНИНА	253
Дидык А.А., Бондаренко С. Г.	МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПЛАЗМЕННОЙ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ	254
Безносик Ю.А., Бендюг В.И., Годзевич В.И.	МЕТОДЫ НЕЧЕТКОЙ ЛОГИКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИОРИТЕТНОСТИ МОНИТОРИНГОВЫХ ЗОН	255
Шоботов С. С.	МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ ОБРАТНОГО ОСМОСА	256
Маньва Е.В.	МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕССОЛИВАНИЯ ВО ВТОРОМ КОНТУРЕ РЕАКТОРА ВВЕР-1000	257
Исаченко О.И.	УНИВЕРСАЛЬНЫЙ АЛГОРИТМ РИСК-АНАЛИЗА ПРИ АВАРИЯХ НА ПОТЕНЦИАЛЬНО-ОПАСНЫХ ПРОИЗВОДСТВАХ	258
Самулік Н. В., Бугаєва Л.М.	ЗАСТОСУВАННЯ ЗАСОБІВ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОГО АНАЛІЗУ ДЛЯ ОБРОБКИ ДАНИХ ПРИ ОБЧИСЛЕННІ ПОКАЗНИКІВ СТАЛОГО РОЗВИТКУ	259
	АЛФАВІТНИЙ ПОКАЖЧИК	260

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

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Co_2O_3

Зиновик Е.В.

Кировоградский национальный технический университет
25006, г. Кировоград, пр. Университетский, 8, тел. (0522) 39-05-18
e-mail: zinovik.elena@mail.ru

Ранее [1] нами разработан метод получения диаграмм состав-свойство в области существования многокомпонентных твердых растворов со структурой шпинели, которые необходимы при разработке новых функциональных материалов с заданными свойствами. Этот метод базируется на термодинамических свойствах простых оксидов металлов. Однако не для всех оксидов такие данные можно найти в литературе. В частности, для нестабильного оксида Co_2O_3 отсутствуют данные об энтальпии ΔH_{298}^0 и энтропии S_{298}^0 его образования. Такое положение ограничивает применение указанного метода при физико-химическом анализе систем.

Данное исследование посвящено нахождению ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 расчетным путем. Нами обнаружена эмпирическая закономерность: отношение величин ΔH_{298}^0 шпинелей с реальным катионным составом к сумме ΔH_{298}^0 составляющих простых оксидов постоянно и равно $1,027 \pm 0,008$ (табл.). Это позволило из данных для реакций 6, 7 вычислить $\Delta H_{298}^0 (\text{Co}_2\text{O}_3) = -609,1$ кДж/моль. Важно, что для реакций образования шпинелей с нереальным катионным составом указанная закономерность не соблюдается (реакция 8). Это позволяет прогнозировать катионный состав шпинелей.

Значения $\kappa = \Delta H_{298}^0 (\text{M}_3\text{O}_4)_\text{K} / \sum (n_i \Delta H_{i298}^0)_\text{H}$ для реакций образования шпинелей

№ п.п.	Реакция	- ΔH_{298}^0 , кДж/моль		κ
		M_3O_4	$\sum n_i \Delta H_i^0$	
1.	$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	1117,1	1087,0	1,028
2.	$\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$	1387,6	1342,8	1,033
3.	$\text{CoO} + \text{Mn}_2\text{O}_3 = \text{Co}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$	1230,9	1196,7	1,029
4.	$\text{MnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Mn}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	1227,2	1207,3	1,017
5.	$\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Co}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	1087,0	1061,0	1,025
6.	$\text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3 = \text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$ $\kappa_{\text{ср.}}$	870,5	847,9	$1,027 \pm 0,008$ 1,027
7.	$\text{CoO} + 0,5(\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Co}_2\text{O}_3) = \text{Co}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{Co}^{3+}\text{O}_4$	1050,1	1022,5	1,027
8.	$2\text{FeO} + \text{MnO}_2 = \text{Mn}^{4+}\text{Fe}_2^{2+}\text{O}_4$	1227,2	1051,2	1,167

Энтропию рассчитывали по эмпирическому уравнению [2]

$$S_{298}^0 (\text{Co}_2\text{O}_3) = a \lg M + v,$$

где M – относительная молекулярная масса; a , v – константы, равные соответственно 138,49 и -227,61. Найденное значение $S_{298}^0 (\text{Co}_2\text{O}_3) = 79,84$ Дж/моль·град.

Литература

1. Зиновик Е.В. // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72, №12. – С. 81-87.
2. Барон Н.М. и др. Справочник физико-химических величин. – Л.: Химия, 1983. – 230с.

КІЛЬКІСНА ОЦІНКА ПРОНИКНОСТІ ВОДНЮ

Брем В.В., Кожухар В.Я., Дмитренко І.В., Савіч С.Л.

Одеський національний політехнічний університет

65044, з Одеса, просп. Шевченка, 1, тел.(048)734-86-78

e-mail: kozhukhar-vladimir@yadex.ru

Для інтенсифікації процесу металургійного переплаву, зменшення витрат на технологічний процес та захист навколишнього середовища доцільно вивчити проникність водню різних фторидно-оксидних систем типу $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ та цих же систем з різними добавками гідридоутворюючих елементів (ГУЕ). Для цього необхідно розробити методику вивчення проникності водню і кількісної оцінки водне захисних властивостей розплавів вищевказаних систем, а також приведеної системи в загальному вигляді $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{LiCl} - \text{CeF}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Y}_2\text{O}_3$.

У залежності від окислювально-відновного потенціалу системи в іонних розплавах таких же типів можуть проникати як фтористий водень і водяні пари, так і водень. Можна припустити, що оскільки відбудовний потенціал більшості типів легованих і розкислених сталей високий, у контакті з металом у нижніх шарах флюсу переважною формою існування розчиненого водню є аніонна форма.

Проникність водню в метал, що переплавляється, оцінювалася нами за результатами дослідних плавок ЕШП. Якщо надійно фіксувати висоту флюсового розплаву над переплавленим металом, то проникність водню через флюсовий розплав пропорційна наводеності металу. Таким чином весь процес електрошлакового переплаву можна оцінити декількома кількісними характеристиками. Перша з них – наводеність металу, що переплавляється, $\Delta [\text{H}]$ – яка являє собою різницю між вихідним вмістом водню в переплавленому електроді $[\text{H}]_{\text{висх}}$ і значенням концентрації його в готовому зливку $[\text{H}]_{\text{кін}}$: $\Delta [\text{H}] = [\text{H}]_{\text{кін}} - [\text{H}]_{\text{висх}}$

Із залученням закономірностей, раніше узагальнених нами, можливо показати, що величина $\Delta [\text{H}]$ при цьому виявляється пропорційної проникності водню через флюсовий розплав. Параметр $\Delta [\text{H}]$, визначений за допомогою наведеного рівняння, для різних флюсів (при ідентичних технологічних параметрах плавок), дозволяє безпосередньо судити про вплив флюсу на наводеність металу, що переплавляється. Однак, дослідні значення $\Delta [\text{H}]$ можуть мати різні знаки, що утрудняє їхнє кількісне зіставлення. Для одержання безрозмірних величин, що характеризують відносну наводеність металу (при заданих умовах проведення плавок) доцільно використати й інше співвідношення: $Q_{\text{H}} = ([\text{H}]_{\text{висх}} + \Delta [\text{H}]) / [\text{H}]_{\text{висх}}$, де Q_{H} – показник наводеності металу, що переплавляється.

Розраховані по цій формулі значення Q_{H} завжди виявляються позитивними. У тому випадку, якщо вміст водню в процесі переплаву зростає, тобто висока проникність водню, то величина $Q_{\text{H}} > 1$, у противному випадку $Q_{\text{H}} < 1$. Для тих рідких випадків, коли в процесі ЕШП не відбувається зміни величини $[\text{H}]$ металу, тобто проникність водню через флюсовий розплав не змінилась, $Q_{\text{H}} = 1$.

Наведений показник наводеності металу Q°_{H} визначається зі співвідношення: $Q^{\circ}_{\text{H}} = Q_{\text{H}} \cdot (P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2\text{O}})^{0.5}$, у якому Q_{H} – показник наводеності переплавленого металу; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – парціальний тиск пари води в процесі плавки; $P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ – парціальний тиск пари води при прийнятих нами стандартних умовах (50 % вологість при 25°C).

Описаним способом для обраних умов експериментування визначені значення $\Delta [\text{H}]$, Q_{H} і Q°_{H} як для стандартних флюсів, так і для дослідних складів.

ВПЛИВ СКЛАДУ ФЛЮСУ НА ПРОНИКНОСТЬ ВОДНЮ

Брем В.В., Кожухар В.Я., Дмитренко І.В., Бочарова О.А.

Одеський національний політехнічний університет

65044, г Одеса, просп. Шевченка, 1, тел.(048)734-86-78

e-mail: kozuhukhar-vladimir@yadex.ru

Одною із важливих характеристик складу фторидно-оксидних флюсів є основність, яка визначається за формулами: $B = ((CaO) + (MgO)) / ((SiO_2) + 0.5(Al_2O_3))$; $B_1 = ((CaO) + (MgO) + (CaF_2)) / ((SiO_2) + 0.5(Al_2O_3))$; ... $B_9 = (0,018(CaO) + 0,015(MgO) + 0,06(CaF_2)) / (0,017(SiO_2) + 0,005(Al_2O_3))$, де концентрації компонентів флюсу в мас. %.

За результатами дослідження встановлено, що величина Q_N виявляє слабо виражену екстремальну (с мінімумом) залежність від B і виявляється практично нечутливою до параметрів $B_1...B_9$. У зв'язку з зазначеною обставиною зроблено висновок, що найбільш інформативною є зв'язок Q_N з основністю флюсів, обумовленої першим співвідношенням B , котре ураховує у шлаках концентрації лише основних оксидних компонентів.

При переплаві сталі марки 08X18H10T визначені величини Q_N для 8 найпоширеніших флюсів на основі системи $CaF_2-CaO-Al_2O_3-SiO_2$. Виявлено, що з дослідженого ряду флюсів кращими вогнезахисними властивостями (мінімальне значення Q_N) володіє флюс АНФ-14, а гіршими – флюс АНФ-7. Знайдено далі, що в загальному для даної марки сталі величина Q_N залежно від основності флюсів змінюється за екстремальним законом (з максимумом Q_N при основності в межах 1,5...1,7). Стосовно до ЕШП сталі 08X18H10T досліджені водне захисні властивості деяких дослідних флюсів, обраних головним чином на основі систем $CaO-SiO_2$ і $CaF_2-CaO-SiO_2$. Показано, що для забезпечення задовільних водне захисних властивостей фторидно-оксидних флюсів зниження в них вмісту CaF_2 нижче 25 % недоцільно. Знайдено два оригінальних флюсових склади, що забезпечують зниження значення Q_N у порівнянні із кращими стандартними флюсами. Для конструкційних сталей 40XH, 15X3NMФ визначені величини Q_N в умовах переплаву їх із застосуванням як стандартних, так і дослідних флюсів, складених на основі системи $CaF_2-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ з додаванням до них у різних комбінаціях фторидних, хлоридних і оксидних з'єднань порівняно розповсюджених сильних гідридоутворюючих елементів (Li, Ce й Y) у загальному вигляді до системи $CaF_2-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaCl_2-LiCl-CeF_3-Li_2O-Y_2O_3$. Установлено, що для обраних сталей водне захисні властивості стандартних флюсів незадовільні (величини Q_N перебувають у межах 1,95...3,46). Знайдено, що оптимальне сполучення основних компонентів флюсу й добавок з'єднань, що вводять до його складу, гідридоутворюючих елементів дозволяє знизити величини Q_N до значень істотно менших 1,5. Деякі дослідні склади флюсів рекомендовані для практичного використання в процесах ЕШП досліджених конструкційних сталей.

Вся сукупність отриманого експериментального матеріалу по вивченню проникності водню через флюсовий розплав пояснена на основі розробленого механізму впливу добавок з'єднань гідридоутворюючих елементів, що вводять у флюси, на параметр Q_N плавки. Показано, що додаткова дестехіометризація флюсової ванни в процесі ЕШП за допомогою графіту забезпечує значне підвищення водне захисних властивостей флюсу. Останнє підтверджує так само принципову обґрунтованість основних положень, на основі яких розроблений зазначений вище механізм впливу складу флюсу на параметр Q_N .

ЛОКАЛЬНИЙ ПОРЯДОК ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВУ Ni-Mn-C

Лисовенко С.О.¹, Роїк О.С.²

¹*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ*

²*Київський Національний Університет імені Тараса Шевченка*

Київ, Автозаводська, 2 тел.: 8-044-468-86-41

lisovenko.s@gmail.com

Система Ni-Mn-C використовується як ростове середовище для отримання штучних алмазів. Оскільки кристалізація алмазу з металічного розплаву відбувається при високому тиску та температурі — визначення фізико-хімічних характеристик ростового середовища (в'язкість, швидкість дифузії, активності компонентів) суттєво ускладнено технічними умовам. Пряме вивчення систем за даних умов зокрема базується й на структурних дослідженнях тому актуальним є детальне вивчення взаємозв'язку локального порядку в рідині з її фізико-хімічними властивостями.

В даній роботі було проведено рентгенографічне дослідження розплаву складу $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ при температурах 1570K 1670K 1770K. З використанням структурних факторів, отриманих на основі експериментальних кривих розсіювання рентгенівських променів, було проведено реконструкцію структури розплаву за методом RMC та з допомогою квазісилового алгоритму. Проведено статистико-геометричний аналіз отриманих моделей. На основі даних про локальний порядок в рідкому $\text{Ni}_{35}\text{Mn}_{57}\text{C}_8$ показано, що атоми Карбону мають слабку направленість взаємодії з атомами металу, що спричиняє до їх підвищеної рухливості в розплаві. Також встановлено, що локальне оточення атома Карбону в розплаві близьке до ідеального, тобто коефіцієнт активності C в досліджуваному розплаві близький до одиниці.

РАСТВОРИМОСТЬ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ГЛИКОЛЯХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

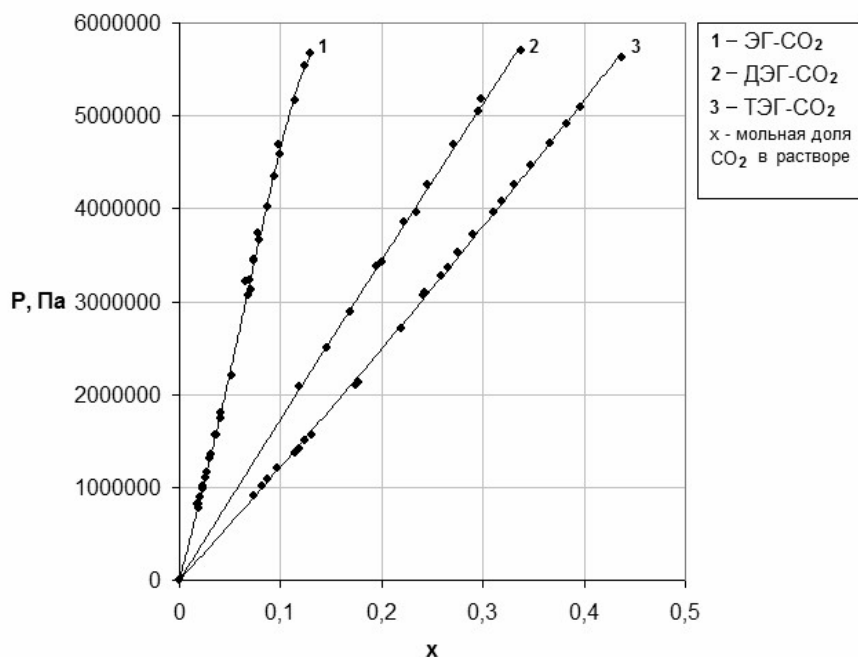
Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С.

Донецкий национальный технический университет

г. Донецк, пр. Богдана Хмельницкого, 106 (7 учебный корпус), тел.: (062) 301 03 19

e-mail: larisa@nifantova.com

Нами экспериментально изучена растворимость диоксида углерода в этиленгликоле (ЭГ), диэтиленгликоле (ДЭГ) и триэтиленгликоле (ТЭГ) при температурах 0-50 °С во всем интервале составов жидкой фазы. В качестве примера на рисунке представлены изотермы растворимости диоксида углерода в этих трех растворителях при 20 °С.



Растворимость диоксида углерода в этиленгликоле, диэтиленгликоле и триэтиленгликоле при 20 °С

Как видно из рисунка, растворимость диоксида углерода в гликолях повышается с увеличением числа простых эфирных групп в молекуле.

В жидкой фазе всех трех систем при температурах, ниже критической температуры CO₂ (+ 31,04 °С), наблюдается расслоение. Появляющаяся вторая жидкая фаза представляет собой практически чистый диоксид углерода, поскольку возникает она при давлении, отвечающему давлению насыщенного пара диоксида углерода (предельные положения точек на кривых 1, 2, 3).

В системе ЭГ-CO₂ расслоение жидкой фазы наблюдается при концентрации CO₂ 13 – 14 мол. %, в системе ДЭГ- CO₂ – 33-37 мол. %, в системе ТЭГ-CO₂ – 43-46 мол. %.

Полученные данные по равновесию жидкость-пар в данных системах позволили рассчитать многие термодинамические характеристики диоксида углерода (коэффициенты активности, теплоты растворения, теплоты смешения, избыточные энергии Гиббса и энтропии), которые могут быть использованы при расчетах, связанных с очисткой природных и технологических газов и для развития теории растворов.

Особливості синтезу поруватих титаносилікатів

Каніболоцький В.А., Олексієнко О.В., Мелешевич С.І., Стрелко В.В.

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України

03164 Україна, Київ-164, вул. генерала Наумова, 13, тел.: (+38) 044 452 93 28

e-mail: olexienko_olya@mail.ru

В Sandia National Laboratories (США) групою вчених під керівництвом др. А.Клієрфільда було відкрито, детально вивчено, а також встановлено механізм формування структури кристалічних поруватих титаносилікатів. Цей іоніт характеризується високою хімічною, термічною, механічною та радіаційною стійкістю і селективністю, а також високою сорбційною ємністю щодо Cs, Sr та їх радіонуклідів у широкому інтервалі рН від 0 до 12.

Проте запропонований даною групою вчених спосіб синтезу цих матеріалів має цілий ряд недоліків: значну тривалість, високі температуру та тиск ГТО, агресивні та дорогі реагенти, а також незначний вихід цільового продукту.

Аналіз основних недоліків попередніх робіт та відхід від них у процесі пошукових досліджень призвели до розробки нових підходів при синтезу титаносилікатів. Було запропоновано оптимальні співвідношення реагентів реакційної суміші, відпрацьовано швидкість і порядок зливання, температуру змішування та умови гідротермального синтезу. Нами експериментально доведено недоцільність використання понадстехіометричних кількостей лугу та співвідношень $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ більших 3. Встановлено, що функція перекису при формуванні структури титаносилікату вичерпується на стадії кип'ятіння розчину. Такий метод синтезу титаносилікату має практичне значення, тому що дозволяє знизити тиск в автоклавах із 3-4 МПа до 0,3-0,4 МПа (за 30хв. кип'ятіння при температурі 100 °С спостерігається повний розклад перекисного комплексу титану), температуру – зі 160-170°С до 130-140 °С та тривалість гідротермального синтезу – з 48-72 год. до 12-24год., а також збільшити вихід кінцевого продукту в 5-10 разів, залежно від умов одержання.

Були вивчені структурно – сорбційні характеристики отриманих сорбентів. Питомна поверхня зразків лежить в межах від 200 до 300 м²/г, V_s - від 0,25 до 0,43 см³/г. Було знайдено розподіл пор матеріалу за радіусом (в середньому радіус пор становить 4 нм). Дослідження за допомогою скануючої електронної мікроскопії показало, що частинки цеолітоподібних порошків мають сферичну форму та дуже вузький розподіл частинок за розмірами.

На зразках цього йонообмінника було вивчено кінетику сорбції катіонів та залежність сорбційної здатності щодо Cs від умов ГТО. Гідротермальну обробку оптимального розчину проводили при 120°С при постійному перемішуванні. Час обробки змінювали в межах 1 – 17 годин. Для жорсткої фіксації тривалість обробки автоклави зі зразками титаносилікатів виймали з термостату і швидко охолоджували проточною водою. Маточний розчин зливали. Порошки промивали дистильованою водою, що підкислена соляною кислотою до рН=1 та сушили. Сорбцію радіоцезію проводили при співвідношенні Т:Р = 1:1334. Вихідна активність розчину цезію дорівнює 371,4 Бк/мл. Встановлено, що в інтервалі часу 1 – 17 годин залежність сорбційної здатності щодо Cs від умов ГТО має лінійний характер. При цьому коефіцієнт розподілу всього за 17 годин досягає значної величини – 207 000. Варто відмітити, що для сорбентів, отриманих за методами, описаними в літературі, значно менші величини коефіцієнтів розподілу досягаються за кілька діб гідротермальної обробки.

Запропоновано новий підхід до способу синтезу титаносилікатів, який не лише враховує всі особливості даного процесу, але й має практичне значення – наближає умови отримання сорбенту до можливих у промисловості.

КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ ІЧ-СПЕКТРАМИ, РЕЗУЛЬТАТАМИ ТПД АМІАКУ ТА АКТИВНІСТЮ ЦЕОЛІТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ АЛКІЛУВАННЯ ІЗОБУТАНУ БУТЕНАМИ

Репецький І.А., Волошина Ю.Г, Патриляк К.І.

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

Ефективність цеолітних каталізаторів карбоній-іонних перетворень вуглеводнів визначається силою і розташуванням кислотних центрів. Зазвичай кислотні центри локалізуються як на внутрішній поверхні цеолітних порожнин, так і на зовнішній поверхні кристалів цеоліту.

Зовнішньоповерхнева активність цеолітів дуже небажана в реакції алкілування ізобутану бутенами, оскільки, через абсолютну доступність зовнішньої поверхні для бутенів, вона спричиняє їх олігомеризацію, полімеризацію і, в кінцевому підсумку, коксоутворення. Кокс же, блокуючи доступ до цеолітних порожнин, не дає можливості повною мірою проявлятися ресурсу активності каталізатора – основна маса кислотних центрів знаходиться саме в середині пор.

З метою змінити силу кислотності зразків і знизити зовнішньоповерхнєве коксоутворення ми синтезували каталізатори спеціальної термообробки та селективного знекислотнення зовнішньої поверхні. Знекислотнення проводили двома різними агентами – хлоридом кремнію та гексафторсилікатом амонію.

Так, зразок без знекислотнення, що характеризується тривалістю роботи 53 години, має три смуги поглинання в ІЧ-спектрі - при 3610, 3540, 3650 cm^{-1} , а максимум термодесорбції припадає на 490°C. Каталізатор із неселективним знекислотненням характеризується дещо невиразним, але двокомпонентним спектром – у ньому практично відсутня смуга при 3650 cm^{-1} . А невиразність спектра свідчить про значне руйнування його структури. Це підтверджується результатами ТПД аміаку – сигнал детектора для даного зразка в порівнянні з вихідним є слабшим, тобто кількість кислотних центрів є меншою. Тим не менше, тривалість його роботи складає 71 год, що скоріш за все, є результатом певної дезактивації зовнішньої поверхні: адже спочатку знекислотнюється саме вона, як найдоступніша. Зразок же із селективно знекислотненою зовнішньою поверхнею демонструє максимальну тривалість роботи – 175 год. Причому в його ІЧ-спектрі також відсутня смуга поглинання при 3650 cm^{-1} , яку ми віднесли до кислотних центрів надмірної сили. Зсув високотемпературного максимуму на профілі ТПД даного зразка до 445°C підтверджує зменшення сили кислотних центрів і, відповідно, правомірність такого віднесення.

Для зразків, модифікованих гексафторсилікатом амонію, спостерігається невідповідність між відсутністю на ІЧ спектрах смуги поглинання при 3650 cm^{-1} і тривалістю їх роботи в алкілуванні, яка складає 61 годину. Можна зробити припущення, що причиною невідповідності є поява в каталізаторі нефіксованих ІЧ-спектром надмірно сильних неексцевмісних кислотних центрів, які виникають в результаті оклюдування в порах цеоліту продуктів його взаємодії з $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Справді, високотемпературний максимум на ТПД-профілях даних зразків зсунутий до температури 500-540°C.

Таким чином, нами було встановлено кореляцію між каталітичною активністю синтезованих зразків, одного боку, і їх кислотністю, оціненою за ІЧ-спектрами й ТПД аміаку, з іншого, і показано, що знекислотнення зовнішньої поверхні цеолітних мікрочастин і вилучення з кислотного спектра каталізатора кислотних центрів надмірної сили є ефективним способом підвищення селективності алкілування за рахунок оптимізації кислотного спектра і пригнічення зовнішньоповерхневої реакції олігомеризації бутенів.

ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНОЇ СІРКИ ІЗ РЕГУЛЬОВАНОЮ МОЛЬНОЮ МАСОЮ ВНАСЛІДОК КИСЛОТНОГО РОЗКЛАДУ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ

Романович І.М., Знак З.О.

Національний університет “Львівська політехніка”

вул. С.Бандери, 12; 79013

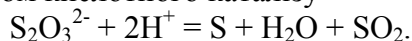
vund@inbox.ru

Під час очищення технологічних та природних газів від сірководню рідкофазними окисними методами, наприклад, хінонними або арсено-содовим, утворюються відхідні розчини натрію тіосульфату. Раніше виконаними дослідженнями було встановлено можливість утилізації цих відходів з одержанням спеціальних видів сірки – полімерної, які мають широку сферу застосування в різних галузях народного господарства, зокрема, у шинній, гумово-технічній, будівельній. Однак отримана полімерна сірка не завжди відповідала сучасним вимогам промисловості, зокрема, за термостабільністю. Головною причиною цього, як встановлено нами, є відсутність регулярної будови полімеру сірки та її молекулярної маси, що зумовлене неефективною стабілізацією макромолекул полімерної сірки.

Метою наших досліджень було встановлення умов, за яких досягається ефективне цілеспрямоване обривання росту макромолекул полімерної сірки, тобто одержання продукту із заданою молекулярною масою, а, отже, і фізико-хімічними та фізико-механічними властивостями.

Для досягнення мети було проаналізовано перебіг полімеризації сірки та властивості отриманого полімеру. Так, на підставі даних інфрачервоної (ІЧ-) спектроскопії встановлено наявність в макромолекулах полімеру сульфоксидних, сульфонатних та сульфонілхлоридних груп, які утворюються як проміжні продукти перетворення тіосульфат-іону в кислому середовищі. Ці групи належать до іонів, тобто реагують з макроланцюгом за іонним механізмом.

З іншого боку, методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) було з'ясовано, що ріст макромолекул сірки відбувається переважно за радикальним механізмом. Утворення мономерів – атомарної сірки, відбувається внаслідок розкладу натрію тіосульфату за механізмом кислотного каталізу



Атомарна сірка має два неспарені електрони, тому володіє властивостями бірадикалу, що, власне, зумовлює її високу реакційну здатність та радикальний механізм полімеризації. Відтак було зроблено висновок про те, що полімерній сірці притаманні резонансні форми й рівновага в системі “бірадикал–бііон”



Виходячи з цього, для регулювання мольної маси та стабілізації макромолекул сірки було запропоновано використовувати речовини, які є донорами радикалів. Зокрема, використовували хінгідрон, який генерує радикали семіхінону.

Встановлено, що дозованим введення до реакційного середовища хінгідрону досягається регулювання мольної маси полімерної сірки в межах $2 \cdot 10^3 \dots 1 \cdot 10^5$ г/моль. Отримані зразки полімерної сірки характеризувались доволі вузьким молекулярно-масовим розподілом. Методами ІЧ- та ЕПР спектроскопії встановлено наявність в отриманих зразках полімерів сірки хінонних та гідрохінонних фрагментів як компонентів хінгідрону. Відтак підтверджено ефект обривання росту макромолекул сірки продуктами перетворення хінгідрону у водних середовищах. Установлено, що збільшення температури сприяє швидкості обривання росту макроланцюгів сірки, внаслідок чого середня молекулярна маса отриманих продуктів зменшується.

Ці дані ляжуть в основу подальших досліджень стабілізації полімерної сірки.

ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРОЛІЗУ РОЗЧИНІВ ТИТАН ОКСОСУЛЬФАТУ, ОТРИМАНИХ ЗІ ШЛАМІВ

Круглова Н.О., Павленко О.В., Мараховська О.Ю.

Шосткинський інститут Сумського Державного університету

41100, м. Шостка, вул. Інститутська 1, 8(05449)74204

knatalialek@mail.ru

Однією зі стадій отримання титан діоксиду являється гідроліз розчину оксосульфату. Розчини TiOSO_4 , отримані з відходів шламів виробництва титан діоксиду пігментного сульфатним способом, відрізняються за кислотністю, стабільністю та складом від розчинів основного виробництва. Дослідження таких розчинів є окремим науково-практичним завданням.

Для проведення процесу гідролізу брали 5 мл розчину TiOSO_4 , отриманого зі шламу виробництва, та 1000 мл води. Гідроліз досліджували при температурі 308 K та при постійному перемішуванні на 150 об/хв.

В процесі гідролізу попередньо оцінювали склад іонної (TiO^{2+}) і колоїдної ($\text{TiO}(\text{OH})_2$) форм титану за методом Бабко [1]. Паралельно з визначенням складу в розчині TiO^{2+} та $\text{TiO}(\text{OH})_2$ проводились заміри концентрації водневих іонів за допомогою іономеру И-160М. Концентрацію титану оцінювали перекисним методом [2] на спектрофотометрі UNICO-2100.

Результати досліджень представлені на рисунку 1, з якого видно, що зображена на ньому кінетична крива має S-подібний вигляд, який властивий автокатолітичним реакціям. Аналіз кривої показує, що процес гідролізу розчинів титан оксосульфату може бути описаний рівнянням автокатолітичної реакції першого порядку:

$$\frac{d[B]}{dt} = k * [A] * [B],$$

де $[A]$ – концентрація іонів TiO^{2+} ; $[B]$ – концентрація титан оксогідрооксиду $\text{TiO}(\text{OH})_2$; t – час гідролізу; k – константа швидкості гідролізу.

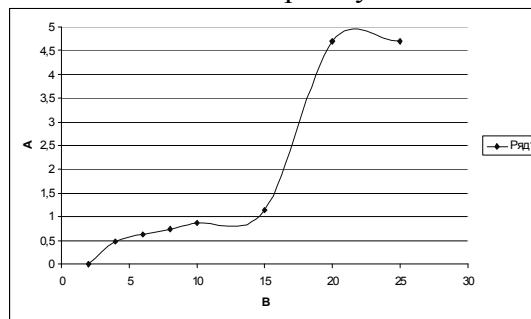


Рис. 1 – Залежність концентрації колоїдного титан оксогідрооксиду від швидкості перебігу процесу на стадії гідролізу титан оксосульфату
А – концентрація $\text{TiO}(\text{OH})_2$ (ммоль/л); В – час гідролізу (хв.)

Показано, що гідроліз розчинів титан оксосульфату, отриманого зі шламів виробництва, може бути описаний рівнянням автокаталітичної реакції першого порядку. Отримані результати дають змогу проводити подальші дослідження технологічних параметрів процесу гідролізу в залежності від температури, величини рН та концентрації.

Література:

1. Бабко А.К., Гридчина Г.И., Набиванец Б.И., ЖНХ, 7, 1962. – с.132.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – с. 395.

ДИНАМІКА МІКРОІМПУЛЬСНОГО ОКИСНЕННЯ КОКСУ В ДЕЗАКТИВОВАНИХ ЦЕОЛІТАХ ЯК ВІДОБРАЖЕННЯ ЙОГО ЛОКАЛІЗАЦІЇ ПО ОКРЕМИХ ЕЛЕМЕНТАХ ЦЕОЛІТНОЇ СТРУКТУРИ

Іваненко В.В., Охріменко М.В., Волошина Ю.Г., 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

Процеси перетворення вуглеводневих молекул на кислотних формах цеолітів супроводжуються паралельним утворенням побічних продуктів – прекурсорів коксу. В результаті коксоутворення блокуються активні центри каталізатора, що призводить до його дезактивації і викликає необхідність регенерації. Коксоутворення є особливо інтенсивним у процесах, що йдуть у безводневій атмосфері – це крекінг і алкілування ізопарафінових вуглеводнів олефінами. Воно помітне також в ізомеризації *n*-парафінів і диспропорціонуванні ароматичних вуглеводнів.

Всебічне вивчення коксу, процесу його формування та локалізації на каталізаторі може сприяти розробці заходів щодо зниження швидкості дезактивації, а отже, подовження часу роботи каталізатора. Для дослідження питань коксоутворення й дезактивації каталізаторів використовують десятки хімічних, фізико-хімічних і математичних методів. На жаль, жоден з них не дозволяє розрізнити, наприклад, зовнішньоповерхневий і внутрішньопористий кокс, що є вельми важливим, оскільки зовнішньоповерхневий кокс блокує доступ реагентів до внутрішньопористої структури каталізатора, в результаті чого може залишатись не реалізованим до 95% активного ресурсу зразка. Суттєво запобігти зовнішньоповерхневому коксоутворенню можна дезактивацією зовнішньої поверхні цеолітних кристалів.

Нещодавно розроблений метод дискретно-послідовного мікроокиснення коксу (ДПМК) створює нові можливості у дослідженні динаміки дезактивації каталізаторів, визначенні кількості утвореного коксу, вивченні динаміки його окиснення, визначенні зміни співвідношення Н/С в процесі окиснення і, як нам здається, навіть дає змогу визначити локалізацію коксу по окремих елементах цеолітної структури.

Ми вивчали каталізатори, дезактивовані в реакціях алкілування ізобутану ізобутином, ізомеризації *n*-гексану та диспропорціонування толуолу.

На залежностях динаміки випалювання коксу в координатах „маса випаленого коксу – число імпульсів кисню” для деяких зразків спостережено своєрідні „провали”, тобто різке зниження ступеня випалювання для ряду кисневих доз. На закономірностях же зміни величини Н/С від числа доз виявлено проміжки з нульовим значенням даних величин, тобто, час від часу маємо горіння чистого вуглецю. Раніше для каталізаторів різного приготування ми також спостерігали аналогічні особливості окиснення коксу.

Завдяки накопиченню великого масиву статистичних даних і дослідженню зразків різного ступеня дезактивації зовнішньої поверхні, ми дійшли висновку, що „провали” на залежностях динаміки випалювання коксу свідчать про завершення горіння зовнішньоповерхневого коксу і перехід до горіння внутрішньопористого. Тоді як на закономірностях зміни величини Н/С від числа доз ділянки з нульовим значенням Н/С ділять процеси горіння коксу в різних елементах цеолітних структур.

Таким чином, дослідження динаміки мікроімпульсного окиснення коксу методом ДПМК дає змогу не тільки одержати уявлення про масу і характер коксу, утвореного на дезактивованому каталізаторі, розрізнити зовнішньоповерхневий і внутрішньопористий кокс, а й кількісно диференціювати кокс, локалізований в різних елементах цеолітної структури.

КРИСТАЛІЧНІ ТА АМОΡФНІ ТИТАНОСИЛІКАТИ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ПОГЛИНАННЯ РАДІОНУКЛІДІВ ЦЕЗІЮ ТА СТРОНЦІЮ

Каніболоцький В.А., Олексієнко О.В., Мелешевич С.І., Стрелко В.В.

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України

03164 Україна, Київ-164, вул. генерала Наумова, 13, тел.: (+38) 044 452 93 28

e-mail: olexienko_olya@mail.ru

Синтез кристалічних поруватих титаносилікатів вперше здійснено групою вчених під керівництвом професора А.Клієрфілда (США). Ці сорбенти характеризуються високою хімічною, термічною, механічною та радіаційною стійкістю, а також високою сорбційною ємністю і селективністю в широкому інтервалі рН (0 – 12) по відношенню до ряду радіонуклідів зі значним періодом напіврозпаду, зокрема ^{137}Cs та ^{90}Sr .

Проте запропонований спосіб синтезу цих матеріалів має цілий ряд недоліків: значна тривалість синтезу, високі температура та тиск гідротермальної обробки (ГТО), агресивні вихідні реагенти, а також невеликий вихід цільового продукту.

Аналіз основних недоліків попередніх робіт та відхід від них у процесі пошукових досліджень привели до розробки нових підходів при синтезі титаносилікатів. Нами було запропоновано оптимальні співвідношення реагентів реакційної суміші, відпрацьовано швидкість і порядок зливання, температуру змішування та умови ГТО. Експериментально доведено недоцільність використання понадстехіометричних кількостей луку та співвідношень $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$, що перевищують 3. Встановлено, що функція перекису при формуванні структури титаносилікату вичерпується на стадії кип'ятіння розчину (за 30хв. кип'ятіння при температурі 100°C спостерігається повний розклад перекисного комплексу титану). Температуру ГТО оптимального робочого розчину варіювали від 120 до 150°C при постійному перемішуванні. Час обробки змінювали в межах 1 – 24 годин. Для жорсткої фіксації тривалості обробки автоклави зі зразками сорбентів виймали з термостату і швидко охолоджували проточною водою, маточний розчин зливали. Порошки промивали дистильованою водою до рН = 7 - 8 та сушили при $110 - 120^\circ\text{C}$.

Встановлені нами закономірності синтезу поруватих титаносилікатів дозволили знизити тиск в автоклавах із 3 - 4 МПа до 0,3 - 0,4 МПа, температуру – із 200 до $130 - 150^\circ\text{C}$ та тривалість гідротермального синтезу – з 48 - 72 год. до 12 - 24 год., а також збільшити вихід кінцевого продукту в 5 - 10 разів (залежно від умов одержання).

Дослідження поруватої структури синтезованих зразків сорбенту проводили з використанням високошвидкісного газового аналізатора NOVA 2200. Показано, що питома поверхня зразків ($S_{\text{пит.}}$) змінюється від 200 до $300 \text{ м}^2/\text{г}$, сорбційний об'єм пор (V_s) - від 0,25 до $0,43 \text{ см}^3/\text{г}$, середній радіус пор - від 3 до 6 нм у залежності від умов синтезу. Дослідження за допомогою скануючої електронної мікроскопії показало, що частинки цеолітоподібних порошоків мають сферичну форму. За даними рентгенофазового аналізу всі отримані таким способом зразки титаносилікатів - рентгеноаморфні.

На отриманих зразках було вивчено сорбцію (K_d) ^{137}Cs . Досліди проводили при співвідношенні твердої та рідкої фаз - 1:1334. Вихідна активність розчину радіоцезію - $371,4 \text{ Бк/мл}$. Було встановлено, що величина сорбції ^{137}Cs суттєво залежить від тривалості ГТО. Показано, що в інтервалі часу 1 – 17 годин дана залежність має лінійний характер. При цьому коефіцієнт розподілу ^{137}Cs для сорбентів ($\tau_{\text{ГТО}} = 17$ годин) досягає 100 000. Варто відмітити, що для відомих кристалічних титаносилікатів такі величини коефіцієнтів розподілу досягаються за кілька діб ГТО.

ТЕПЛОЄМНІСТЬ НАНОСТРУКТУРНОГО КАРБОНУ

Дуда Т.І.,¹ Муратов В.Б.,² Васильєв О.О.¹¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
Україна, 03056, м.Київ-56, проспект Перемоги, 37²Інститут проблем матеріалознавства ім.Францевича НАНУ
Україна, 03680, Київ-142, вул.Кржижанівського, 3
vasalexandr@gmail.com

Зважаючи на актуальність питань, що стосуються властивостей наноструктурних карбонових матеріалів метою даної роботи було вимірювання низькотемпературної теплоємності ультрадисперсного карбонового матеріалу, що містить нанотрубки на інтервалі температур 60-300 К, розрахунок його термодинамічних характеристик при стандартних умовах та оцінка впливу питомої поверхні матеріалу на його термодинамічні властивості.

Вимірювання здійснювалося методом адіабатичної калориметрії на зразках графіту та наноструктурного вуглецевого матеріалу, що являє собою продукт конверсії оксиду карбону (II) в присутності Co (надалі $C-Co$). Останній зразок згідно з елементарним хімічним аналізом, містив (мас. %): $Co-0.66$; $O-0.184$; $N-0.001$; все інше - C , водень не виявлено. Кількісний аналіз його фазового складу (графенові нанопакети, нановолокна, наноцибулини та нанотрубки), виконаний кулонометричним методом ступінчатої карбоксометрії, представлений в [1]. Питома поверхня останнього зразка визначена за БЕТ становила $100 \text{ м}^2/\text{г}$, що без сумніву свідчить про його нанорозмірність.

Графіт було використано в якості матеріалу співставлення (умовно «нульова» поверхня в порівнянні з $C-Co$). Отримані дані повністю узгоджуються з літературними даними стосовно теплоємності графіту.[2]

В таблиці подано значення основних термодинамічних функцій розрахованих з експериментальних даних для зразків за стандартних умов.

Таблиця. Значення основних термодинамічних функцій для графіту та $C-Co$ розраховані для стандартних умов

Матеріал	$H^0(298,15K) - H^0(0K)$	$C_p(298,15K)$	$S^0(298,15K)$	$\Phi^0(298,15K)$
	Дж/моль	Дж/(моль·К)		
Графіт	1069,3	8,523	5,751	2,164
$C-Co$	1154,4	8,855	6,266	2,394

Як можна побачити з таблиці, отримане значення теплоємності досліджуваного наноструктурного матеріалу перевищує значення отримане для графіту. Причиною такого перевищення є надлишкова поверхнева енергія, величина якої для досліджуваного матеріалу становить $0,07-0,08 \text{ Дж/м}^2$. Підтвердження цієї оцінки вимагає подальших досліджень на матеріалах з більшою питомою поверхнею.

Література

1. Гарбуз В.В., Захаров В.В. Особенности образования и окисления углеродных наноструктурных материалов // Наноструктурное материаловедение. 2006; (2-4):102-112.
2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ.Справочное издание: в 4-х т. // Л.В. Гуревич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. – 3-е изд., перераб. и расшир. – М.: Наука, 1978. – Т.II, кн. 1. – 440с.

РОЗРОБКА АНТИЗЛЕЖУВАЧА АМІАЧНОЇ СЕЛІТРИ

Сударушкіна Т.В., Богдан О.В.

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”
пр. Перемоги, 37, корпус 4, м. Київ, 03056, Україна, тел. 513-32-27, 454-97-35
t_sudarushkina@ukr.net

Якість аміачної селітри в значній мірі визначається складом і вмістом антигігроскопічних домішок – антизлежувачів. На вітчизняних підприємствах переважно використовуються імпортні антизлежувачі, які не завжди відповідають екологічним і санітарно-гігієнічним нормам, досить дорогі та ставлять хімічні підприємства в економічну залежність від їх поставок.

Метою роботи була розробка складу та технології виробництва нових вітчизняних засобів для зменшення злежуваності гранульованих мінеральних добрив та скорочення обсягів поставки антизлежувачів за імпортом.

В процесі роботи було проаналізовано існуючий досвід у виробництвах антизлежувачів для мінеральних добрив, проведено дослідження з випробуванням вітчизняних видів сировини для розробки складу антизлежувачів. На основі отриманих даних нами синтезовано ряд дослідних зразків, діючими компонентами в яких були моноетаноламід жирних кислот ріпакової олії та стеарат кальцію.

Попередні лабораторні випробування синтезованого антизлежувача проводилися в лабораторії кафедри ТНР та ЗХТ НТУУ “КПІ”, заключні в центральній лабораторії ВАТ “Азот” (м. Черкаси).

В основу дослідження покладено процес нанесення синтезованих зразків антизлежувачів на гранули аміачної селітри виробництва ВАТ „Азот” м. Черкаси з наступним визначенням ступеня антизлежування. Паралельно було досліджено зразки аміачної селітри, обробленої імпортним антизлежувачем марки “Novoflow” (концентрація нанесення – 0,1 мас. %) та – розробленими вітчизняними антизлежувачами з концентраціями нанесення (мас. %): 0,07; 0,1; 0,14.

В умовах виробництва були відібрані проби аміачної селітри, обробленої робочим розчином антизлежувачі та проведені порівняльні випробування антизлежувальної здатності за лабораторною методикою.

Результати досліджень свідчать про досягнення повного антизлежування при вмісті концентрату 0,07%, яка залишалась такою і при вмісті концентрату 0,1%. Подальше збільшення вмісту концентрату до 0,14% приводило до технологічних ускладнень, що пов’язано зі збільшенням в’язкості робочого розчину та складнощами його рівномірного нанесення на гранули.

За результатами оцінки антизлежувальної властивості трьох зразків аміачної селітри з різною концентрацією нанесеного антизлежувача, концентрація 0,07% була обрана оптимальною як за технологічністю, так і за показником антизлежувальної властивості, який був на рівні імпортного аналогу, при чому в умовах його нанесення на мінеральні добрива забезпечуються високі санітарно-гігієнічні умови та екологічна безпечність.

Таким чином в результаті даної роботи був розроблений вітчизняний антизлежувач мінеральних добрив, що за показником антизлежувальної здатності не поступається імпортному аналогу „Novoflow”. Відпрацьована технологія нанесення робочого розчину концентрату антизлежувача на гранульовану аміачну селітру. Визначена мінімаль нонеобхідна кількість робочого розчину концентрату антизлежувача на 1 т аміачної селітри.

Розробка рекомендована для впровадження в промислове виробництво.

ПОЛУЧЕНИЕ МОЮЩИХ СОСТАВОВ ДЛЯ ОБЕЗЖИРИВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Сумич Андрей Иванович, магистрант

Белорусский государственный технологический университет

220050, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13А, тел. 227-22-51

sumich@rambler.ru

Согласно литературным данным, актуальным является создание технических моющих средств для очистки и обезжиривания металлических поверхностей деталей, механизмов, емкостей от нефти, нефтепродуктов, масел, смазок, эмульсий. Техническим результатом разрабатываемых композиций является повышение моющей и пассивирующей способности, возможность ее многократного использования, снижение токсичности и др. Одной из важнейших задач, стоящей перед потребителями и разработчиками моющих средств является снижение температуры рабочего раствора при сохранении моющей способности. В настоящее время температура рабочего раствора для очистки и обезжиривания металлических поверхностей составляет 60–80°C, что требует значительных энергозатрат для его нагревания. Одним из компонентов моющих средств являются фосфаты: тринатрийфосфат, триполифосфат, фосфорная кислота. Образующаяся на поверхности металла фосфатная пленка защищает обрабатываемую поверхность от коррозии. Отмечено, что положительное влияние на моющую способность оказывают силикаты.

Целью работы явилось получение моющего состава для обезжиривания металлических поверхностей на основе силикатфосфатных соединений, образующихся в системе жидкое стекло – фосфорная кислота – вода, и исследование его моющей способности в зависимости от концентрации, температуры рабочего раствора, содержания ПАВ.

Силикатфосфатные соединения получали золь-гель методом, используя в качестве исходных реагентов жидкое стекло (модуль $M=1,5-3,0$), фосфорную кислоту (60,0–86,0 % мас. H_3PO_4). Образующиеся порошкообразные силикатфосфатные соединения с заданным молярным соотношением $P_2O_5:SiO_2$ использовали для получения рабочих растворов для очистки металлических поверхностей от жировых и других загрязнений. Содержание силикатфосфатного соединения в моющем растворе составляло 1,0–2,5 % мас. Моющую способность исследуемых растворов оценивали по степени удаления масляных загрязнений весовым методом.

Установлено, что степень удаления загрязнений зависит от концентрации SiO_2 , P_2O_5 и ПАВ в моющем растворе, продолжительности отмывки, температуры раствора. При очистке металлических поверхностей моющим раствором, не содержащим ПАВ, при температуре 17–20 °C продолжительность отмывки составляет 3–5 минут, степень удаления загрязнений составляет 98,7–99,0 %. Повышение температуры моющего раствора до 30–40 °C сопровождается ростом степени удаления загрязнений до 99,3 %. Введение ПАВ в рабочий раствор для отмывки металлических поверхностей приводит к сокращению продолжительности отмывки до 1,5–2,0 минут и увеличению степени отмывки до 99,5 %. Содержание ПАВ при этом не превышает 1,5–2,0 % мас., температура моющего раствора составляет 15–20 °C.

Высокая моющая способность моющего состава на основе силикатфосфатных соединений при температурах 17–20°C и простой способ его получения позволяет рекомендовать данное техническое моющее средство для низкотемпературной очистки емкостей и металлических поверхностей.

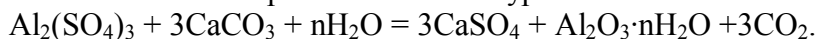
ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМОКРЕМНИЙКАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ КАК НАПОЛНИТЕЛЕЙ БУМАГИ

Захаренко Т. В., Овсеец Д. А., студенты 5 курса
Белорусский государственный технологический университет
220050, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13А, тел. 227-22-51
dormeshkin@bstu.unibel.by

Имеется ряд работ, в которых исследованы наполнители бумажных масс различной природы, методы их модифицирования с целью повышения белизны бумаги, улучшения ее печатных и прочностных свойств. Одним из направлений работ, посвященных процессу изготовления бумаги с комплексом заданных свойств, является создание многокомпонентных наполнителей с наноразмерными частицами.

Целью работы явилось получение композиционных наполнителей в системе жидкое стекло – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – CaCO_3 – H_2O .

Композиционный наполнитель получали добавлением к золю, образующемуся в результате смешения жидкого стекла (модуль $M=3,0$) с 1 М раствором $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ до $\text{pH}=3,0$, суспензии, содержащей 10 % мас. CaCO_3 , до $\text{pH}=7,5$. Количество вводимого CaCO_3 с учетом 10 %-го избытка рассчитывали по уравнению:



Образовавшуюся суспензию оставляли на старение при комнатной температуре в течение 2–3 суток, после чего ее фильтровали. Твердую фазу после фильтрации смешивали с водой при соотношении Ж:Т=4:1. Полученную таким образом суспензию использовали для наполнения бумаги.

Показано, что твердая фаза, образующаяся после фильтрации суспензии, содержит кремнегель, алюмогель, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaCO_3 . Основной фазой является $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Продукт является высокодисперсным, но в то же время осадок легко отделяется от жидкой фазы методом фильтрования.

Установлено, что при сопоставимых условиях проклейки и наполнения волокнистой суспензии свойства образцов бумаги с исследуемым наполнителем выше, чем у образцов бумаги с карбонатом кальция (традиционный). Гидрофобность и прочность образцов бумаги с данным наполнителем составляет 21,8 г/см³ и 4870 м соответственно, а с карбонатом кальция – 26,6 г/см³ и 4650 м, соответственно. Зольность и степень удержания исследуемого наполнителя ниже по сравнению с традиционным. Свойства образцов картона, содержащих алюмокремнийкальцийсодержащий наполнитель, на 15–20 отн. % выше, чем у образцов бумаги.

Микрофотографическим методом исследования установлено, что частицы исследуемого наполнителя имеют продолговатую форму с размерами 0,5–20,0 мкм. Частицы CaCO_3 имеют аналогичные размеры, но отличаются по форме. Это способствует улучшению непрозрачности печатных видов бумаги и картона за счет повышения светорассеяния.

Полученные на основе жидкого стекла композиционные материалы представляют несомненный интерес как наполнители для бумаги, поскольку по своим эксплуатационным характеристикам приближаются, а в некоторых случаях и превосходят, традиционно используемые.

ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК НІКОЛЮ ТА МАНГАНУ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ ВИРОБНИЦТВА СИНТЕТИЧНИХ АЛМАЗІВ

Жердева С.Ю., Козуб П.А., Гринь Г.І., Синицька Г.М.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21, 80577076745

asinitskaya@kpi.kharkov.ua

Екологічна безпека, ресурсо- та енергозбереження є актуальними напрямками роботи світового наукового суспільства у всіх сферах промисловості, і особливо у виробництвах хімічної технології, які найбільше потребують удосконалення для відповідності світовим вимогам щодо граничнодопустимих викидів шкідливих речовин і максимально повного використання усіх реагентів.

Одним з таких виробництв є синтез штучних алмазів, де на теперішній час не вирішено питання захисту навколишнього середовища в наслідок використання токсичних речовин, таких як CrO_3 , концентрована H_2SO_4 , концентрована HCl та інші. З цього ряду шкідливих речовин HCl найбільш летка, тому її використання спричиняє не тільки утворення токсичних стічних вод, а й забруднення повітря.

Усунення HCl з технологічного циклу дозволить зменшити забруднення на стадії вилучення металів розчинників синтезу алмазів, і якщо правильно підібрати екстрагент, то можна виділити корисні сполуки або повернути їх в цикл. Для вилучення металів розчинників нами запропонована HNO_3 , так як нітрати, що утворюються можна використовувати на подальших стадіях виробництва. При цьому виникає потреба вивчення взаємодії HNO_3 з металами розчинниками на стадії вилучення та дослідження осадження нітратів Ni та Mn .

Існують різні способи вилучення ніколю та мангану з розчинів при їх одночасній присутності. Серед яких, фізичні методи з використанням газоподібного HCl , електрохімічні методи, сорбційні методи, цементація, упарювання розчинів, хімічне осадження. Відомо хімічне осадження ніколю та мангану з розчинів сірковмісними реагентами, гідроксидами та карбонатами.

Попередніми дослідженнями встановлено, що хімічне осадження Na_2CO_3 або NaHCO_3 є найбільш ефективним та доцільним для даного процесу, проте до цього часу проблеми повного осадження сполук Ni та Mn і отримання осадків необхідної якості досі не вирішені. Тому були проведені дослідження осадження нітратів ніколю та мангану NaHCO_3 і Na_2CO_3 при однаковій температурі та тривалості перемішуванні.

В результаті досліджень осадження з використанням в якості осаджувача NaHCO_3 одержали маточні розчини з вмістом сполук ніколю та мангану в 10 раз меншим ніж, при осадженні Na_2CO_3 . До того ж, за допомогою седиментаційного аналізу було встановлено, що розмір часток осадку, отриманого з використанням NaHCO_3 , у 3 рази більший, ніж в осадку, який отримано з Na_2CO_3 . Таким чином було зроблено висновок, що кращим осаджувачем є NaHCO_3 , бо при його застосуванні осадження протікає повністю з утворенням крупнодисперсного осадку.

В ході досліджень також було встановлено, що на процес осадження сполук ніколю та мангану (якість осадків та залишкова концентрація у маточному розчині) впливає послідовність додавання осаджувача: осаджувач в екстрагований розчин або екстрагований розчин в осаджувач. Встановлено, що другий варіант кращий, так як були отримані осадки з розміром часток на 80 % більшим ніж у першому варіанті, а вміст сполук ніколю та мангану в маточному розчині був менше у 3 рази.

Таким чином, було встановлено, що для осадження сполук металів розчинників синтезу алмазів з відпрацьованих розчинів, доцільно використовувати NaHCO_3 , а осадження проводити додаванням екстрагованого розчину в розчин осаджувача.

ОДЕРЖАННЯ БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА ЕТАНОЛЬНОЮ ПЕРЕЕСТЕРИФІКАЦІЄЮ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ.

Охріменко М.В., Іваненко В.В., Репецький І.А., Патриляк Л.К., Патриляк К.І.

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України

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

E-mail: okhrimenko_m@ukr.net

Доступ до дешевих і надійних джерел енергії є однією з найважливіших складових національної безпеки кожної держави. Сьогодні в енергетиці панують традиційні – викопні – ресурси. Чільне місце серед них займає нафта, яка до цих пір є фактично єдиним сировинним ресурсом моторних палив. Проте конечність світових запасів нафти, її подорожчання, проблема парникового ефекту тощо спонукають до інтенсивного пошуку альтернативних палив, бажано – на основі відновлювальних сировинних джерел. З цих позицій усе більшу увагу привертають так звані біоетанол як замітник бензину та біодизель як замітник дизпалива нафтового походження.

Зокрема, біодизель все надійніше утверджується на світових ринках, особливо в Європі.

Біодизельне паливо являє собою суміш моноалкілестерів жирних кислот. За класичною технологією біодизель одержують переестерифікацією жирів і олій, які є тригліцеридами жирних кислот, метанолом. В результаті утворюється суміш моноалкілестерів і вільний гліцерин, який самочинно відділяється від цільового продукту. Метанолу, однак, притаманні серйозні недоліки: токсичність і невідновлюваність сировинної бази – природного газу, з якого метанол синтезують. Цих недоліків позбавлений етиловий спирт. А тому біодизельне паливо на основі рослинних олій і етанолу буде на 100 % походити з відновлювальної сировини.

Єдиним, але дуже суттєвим недоліком, який сильно ускладнює застосування етилового спирту як агента переестерифікації, є відсутність самочинного розшарування, як це було при використанні метанолу, реакційної суміші на естеровий і гліцериновий шари та, відповідно, неможливість простого відділення цільового продукту від побічного гліцерину.

Нами вперше розроблено технологію одержання біодизельного палива олійно-етанольної основи. Суть технології полягає в попередній підготовці етилового спирту, що в сукупності з дотриманням певних параметрів процесу має своїм наслідком самочинне розшарування реакційної маси на естерову та гліцеринову фази. Створено дослідну установку, на якій вперше вироблено укрупнену партію біодизельного палива етанольної переестерифікації ріпакової олії. За відсутності нормативних документів на таке паливо як в Україні, так і за рубежом ми оцінили одержаний продукт за діючими стандартами Мінагрополітики України СОУ 2414-37-561:2007 та Європейським стандартом EN 14214:2003 на метилові естери жирних кислот. За всіма основними показниками одержана суміш етилових естерів жирних кислот відповідає стандартам на метанольний біодизель.

Одержані естери придатні для приготування сумішевого палива В-20 (20 % біодизельного палива, 80 % мінерального палива), використання якого на автомобільній техніці не потребує жодної адаптації існуючих двигунів.

ОСОБЕННОСТИ СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СИРИЙСКИХ ФОСФОРИТОВ И ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ

Гаврилюк А.Н., Менделева А.А.

УО «Белорусский государственный технологический университет»

220050, Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13А, тел. 227-22-51

Andrewtut@tut.by

На фоне негативных общемировых тенденций, связанных с непрерывным удорожанием фосфатного сырья и сложностями с обеспечением его поставок, в связи со сложившейся ситуацией в мире – дефицитом апатитового концентрата, одной из важнейших задач, стоящих перед учёными и производителями фосфорсодержащих удобрений республики является задача поиска альтернативных источников сырья, таких как фосфориты.

На основе этого, целью исследований, представленных в настоящей работе, явилось изучение особенностей процесса кислотного разложения Сирийских фосфоритов и фосфоритов Каратау, обоснование оптимального технологического режима разложения этих фосфоритов для условий ОАО «Гомельский химический завод».

Для решения имеющейся проблемы было изучено влияние концентрации серной кислоты, продолжительности процесса разложения и соотношения реагирующих компонентов (нормы кислоты) на коэффициент разложения фосфатного сырья. По результатам проведенных исследований определен оптимальный режим сернокислотного разложения фосфорита Каратау: при 80°C наибольший коэффициент разложения до 97% достигается при использовании кислоты с концентрацией 55% H_2SO_4 и продолжительности разложения 120 мин. Максимальный коэффициент разложения Сирийского фосфорита был достигнут также при использовании кислоты с концентрацией 55% через 120 мин. и соответствовал 87,3%.

Для установления механизма процесса сернокислотного разложения и теоретического обоснования полученных экспериментальных результатов выполнен рентгенофазовый, ИК-спектральный, и электронно-микроскопический анализ образцов твердой фазы, образующейся при различных условиях ведения процесса. Результаты рентгенофазового и ИК-спектрального анализов свидетельствуют о значительном различии фазового и минералогического состава твердой фазы, образующейся при использовании серной кислоты в интервале изменения ее концентрации от 35 до 55 мас. %.

Данные рентгенофазового анализа образцов образующихся в процессе разложения твердой фазы показали, что она представлена сульфатом кальция различной степени гидратности, а также α -кварцем. Так при использовании серной кислоты концентрацией 35% сульфат кальция кристаллизуется преимущественно в виде гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), при использовании кислоты концентрацией 45% – преимущественно в виде полугидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), а при использовании серной кислоты концентрацией 55% – в виде ангидрида (CaSO_4). Результаты ИК-спектроскопии осадков подтверждают выводы рентгенофазового анализа.

Результаты полученные на основании данных химических, рентгенофазовых и ИК-спектральных исследований наглядно подтверждены результатами электронно-микроскопических анализов.

Таким образом, полученные с использованием физико-химических методов исследований данные позволили установить физико-химические особенности кислотного разложения альтернативных видов фосфатного сырья и обосновать оптимальный технологический режим, обеспечивающий достижение максимальной степени разложения при минимальном количестве введенной в процесс жидкой фазы.

МЕТОД ОЧИСТКИ КОКСОВОГО ГАЗУ ВІД ОКСИДУ АЗОТУ (II)

Матвієнко О.В., Водяник О.В.

Черкаський державний технологічний університет

м. Черкаси, бул. Шевченка 460, (0472)730221

e-mail: ozon_gs@rambler.ru

Одним з важливих критеріїв безпечної роботи агрегатів розділення коксового газу методом глибокого охолодження є підтримання концентрації оксидів азоту (II) не більше $0,025 \text{ см}^3/\text{м}^3$, при чому коксовий газ на виході з коксових батарей може містити до $20 \text{ см}^3/\text{м}^3$. Оскільки збільшення концентрації призводить до утворення нітросполук з подальшим їх відкладенням на стінках апарату, що зменшує час стабільної роботи агрегату та збільшує можливість самовільного вибуху.

Існує декілька методів такої очистки. Основними є використання каталізаторів платинової групи, оксидних каталізаторів міді, хрому, заліза (ступінь очистки до 99%) та процес газофазного окислення оксиду азоту киснем наявним в коксовому газу (ступінь очистки до 90%). Дані методи мають суттєві недоліки. Так каталізатори мають властивість швидкої втрати каталітичної активності та вимагають повторного нагріву коксового газу після очищення в скруберах. Використання газофазного окислення включає використання пустих термоізольованих ємкостей, в яких відбувається поступове накопичення нітросполук.

Одним з перспективних методів є використання високоефективних окисників, а саме озону. Так дія озону в декілька сотень разів прискорює реакцію синтезу NO_2 при понижених температурах газового потоку. Інша інтенсивна пропозиція - активація кисню, який міститься в коксовому газі за допомогою ультрафіолетового випромінювання. Синтез озону в газовій фазі призводить до окислення мікроконцентрацій NO . Відмічено значний вплив вихідної концентрації оксиду азоту в коксовому газі на степінь очистки – чим більший вміст NO тим менша глибина очистки газу. Також небажаним є дозування кисню в потік коксового газу який використовують для виробництва аміаку.

Актуальним завданням є розробка методу, який дозволяє використання озону з локалізацією окислювальних реакцій і реакцій нітрування, наприклад, в рідкій фазі.

Дослідна установка для дослідження процесу вилучення оксиду азоту з потоку коксового газу з використанням озонованої води складається з трьох блоків: блока отримання озоно-повітряної суміші, блока абсорбції озону водою і блока очистки коксового газу озонованим розчином.

Вихідні параметри змінювалися в таких межах: час диспергування озоно-повітряного потоку у воді склав 50 і 600 с, що відповідає стабільній концентрації озону $1 \cdot 10^{-5}$ і $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; кислотність розчину в процесі абсорбції досягалася дозуванням 0,01н H_2SO_4 і 0,01н NaOH безпосередньо в рідку фазу; температура абсорбції складала 295 К та 276 К; густина зрошування – $1,28 \pm 0,4$ і $2,54 \pm 0,1 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ – встановлювалася дозатором рідини. Фіктивний час контакту фаз рівний 12,0–20,0 с, досліди проводилися під тиском $(980 \pm 10) \cdot 10^2$ Па, лінійна швидкість газового потоку не перевищувала 2 м/с.

В результаті проведення досліджень була досягнута степінь очистки газу від оксиду азоту (II) 88% при ступені окислення 97%. що дає можливість забезпечити необхідну концентрацію оксидів азоту на виході з очисного відділення.

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

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ СПАЛЮВАННЯ МЕТАНУ ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНИМ МЕТОДОМ

Фролов К.І.

Черкаський державний технологічний університет
18006, м. Черкаси, бульв. Шевченка, 460, т. (0472) 730221
kostyack@gmail.com

В сучасний час понад 90 % енергії, що споживається людством забезпечується саме процесами горіння, цей факт, і зумовлює важливість і актуальність дослідження процесів горіння.

Для забезпечення перебігу реакції окиснення насичених вуглеводнів необхідна достатньо висока температура запалювання, та по можливості, максимальна гомогенізація повітряно-газової суміші. Попереднє перемішування палива і окислювача в необхідних співвідношеннях дає можливість провести реакції термічного розкладання вуглеводнів та окиснення продуктів горіння в оптимальних умовах. При процесі горіння газоподібного палива при малих концентраціях радикалів механізм визначається конкуренцією процесів розгалуження і обриву ланцюгів, а реакції радикальної взаємодії не важливі.

Для зниження енергії активації процесу горіння вуглеводнів необхідно знизити ендотермічний ефект першої стадії процесу, яка протікає, в основному, в передполум'яний період – це термічне розкладання молекули вуглеводнів. Як відомо, процес горіння насичених вуглеводнів при високих температурах супроводжується складними хімічними процесами розгалуження і обриву ланцюгів, а також реакціями радикальної взаємодії. Стійкий ефект зростання енергетичного ефекту порівняльного спалювання (без термоелектрокаталізаторів та під його впливом) спостерігається при різних коефіцієнтах надлишку повітря на лабораторній стендовій установці при спалюванні природного газу, метану, пропан-бутанової суміші.

В даній роботі використовувалася електрокаталітичний спосіб активації процесу горіння, суть якого полягає в утворенні радикалів $\text{CH}_3^\bullet$ і $\text{H}^\bullet$ які утворюються в процесі дисоціації молекули метану за реакціями:



Таким чином, досягається зниження енерговитрат в процесі горіння на першу стадію реакції і збільшується вихід теплової енергії в цілому. Приведений приклад акту хімічної взаємодії має порівняно високу енергію активації ($432 \pm \text{кДж/моль}$). Проте їх значення дуже високі і термокаталітичний процес альтернативного горіння навіть при їх незначному зниженні дає можливість отримати не тільки енергетично підвищений вихід, але і економію палива, а також високий економічний ефект. В цьому випадку розпад молекул метану протікає при знижених енергетичних бар'єрах, що приводить до зниження енерговитрат на ендотермічні процеси. Застосування даного способу інтенсифікації процесу горіння метану підвищує виділення тепла при горінні метану на 10-15 %, що у свою чергу знижує витрату палива на ту ж величину. Інтенсифікація процесу горіння приводить до зниження вмісту оксидів азоту, оксиду вуглецю (II) та інших продуктів неповного згоряння в димових газах.

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

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСУ ОКИСНЕННЯ ОКСИДУ АЗОТУ (II) НИЗЬКИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ

Руденко О.О.

Черкаський державний технологічний університет
18006, м. Черкаси, бульвар Шевченка 460, (0472) 730221

E-mail: lkorgik@ukr.net

Оксиди азоту є одними з найшкідливіших викидів, які забруднюють повітряний басейн в районах розміщення заводів, що виробляють неконцентровану азотну кислоту. Агрегати виробництва неконцентрованої азотної кислоти, що працюють в СНД і Україні мають ряд істотних недоліків: низький ступінь переробки оксидів азоту в колоні абсорбції, висока концентрація NO_x в хвостових нітрозних газах.

Метод кислотної абсорбції не дозволяє забезпечити в хвостових нітрозних газах на виході з колони абсорбції концентрацію оксидів азоту нижче 0,08 % об. NO і 0,001% об. NO_2 , що значно перевищує ГДК і викликає необхідність застосування очищення відхідних газів.

На сьогодні найбільш ефективним та поширеним методом очищення відхідних газів від оксидів азоту є селективне каталітичне відновлення останніх аміаком на каталізаторі. Оксиди азоту відновлюються до нетоксичних компонентів, таких як молекулярний азот та водяна пара.

Та ряд недоліків, властивих цьому методу, робить його недостатньо ефективним в умовах стрімкого розвитку промисловості, що спричиняє погіршення екологічного стану природного середовища, та вимагає розробки нових методів, здатних забезпечити найбільш повне очищення відхідних газів та використання оксидів азоту в якості вторинної сировини.

Тому завданням даної роботи є вивчення можливості інтенсифікації процесу окислення і переробки оксиду азоту (II) в азотну кислоту шляхом синтезу кисневмісних радикалів безпосередньо в абсорбційній зоні із залишкового кисню і парів води. У даній роботі радикали синтезувалися шляхом обробки реакційної зони імпульсним ультрафіолетовим випромінюванням.

В процесі досліджень радикали синтезувалися в потоці газової суміші, що моделює склад газу на верхніх тарілках абсорбційної колони (концентрації оксидів азоту NO і NO_2 складали 0,1 і 0,002 % об. відповідно), шляхом обробки реакційної зони вакуумним ультрафіолетовим випромінюванням. Моделювання складу газу здійснювалося на базі стандартизованих сумішей.

Фотоокиснення сухого нітрозного газу, що моделює склад газу в міжтарілчастому просторі останніх тарілок колони абсорбції дозволяє підвищити ступінь окиснення ($\text{NO}_2/(\text{NO}+\text{NO}_2)$ без обробки $\alpha_0 = 0,1-0,14$ % до $\alpha_p = 26-45$ % з використанням фотоактивації. Фотоактивація нітрозного газу при однаковому ступені ультрафіолетового опромінювання у присутності парів води дозволяє досягти ступеня окиснення 80-90 % проти 0,97 % (без активації).

Забезпечення повного і швидкого окиснення NO в NO_2 дозволить знизити вміст NO_x у газах, що відходять, і підвищити концентрацію продукційної 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 продукційної азотної кислоти. Завдяки більш повній переробці оксидів азоту в продукційну кислоту дана технологія дозволить зменшити собівартість кислоти майже на 12 %.

Робота виконана під керівництвом викладача Коржик Л.В.

КИСЛОТНА АКТИВАЦІЯ САПОНІТУ ШЛЯХОМ СОЛЯНОКИСЛОТНОГО ВИЛУЧЕННЯ З НЬОГО ФЕРУМУ

Бабчук М.М.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

Хіміко-технологічний факультет, кафедра ХТНР та ЗХТ

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

e-mail: aniram1@ukr.net

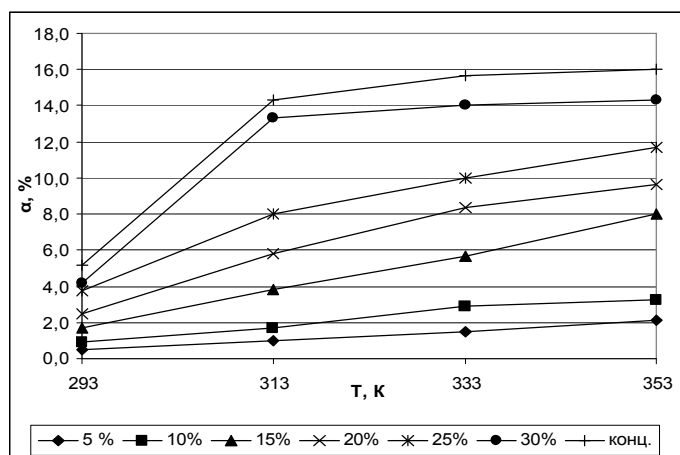
Сапоніт Ташківського родовища (Україна) є унікальним різновидом бентонітів, з високим вмістом Fe і Mg. Це новий вид мінеральної сировини широкого використання, промислові запаси якого складають понад 100 млн. тон.

Обробка природних мінеральних сорбентів мінеральними кислотами — один з ефективних способів отримання високоякісних активованих продуктів, які використовуються як сорбенти в різних галузях народного господарства.

Метод кислотної активації полягає в обробці природних малоактивних глинистих мінералів розчинами сульфатної, соляної, фосфатної або оцтової кислот в певному проміжку часу при нагріванні і перемішуванні з вилученням з нього феруму. Цей метод дії фактично прискорює процеси, що протікають в природних умовах під впливом повітря, води, що містить вуглекислоту, тиску протягом тривалого часу.

Можна передбачити, що при активації кислотою, в першу чергу, відбувається деструкція часток глини, внаслідок чого змінюється їх пористість. Результати хімічного аналізу показали, що при активації відбувається розчинення значної частини оксидів феруму і, як наслідок, вміст SiO_2 в зразках збільшується. Вважається, що кремнезем, що звільнюється в результаті кислотної активації глинистих мінералів, є аморфним.

Нами проведено активацію зразків сапоніту наступним чином: до 5 г глини додавали розчини соляної кислоти різної (від 5 % до 37,2 %) концентрації у масовому співвідношенні 1:3. Суміш витримували при температурах 293, 313, 333 і 353 К протягом 2 год. Після кислотної активації, суміш відфільтровували і промивали. В фільтраті визначали кількість вилученого феруму, використовуючи фотоелектроколометричний метод. Результати представлено на рис. 1.



За даними хімічного аналізу, масова частка Fe в вихідному сапоніті Ташківського родовища складає 12 %. В результаті 2-годинної дії концентрованої соляної кислоти при температурі 353 К кількість вилученого феруму складає 16 % від його загального вмісту в зразках сапоніту.

Рисунок 1 – Залежність ступеня (α) вилучення феруму з сапоніту дією соляної кислоти різних концентрацій (С) в залежності від температури

ВПЛИВ РЕАКЦІЇ ВОДЯНОГО ГАЗУ НА ВИХІД ПРОДУКТІВ В ПРОЦЕСІ ВУГЛЕКИСЛОТНОЇ КОНВЕРСІЇ МЕТАНУ НА НІКЕЛЕВИХ СТРУКТУРОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

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

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

03056, м.Київ, пр. Перемоги, 37, НТУУ «КПІ», тел.-факс: 8 (044) 2369774

RATATYL@I.UA

Вуглекислотна конверсія метану, наприкінці ХХ століття, почала привертати значну увагу дослідників. Це зумовлено переліком причин: екологічна проблема парникових газів з кожним роком все більше загострюється; вуглекислий газ та метан, як результат цього парникового ефекту, можуть стати сировиною для одержання цінних продуктів, у результаті здійснення процесу вуглекислотної конверсії метану; проведення вуглекислотної конверсії метану забезпечує більш глибоке використання біогазу та природного газу, що містять значну кількість діоксиду карбону; оскільки процес більш ендотермічний ніж парова конверсія метану, розглянутий процес є хорошою хімічною системою передачі енергії. З іншої сторони вуглекислотна конверсія метану супроводжується рядом побічних реакцій, серед яких можна виділити оборотню реакцію водяного газу: $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H = -39,5 \text{ кДж/моль}$

Реакція водяного газу, чинить негативний вплив на вихід цільових продуктів процесу вуглекислотної конверсії метану, оскільки поглинає значну частину діоксиду карбону та водню внаслідок чого в реакційній суміші утворюється додатковий монооксид вуглецю, що завжди приводить до більш високої конверсії діоксиду карбону, ніж метану, і як наслідок, менший вихід продукту.

Процес вуглекислотної конверсії метану досліджували на альмо-нікелевих каталізаторах, нанесених на блочну кордієритові матрицю, модифіковані оксидами рідкісно-земельних та лужних металів.

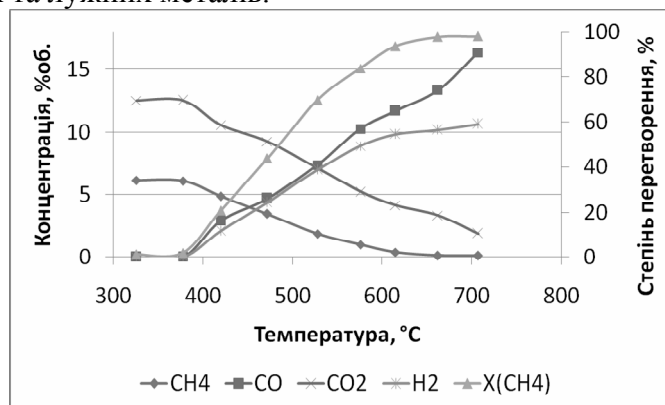


Рисунок 1. Залежність концентрації реагентів, продуктів реакції та конверсії метану в процесі вуглекислотної конверсії метану на каталізаторі 5%NiO/1%La₂O₃/4%Al₂O₃ ; початкові концентрації реагентів: CO₂ – 12% об., CH₄ – 6,2% об.

Для зменшення впливу реакції водяного газу на вихід у процесі вуглекислотної конверсії метану на вихід продуктів реакції можливо зменшувати концентрацію окисника – вуглекислого газу, або додавати певну кількість водяної пари для зміщення рівноваги реакції, а також модифікування каталізатору оксидами рідкісноземельних металів, що сприяє збільшенню стабільності роботи каталізатору та стійкості до осадження карбону на поверхні каталізатору при зменшенні надлишку окисника нижче, ніж у промислових процесах.

КІНЕТИКА ВІДНОВЛЕННЯ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ КОНВЕРСІЇ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ МАРОК К-СО ТА СНК-2

Жмілька А.А., Лобойко В.О., Слабун І.О., Ноздрачов М.М., Маршала В.А.
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002; тел. (8-057)707-62-56
e-mail: slabun@kpi.kharkov.ua

У теперішній час на другому ступені конверсії СО виробництва аміаку використовують мідь-цинк-алюміній-марганцеві (К-СО; КСО-С) та мідь-цинк-алюмінієві (СНК-2) низькотемпературні каталізатори (останні дві марки – вітчизняного виробництва).

Перед проведенням конверсії СО каталізатори активують (відновлюють). У результаті оксид міді відновлюється до міді. У промисловості (за регламентом) низькотемпературні каталізатори відновлюють при 180 – 230 °С воднем азотоводневої суміші, яку дозують в азот, поступово збільшуючи концентрацію H_2 на вході в реактор від 0,3 до 1,2 % об., а після того, як концентрація водню на виході з шару каталізатора буде 0,2 – 0,3 % об., збільшують її на вході до 4 – 5 % об.

У даній роботі досліджена кінетика відновлення каталізаторів К-СО та СНК-2, товарні (промислової поставки) форми яких мають склад, у перерахунку на повітряносухий стан, відповідно, % мас.: К-СО [CuO – 29,68; ZnO – 22,05; MnO – сліди; Al_2O_3 + домішки) – залишок]; СНК-2 [CuO – 34,40; ZnO – 34,54; Al_2O_3 – 8,38].

Відновлення досліджували на фракції 0,25 – 0,50 мм в інтегральному, близькому до ізотермічного, реакторі лабораторної установки за об'ємних швидкостей 7430 та 10000 год⁻¹ з використанням сумішей відновлення постійного складу із вмістом CO_2 та без нього, а саме, % об.: H_2 = 2,79; CO_2 = 0,84; N_2 – залишок та H_2 = 3,29; N_2 – залишок. Швидкість відновлення контролювали безперервним (упродовж часу відновлення) хроматографічним аналізом вмісту водню на вході та виході з реактора. Температурний режим відновлення регулювали так, щоб максимальна степінь перетворення водню не перевищувала 20 % відн.

Аналізом епюр відновлення встановлено, що каталізатор К-СО відновлюється в інтервалі 140 – 232 °С, СНК-2 – в інтервалі 124 – 170 °С. Максимальна швидкість відновлення каталізаторів К-СО та СНК-2 спостерігається відповідно в інтервалі 152 – 162 °С та 140 – 150 °С.

Із наведених даних можна заключити, що каталізатор СНК-2 містить мідь у більш дисперсному (можливо, більш активному) стані і, як слідство, цей каталізатор повинен бути більш активним, щонайменше, у початковий термін його роботи.

Деякими авторами пропонується у суміш відновлення дозувати CO_2 , який, на їх думку, уповільнює швидкість відновлення каталізатора за даної концентрації відновлювача. У роботі показано, що термодинамічні підстави для перебігу ендотермічної реакції за участі CO_2 при параметрах відновлення відсутні. Кінетичні дані процесу відновлення також не дають підстав стверджувати про вплив CO_2 на цей процес, наприклад, із-за адсорбції CO_2 на поверхні CuO.

Можливість відтворення процесу відновлення різних завантажок одного і того ж каталізатора дозволяє одержувати практично однакову його активність при кінетичних дослідженнях реакції конверсії СО на різних завантажках.

НАНОКОМПОЗИТИ МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ НА ОСНОВІ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМУ МІКРОКРИСТАЛІЧНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ ТА КВЕРЦЕТИНУ

Буряк О. О., Ругаль А. О.

Національний технічний університет України «КПІ»
Інститут хімії поверхні ім. А. А. Чуйко НАН України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164
MissHelga@i.ua

В результаті комплексних фізико-хімічних і медико-біологічних досліджень розроблено і впроваджено в клінічну практику новий лікарський препарат еферентної терапії – пірогенний високодисперсний аморфний діоксид кремнію (ВДК) – ентеросорбент силікс. Нове покоління лікарських препаратів на основі природних флавоноїдів, біомакромолекул та нанокремнезему можна отримати на основі кверцетину (Qc), який відноситься до вітамінних препаратів групи Р, має капілярозміцнюючі, кардіопротекторні, протизапальні, радіопротекторні властивості і входить до складу декількох фармпрепаратів (гранули кверцетина, корвітин), що застосовуються в якості ефективних антиоксидантів при променевих ураженнях, в кардіології і послабленні функції імунної системи. Qc відноситься до поліфенолів, що містяться в лікарських рослинах. Оскільки основною біополімерною складовою рослин є целюлоза, а вилучення поліфенолів із лікарської сировини здійснюється шляхом їх екстракції водою або водно-органічними сумішами, значний інтерес становить вивчення взаємодії Qc з целюлозою в присутності води і деяких типів органічних розчинників.

Метою даної роботи є вивчення адсорбції кверцетину на поверхні ВДК та вплив адсорбованого Qc на гідратні властивості мікрокристалічної целюлози (МКЦ) в повітряному середовищі і в середовищі слабополярного органічного розчинника – хлороформа (CDCl_3), з добавками сильнополярного диметилсульфоксида (DMSO-D_6).

При аналізі взаємодії кверцетину з поверхнею ВДК перш за все було досліджено рН-залежність адсорбції із водних розчинів і показано, що сорбція кверцетину починає збільшуватися при $\text{pH} > 3$ і корелює з його депротонуванням в розчині. На основі проведених досліджень методом низькотемпературної ^1H ЯМР спектроскопії з використанням методики виморожування рідкої фази встановлено, що біополімерні фібрили МКЦ і адсорбована вода формують термодинамічно стійку систему, стабілізовану просторово впорядкованою сіткою водневих зв'язків, яка перешкоджає проникненню в неї слабополярних і електронодонорних молекул, в тому числі і такого сильного електронодонора як ДМСО. Максимальна гідратованість МКЦ в водних суспензіях складає 500 мг води на грам целюлози, при цьому значення міжфазної енергії, віднесена до 1 г адсорбованої води досягає 98 Дж/г. Параметри гідратації частинок МКЦ практично не залежать від присутності 5% Qc, а також від використання слабополярного середовища хлороформа. В суміші $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$ (3:1) відбувається перехід певної кількості адсорбованої води в розчин, однак міжфазна енергія системи МКЦ-вода-($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}$) залишається практично без змін; тобто енергія сольватації води сумішню органічних розчинників близька до її енергії адсорбції на поверхні МКЦ. Не виявлено зміни структури води, адсорбованої на МКЦ, під впливом електронодонорних молекул ДМСО, що, ймовірно, обумовлено стабільністю системи МКЦ-вода, стабілізованої просторово упорядкованою сіткою водневих зв'язків.

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

ОСНОВЫ МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ АНТИКОРРОЗИОННЫХ РЕАГЕНТОВ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ВОДЫ

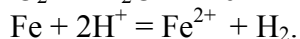
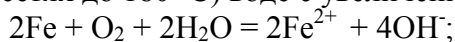
Концевой С.А., Клесовец В.И.

НТУУ “Киевский политехнический институт”

п-т Победы 37, г. Київ, 03056, Украина; тел.: 8(044)2369774

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

Как кислородная коррозия при любом значении рН, так и кислотная коррозия при рН меньше 7,0 протекают в нагретой до заданной температуре (в охладительных системах до 80 °С, в тепловых сетях до 180 °С) воде с увеличением рН:



Разработанная ранее [1] методика определения механизма диссоциации гидрокарбонатов позволяет зафиксировать изменение рН воды, которая подвергалась термостатированию при заданной температуре (до 90 °С на термостате и до 250 °С в автоклаве).

При этом, вода с установленным значением рН заливалась в реакторы из нержавеющей стали (по 150 см³ каждый), которые плотно закрывались и помещались в термостат на 30 минут. После термостатирования реакторы охлаждались, и измерялось значение рН воды в каждом реакторе ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{нач}} - \text{pH}_{\text{кон}}$).

Следовательно, можно использовать такую методику как основу для исследования эффективности реагентов для защиты от коррозии в водных системах при заданной температуре. При этом, целесообразно использование стальных стружек для загрузки реакторов и создания условий для протекания, как кислородной коррозии, так и кислотной. Используя в растворах различные ингибиторы коррозии можно оценить их эффективность по уменьшению роста рН в сравнении с раствором без ингибитора.

Рассмотрим представленную таблицу. В соответствии с уравнением кислородной коррозии определён объём 0,1М NaOH (0,5 мл) необходимый для имитации коррозионного подщелачивания 50 мл воды. Осуществлено потенциометрическое титрование водопроводной и дистиллированной воды, результаты которого позволяют оценить защитный эффект ингибиторов: если рН исходной воды 7,47, а рН после термостатирования 8,25 (4 столбец), то защитный эффект составляет 60%.

Таблица. Имитация кислородного коррозионного подщелачивания

O ₂ , мг/л	V _{NaOH(0,1M)} , мл/50мл пробы	Защита, %	рН воды			
			водопроводная		дистиллированная	
0	0	100	7,47	7,42	5,02	5,41
1,6	0,1	80	7,84	8,01	8,41	8,63
3,2	0,2	60	8,25	8,63	9,36	9,40
4,8	0,3	40	8,45	8,91	9,78	9,77
6,4	0,4	20	8,86	9,10	10,01	10,03
8,0	0,5	0	9,09	9,27	10,15	10,15

Литература

1. Позднякова Н.В., Концевой С.А. Механізми дисоціації гідрокарбонатів у водних розчинах. Збірка тез доповідей I Міжнародної (III Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (23-25 квітня, 2008 р., м. Київ), - с. 41.

РОЗРАХУНОК ДРУГОЇ КОНСТАНТИ ДИСОЦІАЦІЇ ГІДРОКАРБОНАТІВ

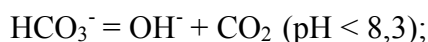
Концевой С.А., Наливайченко М.Г.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”

п-т Перемоги 37, м. Київ, 03056, Україна; тел.: 8(044)2369774

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

У воді з ненульовою лужністю існує рівновага між іонами HCO_3^- та розчиненим CO_2 при рН менше 8,3, а при рН більше 8,3 – між HCO_3^- та CO_3^{2-} . Тому вуглекислотну рівновагу було названо гідро карбонатною та описано при відповідних значеннях рН [1]:



Використання для розрахунків другої константи K_2 вугільної кислоти при рН більше 8,3 цілком очевидно. Проте, використання першої константи вугільної кислоти

$$K_1^* = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

не коректно, оскільки в лужному середовищі ($7,0 < \text{pH} < 8,3$) не може бути недисоційованих кислот. Крім цього, у кислотному середовищі немає методики для визначення концентрації вугільної кислоти (фактично визначається концентрація розчиненого CO_2):



$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}_2].$$

Оскільки значення $[\text{H}_2\text{O}]$ постійне і дорівнює 55,55, ця концентрація входить до значення першої константи:

$$K_1 = K_1^* \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2]$$

Таким чином, представляється раціональним (при рН менше 8,3) визначити замість першої константи дисоціації кислоти другу константу дисоціації гідрокарбонату:

$$K_{2\text{гк}} = [\text{OH}^-] \cdot [\text{CO}_2] / [\text{HCO}_3^-].$$

Для цього, із визначення K_1 :

$$[\text{HCO}_3^-] = K_1 \cdot [\text{CO}_2] / [\text{H}^+]$$

Остаточню:

$$K_{2\text{гк}} = [\text{OH}^-] \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}^+] / (K_1 \cdot [\text{CO}_2]) = K_w / K_1.$$

Довідкове значення становить $K_1 = 4,05805 \cdot 10^{-7}$, $K_w = 6,46809 \cdot 10^{-15}$ при 20 °С. Отже, при 20 °С:

$$K_{2\text{гк}} = K_w / K_1 = 6,46809 \cdot 10^{-15} / 4,05805 \cdot 10^{-7} = 1,59389 \cdot 10^{-8}.$$

Залежність іонного добутку води та першої констант дисоціації вугільної кислоти від температури (К) виражається наступними рівняннями:

$$K_w := 10^{\left(\frac{-4780,13}{T} - 0,019559 \cdot T + 7,8560 \right)} \quad K_{1\text{гк}} := 10^{\left(\frac{-2513,98}{T} - 0,023122 \cdot T + 8,9632 \right)}$$

Це дозволяє визначити другу константу дисоціації гідрокарбонату в залежності від температури розчину.

Література

1. Концевой А.Л., Концевой С.А. Углекислотное равновесие и воднохимический режим охладительных систем // Энергетика и электрификация. – 2004. - №9. – С. 8-10.

РОЗРАХУНОК ПОТЕНЦІАЛУ КАРБОНАТНОГО НАКИПОУТВОРЕННЯ

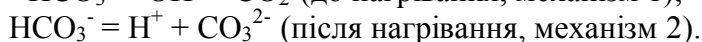
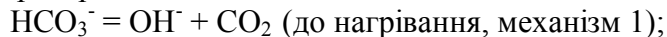
Концевой С.А., Черпак Н.В.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”

п-т Перемоги 37, м. Київ, 03056, Україна; тел.: 8(044)2369774

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

Раніше [1] 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:



Розроблена методика визначення механізму дисоціації [1] полягала в тому, що вода з певним встановленим значенням рН заливалась у реактори з нержавіючої сталі (по 150 см³ кожний), які щільно закривались і поміщались у термостат на 30 хвилин. Після термостатування реактори охолоджувались спочатку. Після охолодження вимірювалось значення рН води в кожному реакторі і розраховувалась величина $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{поч}} - \text{pH}_{\text{кін}}$. По величині ΔpH судили про утворення ($\Delta\text{pH} < 0$ - механізм 2) або відсутність ($\Delta\text{pH} > 0$ - механізм 1) карбонатів у воді. При цьому візуально не можна було встановити, чи утворюється у воді карбонат кальцію.

Розрахунок кількості утворених карбонат – іонів оснований на механізмі 2. CO_3^{2-} утворюється у такої ж кількості (моль/л), що і H^+ , яка визначається за ΔpH :

$$\Delta\text{H}^+ = 10^{-\text{pH}_{\text{кін}}} - 10^{-\text{pH}_{\text{поч}}}.$$

Слід відмітити, що при $\text{pH}_{\text{поч}}$ від 7,1 до 8,0 та точності визначення рН на рН-метрі 0,01 точність визначення CO_3^{2-} складає від 1,85 до 0,23 наномоль на літр.

За значенням добутку розчинності карбонату кальцію при даній температурі і певній активності катіонів Ca^{2+} ($a_{\text{Ca}}=2,5$ ммоль/л - відповідає необробленій Дніпровській воді) визначалась гранично допустима активність CO_3^{2-} , що утворився за механізмом 2 (при його відсутності у вихідній воді), і відповідне граничне значення ΔH^+ :

$$\Delta\text{CO}_3^{2-} = \text{ДР}(\text{CaCO}_3) / a_{\text{Ca}}; \Delta\text{H}^+_{\text{гран}} = \Delta\text{CO}_3^{2-}.$$

На інтервалі температур 40-80 °С $\Delta\text{H}^+_{\text{гран}}$ складає $1,46 \cdot 10^{-6}$ - $4,41 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{поч}} - \text{pH}_{\text{кін}} = \text{pH}_{\text{поч}} + \lg(10^{-\text{pH}_{\text{поч}}} + \Delta\text{H}^+).$$

Таблиця. Залежність граничної величини ΔpH від рН вихідної води і температури (активність Ca^{2+} 2,5 ммоль/л)

$\text{pH}_{\text{поч}} \backslash T, ^\circ\text{C}$	40	50	60	70	80	100	200
7,0	1,194	1,093	0,979	0,858	0,733	0,488	0,010
7,4	1,577	1,471	1,351	1,221	1,082	0,793	0,024
7,6	1,773	1,665	1,544	1,411	1,268	0,967	0,037
8,0	2,168	2,060	1,936	1,801	1,654	1,338	0,088

Таким чином, утворення карбонату кальцію при нагріванні води можливо тільки при перевищенні граничної величини ΔpH після термостатування.

Література

1. Позднякова Н.В., Концевой С.А. Механізми дисоціації гідрокарбонатів у водних розчинах. Збірка тез доповідей I Міжнародної (III Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (23-25 квітня, 2008 р., м. Київ), - с. 41.

МЕХАНІЗМ ВИДАЛЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ З ФЕРУМВМІСНОГО КОАГУЛЯНТУ

Косогіна І.В., Кухар А.О.

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

E-mail: kosogina@gala.net

Недосконалість існуючих технологій регенерації складових осадів очищення стічних вод призводить до накопичення осадів, які утворюються в результаті коагуляційної обробки стічних вод, і містять в собі гідроксиди металів, та до збільшення площ для їх складування. Ряд осадів можна використовувати як добрива, сорбенти та у виробництві будівельних матеріалів.

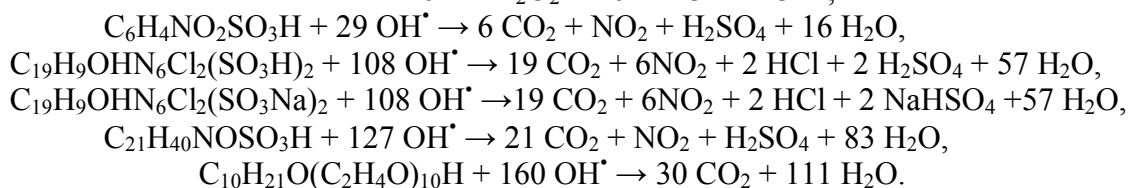
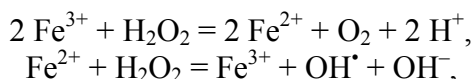
Результати проведених нами досліджень вказують на доцільність застосування кислотних методів для вилучення коагулянту з осадів очищення стічних вод. Встановлено, що на ефективність процесу регенерації коагулянту з осаду суттєво впливають концентрація кислоти та її надлишок від стехіометрії, температурний режим проведення процесу регенерації коагулянту з осаду, час проведення процесу розчинення та характеристики самого осаду. Виявлено, що при кислотній обробці таких осадів утворюється розчин коагулянту, який далі використовується в неодноразових рециклах. Як наслідок, підвищується економічність та екологічність процесів водоочищення за рахунок значного скорочення викидів відпрацьованих гідроксидних осадів та економії високоякісної мінеральної сировини для одержання коагулянтів.

Регенований розчин ферумвмісного коагулянту представляє собою розчин феруму сульфату (III), забруднений жирними кислотами *m*-нітробензолсульфоновою кислотою $C_6H_4NO_2SO_3H$ і *N*-метилтауринатом жирної кислоти $C_{21}H_{40}NOSO_3H$, поліетиленгліколевим ефіром синтетичних первинних спиртів $C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_{10}H$ та барвником активним яскраво-червоним 5 CX $C_{19}H_{10}O_7N_6S_2Cl_2Na_2$.

Оскільки регенований ферумвмісний розчин коагулянту містить Fe^{3+} , доцільно для його окисної обробки застосовувати реактив Фентона $[H_2O_2]/[Fe^{2+}(Fe^{3+})]$, тому що використання водню пероксиду не призводить до вторинного забруднення оброблюваних систем, тобто є екологічним.

Дослідження ефективності процесу очищення регенованого розчину феруму сульфату (III) від залишків органічної частини, які перейшли у розчин після кислотного розчинення осадів водоочищення, проводили визначенням кількості газу, що виділяється у процесі окиснення, з подальшим перерахунком отриманого CO_2 на вміст органічного вуглецю.

Механізм процесу видалення органічної частини із розчину феруму сульфату (III) реактивом Фентона можна представити наступним чином:



ВИСОКОДИСПЕРСНИЙ КРЕМНЕЗЕМ ЯК СУБСТАНЦІЯ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ

Овчаров М.Л.

НТУУ „КПІ”

Еферентні методи лікування, що базуються на виведенні з організму отруйних, баластних та інших патогенних речовин екзогенного або ендogenousного походження, в останні роки виділились в самостійний напрямок фармакотерапії. Центральне місце серед еферентних методів посідає метод сорбційної детоксикації. Медичні сорбенти істотно різняться за своєю хімічною природою та способом виготовлення.

Перспективною речовиною з точки зору застосування в сорбційній терапії є високодисперсний аморфний кремнезем, який належить до речовин, дозволених до використання як наповнювачів у лікарських формах.

Головною особливістю високодисперсного кремнезему, яка впливає з його фізико-хімічних властивостей, є висока протеонектична (білоксорбуюча) здатність. На ній базується використання кремнезему для зв'язування і виведення з організму бактеріальних екзо- і ендотоксинів, патогенних імунокомплексів, продуктів деградації некротичних тканин та інших шкідливих речовин білкового походження, а також для фіксації мікроорганізмів. Одночасно висока протеонектична здатність високодисперсного кремнезему є важливою передумовою для створення на його основі комбінованих препаратів, які містять низько- або високомолекулярні біологічно-активні речовини, і одержали назву біонаноккомпозити.

Такі комбіновані препарати можуть бути створені шляхом адсорбції біологічно-активних сполук на поверхні високодисперсного кремнезему, тобто шляхом модифікування. За спрямованістю змін властивостей поверхні і способу їх здійснення розрізняють такі види модифікування:

- геометричне модифікування, сутність якого полягає в зміні шорсткості поверхні або пористості кремнезему. Найбільш відомими методами геометричного модифікування можна вважати гідротермальну обробку та механічну активацію;

- хімічне модифікування, яке полягає в заміні вихідних силанольних груп на різні інші функціональні групи шляхом проведення хімічних реакцій в поверхневому шарі;

- адсорбційне модифікування, яке полягає в тому, що поверхню високодисперсного кремнезему вкривають шаром нової речовини, який міцно утримується за рахунок адсорбційних сил, насамперед водневих зв'язків. Одержані внаслідок такого модифікування кремнеземи використовують як носії для різних видів хроматографії та як наповнювачі та загущувачі полімерних систем, а також як матрицю для створення наноккомпозитів та нових комплексних препаратів і засобів діагностики, призначених для застосування в медицині;

- полімеризаційне модифікування проводять шляхом полімеризації мономерів на поверхні за рахунок фізичного впливу (нагрівання, γ -випромінювання, розмелювання), наявності радикалів або за рахунок попередньої модифікації носія.

Вивчення закономірностей адсорбції лікарських субстанцій на високодисперсному кремнеземі представляє інтерес, оскільки подібні дані є науковою основою для створення препаратів із модульованою фармакокінетикою.

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

РОЗРАХУНОК ВІДНОСНИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ ФОРМ ВУГІЛЬНОЇ КИСЛОТИ

Дуліна І.О., Концевой С.А.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”

проспект Перемоги 37, м. Київ, 03056, Україна; тел.: 8(044)4549735

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

Основною проблемою у загально прийнятому способі розрахунку відносних концентрацій форм вугільної кислоти до їх сумарної концентрації [1]:

$$[HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [CO_2] = 1 \quad (1)$$

є використання першої (K_1) та другої константи (K_2) дисоціації цієї кислоти на діапазоні рН 4 – 11 без урахування діапазонів рН, в яких визначені ці константи: 4,2 – 8,3 та 8,3 – 11,0 відповідно:

При цьому, концентрація $[HCO_3^-]$ визначається через K_1 (2) та підставляється у визначення $[CO_3^{2-}]$ через K_2 (3):

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1 \cdot [CO_2]}{[H^+]} \quad (2); \quad [CO_3^{2-}] = \frac{K_2 \cdot [HCO_3^-]}{[H^+]} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [CO_2]}{[H^+]^2} \quad (3)$$

$$\text{Як підсумок із (1), (2) та (3): } [CO_2] = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 \cdot [H^+] + K_1 \cdot K_2} \quad (4)$$

Розрахунок рівноважних вмістів різних форм вугільної кислоти у воді розглянемо при рН > 8,3 ($[CO_2]=0$, що відповідає фактичним даним):

$$[HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 1 \quad (5); \quad [CO_3^{2-}] = 1 - [HCO_3^-] \quad (6)$$

Підставимо $[CO_3^{2-}]$ із визначення K_2 у рівняння (5):

$$\frac{K_2 \cdot [HCO_3^-]}{[H^+]} + [HCO_3^-] = 1. \text{ Звідси: } [HCO_3^-] = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_2} \quad (7)$$

Алгоритм визначення відносних рівноважних концентрацій (частки або %) полягає у покрокових розрахунках за рівняннями (7) та (6). При рН < 8,3 ($[CO_3^{2-}]=0$)

$$[CO_2] = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1} \quad (8); \quad [HCO_3^-] = 1 - [CO_2] \quad (9)$$

Таблиця. Залежність відносних концентрацій, %, від рН середовища

Методика	Форми H_2CO_3	рН				
		7	7,5	8	8,5	9
Відома	CO_2	18,721	6,783	2,243	0,714	0,22
	HCO_3^-	81,243	93,086	97,326	97,915	95,546
	CO_3^{2-}	0,036	0,13	0,431	1,372	4,233
Нова	CO_2	18,728	6,792	2,252	0	0
	HCO_3^-	81,272	93,208	97,748	98,618	95,757
	CO_3^{2-}	0	0	0	1,382	4,243

Література

1. Копылов А.С., Лавыгин В.М., Очков В.Ф. Водоподготовка в энергетике: Учебное пособие для вузов. – М.: Издательство МЭИ, 2003. – 310 с.

ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

Мельничук О.В

Інститут біоорганічної та нафтохімії НАН України

02094, м. Київ – 94, Мурманська 1; тел (044) 558-53-88, факс (044) 573-25-52

E-mail: Melnichuk_A_V@mail.ru

Наноматеріали широко та успішно застосовуються в хімічній промисловості. Можна навести низку прикладів практичного використання наноструктурованих вуглецевих матеріалів (НВМ), а саме як:

- електроди літєвих джерел живлення;
- фази для вискоефективної рідинної хроматографії;
- паливні елементи для виробництва та накопичення енергії (генератори, акумулятори, конденсатори);
- носії каталізаторів та біологічно активних речовин;
- адсорбенти.

Саме тому досить гостро постає питання отримання нових НВМ.

Найбільш поширені такі методи отримання високопоруватих НВМ:

- темплатування готових неорганічних нанопоруватих матеріалів (молекулярних сит, цеолітів, глин, т.п.);
- карбонізація високопоруватих органічних гелів;
- карбонізація полімерних композитів з різним виходом вуглецю при піролізі для різних їх складових;
- карбонізація поруватих полімерів;
- деструкція складових полімерних композитів (дефторування політетрафторетилену, розклад йодних комплексів всередині кам'яновугільної смоли).

Нами був обраний метод темплатування готових неорганічних нанопоруватих матеріалів,- так званий темплатний синтез. Одержання наноструктурованого високопоруватого вуглецевого матеріалу проводили цим методом, котрий складається з наступних стадій:

- насичення вихідного силікагелю-шаблону нелеткою органічною сполукою фурфуроловим спиртом та наступна його полімеризація при 80 – 150 С;
- карбонізація полімерного композиту при 700С;
- видалення неорганічної складової та отримання вуглецевого матеріалу.

Встановлено, що НВМ характеризується питомою поверхнею 1200 м²/г і унікальним значенням граничної адсорбційної місткості щодо поглинання пари бензолу 2,12 см³/г, нанопори одержаних матеріалів мають діаметр приблизно 6 нм.

Вогнезахисні покриття на основі фосфатів амонію

Мартиненко Р.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: el_dinamita@ukr.net

Сьогодні розроблено велику кількість різноманітних вогнезахисних, біозахисних та вогнебіозахисних препаратів у вигляді просочувальних складів, захисних покриттів, фарб та лаків, до яких в останній час ставлять і інші вимоги, що розширюють спектри захисної дії та забезпечують деревині гідрофобні властивості.

Вогнезахисні властивості синтезованих антипіренів забезпечувались введенням фосфатів амонію, при нагріванні яких відбувається спучування за рахунок реакцій термодеструкції з виділенням аміаку.

Результати експериментальних досліджень вказують, що вміст фосфатів амонію в складі вогнезахисного покриття є основним чинником приросту товщини спучення. При цьому спостерігається оптимум вмісту, перевищення якого призводить до обсіпання спученого шару, і як наслідок зниження вогнезахисних властивостей засобу. Використання в складі покриття еквімолярної суміші $\text{MgCl}_2 + \text{MgO}$ призводить до збільшення механічної міцності спученого шару на поверхні дерев'яного виробу і запобігає його осипанню (рисунок 1).

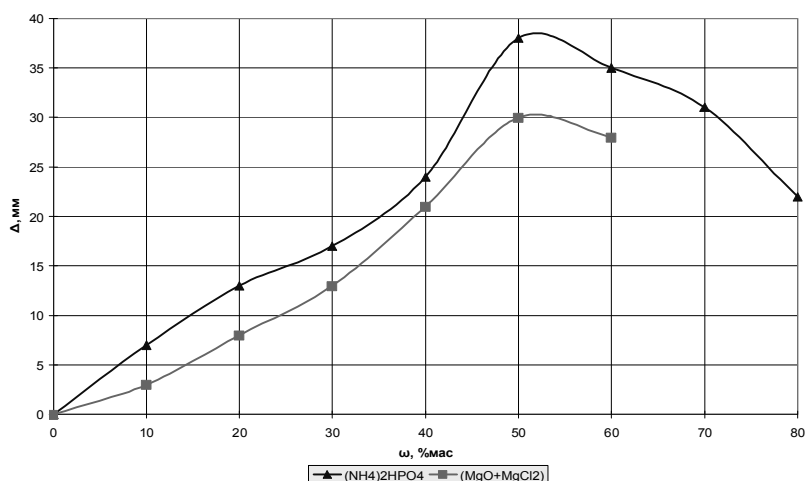


Рисунок 1 – Залежність приросту товщини спучування від складу покриттів

Для підвищення адгезії до деревини в склад вогнезахисних покриттів був введений силікат натрію. За рахунок цього компонента вогнезахисне покриття утримується на поверхні дерев'яного об'єкта, що піддається вогнезахисту.

Вогнезахисні покриття містять у своєму складі лише неорганічні солі, що не є токсичними і не виділяють токсичних газів під час термічного впливу на них. Також слід відмітити, що сировина для виробництва вищезгаданих покриттів є доволі дешевою, що знижує вартість покриттів. Застосування синтезованих вогнезахисних покриттів можливе лише в середині приміщень, оскільки вони досить легко піддаються вимиванню.

Робота виконана під керівництвом доц. Супрунчука В.І.

РОЗРОБКА КАТАЛІЗАТОРІВ Pd/MxOy/КОРДІЄРИТ (M=Co, Cu) ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗІВ ВІД СО І ГЕКСАНУ

Кирієнко П.І.¹, Попович Н.О.²

¹Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України

03028, Київ, пр. Науки 31, 5257600

Pavlo_Kirienko@ukr.net

²Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”

03056, Київ, пр. Перемоги, 37, 8(044)2369774

Більш ніж 90% автомобілів, що випускаються в розвинутих країнах світу, обладнані каталітичними нейтралізаторами відпрацьованих газів, на виробництво яких витрачається основна кількість платинових металів, щорічно видобуваних у світі. Тому мінімізація питомого споживання платинових металів у виробництві автокаталізаторів на сьогодні знаходиться серед основних стратегічних задач наукових досліджень і практичних розробок.

Альтернативою каталізаторам на основі платинових металів можуть бути каталізатори на основі оксидів перехідних металів, промотовані невеликою кількістю дорогоцінних металів [1].

В реакціях окиснення СО і гексану киснем досліджено такі оксиди перехідних металів і їх композиції: Co_3O_4 , CuCo_2O_4 , CuCr_2O_4 , Mn_3O_4 , MnCo_2O_4 .

Встановлено, що найбільш активними є Co_3O_4 і CuCo_2O_4 . Додавання незначної кількості паладію до оксидних каталізаторів призводить до значного підвищення їх активності, зокрема порівняно зі зразком, що не містить паладію (рис.1). Промотовані каталізатори за активністю переважають паладієві, навіть з

більшим вмістом Pd (криві 3,6,7). Досить поширеним прийомом регулювання окисно-відновних властивостей каталізаторів є модифікування їх оксидами рідкісноземельних елементів, зокрема CeO_2 . Як видно з результатів досліджень, каталізатори на основі оксиду кобальту промотовані паладієм і модифіковані оксидом церію можуть бути альтернативою каталізаторам на основі дорогоцінних металів.

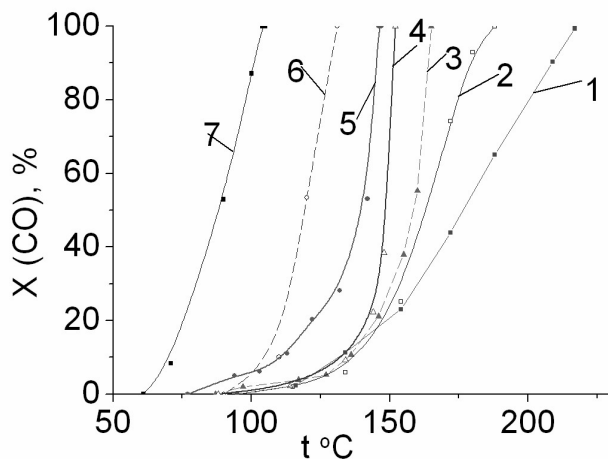


Рис. 1 –Активність каталізаторів у реакції: $\text{CO} + \text{O}_2$

1- CuCo_2O_4 /кордієрит; 2- Co_3O_4 /кордієрит;

3-0,1%Pd/кордієрит;

4-0,1%Pd/ CuCo_2O_4 /кордієрит;

5-0,1%Pd/ Co_3O_4 /кордієрит;

6-0,2%Pd/кордієрит;

7-0,1%Pd/ ($\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CeO}_2$)/кордієрит.

¹Rui Marques and all. // Catalysis Today – 2008, 137, 179.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВИПАРОВУВАННЯ НАТУРАЛЬНИХ СОКІВ

Ковалінський О.О.

НТУУ «КПІ»

araukan@mail.ru

В моїй дослідній роботі проведений цикл експериментів по визначенню питомої теплоти випаровування. Всі експерименти проводилися на диференційному мікро калориметрі, сконструйованому за моєї участі в Інституті технічної теплофізики НАН України, у відділі теплотерії. Калориметр дає можливість проводити процес в ізотермічному режимі, і використовувати значні проби, що дуже важливо при роботі з неоднорідною сировиною.

В цілому було визначено теплоти пароутворення для соків: яблучного, морквяного, березового, бурякового, та теплоти випаровування пюре з відповідних овочів та фруктів. Метою моєї роботи було встановлення істинних теплофізичних характеристик вищезазначених продуктів, тому що коли мова йде про надто розбавлені розчини, то фахівці з сушіння та випаровування у своїх розрахунках використовують дані для води. Але як виявилось, це не досить правильно. Всі результати по теплоті випаровування, отримані мною експериментально, були на 7 – 10% менші, за довідкові дані по воді, за тієї ж температури. І це стосується тільки натуральних соків, тому що відновлені соки поводять себе точнісінько як вода, з деякими незначними відхиленнями. Мною було опрацьовано декілька версій та спроб пояснити ці «аномальні» властивості соків па пюре. Перша версія пов'язана з можливістю структуризації соку в рослинних капілярах, і збереження їм особливої структури після віджиму. Отож цю версію за відсутністю доказів було відкинуто. Секрет, як виявилось, був в складі соку. Детально вивчивши склад різних соків, я прийшов до думки, що в процесі випаровування соку має місце гідродистиляція (перегонка з водяною парою). Якщо розглядати, наприклад, березовий сік, то він складається з більше як десяти органічних кислот, містить дубильні речовини, сапоніти, бетулол, вітаміни, ефірні олії та певну ароматичну сполуку, склад якої на сьогодні невідомий, цукри (глюкоза, фруктоза, сахароза). Сок, в залежності від сировини, містить різний набір органічних сполук, в тому числі і ефірних олій. Тобто при випаровуванні соку відбувається гідродистиляція: суміш ефірних олій з водою має нижчу температуру кипіння ніж обидва компоненти окремо. Відповідно, для випаровування потрібно підвести меншу кількість тепла. На користь цієї версії свідчить те, що після стерилізації сік поводить себе практично так само, як і вода, тому що при стерилізації олії руйнуються. Також для підтвердження гіпотези, було пропущено свіжий сік через шар адсорбенту (активованого вугілля). Як і очікувалось, як і в випадку з стерилізацією, пониження теплоти пароутворення не відбулося, через затримання ефірних олій в порах адсорбенту.

При проведенні експериментів з сушіння фруктів, також були отримані несподівані результати: класичних періодів сушки, як таких не відбувається. Початок другого періоду сушки не має очікуваного зростання теплоти випаровування – практично під час всього процесу ми отримали практично сталу теплоту випаровування, яка була також нижче позначки води; і тільки при досушуванні відбулося підвищення. Це можна пояснити з тих самих позицій – перегонка з водяною парою. Летючість соку досить значна, тому він досить легко прямує з глибини зразка до поверхні. А підвищення теплоти випаровування в кінці процесу пов'язане з видаленням так званої зв'язаної вологи, яка потребує значних енерговитрат. Слід зазначити, що при сушінні силікагелю вдалося отримати всі класичні залежності, з класичними періодами сушки. Сучасна теорія сушіння потребує значних уточнень. Уточнення таких важливих теплофізичних характеристик, як питома теплота пароутворення, дасть можливість складати більш точні та економічні енергетичні баланси, та точніше розраховувати питомі витрати тепла на сушку. Щодо соків, то ця задача повинна вирішуватись як фізико-хіміками так і біохіміками, тому що наука майбутнього і полягає в стиранні кордонів між окремими галузями, адже тільки так можна досягти видатних результатів.

СЕКЦІЯ № 2:
ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

ОДЕРЖАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ПОХІДНИХ ОЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ

Скачко С.В., Гевусь О.І., 2009

Національний університет "Львівська політехніка"

Описано одержання функціональних похідних олеїнової кислоти за кислотною групою та подвійним зв'язком C=C. Встановлено основні закономірності перебігу реакцій та основні характеристики продуктів.

The synthesis of functional derivatives of oleic acid with acid group and double C=C bond is presented. The major features of the process have been investigated and main characteristics have been selected.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями.

Сьогодні однією із надзвичайно важливих проблем хімії і технології органічних речовин є створення доступних реагентів – реакційноздатних сурфактантів, мономерів і ініціаторів для модифікації міжфазної поверхні колоїдних систем різних класів, одержання засобів транспортування лікарських препаратів та інших матеріалів біомедичного призначення. Відомо, що включення у структуру сполук фрагментів речовин природного походження у багатьох випадках забезпечує біологічну толерантність матеріалів на їх основі. В останнє десятиліття у зв'язку із загрозою катастрофічного збільшення концентрації парникових газів у атмосфері і забруднення різних екосистем токсичними продуктами нафтохімії також зумовлюють розвиток «зеленої хімії». У зв'язку з цим похідні тригліцеридів жирних кислот, що входять до складу багатьох жирів та олій рослинного і тваринного походження, розглядають, як перспективну сировину для багатьох галузей хімії.

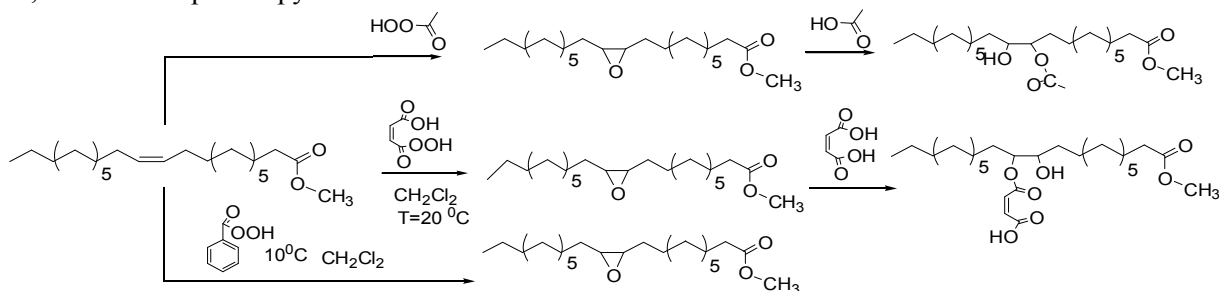
Мета роботи полягала в одержанні нових функціональних похідних олеїнової кислоти за естерною групою та за подвійними C=C зв'язками (епоксиду, малеїнату, ацетату). Об'єктом даних досліджень було вибрано похідні олеїнової кислоти внаслідок її широкого поширення в природній сировині та доступності.

Результати

Для зручності отримання похідних олеїнової кислоти було розділення переведено в метиловий ефір естерифікацією в присутності п-толуолсульфокислоти. Продукт – метил олеат містить естерну групу та подвійний зв'язок C=C, за якими проводилися перетворення.

При взаємодії метилолеату із пероксиоцтовою кислотою було отримано продукти розкриття епоксидного кільця (*цис*-9-гідрокси-10-ацетокси-метил-октадеканоат та *цис*-10-гідрокси-9-ацетокси-метил-октадеканоат). Такий процес рекомендується для зменшення кількості зв'язків C=C для виробництва біодизелю, стійкішого до окиснення, з нижчою температурою застигання, а присутність додаткових атомів кисню буде призводити до більш повного згорання палива.

При взаємодії метилолеату із монопероксималеїновою кислотою в дихлоретані було отримано епоксидну кільце, яке в подальшому розкривається з приєднанням малеїнової кислоти з утворенням функціонального мономеру, який можна модифікувати за естерною групою. При епоксидуванні метилолеату пероксибензойною кислотою було отримано метил-*цис*-9,10-епокси-октадеканоат, який в подальшому планується модифікувати як за епоксидним кільцем, так і за естерною групою.



RELATIONSHIP BETWEEN VALUES OF NICS OF CONDENSED ISOINDOLE SYSTEMS AND THEIR REACTIVITY

Pavlo O. Dral, Andrey O. Kushko, Andrey A. Kirilchyuk, Dmytro I. Sharapa
*Department of Organic Chemistry, NTUU "Kyiv Polytechnic Institute",
 pr. Peremogy 37, 03056 Kyiv, Ukraine
 pavlo.dral@gmail.com*

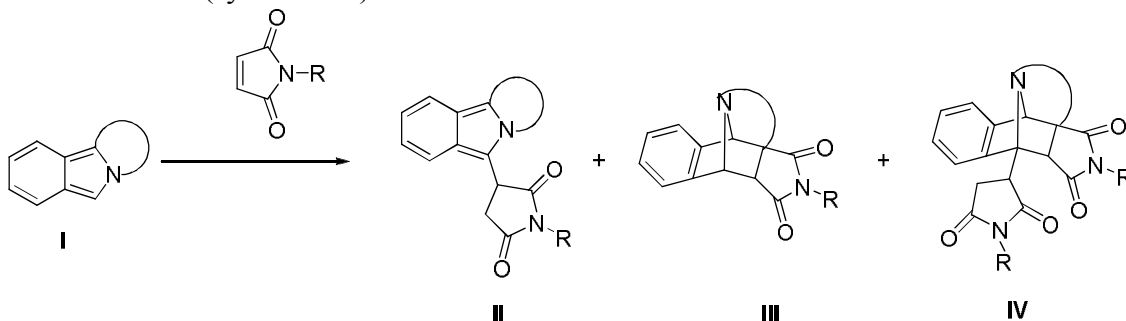
Condensed isoindole systems (**I**) become a practical importance and they are used as intermediates for the dyes syntheses. It is being studied the possibility of their usage as medicines. Studied systems have an unique reactivity toward the dienophiles that is unusual for the moieties of isoindole systems.^{1,2}

At thermodynamic control conditions in the case of reagent ratio 1:1 Diels-Alder adducts (**III**) were observed for systems **I.2-I.4** and Michael adducts (**II**) - for systems **I.1**, while Michael-Diels-Alder (**IV**) were formed for ratio 1:2 and systems **I.1, I.4**.^{1,2} In spite of rich experimental material no clear dependence between the structure of isoindole systems and the products of reactions with dienophiles were not established.

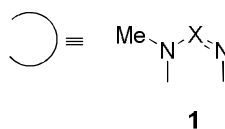
The criterion determining the formation of thermodynamically favourable products is the stability of the aromatic system. The latter is good described by the NICS (nuclear independent chemical shifts) values. Values of NICS were computed for the points above pyrrole rings of the systems **I** and compared with their reactivities at the level of GIAO-B3PW91/6-311++G(d,p)//B3PW91/cc-pVDZ.

Conclusions:

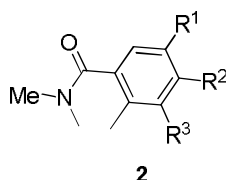
- 1) If $NICS(1) \geq -12.4$, Diels-Alder adducts are formed (systems **I.2** and **I.3**)
- 2) If $NICS(1) \leq -13.5$, Michael adducts are formed (if the ratio of reagents is 1:1) and Michael-Diels-Alder adducts (if ratio is 1:2) (systems **I.1**)
- 3) If $NICS(1) = -12.8 - -12.9$ (transition case) – both Diels-Alder and Michael adducts are formed (systems **I.4**)



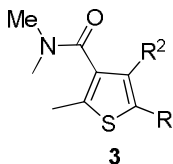
R = H, CH₂Ph, 1-Nph, Me, Ph, 4-MePh, 4-MeOPh, C₆H₄NO₂-p, 2,5-dimethylphenyl



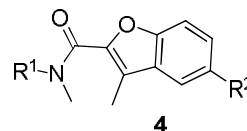
1a: X=N;
 1b: X=CCH₃



2a: R¹=Br, R²=R³=H;
 2b: R¹=NO₂, R²=H, R³=Br;
 2c: R¹=Br, R²=H, R³=Br;
 2d: R¹=H, R²=Cl, R³=H;
 2e: R¹=H, R²=CF₃, R³=H



3a: R¹=Me, R²=Me;
 3b: R¹=COMe, R²=Me;
 3c: R¹=H, R²=4-fluorophenyl;
 3d: R¹, R²=(CH₂)₃;
 3e: R¹=COOEt, R²=Me



4a: R¹=Et, R²=H;
 4b: R¹=Me, R²=Br;

References:

1. Kysil, A. I. *Dissertation*, Kyiv National Taras Shevchenko University, 2007.
2. Yegorova, T. V. *Dissertation*, Kyiv National Taras Shevchenko University, 2005.

THEORETICAL PREDICTION OF THE SUBSTITUTION SELECTIVITIES IN OXADIAMONDOIDS

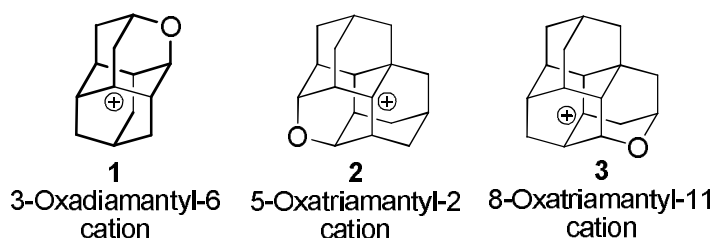
Pavlo O. Dral, Tatyana S. Zhuk, Andrey A. Fokin,
*Department of Organic Chemistry, NTUU "Kiev Polytechnic Institute",
 Pobeda Ave, 37, 03056 Kiev, Ukraine
 pavlo.dral@gmail.com*

Diamondoids represent 0.5–2 nm sized hydrogen-terminated nanodiamonds with distinct structure and particle shapes.^{1,2} In contrast to other group IV nanoparticles they exhibit tunable electronic properties and can be used in nano-scale electronic devices.³ Strong quantum confinement effects were identified at particle sizes from 0.5 to at least 2 nm, when the band gaps of diamondoid additionally are reduced due to internal doping, i.e. by replacing the CH₂ moieties with heteroatom. HOMO-LUMO gaps that we calculated for oxadiamondoids are smaller than that of corresponding diamondoids (for instance, 8.08 eV in oxadimantane, while 8.89 eV in diamantane at B3LYP/6–31G(d)).

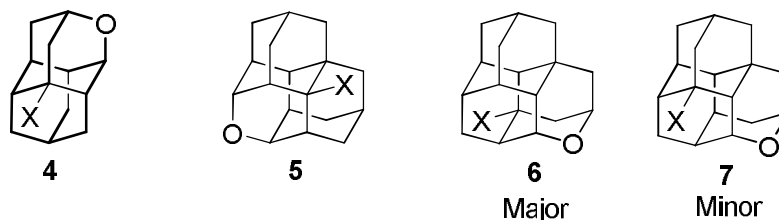
To attach oxadiamondoids to noble metal surfaces their selective functionalization is necessary. This may be achieved in the reactions with electrophilic reagents where the stabilities of diamondoidyl cations correlate with the substitution selectivities.⁴ We performed calculations at the B3LYP/6–31G(d) level of theory for the range of oxadiamondoids and their isomeric tertiary carbenium cations to estimate the positional selectivities of their reactions with electrophiles.

γ,γ -Oxadiamondoidyl cations (**1**, **2** and **3**) are the most stable due to most effective contribution of the oxygen lone pair in the LUMO of carbocation. We expect that the reactions will be quite selective as the energy gaps between the most stable carbocations and the next in stability are quite pronounced. We predict the derivatives (**4**–**7**) as the major products of the reaction of oxadiamondoids with electrophiles-oxidizers.

γ,γ -Oxadiamondoidyl cations



Experimentally Identified Products of Substitution



References:

1. Dahl, J. E. et. al. *Science* **2003**, 299, 96-99.
2. Dahl, J. E. P. et. al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 2040-2044.
3. Yang, W. L. et. al. *Science* **2007**, 316, 1460-1462.
4. Fokin, A. A. et. al. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 7091-7101.

THEORETICAL MODELING OF ALKANE C-H SUBSTITUTIONS WITH NITRONIUM CATION COMPLEXES

Pavlo O. Dral, Andrey A. Fokin

Department of Organic Chemistry, NTUU "Kiev Polytechnic Institute",

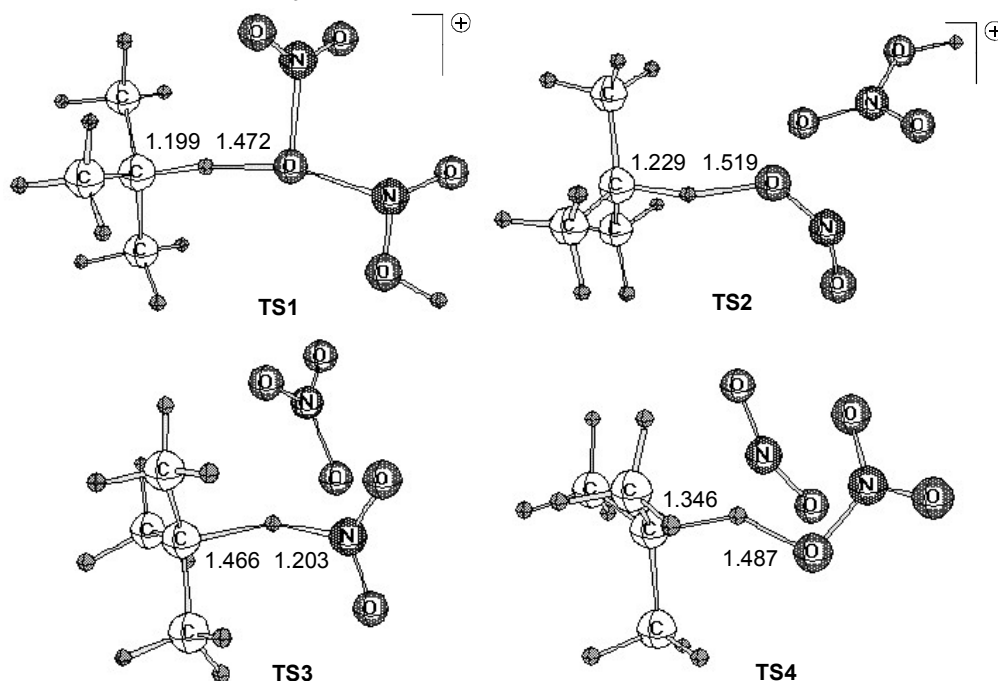
Pobeda Ave, 37, 03056 Kiev, Ukraine

pavlo.dral@gmail.com

For the *O*-functionalizations of alkanes with 100%-nitric acid nitronium nitrate ($\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$) is believed to be responsible for the formation of alkyl nitrates and hydroxy-derivatives.¹ The experimental adamantane functionalization with N_2O_5 in the presence of methanesulfonic acid leads to these types of products, while the reaction with N_2O_5 in CH_2Cl_2 results in formation of both *O*- and *N*-adamantyl derivatives, i. e. adamantyl nitrate (75%) and nitroadamantane (19%).² Thus, the reactive species in the first case may indeed be complexes of NO_2^+ with acid.³

We modeled the reactions of alkanes (methane, ethane, isobutane, adamantane, and diamantane) with $\text{NO}_2^+\cdots\text{HNO}_3$ complex as well as with neutral electrophile N_2O_5 at DFT and *ab initio* MP2 levels of theory. Previously reported³ transition structure for *O*-attack on isobutane (**TS1**) is characterized by the relative low charge transfer ($\text{CT}=0.41$ e, B3LYP/6-31G*) and lies higher on PES than **TS2** where the value of 0.81 e is transferred ($\Delta G^\ddagger=41.6$ and 5.2 kcal/mol, respectively). The **TS2** corresponds to H-coupled SET and leads to *O*-functionalization.

While **TS3** that corresponds to the *O*-functionalization (nitroxylation as a result of hydrogen abstraction and recombinations of thus formed carbocation) also can be ascribed to oxidative pathway ($\text{CT}=0.71$ e), **TS4** leads to the *N*-functionalization (nitration) products and is more radical in nature ($\text{CT}=0.47$ e). The **TS3** ($\Delta G^\ddagger=43.7$ kcal/mol) is more preferable than **TS4** ($\Delta G^\ddagger=49.5$ kcal/mol) that is in good agreement with product distributions in the adamantane reaction with N_2O_5 .²



References:

1. Moiseev, I. K. *et. al. Russ. Chem. Rev.* **1999**, 68, 1002-1021.
2. Suzuki, H. *et. al. Chem. Comm.* **1996**, 1783-1784.
3. Fokin, A. A. *et. al. Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 7091-7101.

THEORETICAL STUDY OF DEA-NONOate DECOMPOSITION PATHWAYS IN NEUTRAL AQUEOUS SOLUTION

Pavlo O. Dral^{1,2}, Tatyana E. Shubina^{1,2}

¹Computer-Chemie-Centrum, FAU Erlangen-Nuernberg
Naegelsbachstrasse 25, 91052 Erlangen, Germany

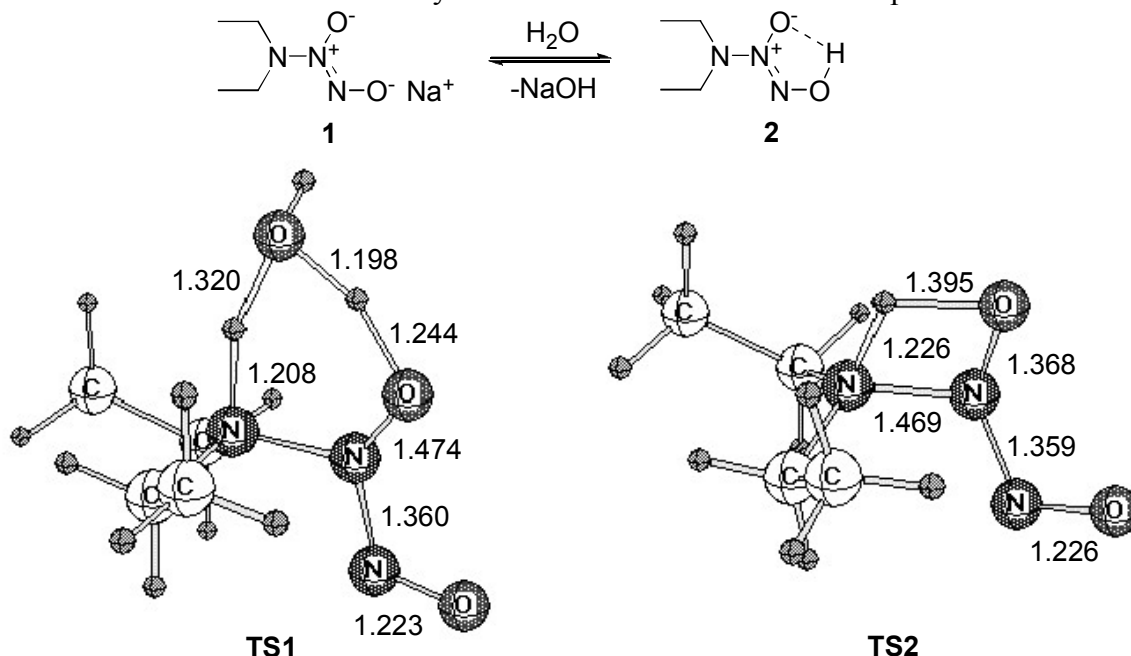
²Department of Organic Chemistry, NTUU "Kiev Polytechnic Institute",
Pobeda Ave, 37, 03056 Kiev, Ukraine

Pavlo.Dral@chemie.uni-erlangen.de

Sodium salt of diethylamine derivative of diazeniumdiolate (DEA-NONOate) $R_2N[N(O)NO]^-Na^+$ **1** can be obtained from parent amine and NO.¹ It can serve together with other NONOates under physiological conditions in aqueous solution as spontaneous NO donor that is used for a range of investigations, particularly for biochemical ones.² Experimental study of pH-dependent DEA-NONOate ($pK_a = 4.5-5.0$) decomposition shows that determining step is single protonation of amine nitrogen atom.³ Decomposition leads to formation of diethylamine Et_2NH and two molecules of NO.³

We have found that among a variety of possible isomeric neutral monoprotinated DEA-NONOate species the most stable one is **2** (energy gap between **2** and the next in stability is more than 4 kcal/mol at the B3LYP/6-31G* level of theory).

For decomposition pathways of monoprotinated DEA-NONOate we found key transition states **TS1** and **TS2**. Barrier for pathway via the **TS2** is $\Delta E_0^\ddagger = 38.0$ kcal/mol at B3LYP/6-31G*, while for the **TS1** it is much lower ($\Delta E_0^\ddagger = 14.7$ kcal/mol). Taking into account solvent effects using PCM model decreases further the barrier up to $\Delta E_0^\ddagger = 11.0$ kcal/mol. Thus, decomposition proceeds via the six-center transition structure **TS1** from *O*-protonated DEA-NONOate, where amine nitrogen atom is being protonated that is in accordance with experimental data.³ A molecule of water plays a role of proton carrier. Products of reaction are confirmed by IRC calculations coincide with experimental ones.³



References:

1. Drago, R. S.; Paulik, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 96-98.
2. Hrabie, J. A.; Keefer, L. K. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1135-1154.
3. Davies, K. M.; Wink, D. A.; Saavedra, J. E.; Keefer, L. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5473-5481.

РЕАКЦІЇ МЕТИЛОЛЕАТУ ІЗ ПЕРОКСИКИСЛОТАМИ

© Скачко С.В., 2009

Національний університет "Львівська політехніка"

Описано одержання функціональних похідних метилолеату за подвійним зв'язком C=C при взаємодії із пероксикислотами. Встановлено основні закономірності перебігу реакцій та основні характеристики продуктів.

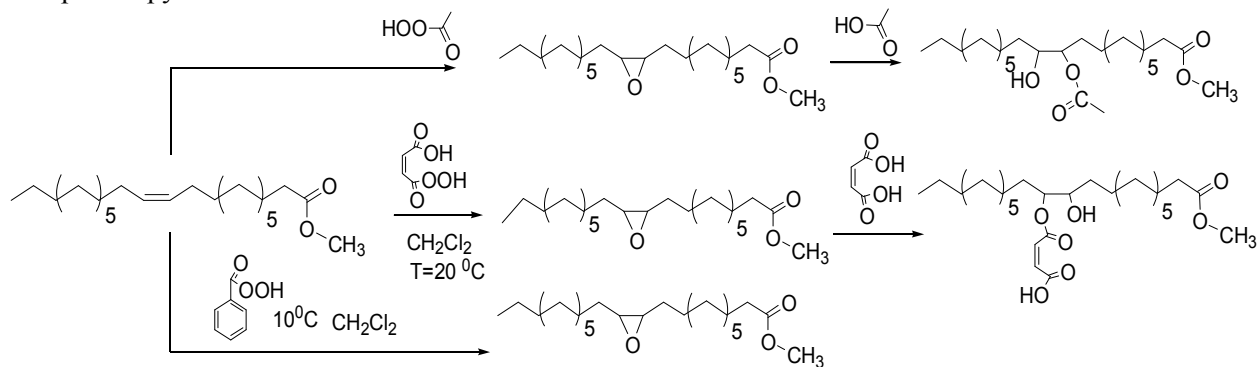
The synthesis of functional derivatives of methyl oleate acid with double C=C with peracids bond is presented. The major features of the process have been investigated and main characteristics have been selected.

Сьогодні однією із надзвичайно важливих проблем хімії і технології органічних речовин є створення доступних реагентів – реакційноздатних сурфактантів, мономерів і ініціаторів для модифікації міжфазної поверхні колоїдних систем різних класів, одержання засобів транспортування лікарських препаратів та інших матеріалів біомедичного призначення. Відомо, що включення у молекулу сполук фрагментів речовин природного походження у багатьох випадках забезпечує біологічну толерантність матеріалів на їх основі. Також в останнє десятиліття у зв'язку із загрозою катастрофічного збільшення концентрації парникових газів у атмосфері і забруднення різних екосистем токсичними продуктами нафтохімії зумовлюють розвиток «зеленої хімії». У зв'язку з цим похідні тригліцеридів жирних кислот, що входять до складу багатьох жирів та олій рослинного і тваринного походження, розглядають, як перспективну сировину для багатьох галузей хімії.

Метою роботи є одержання нових функціональних похідних метилового ефіру олеїнової кислоти за подвійними C=C зв'язками, шляхом взаємодії із пероксикислотами: пероксиоцтовою, пероксималеїною, пероксибензойною з утворенням відповідно ацетату, малеїнату та епоксиду.

Взаємодію метилолеату із пероксиоцтовою кислотою проводили у розчині оцтова кислота/гідроген пероксид, а також із 10%-ним розчином пероксиоцтової кислоти в дихлорметані. В обох випадках в умовах реакції оксиранове кільце частково розкривалось із утворенням суміші продуктів – оксирану (метил-цис-9,10-епокси-октадеканоату) та продуктів розкриття оксиранового кільця (суміш цис-9-гідрокси-10-ацетокси-метил-октадеканоат та цис-10-гідрокси-9-ацетокси-метил-октадеканоат). Внаслідок відносної дешевизни, такий процес може рекомендуватися для зменшення кількості реакційноздатних подвійних зв'язків C=C для виробництва біодизелю, стійкішого до окиснення, з нижчою температурою застигання, а присутність додаткових атомів кисню буде призводити до більш повного згорання палива.

При взаємодії метилолеату із 10%-ним монопероксималеїною кислотою в дихлоретані було отримано оксиранове кільце, яке в умовах реакції розкривається з приєднанням малеїнової кислоти з утворенням функціонального мономеру, який можна модифікувати за естерною групою. При епоксидуванні метилолеату 10%-ним розчином пероксибензойної кислоти в хлороформі було отримано чистий метил-цис-9,10-епокси-октадеканоат, без продуктів розкриття кільця, який в подальшому планується модифікувати як за епоксидним кільцем, так і за естерною групою.



Кластеризація як метод статистичного аналізу даних сольватаційних ефектів

Бендюг В.І., Годзевич В.І., Мелюк А.В., Нестеренко М.В.

Національний технічний університет України «КПІ»

03056, м. Київ, пр-т Перемоги, 37, корпус №4, тел/ф (044) 236-97-74

xtfkpi@gmail.com

Направлена дія на хімічну систему – управління виходом продуктів і швидкістю хімічного процесу – відноситься до найважливіших задач, які стоять перед експериментатором і технологом. Однак, набір методів управління хімічними процесами напроцуд малий, особливо в порівнянні з кількістю реакцій і сполук, які відомі сучасній хімії.

Наразі головною задачею таких аналізів є створення універсальної моделі для оцінки, прогнозування і моделювання хімічних реакцій та методів впливу на них для отримання найбільших виходів та швидкостей.

В ході даного дослідження були використані як вже існуючі дані по 17 розчинникам та 8 субстратам, так і отримані експериментально константи швидкості гетеролізу субстратів в деяких розчинниках. Вибраними для роботи субстратами були третинні алкілгалогеніди: 1-бром-1-метилциклопентан, 1-бром-1-метилциклогексан, трет-бутилбромід, 1-хлор-1-метилциклопентан, 1-хлор-1-метилциклогексан, трет-бутилхлорид, 2-бром-2-метиладамантан, а також вторинний дифенілброметан.

Експериментально були отримані та підтверджені константи швидкостей гетеролізу 2-бром-2-метиладамантану та трет-бутилброміду в ацетонітрилі, циклогексаноні та бутанолі.

Методом кластеризації було проведено факторний аналіз впливу параметрів розчинника на швидкість гетеролізу восьми субстратів в сімнадцяти розчинниках. Показано, що весь масив даних чітко розділився на дві групи: перший кластер - апротонні неполярні розчинники та другий – протонні та апротонні полярні розчинники.

Було проведено кореляційний аналіз впливу параметрів розчинника на швидкість гетеролізу для восьми субстратів. Для обох кластерів швидкість гетеролізу визначається впливом полярності та електрофільності розчинника. Ступінь впливу специфічної та неспецифічної сольватації залежить від природи субстрату.

Література:

1. Василькевич А.И., Пономарева Э.А., Дворко Г.Ф. ЖорХ. 1990, 26, 2267
2. Загоруйко Н.Г. Прикладные методы анализа данных и знаний. – Новосибирск: ИМ СО РАН, 1999.

БАРЬЕР ВРАЩЕНИЯ В 1,1'-ДИАДАМАНТАНЕ

Л. В. Черныш и Е. Ю. Тихончук

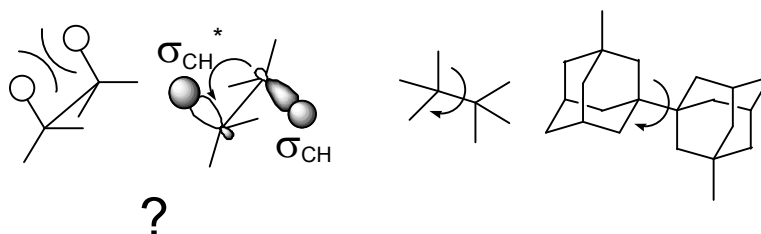
Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

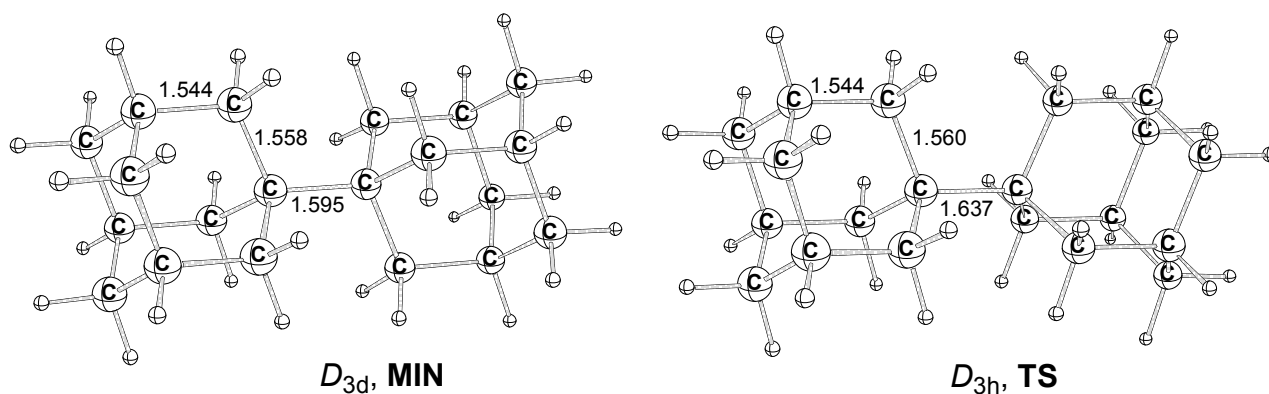
03056 Киев, пр. Победы 37

lesya@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Интересным моментом топологии полиадамантанов является то, что их можно представить, как алканы в которых sp^3 -гибридизованный атом углерода заменен адамантановым каркасом (т.е., адамантан = метан, диадамантан = этан, триадамантан = пропан и т.д.) Целью работы является получение адамантановых аналогов алканов, исследование барьеров вращения вокруг связи С–С и выявление влияющих на это факторов. По поводу природы барьера вращения в литературе имеются неоднозначные данные. В частности, не ясно, доминируют электронные или стерические эффекты. Очевидно, что соотношение этих факторов в случае полиадамантановых аналогов алканов совершенно отлично.



В настоящей работе представлены результаты квантово-химических расчетов потенциала 1,1'-диадамантана (**MIN**) методом B3LYP/6-31G* по данным которых барьер вращения (через **TS**) составляет 7.8 ккал/моль.



Нами был синтезирован 3,3'-диметил-1,1'-диадамантан реакцией Вюрца из 1-бром-3-метиладамантана. Для него были получены динамические спектры ПМР и ^{13}C при разных температурах по которым экспериментальный барьер вращения составил 7.6 ккал/моль, что хорошо согласуется с расчетными данными.

Вплив факторів життєдіяльності мікроорганізмів роду *Cladosporium* на деструкцію вуглеводнів низькокиплячих фракцій нафти

Струнгар А. В., Примаченко С.В., Бабій В.О., Кирик Т.І.

Національний авіаційний університет

01058, Київ, проспект Космонавта Комарова, 1, 19870208@ukr.net

Провідна роль у процесі деструкції вуглеводнів нафти мікроорганізмами належить різноманітній і рухливій ферментативній системі, що дозволяє перемикатися на споживання з одних джерел вуглецю й енергії на інші. Серед великої кількості прокариотів, було виділено 740 культур, що здатні розвиватися на рідких вуглеводнях — нафті, дизельному паливі й бензині.

Були встановлені закономірності поширення, чисельність і біохімічні особливості бактерій, здатних використати нафту й нафтопродукти як єдине джерело вуглецю й енергії [1].

Деструкційні процеси за рахунок мікроорганізмів починаються зі зменшення довжини вуглецевого ланцюга, окиснення парафінів, аліфатичних кислот та нафтенів [2].

Для дослідження був обраний рід *Cladosporium*, здатний використовувати вуглеводні низькокиплячих фракцій нафти (бензинів, ракетних палив).

Для експерименту ми обрали бензин А-95, що повністю відповідає вимогам ДСТУ 4063-01. В результаті дослідження впливу роду *Cladosporium*, були виявлені наступні зміни:

- 1) Густина зразку бензину А-95, при н.у. складає 737 кг/м^3 , після 21 дня експерименту вона склала 742 кг/м^3
- 2) Зміна фракційного складу бензину А-95 представлена в табл. 1.

Таблиця 1

Температури википання бензину А-95

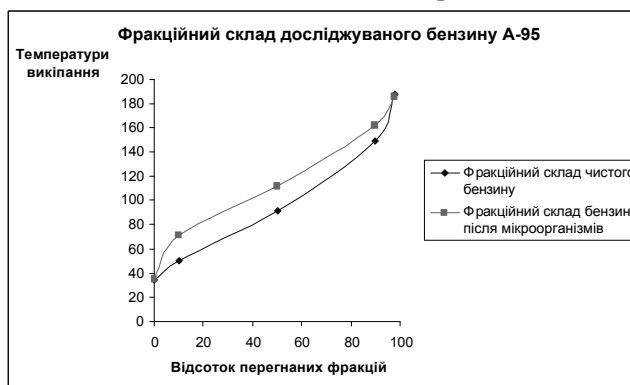
	Температури википання чистого бензину, °C	Температури википання після проведення експерименту, °C	ДСТУ 4063-01
Початок кипіння	34	35	$\geq 30^\circ\text{C}$
10%	50	71	$\leq 75^\circ\text{C}$
50%	92	112	$\leq 120^\circ\text{C}$
90%	149	162	$\leq 190^\circ\text{C}$
Кінець кипіння	188	186	$\leq 215^\circ\text{C}$

Згідно графіку, температури початку та кінця кипіння майже не відрізняються. Це свідчить про зникнення в паливі певних вуглеводнів, а саме вуглеводнів із середньою молекулярною масою. Відбулося зменшення кількості легких вуглеводнів переважно алканів, що зменшило теплотворність палива, цим самим зменшуючи потужність двигуна.

Розвиток і життєдіяльність мікроорганізмів впливають на якість палива наступним чином: зменшується потужність роботи двигуна, збільшується час прогрівання автомобіля. Підвищується температура википання палива, внаслідок підвищення тиску в паливній системі. Збільшується агресивності середовища, в зв'язку зі збільшенням кількості пероксидів, що зменшує детонаційну стійкість бензину.

Література:

1. Миронов О. Г. Биологические проблемы нефтяного загрязнения морей // Гидробиол. журн.- 2000. - 36, № 1. - С. 82 - 96.
2. Миронов О. Г. Взаимодействие морских организмов с нефтяными углеводородами. Л.: Гидрометеоздат, 1985. - 128 с.

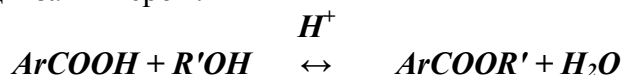


СИНТЕЗ ЕСТЕРІВ НА ОСНОВІ ФТАЛЕВИХ КИСЛОТ

Кічура Д. Б., Югач О. С., Пряхін С. А.

*Національний університет "Львівська політехніка",
Інститут хімії та хімічних технологій, кафедра технології органічних продуктів
79013 Україна, м. Львів, вул. С.Бандери, 12, 80322582681
e-mail: yurakurtash@polynet.lviv.ua*

Пошук нових функціональних мономерів з підвищеною міцністю, термостійкістю та сумісністю є надзвичайно актуальним. Перспективним шляхом утилізації СО, яка містить спирти $C_2 - C_5$ є одержання моно- та диестерів. Це позитивно вплине на економічні та екологічні показники спиртового виробництва, а також його продуктивність та ефективність з одного боку. А з другого дасть можливість отримати мономери, які можна застосовувати у хімії як самостійно так і в подальших синтезах. Естери ароматичних карбонових кислот важлива група сполук, які часто застосовуються в хімічній, фармацевтичній, харчовій, парфумерній, лакофарбовій промисловостях. Найпоширеніший метод їх одержання – це взаємодія кислоти зі спиртом або етерифікація за Фішером:



Це класичний приклад рівноважної реакції, при здійсненні її в обох напрямках утворюються одні і ті ж продукти. Експериментально простіше досліджувати реакції гідролізу естерів, ніж етерифікації, тому в літературі є чимало відомостей стосовно перебігу гідролізу, який вивчений досить ґрунтовно. Роботи по вивченні реакцій етерифікації активно продовжуються дотепер.

Вивчено можливість застосування сивушної олії (СО) як побічного продукту спиртового в-ва для отримання естерів. Для порівняння впливу природи вихідної сировини були використані фталеві к-ти (ФК), а саме: фталева (*орто* – ізомер), *ізо*-фталева (*мета* – ізомер) і *тере*-фталева (*пара* – ізомер) і СО склад якої наведений у таблиці.

Склад СО

<i>Спирт</i>	<i>СО, % мас.</i>
<i>етанол</i>	15
<i>пропанол</i>	10
<i>2-метил-1-пропанол</i>	25
<i>3-метил-1-бутанол</i>	50

Проведені експериментальні дослідження показали, що найкраще в реакцію етерифікації вступає ФК (*орто* – ізомер), що відповідає ступеню перетворення 50...85 % при 353 К, 63...96 % при 373 К і 75...96 % при 393 К, відповідно. На другому місці знаходиться *ізо* – ФК (*мета* – ізомер), де зміна ступеня перетворення коливається в межах: 42...75 % при 353 К, 48...88 % при 373 К і 55...95 % при 393 К. На третьому місці *тере* – ФК (*пара* – ізомер), що забезпечує ступінь перетворення 35...57 % при 353 К, 42...70 % при 373 К і 48...77 % при 393 К, відповідно. Основна кількість фталатів використовується для пластифікації та інших полімерних композиціях їх біологічна активність знаходиться в прямій залежності від їх розчинності у воді і у зворотній залежності – від молекулярної маси.

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ РОЗЧИННИКА ІНІЦІАТОРА НА КООЛІГОМЕРИЗАЦІЮ ФРАКЦІЇ C₉ ПІРОЛІЗУ ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

Курташ Ю.А., Субтельний Р.О., Дзіняк Б.О.

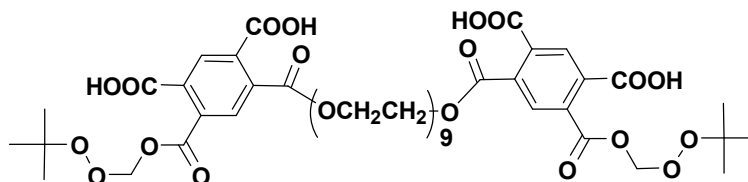
Національний університет «Львівська політехніка»

м. Львів, вул. Ст. Бандери 12

yurakurtash@polynet.lviv.ua

Коолігомери отримані з фракції C₉ піролізу дизельного палива набули широкого використання в лакофарбовій промисловості, як заміники компонентів рослинного походження, в картонно паперовій промисловості, гумовотехнічній, як пластифікуючі добавки асфальтобетонних сумішей, будівництві та ін.

Сировина: фракція C₉ піролізу дизельного палива (густина – 945 кг/м³, бромне число – 41,67 г Br₂/100 г, вміст ненасичених сполук - 40,21 % мас., зокрема стирулу – 4,53 %, дициклопентадієну (ДЦПД) – 12,78 %, ідену та метилінденів – 4,91 %) та ініціатор, поліфункціональний пероксид (продукт конденсації поліетиленгліколю-9 (ПЕГ-9), піромілітового *ди*-ангідриду (ПМДА) та *трет*-бутилпероксиметанолу (ТБПМ)).



Наявні у складі фракції ароматичні вуглеводні не розчиняють олігомерний ініціатор, а це унеможлиблює безпосереднє внесення ініціатора в реакційне середовище.

Для гомогенізації ініціатора з фракцією C₉ піролізу дизельного палива було розглянуто наступні розчинники: чотиріхлористий вуглець, н-гексан, петролейний ефір, ацетон, 1,4-діоксан, етанол, 1,2-дихлоретан.

Розчинність олігомеру визначали шляхом приготування 10%-них розчинів ініціатора. Встановлено, що для приготування розчину ініціатора краще використовувати полярні розчинники, які протягом короткого часу переводять ініціатор в розчинну форму, зручну для подальшого використання в процесі коолігомеризації.

Для визначення впливу розчинника на перебіг коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції C₉ піролізу дизельного палива провели ряд дослідів при температурі середовища - 473 К, концентрації ініціатора – 0,009 моль/л та тривалості – 6 год. За основний досліджуваний показник обрали вихід коолігомеру. Результати наведені в таблиці.

Таблиця

Залежність виходу та кольору коолігомеру від типу розчинника

Розчинник Показник	ацетон	1,4-діоксан	етанол	1,2-дихлоретан
Вихід, % мас.	13,8	7,62	11,56	19,1
Колір, мг I ₂ /100 см ³	100	140	120	100

Як видно з отриманих результатів, найкраще для розчинення олігомерного ініціатора використовувати 1,2-дихлоретан, оскільки вихід коолігомеру є найбільшим, а отримані коолігомери відповідають ТУ 2451-089-05766801-99.

Твердофазное люминесцентное определение морина в растительном сырье

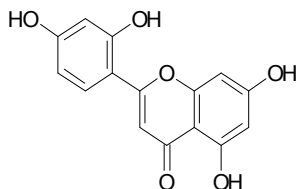
Бычкова А.А., Бельтюкова С.В.

Одесская национальная академия пищевых технологий

65039 , г. Одесса, ул. Канатная, 112, 712-40-12

bychkovaab@mail.ru

Морин (3,5,7,2',4'-пентагидроксифлавоон) – структурный изомер кверцетина (3,5,7,3',4'-пентагидроксифлавоон),



также как кверцетин и рутин относится к ряду биологически активных природных соединений – флавоноидам, которые обладают антиоксидантной, антирадикальной, ангиопротекторной и другими видами активности. Антиоксиданты являются важнейшей частью клеточно-протеиновой системы организма. Они обладают способностью нейтрализовать вредные для организма свободные радикалы, высокореактивные и неустойчивые молекулы, которые вызывают значительные разрушения клеток. Свободные радикалы образуются в процессе жизнедеятельности организма, поэтому возникает необходимость блокирования этих свободнорадикальных процессов, инициаторами которых являются активные формы кислорода. Для регулирования свободнорадикальных процессов в организме применяют биологически активные соединения, проявляющие антиоксидантные свойства.

Ввиду большого интереса к флавоноидам, как важным природным антиоксидантам, разработка простых экспрессных и воспроизводимых методик определения АО в растительном сырье представляет собой актуальную задачу. Нами разработана простая методика тест-определения морина, основанная на регистрации собственной люминесценции этого препарата, усиленной в присутствии ионов скандия (III). Изучены оптимальные условия комплексообразования. Установлены зависимости интенсивности люминесценции комплекса от концентрации лиганда, скандия (III). Интенсивность люминесценции комплекса сохраняется на сорбентах. Исследована сорбция комплекса на различных сорбентах: пенополиуретане, цеолитах (CaA, NaA), фосфате алюминия, силикагеле, Sephadex G-50, G-75, G-150. Установлено, что максимальная интенсивность люминесценции комплекса наблюдается на Sephadex G-75 и G-150, иммобилизованных ионами скандия (III). Рассмотрено влияние растворителя, поверхностно-активных веществ на люминесцентные характеристики сорбата комплекса. Подобраны оптимальные условия сорбции. Показано, что максимальная интенсивность люминесценции наблюдается при pH=4,1. Снизить предел обнаружения морина можно, используя в качестве усиливающего реагента бычий сывороточный альбумин, в присутствии которого I люм. комплекса возрастает в 2 раза. На основании полученных результатов разработана методика тест-определения морина в растительном сырье: листьях шелковицы, плодах винограда «Изабелла», цветах липы, чабреце, листьев зверобоя. Установлено, что содержание морина максимально в листьях зверобоя и чабреце, в цветках липы в 3 раза, а в листьях шелковицы в 100 раз меньше, чем в чабреце.

ИК - СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМООБРАБОТАНЫХ ШИХТ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ

Маковский Р.В., Наливкина А.О., Бутузова Л.Ф

Донецкий национальный технический университет

Ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, E-mail: butuzova@feht.dgtu.donetsk.ua

Метод ИК-спектроскопии с Фурье преобразованиями (DRIFT) занимает особое место среди инструментальных методов исследования углей и их термической деструкции. Большим преимуществом FT-IR метода является возможность использования компьютера для цифрового накопления и обработки данных, что позволяет производить операции расширения и сужения спектров, их сравнение или синтез, коррекцию базовой линии и т. д.

В настоящей работе использовали для оценки состава и свойств продуктов термической переработки шихт, составленных из донецких углей марки Ж (70%) и марки Г (30%) с различным сочетанием компонентов слабовосстановленного (J_a , G_a) и восстановленного (J_b , G_b) типов. Термическую обработку углей проводили методом термофльтрации с определением выхода жидкоподвижной фазы и твердого остатка. ИК- спектры регистрировали на спектрометре "Bruker" FTS-7 с использованием техники DRIFT.

Полуколичественную обработку ИК - спектров проводили с помощью программного пакета Origin 6.1 методом базовой линии. Построение базовой линии проводили по известным точкам локальных минимумов на спектре. Анализ DRIFT спектров проводили путем отыскания характеристических полос поглощения.

На рисунке показаны спектры пластической массы двух шихт составленных из слабовосстановленных углей марок Г и Ж (рис. 1а) и восстановленных углей тех же марок (рис.1б). Угли типа «в» дают пластический слой, отличающийся высоким содержанием ароматического водорода ($\nu = 700-900\text{см}^{-1}$) и мостиковых кислород и серосодержащих групп ($\nu = 1200-1250\text{см}^{-1}$). Выход жидкоподвижной фазы и твердого остатка для пары восстановленных углей составляет 17,6% и 59,8% , а для пары слабовосстановленных – 20,9% и 54,3% соответственно. Замена восстановленного газового угля на слабовосстановленный резко увеличивает выход жидкоподвижных продуктов, ответственных за спекаемость угля. Влияние типа по восстановленности жирного угля менее заметно. Полуколичественные данные обработки спектров показали что происходит химическое взаимодействие компонентов шихт, которое зависит от типа исходных углей и определяет качество пластического слоя. Пример полученных спектров показан на рис.1.

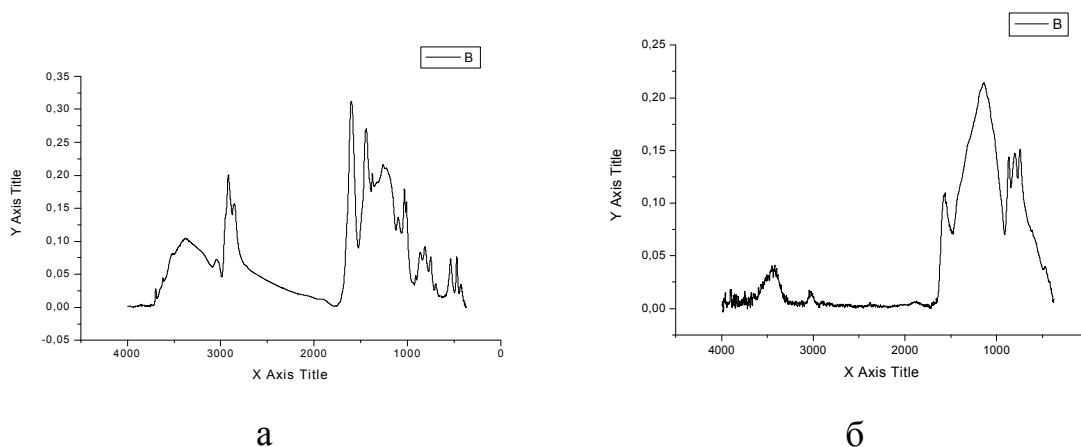


Рисунок 1 – ИК-спектры жидкоподвижных продуктов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТЯНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГОЛЬНЫХ БРИКЕТОВ

Абд Мохаммад, Швец И.И, Ошовский В.В.
Донецкий национальный технический университет
83001, г. Донецк, ул. Артема, 58, Тел.: (062) 301-03-03, 301-03-27
x_t_p@i.ua, mohammedshakir1@yahoo.com

Природное углеводородное сырье является в настоящее время основным источником энергии. Основная часть потребления энергии приходится на нефть, запасы которой по миру сосредоточены неравномерно. Цена на нефть колеблется в зависимости от конъюнктуры рынка и страны потребления. В странах богатых нефтью ее цена в несколько десятков раз может отличаться от мировой. Такая ситуация складывается и с иракской нефтью. Внутри страны она стоит значительно дешевле. Вследствие этого, а также из-за разрушенной инфраструктурой и промышленности глубокая переработка нефти (примерно до 99%) не ведется. При этом образуются продукты переработки нефти (тяжелые фракции), которые не находят своего применения. К таким продуктам относятся: нефтяной битум, деготь. В данный момент их использование является значительной проблемой.

Одним из направлений может быть их использование в качестве связующего материала для получения угольных брикетов. Небольшие запасы угля имеются на территории Ирака и сопредельных с ним стран. Из литературных данных и опыта работы установок по производству брикетов, нефтяное связующее относится к одному из самых лучших, что связано с его характеристиками.

Для исследований использовались каменные угли различных марок (К, СС, Ж, Г), так и смеси на их основе. В качестве связующего были отобраны высококипящие фракции нефти (нефтяной деготь) соответствующий стандарту ГОСТ 4641-80.

Брикеты в лабораторных условиях готовились следующим образом: нефтяной деготь подогревался до жидкотекучего состояния, для лучшего распределения в угольной загрузки. После чего смешивался с углем или шихтой до однородной консистенции. Давление для получения брикетов составляло от 300 до 900 атм. Количество связующего от 8 до 18%. Влажность шихты не превышала 8%. Испытания на прочность полученных брикетов осуществляли по стандартным методикам. При этом наблюдалась достаточная брикетируемость исходного материала.

Оптимальные параметры брикетирования – количество нефтяного дегтя 10-12%, давление около 50-70 МПа. Условия брикетирования для нефтяного связующего на 30% лучше, чем аналогичных брикетов с использованием каменноугольного связующего. Одним из направлений использования брикетов может быть их добавка в шихту для коксования, что позволит увеличить плотность загрузки, ввести в шихту большее количество малоспекающихся углей. Это при нынешних условиях коксования удешевит производство металлургического кокса. Также брикеты можно использовать в качестве топлива в районах, где нет централизованного газоснабжения.

НОВІ ПОХІДНІ АКРИДИНУ. СИНТЕЗ ТА БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ

Лукашук О.І.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

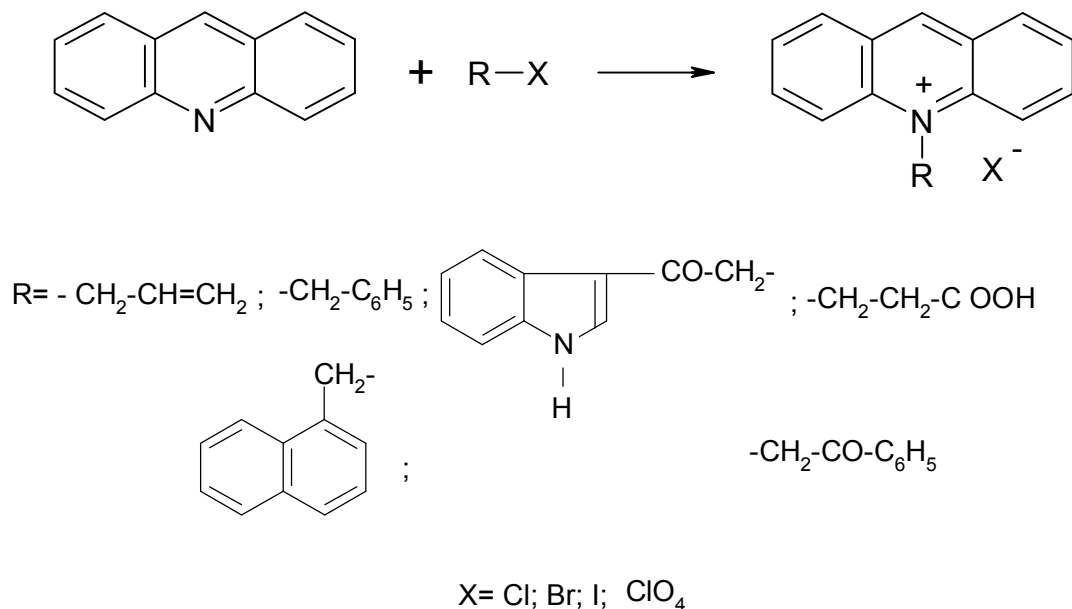
58012, м. Чернівці, вул.Коцюбинського, 2, (037)2584840

e-mail: buk_olga@ukr.net

До цього часу проведені численні дослідження в галузі синтезу, випробування та технології різноманітних органічних та неорганічних регуляторів росту рослин, десятки з них знайшли застосування у сільському господарстві. Серед похідних акридину регулятори росту не відомі.

Водночас, акридиновмісні сполуки застосовуються як барвники, лікарські засоби для дезинфекції поранень та для боротьби з протозойною інфекцією, флуоресцентні індикатори, антиоксиданти. Все це відкриває великі перспективи для отримання та дослідження нових похідних такого типу.

З метою розширення арсеналу потенційних біологічно активних речовин нами вивчені реакції акридину з рядом алкіл- та арилгалогенопохідних.:



Такий вибір об'єктів дослідження зумовлений нашими попередніми дослідженнями в галузі синтезу регуляторів росту рослин.

Більшість акридинієвих солей для зручності виділені у вигляді перхлоратів і являють собою стійкі дрібнокристалічні речовини, що легко кристалізуються з водного етанолу або води.

Індивідуальність, склад і будова одержаних речовин доведені методами ТШХ, елементним аналізом, даними УФ та ІЧ-спектроскопії.

Вивчено вплив синтезованих речовин на ростові процеси у рослинах. Усі сполуки, одержані на основі акридину, проявляють у різному ступені ростостимулюючу активність – позитивно впливають на енергію проростання, схожість насіння, значно підвищують активність ферментів каталази та пероксидази.

На основі отриманих результатів проведено аналіз залежності «структура – біологічна активність» у ряду похідних акридину, виявлені речовини, що стимулюють ріст кукурудзи та льону.

ВОЗМОЖНОСТИ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СОСТАВА ШИХТ ДЛЯ КОКСОВАНИЯ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ ДОНБАССА

Маковский Р.В., Семковский С.В., Сафин В.А., Бутузова Л.Ф.

Донецкий национальный технический университет

Ул. Артема, 58, г. Донецк, 83000, E-mail: butuzova@feht.dgtu.donetsk.ua

Сырьевая база Донбасса, как и Украины в целом, характеризуется небольшим содержанием малосернистых углей марок К, Ж и ОС и углей, технический состав которых позволяет получать кокс заданного качества. В связи с этим, актуальной является задача обеспечения требуемых показателей качества кокса в рамках существующей угольной сырьевой базы, что можно реализовать разработкой рациональных вариантов угольных шихт из планируемых ресурсов с учетом экономики его производства.

Целью данного исследования является изучение влияния типа по восстановленности (сернистости) углей в шихтах на их поведение в процессе термической переработки, на выход пластического слоя, ответственного за спекание.

Термическая деструкция углей с отделением пластической массы производилось методом термофльтрации в центробежном поле (ТФЦ).

В качестве объекта исследования использовали две пары изометаморфных газовых (С - 83,8 - 85,1; V_{daf}^{daf} - 36,0 - 38,7; S_t^d - 1,22 - 2,49) и жирных (С - 85,4 - 86,1; V_{daf}^{daf} - 30,5 - 32,7; S_t^d - 1,1 - 4,1) углей Донбасса, однородных по петрографическому составу, но различающихся типом по восстановленности. Исследованы 4 пары шихт с соотношением компонентов Ж : Г = 70 : 30, а также рассчитан теоретический выход пластической массы для указанных шихт по правилу аддитивности по формуле:

$$s = a \times w(a) + b \times w(b)$$

Где s – выход пластической массы, %;

a, b – выход пластической массы из компонентов шихты, %;

$w(a), w(b)$ – содержание этих компонентов в шихте, доли.

Выход продуктов ТФЦ показан на рисунке 1.

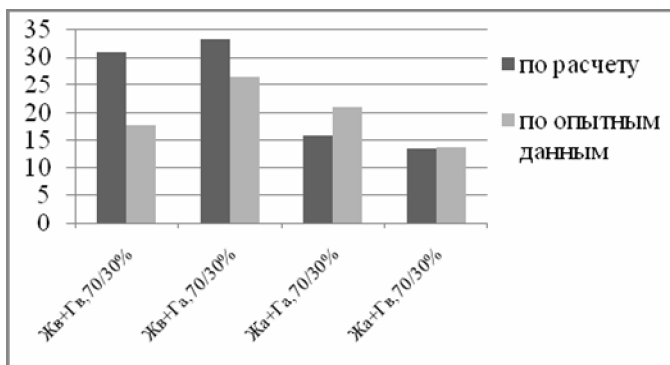


Рисунок 1 – Сравнительная характеристика расчетных и опытных выходов пластической массы

Как видно из рисунка, экспериментальные данные по выходу продуктов ТФЦ не аддитивны теоретически рассчитанным. Выход продуктов и отклонения в выходе пластической массы от расчета самым существенным образом зависят от типа по восстановленности и различны при одинаковом марочном составе шихт. Это свидетельствует о химическом взаимодействии компонентов шихт. Оптимальным составом, дающим максимальный выход жидкоподвижной фазы при указанном выше соотношении 70:30 является шихта содержащая восстановленный уголь марки Ж и слабовосстановленный уголь марки Г.

ЛАБОРАТОРНЫЕ КОКСОВАНИЯ ШИХТ, СОДЕРЖАЩИХ КУЗНЕЦКИЕ СЛАБОСПЕКАЮЩИЕСЯ УГЛИ

Бондалетова В.А., Збыковский А.И.

Донецкий национальный технический университет

83001, Донецк, Артема, 58, тел.: (062) 301-07-09

xtt@feht.dgtu.donetsk.ua

Одним из важнейших требований к качеству кокса является низкое (менее 1 % на сухую массу) содержание серы. Угли Донецкого угольного бассейна – это в основном высокосернистые угли. Только две шахты им. Скачинского и Красноармейская Западная № 1 добывают коксующиеся угли марок Ж и К соответственно, которые имеет сернистость до 1 %. Но запасы этих углей ограничены, а стоимость очень высока. Поэтому актуальным является исследование возможности замены в шихтах для коксования слабоспекающихся высокосернистых донецких углей на слабоспекающиеся низкосернистые кузнечские угли с целью получения кокса с низким содержанием серы.

Для лабораторных коксований выбрали четыре варианта шихт. Первый вариант – это шихта, содержащая только донецкие угли. Остальные три варианта – это шихты, в которых часть углей марки Г Луганской ЦОФ была заменена углями марки Г Заречной ЦОФ Кузнечского угольного бассейна. Коксования проводили в модернизированной лабораторной двухкамерной печи УХИНа. Режим нагрева угольных проб был подобран так, чтобы максимально приблизить температурные условия коксования в лабораторной печи к температурным условиям коксования средних между осью и стенкой камеры слоев загрузки в промышленных коксовых печах. Так в температурном интервале 20-350 °С скорость нагрева проб составляла 2,3 °С/мин, 350-500 °С – 2,7 °С/мин, 500-650 °С – 1,9 °С/мин и 650-1000 °С – 1,0 °С/мин.

Техническая характеристика полученных коксов приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Техническая характеристика лабораторных коксов

№ шихты	Выход сухого кокса из сухой шихты, %	Технический анализ, %		Реакционная способность, $\frac{см^3}{г \cdot с}$	Механическая прочность, %	
		A^d	S_t^d		P_{25}	I_{10}
1	73,2	12,6	1,19	0,29	83,0	17,0
2	71,6	12,8	–	0,38	85,8	14,2
3	71,8	11,9	1,06	0,38	83,2	16,8
4	72,1	11,8	1,05	0,36	84,4	15,6

Анализ полученных результатов позволил сделать следующие выводы:

- несмотря на различный микрокомпонентный состав донецких и кузнечских углей, определяющее влияние на формирование качественных характеристик кокса оказали их технические свойства, прежде всего толщина пластического слоя и выход летучих веществ;
- почти полная замена в шихте донецких газовых углей на кузнечские не оказала существенного влияния на прочностные характеристики и выход кокса;
- введение в шихту кузнечских углей позволило снизить содержание серы в коксе и несколько повысило реакционную способность кокса;
- замена в шихте для коксования марки Г Луганской ЦОФ на марку Г Заречной ЦОФ Кузнечского угольного бассейна – это один из путей расширения сырьевой базы коксования и получения качественного кокса с низким содержанием серы.

ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ЕКОЛОГІЧНО БЕСПЕЧНОЇ СУМІШНОЇ ПРОМИСЛОВОЇ ВИБУХОВОЇ РЕЧОВИНИ

Дубіна О.В., Галіакберова Ф.Н., Манжос Ю. В.
Донецький Національний Технічний Університет
83001, м.Донецьк, вул.Артема, 58, тел: 8(062)337-17-33
errebus1987@mail.ru

Проаналізував літературні дані о недоліках та перевагах промислових вибухових речовин, було прийнято рішення о створенні нової сумішної вибухової речовини без потужного сенсibilізатора, яке дозволить забезпечити екологічну безпеку. На наш погляд, ця речовина повинна складатися з основних двох компонентів: окислювача та пального. Але, внаслідок того, що для сипких компонентів майже неможливо забезпечити повний контакт між їх поверхнями, потрібно диспергувати пальне по поверхні окислювача, одним з засобів досягнення цього є склеювання їх між собою. Ключий розчин повинен містити воду і окислювач та згущувач, який, водночас, виконує роль ключового компоненту та пального.

В якості окислювача обираємо аміачну селітру.

З метою зменшення екологічного навантаження під час використання ВР необхідно обирати пальне у вигляді твердої екологічно безпечної речовини. Наприклад: вугільний порошок, дерев'яна мука, полістирол, мука злаків, тощо. Основні вибухові характеристики палих наведені у таблиці:

Паливо	Брутто формула	Q_v , ккал/кг	T , К	V , л/кг
Вугілля	$C_{51}H_{34}O_6$	8.00	1111	2074
Полістирол	$C_{22}H_{16}O_2$	9.97	1319	2585
Борошно	$C_6H_{10}O_5$	4.24	1054	1521

Як видно з таблиці найбільш оптимальним палим з точки зору вибухових властивостей є полістирол.

Водонаповнені та емульсійні вибухові речовини вирішують цю проблему завдяки великій кількості рідкого компонента, через який вибухова речовина має багато недоліків, насамперед це малий термін зберігання та велика залежність від температурного режиму. Ці недоліки зникають, якщо зменшити частку рідкого компоненту до мінімуму, тобто рідина повинна лише виступати нібито тоненькою оболонкою, що допомагає рівномірному розподілу пального по поверхні окислювача (диспергує пальне), і, в одно час, склеювати обидва компонента.

Для досягнення цього необхідно, щоб склюючий розчин відповідав наступним вимогам:

- повинен бути не токсичним;
- повинен володіти непоганою водостійкістю;
- бажано, щоб був не інертною добавкою, тобто повинен підвищувати енергетичні показники ВР;
- при затвердінні не повинен давати крихку плівку.

У результаті проведених дослідів встановлене наступне співвідношення компонентів ключової маси: 4.5 % Na – КМЦ і 95.5 % маточний розчин, що складається з 70 % АС та 30 % кальцієвої селітри. Даний склад має непогані склюючі властивості та термін зберігання не менше 3 місяців.

МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ КОКСОВАНИЙ

Корниенко Ю.А., Збыковский А.И.

Донецкий национальный технический университет

83001, Донецк, Артема, 58, тел.: (062) 301-07-09

xtt@feht.dgtu.donetsk.ua

В настоящее время коксохимические заводы Украины работают в условиях частого изменения периода коксования и состава шихты. Поэтому актуальным является прогнозирования качества кокса для каждого нового состава шихты при текущем периоде коксования.

Для решения этой задачи предлагается использовать установку, созданную на основе двухкамерной лабораторной печи УХИНа. Ее новизна состоит в следующем.

1) Был изготовлен новый как по конструкции, так и по составу материала обогревательный простенок. Число каналов для карборундовых нагревательных стержней в нем увеличено с 4 до 6, что обеспечило повышение на 50 % тепловой мощности простенка. Использование огнеупорного бетона обеспечило более высокие прочностные характеристики простенка в условиях частых теплосмен.

2) В два раза была уменьшена толщина угольной пробы – с 60 до 30 мм, что обеспечило большую однородность получаемого кокса.

3) Лабораторную печь снабдили автоматической системой контроля температурного режима в обогревательном простенке и в каждой из четырех проб. Система состоит из платина-платинородиевой термопары, установленной в простенке, четырех хромель–алюмелевых термопар, устанавливаемых при загрузке в каждую пробу, преобразователя измерительного Ш711/1И, компьютера и линий связи. Система работает под управлением компьютерной программы, ежеминутно фиксирующей в памяти и отображающей на мониторе температуры в пробах и простенке. Использование этой системы контроля позволило отказаться от автоматического программного регулирующего устройства, которое вело синусоидальный нагрев, попеременно включая то большой, то малый ток, и перейти к ручному регулированию силы тока. В результате был обеспечен плавный график подъема температуры в пробах, соответствующий условиям коксования в промышленных печах.

Марочный состав шихты для лабораторных коксований может быть выбран практически любой в зависимости от задач исследования. Также шихту можно подвергать различной предварительной обработке и вводить в нее различные добавки.

Насыпная плотность шихты может варьироваться в достаточно широких пределах.

Для получения достоверных результатов графики подъема температуры в пробах составляли на основе замеров температуры в промышленных печах. При этом режим нагрева выбирался характерный для средних между осью и стенкой камеры слоев загрузки.

Таким образом, была создана установка для лабораторных коксований, на которой можно достигать температуры, равные конечным температурам в промышленных печах (1050 ± 50 °C), а также варьировать в широких пределах скорости подъема температуры на разных стадиях процесса коксования.

Использование автоматической системы контроля температуры и ручное регулирование силы тока обеспечили точное соблюдение заданных графиков подъема температуры.

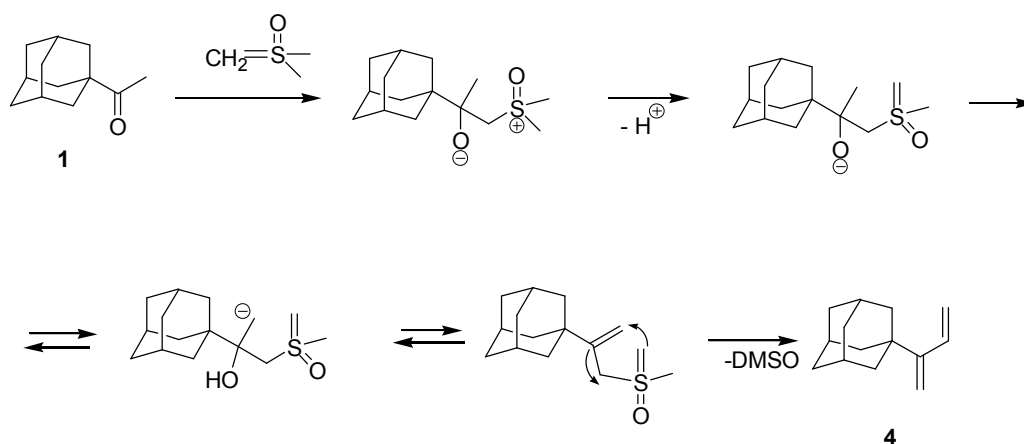
Ряд исследований, проведенный на данной установке, показал ее большие возможности и высокую достоверность результатов.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДИОЛЕФИНИРОВАНИЯ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ КЕТОНОВ

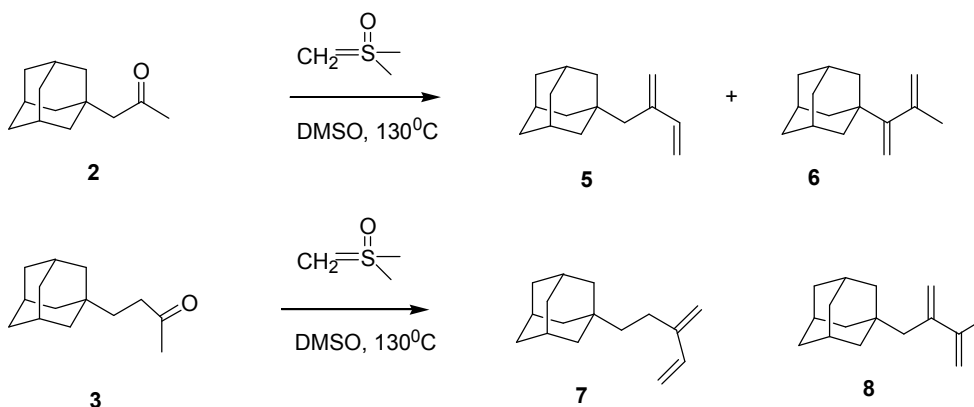
А. В. Барабаш, Е. Д. Бутова и А. А. Фокин

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт», 03056 Киев, пр. Победы 37
aaf@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Ранее нами подробно был исследован механизм[1] реакции одностадийного получения диенов из циклических кетонов (реакция Юрченко[2]). Каркасные кетоны образуют диены со значительно более низкими выходами, очевидно в силу стерических причин, когда атака реагента (диметилсульфоксоний метилица) на кето-группу (например ацетиладамантана **1**) затруднена. Также нельзя исключить влияние стерических факторов и на терминальной стадии - сигматропной перегруппировки в диен **4**:



Механизм диолефинирования исследован нами на примере кетонов (**1–3**), которые значительно различаются стерически. Обсуждается влияние структуры кетона на скорость и селективность протекания основного (диолефинирование, внизу) и побочных процессов. Ключевые интермедиаты и переходные структуры исследованы квантовомеханически на уровнях теории DFT и *ab initio* результаты сопоставлены с экспериментом.



Литература

1. Butova, E. D.; Fokin, A. A.; Schreiner, P. R. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 5689–5696.
2. Yurchenko, A. G.; Melnik, N. N.; Likhovorik, I. R. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3653–3654.

DFT AND *AB INITIO* STUDIES OF REACTION MECHANISMS WITH CHROMIUM COMPOUNDS

Tatyana E. Shubina^{1,2}

¹Computer-Chemie-Centrum, FAU Erlangen-Nuernberg
Naegelsbachstrasse 25, 91052 Erlangen, Germany

²Department of Organic Chemistry, NTUU "Kiev Polytechnic Institute",
Pobeda Ave, 37, 03056 Kiev, Ukraine
Tatyana.Shubina@chemie.uni-erlangen.de

This work is focused on study and clarification of reaction mechanisms with chromium compounds. The mechanisms of C–H/C–C bond activation by chromium-oxo reagents were studied computationally.^[1] It was shown that the transition states have clearly defined biradical character and significant charge transfer from the hydrocarbon to the electrophile.

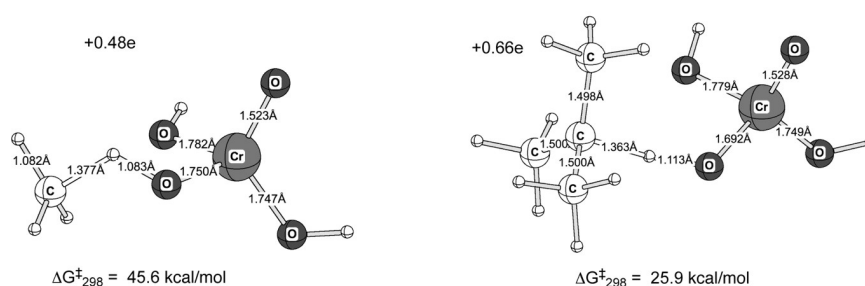
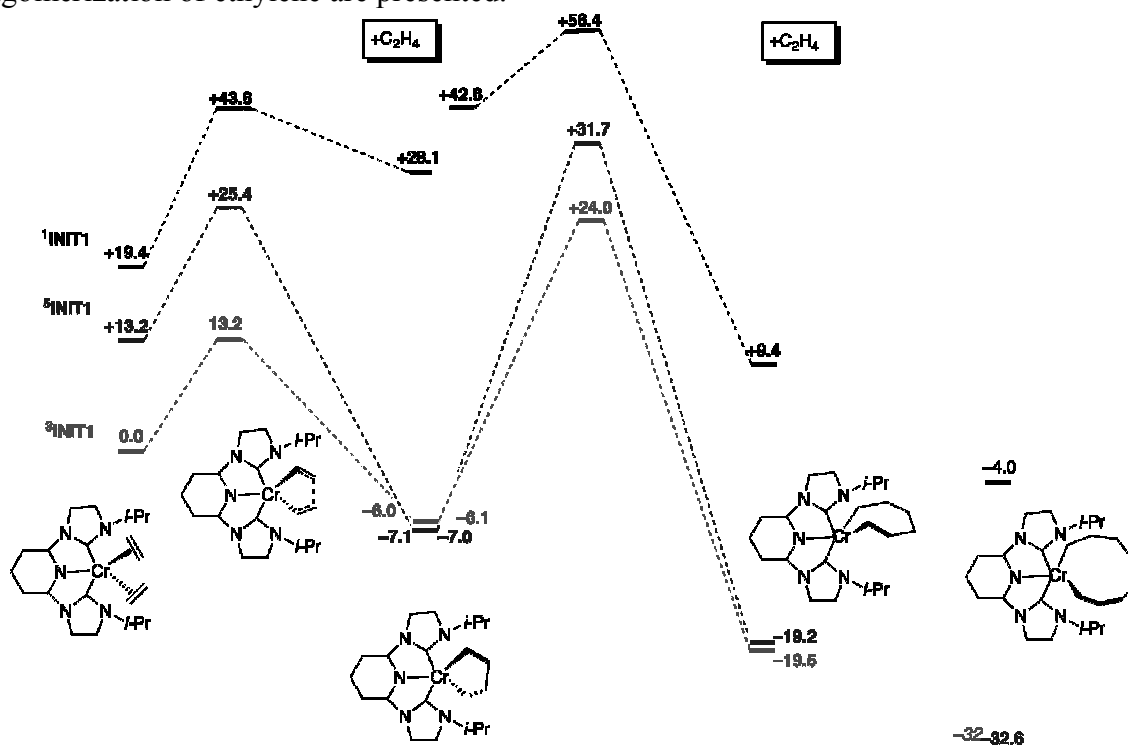


Figure 1. Singlet (left) and triplet (right) transition states for the methane C–H bond activation by H_2CrO_4

In context with this study, results describing mechanism of chromium-catalyzed oligomerization of ethylene are presented.



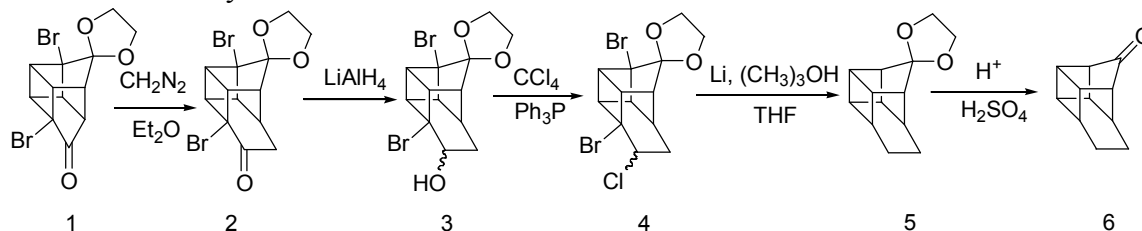
[1] B.A. Tkachenko, T.E. Shubina, D.V. Gusev, P.A. Gunchenko, A.G. Yurchenko, P.R. Schreiner, A.A. Fokin. *Theoretical and Experimental Chemistry* 2003, 39, 82.

СИНТЕЗ ПЕНТАЦИКЛО[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{5,8}]УНДЕКАН-11-ОНУ

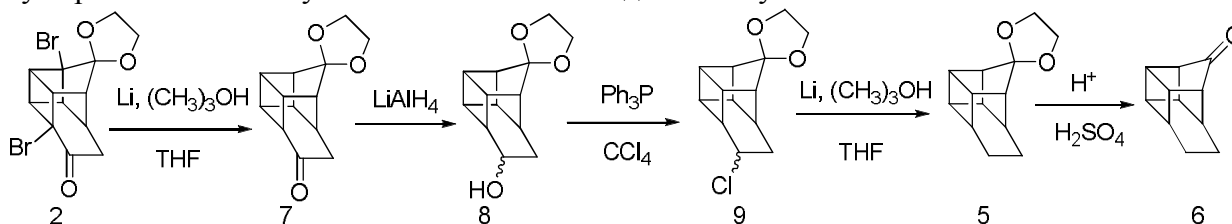
Мішуря А., Орел О., Склярова Г.С., Родіонов В.М., Фокін А.А.

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^{2,6}.0^{3,9}.0^{5,8}]ундекан-11-ону (6). Вперше синтез сполуки (6) нами було здійснено за наступною схемою:



Реакцією 6-етиленкеталю 5,9-дибромпентацикло[5.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,9}]дека-6,10-діону (1) з діазометаном одержували сполуку (2). На відміну від літературних даних¹, реакція розширення циклу проходить стереоселективно з утворенням виключно 4-етиленкеталю 1,5-дибромпентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{5,8}]ундекан-4,11-діону (2) з виходом після перекристалізації ~50%. Дибромкетокеталь (2) відновлювали алюмогідридом літію до 4-етиленкеталю 1,5-дибром-11-гідроксипентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{5,8}]ундекан-4-ону (3). Дибромокетокеталь (3) кип'ятили у чотирьохлористому вуглецеві у присутності 5%-го мольного надлишку трифенілфосфіну і одержували 4-етиленкеталь 1,5-дибром-11-хлорпентацикло-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,9}.0^{5,8}]ундекан-4-ону (4) з препаративним виходом ~90%. Відновленням тригалогенкеталю (4) літієм та *трет*-бутанолом у тетрагідрофурані одержували етиленкеталь (5). Вузким місцем схеми є стадія дегалогенування дибромхлоркеталю (4) у кеталь (5), яка проходить досить важко саме через необхідність одночасного відновлення трьох галогенових замісників, тому нами була реалізована наступна схема поетапного дегалогенування:



Реалізовували схему за відпрацьованими методиками та одержували етиленкеталь (5), 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^{2,6}.0^{3,9}.0^{5,8}]ундекан-4-он (C_2 -гомобаскетанон) (6) очищували сублімацією.

1. Seters, J.A.C.; Buza, M.; Klunder, A.J.H.; Zwanenburg, B. *Tetrahedron*. 1981, 37, 1027.

МЕТОДИ СИНТЕЗУ ПЕНТАЦИКЛО[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]УНДЕКАН-4-ОНУ

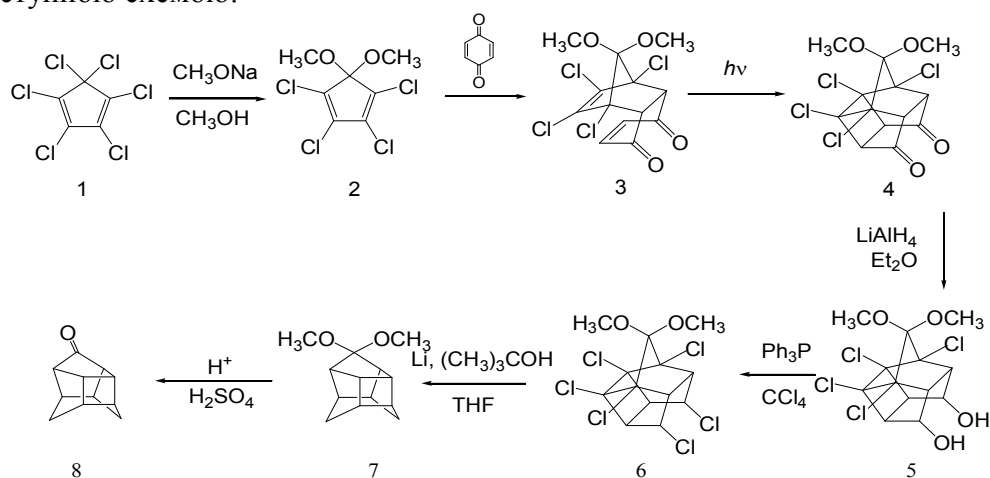
Орел О.О., Мішура А.М., Склярова Г.С., Родіонов В.М., Фокін А.А

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”,

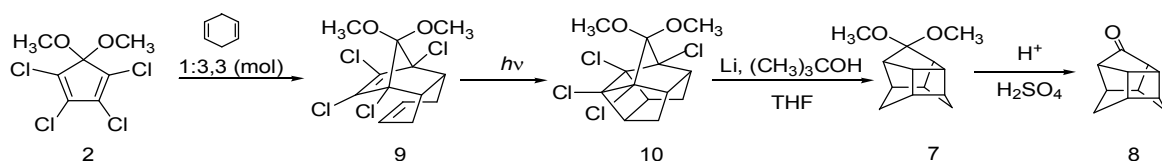
03056, Київ-56, проспект Перемоги, 37, e-mail: vnur@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Поліциклічні каркасні кетони є цінними вихідними сполуками у синтезі потенційних біологічно активних речовин, таких як відповідні аміни та аналоги ГАБК. Похідні олігогомокубанів не є винятком, однак вони є малодоступними. У представленому повідомленні нами пропонується метод синтезу пентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-4-ону (*C₅*-трісгомокубан-4-ону).

Спочатку ми спробували отримати пентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-4-он (8) за наступною схемою:



Однак нам не вдалося провести ключову стадію – дегалогенування гексахлориду (6) системою літій та *трет*-бутанол у тетрагідрофурані, що пов'язано зі складністю одночасного відновлення шести атомів хлору. Тоді ми спробували відновити атоми галогену у дікетоні (3) та діолі (5), однак спроби також виявилися невдалими. Тому нами було відпрацьовано і удосконалено наступну схему одержання пентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-4-ону (8)¹:



11-диметилкеталь 3,4,5,6-тетрахлортрицикло[6.2.1.0^{2,7}]ундекадієну (9), отриманий за реакцією Дільса-Альдера з диметилкеталю тетрахлорциклопентадієну (2) та циклогексадієну-1,4 в співвідношенні 1:3.3, фотоциклізували у суміші бензолу з ацетоном (9:1) з виходом 4-диметилкеталю 2,3,5,6-тетрахлорпентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундеканону (10) не нижче 95%. Відновленням тетрахлоркеталю (10) літєм та *трет*-бутанолом у тетрагідрофурані одержували 4-диметилкеталь пентацикло-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундеканону (7), який гідролізували сумішшю 10%-ї сірчаної кислоти та тетрагідрофурану у об'ємному співвідношенні 4:1 за температури 80°C до цільового пентацикло-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-4-ону (*C₅*-трісгомокубанону) (6).

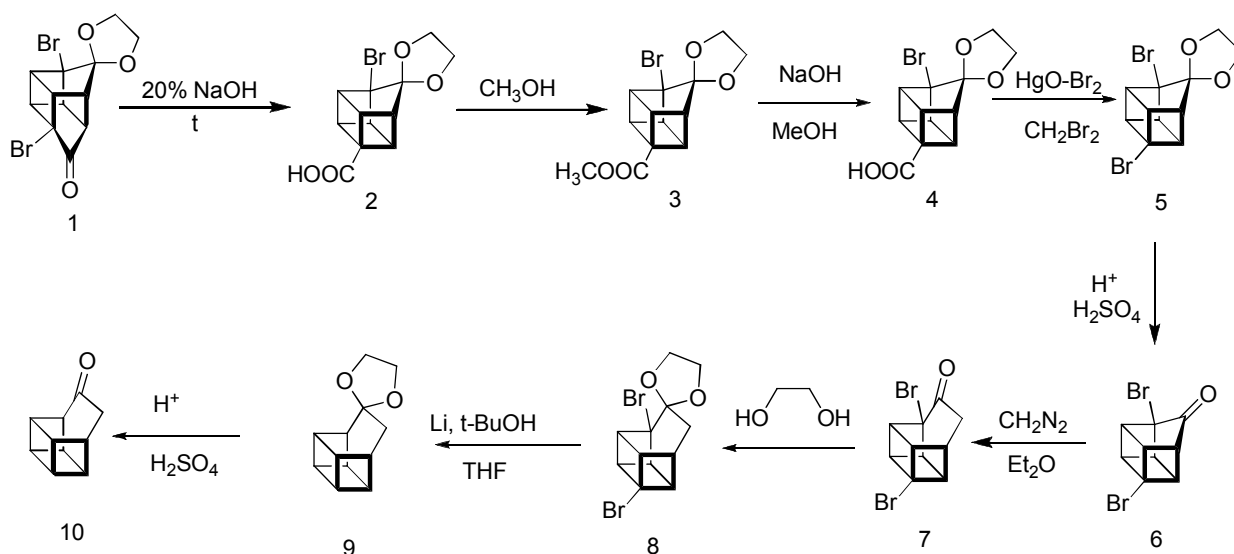
1. Stedman, R.J.; Miller, L.S.; Davis, L.D.; Hoover, J.R.E. *J.Org.Chem.* 1970, 35, 4169.

СИНТЕЗ ПЕНТАЦИКЛО[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]ДЕКАН-9-ОНУ

Коваленко О.В., Орел О.О., Склярова Г.С., Родіонов В.М., Фокін А.А

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[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]декан-9-ону (10), що реалізується за наступною схемою:



6-Етиленкеталь 5,9-дибромпентацикло[5.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,9}]дека-6,10-діону (1) одержували за методикою, розробленою Чапменом і співробітниками [1]. Кип'ятінням α -галогенкетону (1) в концентрованому водному розчині лугу (NaOH або KOH) з подальшим підкисленням реакційної суміші концентрованою хлористоводневою кислотою до слабкого середовища за температури, що не перевищує 10°C отримували етиленкеталь 1-бромпентацикло[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]нонан-9-он-4-карбонової кислоти (2), який очищали через синтез та наступний лужний гідроліз її метилового естеру (3). Реакцію декарбоксилювання кислоти (4) за Хунсдікером-Крістолом проводили у киплячому дибромметані, в присутності червоного оксиду ртуті. Дією 50%-ї сірчаної кислоти на 9-етиленкеталь 1,4-дибромпентацикло[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]нонан-9-он (5) отримували 1,4-дибромпентацикло[4.3.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]нонан-9-он (6). Реакцією сполуки (6) з діазометаном добували 1,4-дибромпентацикло[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]декан-9-он (7), у якому на карбонільну групу перед дегалогенуванням встановлювали кетальний захист. Відновленням етиленкеталю 1,4-дибромпентацикло[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]декан-9-ону (8) літєм та *трет*-бутанолом у тетрагідрофурані отримували етиленкеталь пентацикло[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]декан-9-он (9), який гідролізували сумішшю 10%-ї сірчаної кислоти та тетрагідрофурану у співвідношенні 4:1 до цільового пентацикло[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,8}.0^{4,7}]декан-9-ону (10).

1. Chapman, N.B.; Key, J.M.; Toyne, K.J. *J.Org.Chem.* **1970**, **35**, 11, 3860.

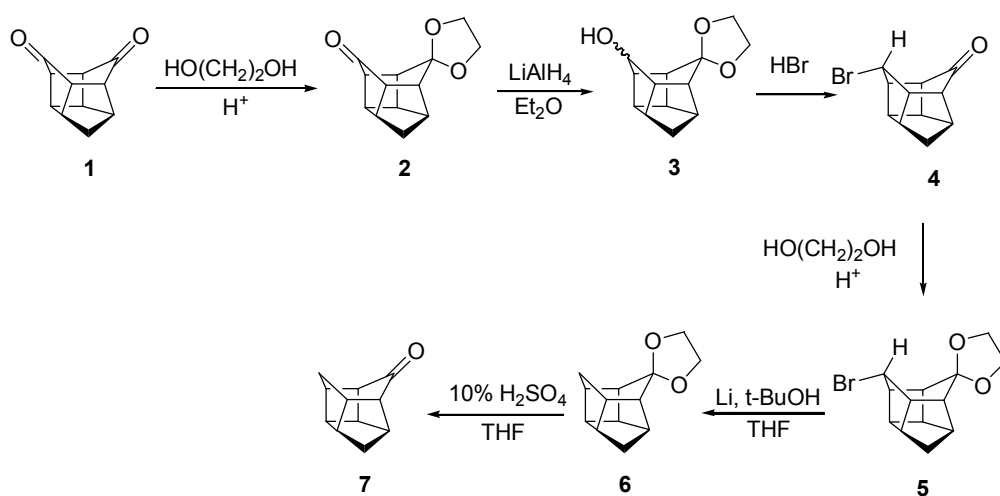
СИНТЕЗ 8-ПЕНТАЦИКЛО[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]УНДЕЦИЛІДЕН-8-ПЕНТАЦИКЛО[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]УНДЕКАНУ (C₅-ТРИСГОМОКУБІЛІДЕН-C₅-ТРИСГОМОКУБАНУ)

Нгуєн Дик Лан Ань, Нго Чунг Хок, Склярова Г.С., Родіонов В.М., Фокін А.А.

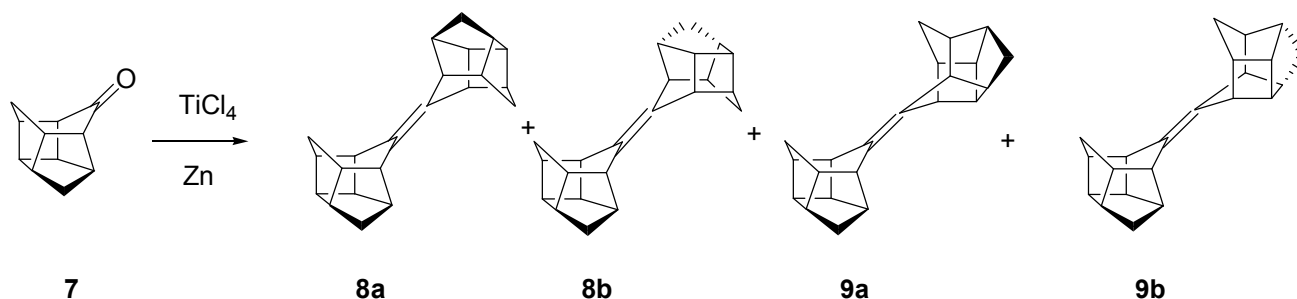
Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”,
03056, Київ-56, проспект Перемоги, 37, e-mail: vnr@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Просторово утруднені алкени (ПУА) каркасної будови приєднують молекулу бромиду, утворюючи стійкий комплекс з переносом заряду, який може бути використаний у реакціях м'якого бромовання біологічно-активних олефінів. У даному повідомленні представлена методика синтезу просторово утруднених алкенів за методом Мак-Муррі виходячи з пентацикло[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-8-ону (7).

Синтез вихідного монокетону (7) було здійснено за наступною схемою, виходячи з пентацикло-[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]ундекан-8,11-діону (1):



Реакцію Мак-Муррі вели в сухому тетрагідрофурані в атмосфері аргону. Перетворення відбувається за допомогою чотирьоххлористого титану та цинку в присутності піридину.



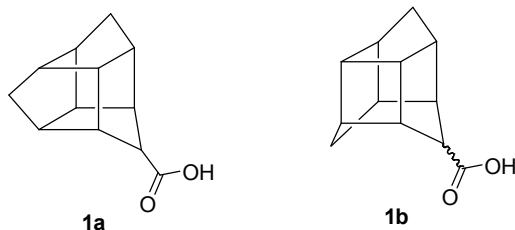
Отримували суміш *цис*- (9a,b) і *транс*- (8a,b) ізомерів в співвідношенні приблизно 1:1. ПУА виділяли хроматографією на силікагелі, рухома фаза – гексан. Кетон, що не вступив в перетворення, та побічний продукт реакції (спирт) не виділяли. Із головної фракції, збагаченої *транс*-ізомером (2:1 за даними ГРХ-аналізу), після чотирьохкратної кристалізації з пентану отримали суміш сполук (8a,b)

2.

ОТРИМАННЯ КИСЛОТ ТРИСГОМОКУБАНОВОГО РЯДУ

Гайдай О.В., Черенкова О.О., Капран Л.А., Левандовський І.А., Шубіна Т.Є.
 Національний Технічний Університет України «Київський Політехнічний Інститут»
 просп. Перемоги, 37 Київ, 03056.
 e-mail: lia@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

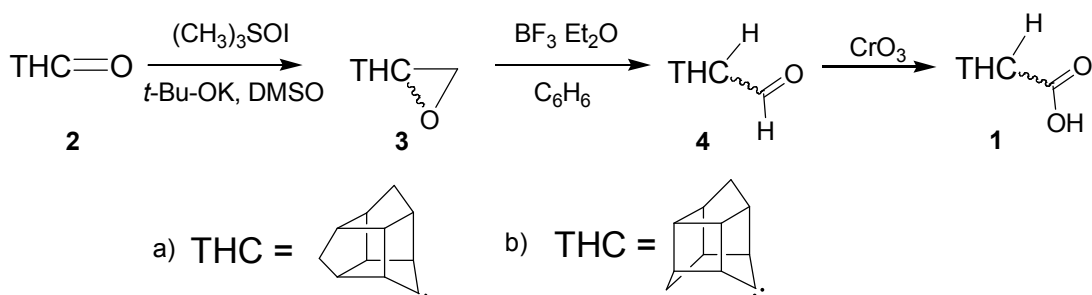
Трисгомокубанкарбонові кислоти (**1**) можуть бути важливим прекурсором до нових, потенційно біологічно активних амінів та гетероциклічних сполук, які містять у складі каркасний фрагмент.



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_8 -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_8 -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_8 -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., Шубіна Т.Є. // XI Конференція молодих учених та студентів-хіміків південного регіону України – Тези доповідей – Одеса. 2008. С. 36

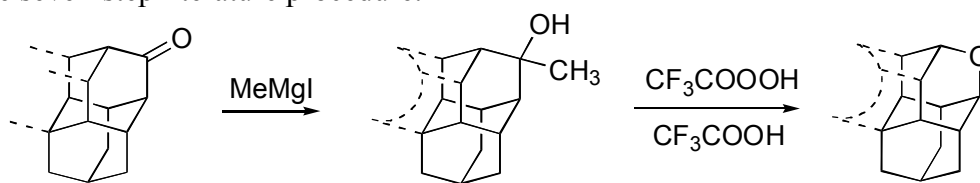
PREPARATION OF HIGHER OXADIAMONDOIDS

Tatyana S. Zhuk, Alexander E. Pashenko, Tatyana V. Koso,^{\$} Valera V. Osipov,
Andrey S. Speka, Peter R. Schreiner,^{\$} and Andrey A. Fokin

Department of Organic Chemistry, Kiev Polytechnic Institute, Kiev, Ukraine, and
^{\$}Institute of Organic Chemistry, Justus-Liebig University, Giessen, Germany

The Criegee rearrangement that involves the insertion of an oxygen atom into adamantane,¹ diamantane and higher polymantanes was used for preparation of number of new oxacages allowing to study these oxygen-doped carbon nanoparticles as potential objects² for electronic devices such as field-effect transistors and electron emitters.

3-Oxadiamantane was obtained in high preparative yield via the reaction of 3-hydroxy-3-methyl diamantane with eight-fold excess of trifluoroperacetic acid in trifluoroacetic acid at room temperature. This method seems to be a good alternative to the cumbersome seven-step literature procedure.



The mechanism of the Criegee rearrangement was studied for the number of adamantane derivatives, aiming to suppress the undesired Baeyer-Villiger oxidations that give a mixture of corresponding lactones. The alcohols prepared by the addition of methyl magnesium iodide to the respective cage ketone was found to be the most suitable for such oxygen insertions. We prepared a number of oxygen-doped higher diamondoids (oxatriamantanes, oxatetramantanes and oxapentamantane) as a result of this preparatively effective two step transformation.

The above method allows to prepare oxygen-containing cage heterocycles with high preparative yields and opens the possibilities for detailed experimental studies on the reactivity and electronic properties of *n*-doped nanodiamonds recently predicted theoretically.²

Literature

1. P. A. Krasutsky, I. V. Kolomitsyn, P. Kiprof, R. M. Carlson, A. A. Fokin. *Observation of a Stable Carbocation in a Consecutive Criegee Rearrangement with Trifluoroperacetic Acid J. Org. Chem.* **2000** 65, 3926–3933.
2. A. A. Fokin, P. R. Schreiner. *Band Gap Tuning in Nanodiamonds: First Principle Computational Studies. Mol. Physics*, **2009**, in press, DOI: 10.1080/00268970802649625

CAGE ALKYLHALIDES IN KUMADA CROSS-COUPLING REACTION

Geymur S.A., Kushko A.O.

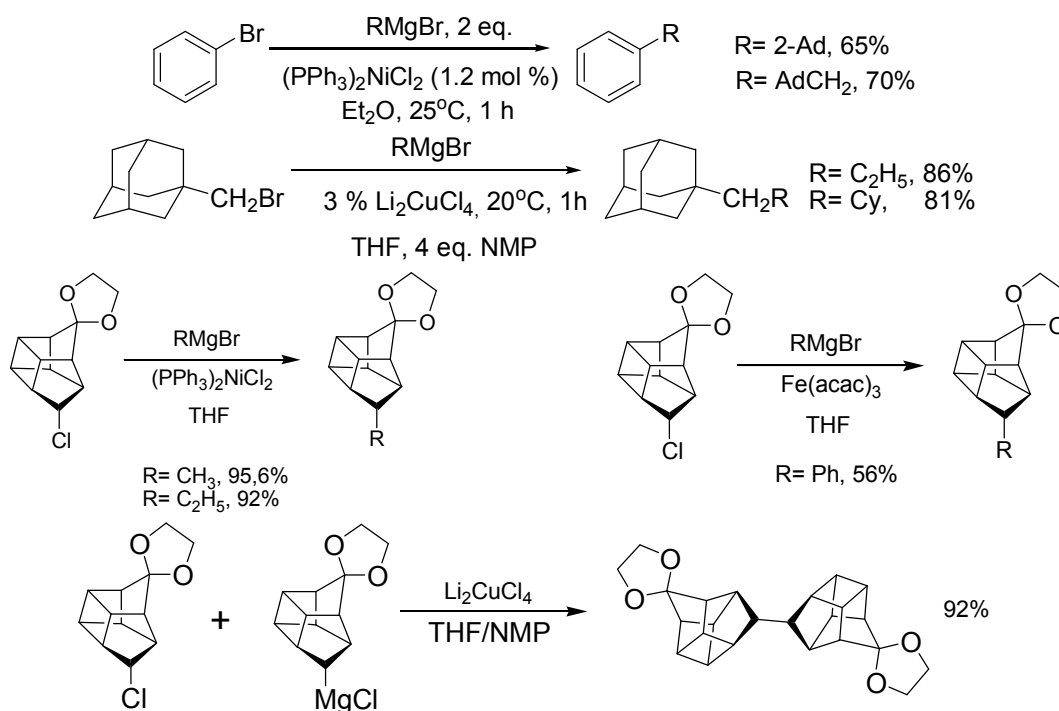
National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnic Institute"

37, Pobeda Ave. Kiev, 03056, Ukraine

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

The cross-coupling reactions are most powerful tools for carbon-carbon bond formation [1]. One of the most important limitations for these procedures is difference to utilize the primary, secondary and tertiary alkylhalides and tosylates due to β -hydride elimination as the side reaction. In this connection some cage alkylhalides such as C_2 -, C_5 -bishomocubane and D_3 -trishomocubane containing derivatives are convenient samples for cross-coupling reactions using alkylhalides. As a major tool resulting from the last period, palladium- and nickel-catalyzed cross-coupling reactions are now increasingly used for synthetic applications. However, sustainable development is currently an essential part in the strategy of chemical industries and the search for more economic and more eco-friendly synthetic methods is of vital concern. As a consequence, palladium and nickel complexes, which are toxic and/or expensive, have to be replaced by other more convenient catalysts. Iron and copper salts are good candidates since iron is a very cheap metal having no significant toxicological properties. Because of this, in the last decade, the iron-catalyzed cross-coupling reactions of Grignard reagents have been extensively studied [2].

Herein, we proposed the attempt to utilize the Kumada cross-coupling procedure for cage alkylhalides functionalisation.



1. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2nd ed. (Eds: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**. J.P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2615-2710.
2. *Iron Catalysis in Organic Chemistry*. Edited by B. Plietker, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

CHIRAL D_3 -TRISHOMOCUBANE DERIVATIVES AS ASYMMETRIC ORGANOCATALYSTS

Lebedeva O.S., Kushko A.O.

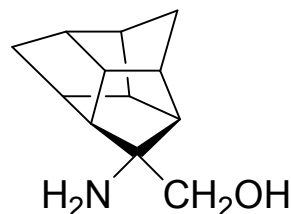
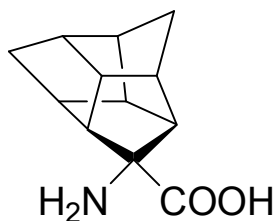
National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnic Institute"

37, Pobeda Ave. Kiev, 03056, Ukraine

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

Organocatalysis is one of the modern dynamically developing trends of asymmetric homogeneous catalysis [1]. In this case asymmetric organic reaction, catalyzed not by transition metal complex, but by other chiral organic molecule. Recently, natural and synthetic chiral amino acids and amino alcohols were applied as the catalysts. All of them containing one or more asymmetric carbon atoms which are asymmetric induction sources.

This study is the first attempt to investigate as the organocatalysts the girochiral [2] D_3 -trishomocubane containing both amino acid and 1,2-amino alcohol. Additional important advantage of these ones also is the presence of three-dimensional structure providing effective shielding of a part of space near the active catalytic center.



The preparation of racemic forms and their enantiomeric separation were carried out using modified Nakazaki [3] and Barborack [4] methods.

Chiral aminoacid and aminoalcohol are used as the organocatalysts for Michael, Knevenagel and Mannich reactions.



1. A. Dondoni, A. Massi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4638-4660. P. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5138-5175.
2. M. Nakazaki, K. Naemura, H. Kadowaki, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 3725. M. Nakazaki, K. Yamamoto, S. Tanaka, *ibid*, **1976**, 41, 4081.
3. M. Nakazaki, K. Naemura, N. Arashiba, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 689.
4. E. C. Smith, J.C. Barborak, *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 1433.

SYNTHESIS OF 4,7-(BIS-DIPHENYLPHOSPHINO)-*D*₃-TRISHOMOCUBANE

D. Sharapa, O. Gaidai, I. Levandovskiy, A. Kushko

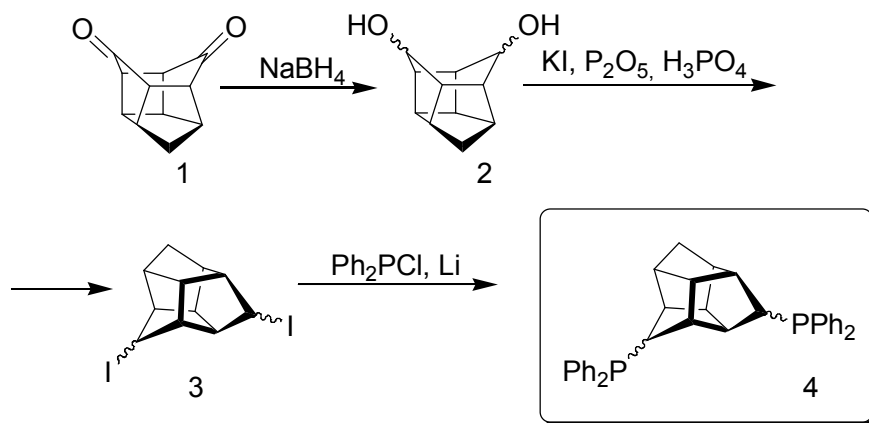
National Technical University of Ukraine "Kiev Polytechnic Institute"

37, Pobeda Ave. Kiev, 03056, Ukraine

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

The actual current task of organometallic and coordination chemistry is creation of the new ligands possessing the unique properties. It dealing with the development of the new types of transition metals catalysts and study of the nature and mechanisms of homogeneous catalysis. Tertiary phosphines are traditionally applied as the mono- and bidentate ligands for preparation of the many classes of catalysts including chiral ones.

Herein, we introduce the attempt to develop an effective synthetic procedure for preparation of tertiary diphosphines containing the *D*₃-trishomocubane structure, which has three-dimensional shielding cage, and simultaneously belongs to girochiral molecules. [2].



The racemic precursor (4) of target diphosphine were synthesized using the Cookson diketone (1) as a starting molecule. Reduction of (1) by sodium borohydride produced the corresponding diol (2) as the key substance for the *D*₃-trishomocubane structure preparation. The next step of this parthway is skeleton isomerisation leading to 4,7-diiodo-*D*₃-trishomocubane (3). A simple and potentially general method for introduction of diphenylphosphino group was utilized to obtain the target diphosphine (4). The all received structures identification was carried out using GC/MS and ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectrometry.



1. *Homogeneous Catalysis: Undestending the Art*. Piet W.N.M. van Leeuwen, Kluwer Academic Publishers, **2004**. *Organometallic Chemistry. Research Perspectives*. R. Irwin Ed. Nova Science Publishers, Inc. N.-Y., **2007**.

2. M. Nakazaki, K. Naemura, H. Kadowaki, *J. Org. Chem.*, **1976**, *41*, 3725. M. Nakazaki, K. Yamamoto, S. Tanaka, *ibid*, **1976**, *41*, 4081.

CAGE AND POLYCLIC TERTIARY ALCOHOLS IN RETRO BARBIER FRAGMENTATION REACTION

Tretyakova A.A., Zholudenko N.V., Kushko A.O.

National Technical University of Ukraine

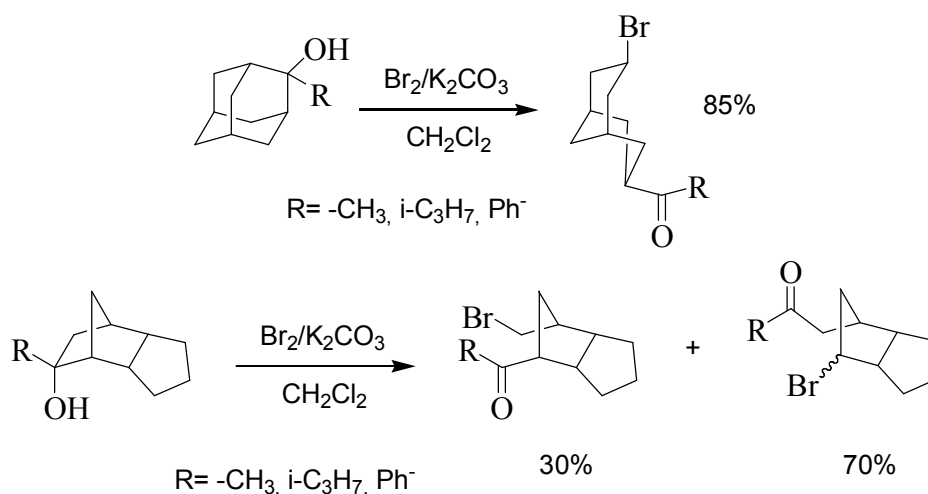
«Kiev Polytechnic Institute»,

37, Peremoga Ave, 03056, Kiev, Ukraine,

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

Development of the efficient methods of directed carbon skeleton building is a actual problem of modern organic synthesis. Among traditional approaches domino-processes application proceeding under the action of reagents system is the most widespread approach for solution of such problems.

We showed the possibility of carbon skeleton formation by means of oxidative fragmentation of tertiary alcohols, adamantane and tetrahydrobicyclopentadiene derivatives under action of bromine in alkaline medium.



Study of reaction mixture composition showed that Barbier retro-reaction proceeds with C-C bond cleavage within carbon skeleton and is not practically directed to connected with skeleton substitute elimination.

For tertiary alcohols, such as tetrahydrobicyclopentadiene derivatives – C-C bond cleavage proceeds inside of bicyclic structure simultaneously in two directions resulting in two isomeric bromoketones mixture in 70:30 ratio, which were separated by column chromatography method and were identified.



1. *Domino Reactions in Organic Synthesis*. Lutz F. Tietze, Gordon Brasche, and Kersten M. Gericke, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2006**.

CHIRAL ADAMANTANE AND D_3 -TRISHOMOCUBANE CONTAINING 1,3,2-OXAZABOROLIDINES AS THE CATALYSTS FOR ASYMMETRIC KETONE REDUCTION

Yanenko O.V., Shubina T.E., Kushko A.O.

National Technical University of Ukraine «Kiev Polytechnic Institute»,

37, Peremogy Ave., 03056, Kiev, Ukraine,

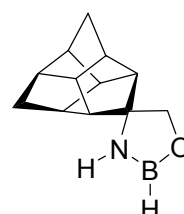
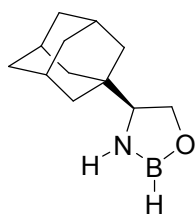
e-mail: kushko@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

The understanding of mechanisms of catalytic asymmetric reactions has substantially predetermined development of the major areas of biological and medical chemistry. Thus the dominating approach is application of both quantum-chemical methods, in particular DFT (density functional theory), and experimental researches [1]. However, the basic limitation of such strategy is the choice of modelling systems which could reflect adequately behaviour of the catalyst and allow carrying out of calculations of a high level. Chiral 1,3,2-oxazaborolidines (CBS-system), offered by Corey [2] are one of the most widespread homogeneous catalysts. For instance, reduction of prochiral ketones catalyzed by CBS-system now is one of the most efficient methods for preparation of enantiomeric pure secondary alcohols.

Hereby, we investigated the catalysts, containing the shielding a three-dimensional fragments such as- adamantane or D_3 -trishomocubane structures. Moreover, these catalysts have the different sources of asymmetric induction. For adamantane derivative, the source of induction is asymmetric carbon atom. But for D_3 -trishomocubane containing catalyst the source of induction is the girochiral hydrocarbon skeleton.

The main goal of our study is to compare, what type of chirality is capable to provide greater asymmetric induction and why. One of the tool to solve this problem is application of a combination of both experimental and computation (DFT (B3LYP/6-31G *) approach.

The optically pure catalysts have been prepared from corresponding racemic - 1,2-aminoalcohols using the wellknown traditional synthetic procedures. Enantiomers separation were carried out by the modified Martens method [3]. As test, we are applied the reaction of acetophenone reduction.



1. A.A. Fokin, A. O. Kushko, A. V. Kirij, A. G. Yurchenko, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2984-2995.
2. В.А. Глушков, А.Г. Толстиков, *Успехи химии*, **2004**, 73, 6, 632-661. E.J. Corey, C.J. Helal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1986-2012.
3. L. Reiners, J. Martens, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1997**, 8, 277-281.

ВПЛИВ ВМІСТУ ІНЕРТНИХ ДОМІШОК НА ЗАПОБІЖНІ ВЛАСТИВОСТІ ВИБУХОВИХ РЕЧОВИН

Т.В Шташкевич, Ф.Н Галіакберова, Ю.В Манжос
 ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
 83001, м. Донецьк, вул.Артема, 58, тел.:(062)337-17-33
 tat2ya@yandex.ru

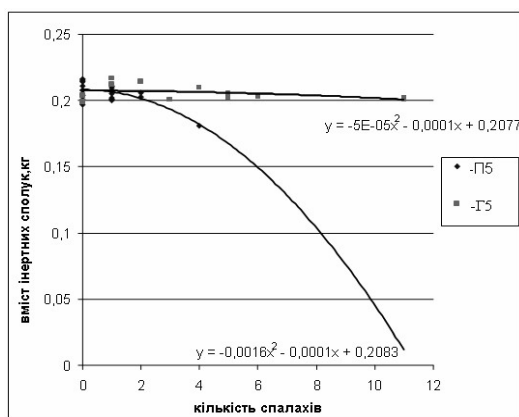
Вибухові роботи є на сьогоднішній день невід'ємним процесом гірничого виробництва. З їх допомогою у наш час видобувається біля 10% вугілля та виконується біля 40% підготовчих виробок. На підприємствах вугільної промисловості щороку витрачається біля 8 тис. тонн ВР, з них біля 5 тис. тонн - запобіжні.

Щоб уникнути вибуху, необхідно дотримуватись правил безпеки. Однією із найважливіших мір безпеки є застосування запобіжних вибухових речовин при підризних роботах у підземних виробках, небезпечних за газом та пилом.

Метою роботи є дослідження впливу вмісту інертних домішок на запобіжні властивості запобіжних вибухових речовин (амоніти Г5, П5).

Амоніти Г5, П5 являють собою порошкоподібну запобіжну водостійку ВР IV класу. Патрони з ВР випробовують у канальній мортири, що являє собою товстостінний сталевий циліндр зовнішнім діаметром не менш 300 мм із некрізним каналом довжиною (1050 ± 10) мм і діаметром $(55 \pm 1,0)$ мм. При цьому заряди ВР IV класу досилають до дна каналу. Візок із зарядженою мортирою обережно підштовхують впритул до фланця люка в днище штреку. Штрек може бути з рухливою або нерухливою діафрагмою, що представляє собою металеву трубу діаметром (1800 ± 30) мм і довжиною (15000 ± 500) мм. Один кінець штреку відкритий, а другий закритий днищем з люком 300-400 мм. Від вибухової машинки подають імпульс на ЕД заряду, що випробовується й після вибуху останнього візуально реєструють відбулося або не відбулося запалення метаноповітряної суміші.

Після проведення випробувань, по отриманим даним було побудовано графік.



Як видно з графіку кількість спалахів метаноповітряної суміші безпосередньо залежить від кількості інертних сполук у амоніті Г5 (хлориду натрію та нерозчинних речовин разом з графітом). Так, у випадках, де було найбільше спалахів – 11, кількість інгібітору складає 0,201 кг та 0,202 кг, у випадках з кількістю спалахів 5 – вона становить 0,205 кг і 0,210 кг, а у випадках, коли спалахи не спостерігалися, вміст інертних сполук становить більш 0,205 кг.

Графік – Залежність кількості спалахів від кількості інертних сполук у амонітах Г5, П5

Інертною сполукою у П5 є хлорид натрію, поліфосфати та нерозчинні речовини разом з графітом. З того ж графіку видно, що у випадку, де кількість спалахів складала 4, вміст інертної сполуки у ВР була 0,181 кг на 1 кг ВР, при 2 спалахах – 0,206 кг та 0,203 кг, а у випадках, коли спалахи не спостерігалися, вміст інертної сполуки складала 0,208 кг, 0,211 кг та 0,216 кг. Як видно з графіків, у амоніті Г5 запобіжні властивості виявлені краще ніж у П5.

Наступним етапом є врахування якості та чистоти інертних домішок, використаних при виробленні амонітів: хлорид натрію, поліфосфати, нерозчинні сполуки разом із графітом.

КАРБОКСИЛВМІСНІ ФОСФОНІЄВІ СОЛІ – ПОТЕНЦІЙНІ БІОЛОГІЧНО АКТИВНІ РЕЧОВИНИ

Кушнірук А.М.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

58012, м.Чернівці, вул.Коцюбинського, 2, (037)2584840

e-mail: buk_olga@ukr.net

Застосування органічних сполук фосфору як високоактивних інсектицидів, медичних препаратів, екстрагентів, флотореагентів, комплексонів для виготовлення металів, добавок до змащувальних матеріалів стало стимулом глибоких та всебічних досліджень цього розділу органічної хімії. Представляє постійний інтерес пошук нових типів фосфорорганічних сполук.

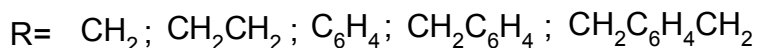
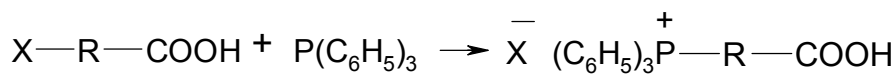
Особливо цікаві в плані практичного застосування фосфонієві солі, які містять біля атому фосфору ароматичні, гетероциклічні і конденсовані ароматичні системи. Знайдено, що деякі представники цього типу фосфонієвих солей проявляють значну фізіологічну активність.

Відома також біологічна активність моно- та дикарбонових кислот.

Від введення у молекулу ароматичних та аліфатичних карбонових кислот трифенілфосфонієвих угруповань ми чекали появу нових біологічних властивостей.

Метою роботи є синтез карбоксилвмісних фосфонієвих солей та їх амонієвих аналогів і вивчення біологічної активності синтезованих речовин.

Нами розроблені методики одержання трифенілфосфонієвих солей взаємодією галогенопохідних аліфатичних та ароматичних карбонових кислот з трифенілфосфіном:



Для порівняння біологічної активності синтезовані відповідні амонієві солі на основі триетиламіну, 5,6-бензохіноліну, піридину.

Склад і будову синтезованих сполук підтверджено даними елементного аналізу, спектральним аналізом, методами ТШХ, а також лужним гідролізом, у результаті якого відбувається відщеплення трифенілфосфонієвої групи у вигляді трифенілфосфіноксиду й утворюються відповідні похідні карбонових кислот.

Деякі з синтезованих речовин були досліджені на предмет ростостимулюючої активності по відношенню до насіння і молодих рослин кукурудзи, а також вивчена протимікробна дія стосовно грампозитивних та грамнегативних мікроорганізмів. Встановлені закономірності впливу будови одержаних сполук на фізіологічну активність.

Результати досліджень вказують на перспективність проведення синтезу та вивчення біологічної активності карбоксилвмісних фосфонієвих солей та їх амонієвих аналогів.

СЕКЦІЯ № 3:
ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ
ЕЛЕКТРОХІМІЇ

СОСТОЯНИЕ ИОНОВ И КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ (II) ИЗ ИМИНОДИАЦЕТАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

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

Исследование кинетики и механизма восстановления комплексов палладия (II) вызывает повышенный научный интерес, поскольку металл и его комплексные соединения широко используются на практике, в частности, в неорганических и органических синтезах, гальванотехнике, аналитической химии, электрохимии, биологии, медицине.

В гальванотехнике для нанесения функциональных покрытий металлами и сплавами, широко используются электролиты на основе комплексонов, поскольку они нетоксичны, устойчивы и легко утилизируются. Способность комплексонов к координации с другими лигандами и торможению электродного процесса в целом или отдельных его стадий позволяет управлять соответствующими электродными процессами и, следовательно, структурой и свойствами получаемых покрытий.

Цель работы – синтез, идентификация иминодиацетатных и *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II), исследование ионного состава иминодиацетатного электролита палладирования в зависимости от равновесной концентрации лиганда и pH раствора, кинетики электровосстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, содержащего избыток свободного лиганда.

Иминодиацетатные и *бис*-иминодиацетатные комплексы палладия (II) синтезировали из хлорида палладия (II) в растворе, содержащем избыток иминодиуксусной кислоты, 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 основных компонентов ($C_{Pd^{2+}} / C_{Ida^{2-}}$) и pH раствора образуются индивидуальные иминодиацетатные комплексы состава $PdIda$ и $Pd(Ida)_2^{2-}$.

Исходя из равновесий, протекающих в иминодиацетатном 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 $[Ida^{2-}]$ и pH раствора. Установлено, что основными формами существования ионов палладия (II) и лиганда в слабокислом иминодиацетатном электролите (pH 3.8), содержащем избыток свободного лиганда, являются комплексы $Pd(Ida)_2^{2-}$ и протонированная форма лиганда $HIda^-$. Соотношение данных форм внутри диффузионного слоя предопределяет кинетику и механизм восстановления палладия (II) из иминодиацетатного электролита, что согласуется с литературными данными.

Из вольтамперометрических измерений определены кинетические параметры (токи обмена, коэффициенты переноса, коэффициенты диффузии) электровосстановления *бис*-иминодиацетатных комплексов палладия (II) из электролита, содержащего избыток свободного лиганда, при pH 3.8. Определены энергии активации диффузии W_d и электровосстановления палладия (II) W_o из иминодиацетатного электролита. Оценена величина энергии активации перехода W_t . Показано, что скорость электродного процесса лимитируется реакцией перехода и диффузией восстанавливающихся ионов к поверхности электрода. В реакции перехода принимают участие комплексы $Pd(Ida)_2^{2-}$.

“GREEN” OR “ENVIRONMENTALLY FRIENDLY” INHIBITORS FOR CORROSION PROTECTION OF METALS

Yu.P. Vyshnevskaya, M.V. Byck, D.A. Tkalenko
National Technical University of Ukraine “KPI”
37, Peremoga prospect, Kyiv-56, 03056, Ukraine
vishnevsk@mail.ru

Corrosion of metals leads not only to the loss of metals but it is often the case of ecological catastrophes which occur due to the destruction of metal constructions. Thus, development of prevention methods of corrosion process is considered by many scientists. One of the most spreaded methods of metals corrosion rate decreasing is the use of organic and inorganic inhibitors. The most of known inhibitors refer to noxious and toxic compounds and their use deteriorates ecological situation. Therefore, it is necessary to develop methods of selecting inhibitors which would decrease metals corrosion rate and would not be harmful for environmental situation. We propose scientific approach for the selecting “ecologically friendly” substances.

The approach is based on the use of complex formation reactions between adding substances and cations of corroding metal. Substances whose complexes with iron cations have the highest value of stability constant and besides that have the lowest solubility in an aggressive medium are the most effective inhibitors. Due to formation of slightly dissolving complexes preventive layer is formed on the metal surface, which complicates contact of metal with the components of aggressive medium and inhibits anodic and cathodic partial electrode reactions. The mentioned criteria became basis for prognostication of inhibitive properties of organic and inorganic substances and for selecting “environment friendly” inhibitors. We discuss results of experiments when inhibiting effect in basic solutions is approached by combined input of organic substances and salts of calcium and also in acid solutions by combined input of organic substances and salts of Zn, Ni, Co. More attention was spared to cases, when metal-organic complexes appeared because of connections of added substances with cations of the protected metal.

The conducted analysis allowed to choose criteria for the directed selection of organic ligands. With the use of proposed method, several “green” inhibitors were chosen (carboxymethylcellulose, cysteine, polyhexamethyleneguanidine) [1, 2]. The approach examined for iron was then distributed for Zn, Cu, Al. This approach can be also useful for selecting inorganic corrosion inhibitors. The prospects of the use of this work come into question.

References

1. Вишневіська Ю.П., Ткаленко Д.А. Вплив карбоксиметилцелюлози на електрохімічну і корозійну поведінку заліза в сірчаноокислих розчинах // Доповіді Нац. академії наук України. – 2008. – №5. – С. 141-146.
2. Вишневіська Ю.П., Нижник Т.Ю., Ткаленко Д.А., Астрелін І.М. Вплив полігексаметиленгуанідину на електрохімічну та корозійну поведінку заліза у сірчаноокислих електролітах // Доповіді Нац. академії наук України. – 2008. – №8. – С. 121-125.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА СТАЛІ 12Х18Н10Т ЗА ПІДВИЩЕНИХ ТЕМПЕРАТУР ТА ТИСКІВ

Воробель В.І.

Фізико-механічний інститут ім.Г.В. Карпенка НАН України

м. Львів, вул. Наукова 5, 79601

vorobel_v@ipm.lviv.ua, тел.: 8 (0322)63-11-57

Проблеми корозії матеріалів у водних середовищах за високої температури під тиском є актуальними для атомної енергетики. Сукупний вплив агресивного високотемпературного водного середовища, та механічних навантажень прискорює зародження та ріст корозійно-механічних тріщин, що в результаті призводить до руйнування обладнання і аварійних позапланових зупинок енергоблоків, неповного використання їхнього ресурсу. Розробити ефективні засоби захисту елементів конструкцій від корозійних пошкоджень, спрогнозувати термін надійної експлуатації нового обладнання та встановити залишковий ресурс діючого можна знаючи механізм впливу різних факторів на взаємодію середовища з металами, які використовуються в атомній енергетиці.

Пришвидщення росту механічних тріщин в корозійному середовищі пов'язують з наявністю в їх вершині різного типу гальванопар. Нами досліджено поведінку гальванопари "свіжооновлена (СОП) – запасивована поверхня (ЗП)" сталі 12Х18Н10Т в знекисненій реакторній воді борного регулювання в інтервалі температур 25...300 °С за рівноважних тисків та показано її суттєвий вплив на прискорення підростання корозійно-втомних тріщин. Зменшення часу репасивації поверхні за умов функціонування гальванопари "СОП – ЗП" порівняно з репасивацією за її відсутності свідчить, що вона суттєво впливає на електрохімічну ситуацію в вершині корозійно-втомної тріщини. Очевидно, в результаті її роботи, оновлена поверхня вершини тріщини поляризується, внаслідок чого пришвидшуються анодні процеси, в т.ч. пасиваційні, на оновленій поверхні: до температури 130...150 °С – незначно, а за вищих температур – інтенсивніше, особливо силино – вище 230 °С.

Для оцінки кінетичних особливостей електрохімічних реакцій та встановлення корозійної поведінки сталі проводили поляризаційні дослідження сталі в робочому середовищі у вказаному інтервалі температур.

Встановлено, що зі зростанням температури від 25 до 300 °С швидкість її корозії сталі збільшується майже на два порядки. Проте за всіх температур вона знаходиться в стійкому пасивному стані, про що свідчить пасивна область на поляризаційних залежностях. Корозія сталі контролюється анодними процесами. Натомість граничні катодні струми змінюються незначно. Тобто зростання струмів корозії відбувається за рахунок підвищення швидкості анодних процесів.

Наявність петлі гістерезису на анодних вітках поляризаційних залежностей свідчить про схильність сталі 12Х18Н10Т за цих умов до пітінгоутворення, що підтверджує і візуальний огляд зразків після експерименту. Петля гістерезису охоплює діапазон потенціалів, в яких пітінги, що розвиваються, не репасивуються. Потенціал корозії сталі за всіх температур, за яких проводили дослідження, знаходиться поза зоною петлі гістерезису. Тобто, пітінги, які зародилися з якоїсь причин, будуть пасивуватися і не буде відбуватися їхній подальший розвиток. Співвідношення $\Delta\phi$ -критеріїв свідчить, що схильність сталі 12Х18Н10Т в реакторній воді борного регулювання до пітінгової корозії є найменшою за ~ 125 °С.

Підвищення окисно-відновного потенціалу системи обумовить розвиток активних пітінгів, які можуть стати центрами зародження корозійно-механічних тріщин і призведуть до швидшого руйнування конструкцій.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СТАЛІ 20 В ХЛОРИДНО-СУЛЬФІДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Сисин Г.М.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

79601, м. Львів, вул. Наукова, 5, тел. (0322)635711

galyna_1721@ipm.lviv.ua

Як відомо, в газовидобувній та нафтохімічній промисловості корозійно-механічне руйнування сталей і сплавів відбувається переважно під впливом H_2S . З метою оцінки працездатності металів для тестових лабораторних випробувань металів на їх опірність ініційованому воднем розтріскуванню та сірководневому розтріскуванню під напруженням використовують сірководневий розчин NACE. Проте багато інших середовищ, зокрема, пластові води окремих родовищ, стічні води, що містять домішки сульфід-іонів, які можуть стимулювати загальну та локальну корозію, а за певних умов і прискорене корозійно-механічне руйнування сталей є мало досліджені у нейтральних і слаболужних мінералізованих середовищах з домішками сульфідів.

Характер корозії та електрохімічні властивості сталі 20 вивчали у водних розчинах з різним рН та домішками хлорид- та сульфід-іонів: 0,7% Na_2S та 0,4% $NaOH$ (рН12), 3,7% HCl (рН1), 3,5% $NaCl$ (рН6) та 0,7% Na_2S +3,5% $NaCl$ (рН 12). Для мікроструктурних досліджень і локального хіманалізу використовували електронний мікроскоп EVO 40XVP. Використовували насичений хлорид срібний електрод порівняння.

Встановлено, що у розчині Na_2S сталь 20 пасивується, хоча швидкість корозії вища, ніж у розчині $NaOH$ за такого ж рН (0,032 проти 0,016 mA/cm^2). Додавання до сульфідного розчину $NaCl$ не змінює швидкості корозії та характеру анодних процесів за потенціалів $E < -30$ мВ. За вищих потенціалів істотно прискорюється анодне розчинення. За потенціалу корозії $E_{кор} = -640$ мВ, що відповідає області пасивності -800...-600 мВ на поверхні утворюються виразки. За потенціалу -520 мВ (пік на анодних поляризаційних кривих) поверхня вкрита темною плівкою з набагато меншими від попередніх локальними осередками розчинення. За потенціалу -285 ± 20 мВ швидкість анодного процесу зменшується, й вся поверхня покривається рихлими продуктами корозії під якими розвиваються виразки різної величини. За потенціалу $E \geq -30$ мВ процес аналогічний, але протікає з більшою швидкістю. У розчинах 3,5% $NaCl$ та 3,7% HCl сталь 20 активно розчиняється зі швидкістю 0,021 та 0,68 mA/cm^2 , відповідно.

У розчині, що містить 0,7% Na_2S + 3,5% $NaCl$ за потенціалів корозії на поверхні сталі формується захисна плівка, про що свідчить різке падіння густини струму зі зменшенням швидкості розгортки потенціалу та низькі його значення. Проте ця плівка є тонка та несучільна. Згідно локального хіманалізу можна припустити, що плівка складається з оксидів та сульфідів заліза. Сульфід-іони наявні тільки в центрі виразок в кількості 0,69% (вміст $Cl^- = 0,62\%$ по всій поверхні). За потенціалу -520 мВ вміст S^{2-} в центрі виразок зростає до 2,1%, вміст хлорид-іонів становить 3,99% ($Cl^- = 0,71\%$ по всій поверхні). За потенціалів -285 та -30 мВ хлориди протидіють утворенню суцільної плівки сульфідів, середній вміст S^{2-} на поверхні становить 1,27% ($Cl^- = 3,38\%$ по всій поверхні) при $E_{пол} = -285$ мВ та 4,72% по всій поверхні ($Cl^- = 2,39\%$) при $E_{пол} = -30$ мВ.

Отже, сумісна дія хлоридів та сульфідів в середовищі проявляється в інтенсифікації виразкової корозії сталі 20. Зростання потенціалу поляризації на межі розділу метал-середовище інтенсифікує розчинення металу. За потенціалу -520 мВ кородує вся поверхня з утворенням плівки сульфідів. Наявність хлоридів спричиняє локальні корозійні процеси, проте прискорення загальної корозії дещо їх нівелює.

ВПЛИВ ПРИРОДИ ПІДКЛАДКИ НА СПІВОСАДЖЕННЯ ІМПУЛЬСНИМ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ КАДМІЮ ТА ТЕЛУРУ У ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНИХ РОЗЧИНАХ

Калимон Я.А., Білань О.І.

Національний університет „Львівська політехніка”

вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, тел. (380 322) 72 47 33, 258 27 58

e-mail: bilan@polynet.lviv.ua

Вивчено вплив матеріалу підкладки на морфологію напівпровідникової системи Cd-Te отриманої імпульсним електролізом з диметилсульфоксидних розчинів 0,01...0,1M TeCl_4 + 0,5M CdCl_2 . Показано, що за формування плівок на графіті та ІТО-склі за однакового потенціалу їх склад змінюється не суттєво, тоді як розмір кристалітів різко зменшується (рисунок).

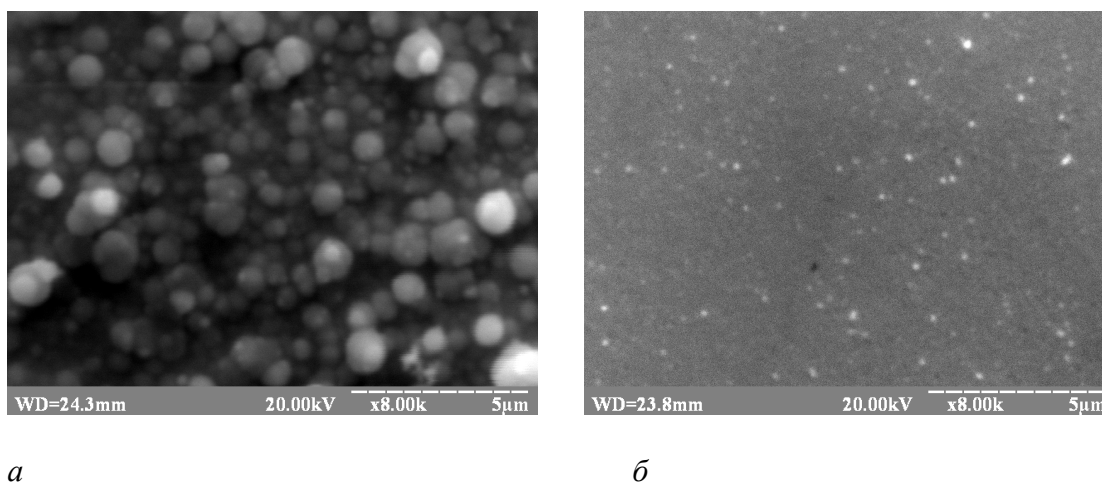


Рисунок. Морфологія осаду Cd-Te отриманого на графіті (*a*) та ІТО-склі (*б*) з розчину 0,05M TeCl_4 + 0,5 M CdCl_2 у DMSO за 20 °C, за тривалості імпульсу 0,1с та паузи 0,3 с і потенціалів -2,0 В та -1,0 В відповідно

Розглянуто вплив тривалості імпульсів (τ_i) та пауз (τ_n) й амплітуди катодного потенціалу на морфологію напівпровідникової системи Cd-Te. Встановлено, що із зростанням τ_i збільшується частка кадмію в осаді, зменшується розмір кристалітів і спостерігається тенденція до формування дисперсних покривів. Збільшення τ_n спричиняє збільшення вмісту телуру й утворення щільних рівномірних плівок.

Отримані плівки системи Cd-Te на ІТО-склі проявляють фоточутливість в області довжин хвиль 345...678 нм.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИАНИЛИНОВЫХ ПЛЕНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЕМ

Байрачный Б.И., Ляшок Л.В., Афонина И.А., Орехова Т.В.

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”

ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002, т. 8(057)707-67-91

afon.iren@rambler.ru

Проводящая полимерная матрица – полианилин является перспективным носителем для электрокатализаторов на основе металлов платиновой группы при разработке электродных материалов для амперометрических сенсоров, топливных элементов, суперконденсаторов.

Несмотря на большое число известных датчиков водорода, интерес к созданию простых и эффективных приборов продолжает возрастать. К таким приборам можно отнести электрохимические датчики, в основу которых положено взаимодействие водорода с благородным металлом – палладием.

Создание каталитически активного электрода осуществлялось диспергированием палладия в проводящую полимерную матрицу. Включение металла в матрицу проводящего полимера создает оптимальные условия, при которых металл находится в высокодисперсном состоянии, а полимерная матрица обеспечивает хорошую электронную и ионную проводимость. Благодаря высокой пористости через нее легко диффундирует водород. При этом расход благородного металла резко снижается, а в качестве токоотводящих слоев можно использовать подложки из неблагородных металлов или углеродных материалов.

Электросинтез полианилина (ПАН) проводили в растворах хлорной, соляной и серной кислот на стеклоуглероде, бутылкаучуке, титане, тантале при циклировании потенциала в диапазоне $E = -0,2 \div 1,0$ В.

Для циклического синтеза ПАН характерны цикловольтамперограммы с возрастающей от цикла к циклу площадью, что отражает увеличение общей поверхности и массы полимера.

Разработан комбинированный режим синтеза ПАН, который позволяет существенно ускорить процесс образования полимера при одновременном повышении электрической проводимости и адгезии к подложке.

Для получения порошкообразного ПАН электросинтез необходимо проводить в гальваностатическом режиме с последующим допированием.

Для повышения электропроводности в полимерную матрицу вводили электропроводящие и порообразующие добавки.

Были исследованы различные способы синтеза системы Pd-полианилин. Проводились исследования электрохимического поведения Pd-ПАН системы, которая возникает при электроосаждении палладия на ПАН и Pd-ПАН системы, полученной циклированием потенциала электрода в растворе хлорной кислоты с анилином и палладием.

Следует отметить, что характеристики полианилина, как матрицы для осаждения металла, зависят от ряда факторов, в частности, от потенциала, который влияет на электропроводность ПАН.

Электроды показывают линейную равновесную зависимость тока от концентрации водорода при испытаниях в сенсорных системах, что свидетельствует о возможности их использования для детектирования водорода.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ ОТРАБОТАННОГО СПЛАВА

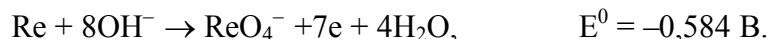
Ляшок Л.В., Семкина Е.В., Орехова Т.В., Муконин А.И., Токарева И.А.

*Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"**ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002, т. 8(057)707-67-91**syomk-elena@yandex.ru*

В настоящее время в различных отраслях техники, электроники, технологии переработки нефти все большее распространение находят редкие тугоплавкие элементы, одним из которых является рений. Рений и его сплавы обладают рядом весьма ценных свойств, таких как высокая жаропрочность, коррозионная стойкость, повышение скорости эмиссии электронов. Нанесение рениевых покрытий на различные металлы позволяет придать им каталитические свойства. Поэтому становится актуальной задача увеличения производства этого металла путем его извлечения из отходов с помощью эффективных технологических схем. Сплавы редких металлов перерабатывают теми же методами, что и отходы чистых металлов, но их переработка затруднена взаимным влиянием компонентов сплава на параметры технологических процессов.

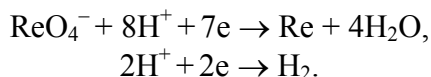
Наиболее дешевым и не требующим сложного оборудования является электрохимический метод. Анодное растворение сплава, содержащего рений, вольфрам и молибден проводили в щелочном электролите (40% NaOH) с непрерывной циркуляцией раствора, при этом в нем образовывались соли рения, вольфрама и молибдена. С помощью анализа анодных поляризационных кривых растворения сплава нами были определены условия процесса активного травления: температура 40-50 °С, анодная плотность тока 100–150 А/дм², выход по току – 95-98%.

В процессе электрохимического окисления тугоплавкие металлы не переходят в раствор непосредственно в виде металла, а образуют поверхностные пленки, состоящие из их соединений. Рений растворяется с образованием перренат-иона:



Для извлечения рения после фильтрования к фильтрату добавляли избыток раствора калий хлорида с концентрацией 50 г/дм³ и после упаривания кристаллизовали калий перренат. Из маточного раствора получили искусственный шеелит с дальнейшим выделением из него вольфрама и молибдена в виде металлического порошка.

Электролитические рениевые покрытия получали из перренатных растворов с добавлением серной кислоты. Выделение рения происходило при потенциалах отрицательнее -0,03 В. Вследствие значительной катодной поляризации осаждение металла сопровождается выделением водорода:



Большое влияние на выход по току рения оказывает кислотность раствора. При отсутствии кислоты выход по току металла практически равен нулю, а с увеличением ее концентрации – возрастает. При значениях pH выше 1,2 выход по току снижается и могут образовываться низшие оксиды рения, которые затрудняют его разряд, осадки при этом темнеют.

Подобраны режимы для получения рения в виде порошка. Синтезированы модифицированные рением электродные материалы на металлической и полимерной основе, обладающие каталитической активностью.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОКОАГУЛЯЦИИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОКОВ

Мельник Е.С., Трунова И.А.

Сумской государственной университет

Україна, 40007, г. Сумы, ул. Римского-Корсакова 2, тел. (0542) 331-205

e-mail: ger.cog@mail.ru

При очистке хромосодержащих стоков гальванопроизводства наиболее перспективным, на сегодня является метод электрокоагуляции. К достоинствам метода относятся: компактность установок, простота управления, малая чувствительность к изменениям условий процесса, получение шлама с хорошими структурно-механическими свойствами. Недостатком является значительный расход профильного металла, значительные затраты электроэнергии.

Перспективным направлением в разработке новых электрокоагуляторов следует считать поиск новых конструкций анодорастворимых электродов способных обеспечить высокую поверхность контакта фаз. Одним из вариантов может быть использование металлической стружки для генерации коагулянта. Предложенные стружечные электрокоагуляторы имеют ряд недостатков, к которым относится зашламление межэлектродного пространства, повышенный расход электроэнергии, невозможность достижения ПДК и создания замкнутых систем водооборота.

Нами была разработана установка, исключая вышеизложенные недостатки.

Электролизер представлял собой проточную цилиндрическую емкость, выполненную из диэлектрического материала - полипропилена. Катодом служили две стальные пластины, изогнутые по форме емкости. Анод был выполнен в виде цилиндрической перфорированной титановой ячейки, расположенной в центральной части электролизера и заполненной загрузкой из железной стружки марки Ст.3.

Предлагаемая конструкция электрокоагулятора позволяла создать равный зазор между электродами по всей площади контакта, увеличить рабочую поверхность насыпного растворимого электрода и скорость его растворения. В конечном итоге мы получили результаты, свидетельствующие об увеличении производительности аппарата и снижении энергозатрат.

Общая схема установки представлена на рис.1.

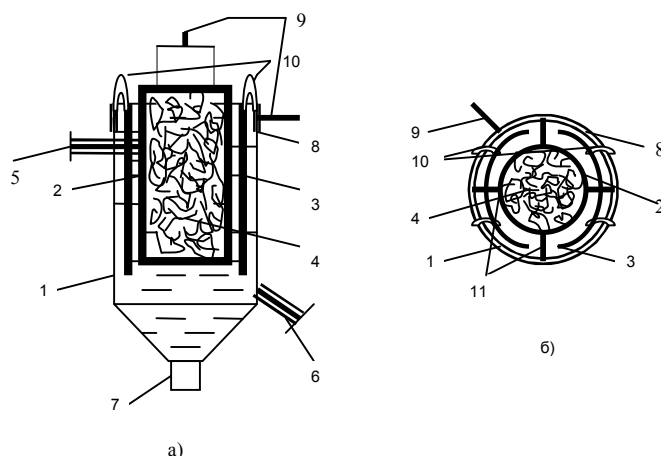


Рис. 1 Электрокоагулятор: а) продольный разрез; б) вид сверху
1- корпус; 2 – ячейка анода; 3 – катод; 4 – стружка;
5 – патрубок ввода стоков; 6 – патрубок вывода стоков; 7 – шламоборник;
8 – обруч для закрепления катода, 9 – токоподводы, 10,11- штуцера для закрепления катода и анода.

Концентрация шестивалентного хрома в подаваемых на очистку стоках не превышала 100 мг/л. Наиболее высокая степень извлечения ионов хрома (VI) - 99,96% достигалась при удельном расходе электроэнергии 8,5 Втч/л.

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ СУЛЬФАТНИХ ТА МЕТАНСУЛЬФОНОВИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НІКЕЛЮВАННЯ

Скнар І. В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
49005, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8, тел/факс(0562) 47-33-25
e-mail: galtex@ukr.net

Електролітичне нікелювання відноситься до одного з найбільш поширених та запитаних процесів сучасної гальванотехніки. Гальванічні покриття нікелем застосовуються, як для декоративно-захисної обробки товарів побутового вжитку, так і для надання поверхні спеціальних функціональних властивостей. Електрохімічно одержаний нікель знаходить використання у радіоелектроніці, аерокосмічній промисловості, електроформуванні тощо.

Нікелеві гальванопокриття, як правило, наносяться із сульфатних електролітів типу Уотса. Однак, для одержання товстих малонапружених осадків можна використовувати і електроліти на основі метансульфонату нікелю. Покриття із заданими фізико-механічними властивостями осаджуються у присутності в електроліті спеціальних сірковмісних органічних добавок.

Дослідження проводились у наступних електролітах: сульфатному – $1\text{M NiSO}_4 + 0,3\text{M NaCl} + 0,7\text{M H}_3\text{BO}_3$ та метансульфоновому (метансульфонатному) – $1\text{M Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,3\text{M NaCl} + 0,7\text{M H}_3\text{BO}_3$. У якості органічних добавок використовувались ортоарилсульфонат натрію та сахаринат натрію. Поляризаційні залежності одержані за допомогою потенціостату IPC-PRO з програмним забезпеченням IPC-2000. Робочим електродом був обраний платиновий електрод, на який безпосередньо перед вимірюваннями наносилось нікелеве покриття з сульфатного електроліту. Внутрішні напруження вимірювались методом гнучкого катоду. Мікротвердість визначалась на приладі ПМТ-3 при навантаженні 100 грамів. Товщина покриття 25 мкм.

Проведено порівняльний аналіз впливу сірковмісних добавок на електроосадження нікелю із сульфатних та метансульфонових електролітів та його фізико-механічні властивості за температури електроліту 333 К і рН3. Встановлено, що із метансульфонового електроліту у присутності досліджуваних добавок нікель виділяється з меншою перенапругою у порівнянні з сульфатним електролітом. Введення у метансульфоновий електроліт ортоарилсульфонату призводить до значного зменшення внутрішніх напружень розтягнення вже при концентрації 6 ммоль/л. Практично ненапружені осадки, в усьому досліджуваному діапазоні густин струму електроосадження ($2\text{--}7\text{ А/дм}^2$), можна одержати при концентрації добавки 14 ммоль/л. Мікротвердість нікелю збільшується при підвищенні концентрації ортоарилсульфонату, що, ймовірно, пов'язано із збільшенням вмісту сірки у покриттях. Залежності внутрішніх напружень і мікротвердості нікелевих осадків від концентрації ортоарилсульфонату у сульфатному електроліті аналогічні. Однак, значення мікротвердості дещо нижчі і в досліджуваному діапазоні густин струму коливаються в більшому інтервалі.

Дія сахаринату натрію на внутрішні напруження нікелю у сульфатному електроліті більш інтенсивна у порівнянні з метансульфоновим електролітом і при концентрації більше 0,4 ммоль/л в покритті спостерігаються напруження стискання. Крім того, відмінність значень внутрішніх напружень для різних густин струму у метансульфоновому електроліті менша ніж у сульфатному. Мікротвердість нікелю, одержаного із метансульфонового електроліту, має більш слабку залежність від концентрації сахаринату натрію ніж у випадку сульфатного електроліту.

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН НА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ОЛОВА ІЗ МЕТАНСУЛЬФОНОВИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Харенко О. В., Скарп Ю. Є.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
49005, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8, тел/факс(0562) 47-33-25

Гальванічні покриття оловом та його сплавами знаходять широке застосування в електроніці та електротехніці в якості антикорозійних та здатних до паяння покриттів. Останнім часом для електроосадження олов'яних покриттів використовують електроліти на основі метансульфонові кислоти. У порівнянні з сірчанокислими розчинами, у метансульфонових електролітах окиснення двовалентного олова і подальший гідроліз чотирьохвалентного олова протікає зі значно меншою швидкістю. Солі метансульфонові кислоти також витісняють з виробництва токсичні борфториди, а масовий синтез кислоти обумовлює її доступну вартість.

Відомо, що для електроосадження компактних, добре зчеплених з основою олов'яних покриттів у електроліті необхідна наявність поверхнево-активних речовин. Тому метою даної роботи було дослідити вплив аніоноактивних та неіоногенних поверхнево-активних речовин на кінетику електроосадження олова з метансульфонових електролітів і структуру отриманих покриттів за відсутності блискоутворюючих добавок і при введенні їх в електроліт. Також було визначено і порівняно поверхневу активність досліджуваних поверхнево-активних речовин. В якості неіоногенних поверхнево-активних речовин досліджувались оксиетильовані жирні спирти препарат ОС-20 і синтанол АЛМ-10 та оксиетильований β -нафтол, в якості аніоноактивних поверхнево-активних речовин – сульфопропіловий ефір поліалкоксильованого β -нафтола калієвої солі, калієва сіль поліетиленгліколь-алкіл-(3-сульфопропіл)-діефіра і калієва сіль сульфопропільованого алкоксилата. В якості подрібнювачів зерна досліджували формальдегід (37 % розчин) і бензальдегід.

Дослідження показали, що величина граничного адсорбційного струму виділення олова у присутності в електроліті оксиетильованого β -нафтола вища, ніж у випадку синтанолу АЛМ-10 і препарату ОС-20. Граничний адсорбційний струм, отриманий при використанні калієвої солі сульфопропільованого алкоксилата і сульфопропілового ефіра поліалкоксильованого β -нафтола калієвої солі значно вищий, ніж у присутності калієвої солі поліетиленгліколь-алкіл-(3-сульфопропіл)-діефіра. Було встановлено, що олов'яні покриття, отримані при використанні сполук, до складу яких входить β -нафтольна група (оксиетильований β -нафтол та сульфопропіловий ефір поліалкоксильованого β -нафтола калієвої солі), відзначаються меншими розмірами кристалів у порівнянні з осадками, отриманими у присутності поверхнево-активних речовин, які не містять бензольного кільця. Електроосадження більш дрібнокристалічних покриттів для оксиетильованого β -нафтола досягається у присутності формальдегіда, а для сульфопропілового ефіра поліалкоксильованого β -нафтола калієвої солі при введенні у електроліт бензальдегіда.

На основі отриманих даних з виходу за струмом і ступеню дрібнокристалічності олов'яних покриттів можна зробити висновок, що в метансульфонових електролітах лудіння найбільш перспективним є використання аніоноактивних та неіоногенних поверхнево-активних речовин, до складу яких входить β -нафтольна група, із одночасним введенням у електроліт блискоутворюючих добавок.

ОСАДЖЕННЯ СРІБЛА ІМПУЛЬСНИМ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ В АЦЕТОНІТРІЛЬНИХ РОЗЧИНАХ

Мазур І.П., Білань О.І.

Національний університет „Львівська політехніка”

вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, тел. (380 322) 72 47 33, 258 27 58

E-mail: kunty@polynet.lviv.ua

Вивчено вплив умов електрохімічного одержання дисперсного срібла на графітовій підкладці (концентрації іонів Срібла в ацетонітрилі (AN), значень катодного потенціалу, параметрів імпульсного струму) на морфологію осаду. На прикладі 0,1 М розчину AgNO_3 показано, що за переходу від потенціостатичного електролізу до імпульсного спостерігається тенденція до зміни морфології частинок від дендритних утворень (рисунок, *а*) до формування мікрокристалів правильної форми (фрагмент *б*). Водночас зменшуються розміри представницьких частинок і зростає ступінь заповнення поверхні підкладки.

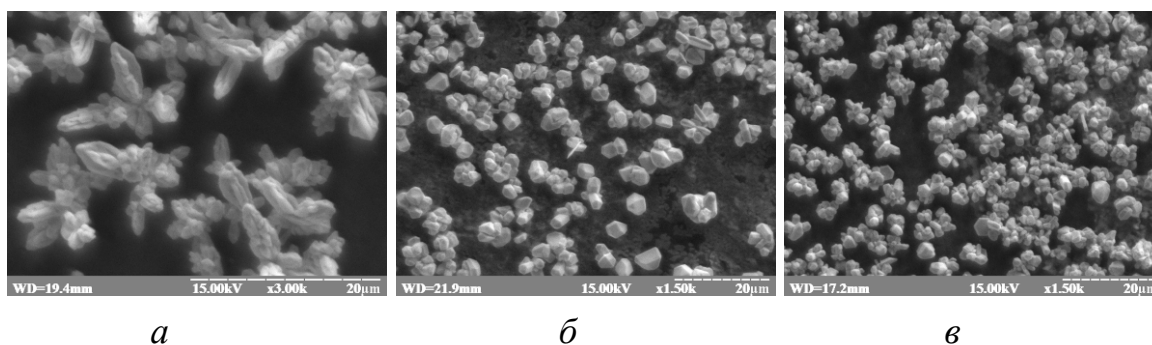


Рисунок. РЕМ-знімки срібла отриманого з 0,1М AgNO_3 в AN за стаціонарного (*а*) та імпульсного (*б*, *в*) електролізу з частотою 10 Гц і шпаруватістю 10 % за 20 °С та $E = -1,0$ В (*а*, *б*) і $-1,5$ В (*в*)

Збільшення потенціалу за імпульсного електролізу призводить до зменшення розмірів мікрокристалів без суттєвих змін їх форми (фрагменти *б*, *в*). При тому спостерігається формування компактніших осадів за рахунок агломерації, однак щільні плівки не утворюються.

Показано, що головними параметрами впливу на форму і розміри мікрокристалів срібла є частота і шпаруватість імпульсного струму та концентрація іонів Срібла в електроліті.

ОСАДЖЕННЯ НІКЕЛЮ ІМПУЛЬСНИМ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ У ДИМЕТИЛФОРМАМІДНИХ РОЗЧИНАХ

Топчак Р.В., Охремчук Є.В., Трунов І.В.

Національний університет „Львівська політехніка”

вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, тел. (380 322) 72 47 33, 258 27 58

E-mail: kunty@polynet.lviv.ua

Вивчено осадження нікелю імпульсним електролізом з диметилформамідних розчинів (DMF) NiCl_2 . Показано, що порівняно із потенціостатичним електролізом [1] імпульсний сприяє формуванню компактних гладких плівок, що складаються із мікронних кристалітів (рисунок). Однак, осад відзначається високою напруженістю і самовільно розтріскується (фрагмент *а*). Це можна пояснити адсорбцією молекул високодонорного органічного апротонного розчинника (DMF) на кристалічних зародках під час росту покриття.

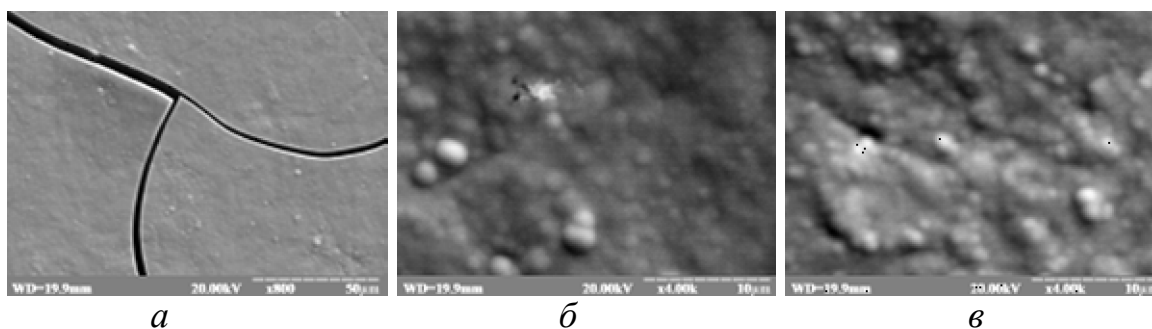


Рисунок. РЕМ-знімки нікелю отриманого імпульсним електролізом з 0,15M NiCl_2 у DMF за частоти 10 Гц, шпаруватості 10 % та $E = -2,0$ (*а*, *б*) і $-2,5$ (*в*) В і 20 °С

Досліджено вплив параметрів імпульсного струму (частоти і шпаруватості), концентрації іонів Нікелю, значень катодних потенціалів, температури і природи підкладки на морфологію катодного осаду. Показана можливість отримання нікелевих плівок і дисперсного осаду. У випадку останнього встановлена кореляція між геометрією представницьких частинок й умовами електроосадження.

1. Кунтий О.І., Охремчук Є.В., Хома М.С. Електрохімічне осадження нікелю в апротонних розчинниках // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2003. – т.39, № 6. – С. 103-105.

ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ХРОМОВИХ ПОКРИТТІВ З РОЗЧИНІВ СОЛЕЙ Cr(III) ІМПУЛЬСНИМ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ

Красинський В.О., Бутиріна Т.Є., Проценко В.С.

Державний вищий навчальний заклад “Український державний хіміко-технологічний університет”

49005, г. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8, тел/факс 8-0562-47-36-27

e-mail: butyrina@ukr.net

Відомо, що в гальванотехніці для покращення технологічних параметрів процесів електроосадження металів і набуття корисних властивостей отримуваними покриттями широко використовуються нестационарні режими електролізу. Наприклад, застосування імпульсного струму в хромоокислих електролітах призводить до збільшення виходу за струмом хрому та швидкості його осадження, підвищує розсіювальну та укривну здатності електролітів, дає змогу отримувати дрібнокристалічні безпорові осади з низькими внутрішніми напруженнями.

Альтернативою екологічно небезпечним технологіям на основі сполук Cr(VI) є використання розчинів сполук тривалентного хрому. На постійному струмі в електролітах на основі солей Cr(III) можливе електроосадження покриттів товщиною лише до 10 мкм, що обмежує області їх застосування. Можна припустити, що імпульсний електроліз дозволить отримувати якісні товстошарові покриття.

В даній роботі вивчено вплив режиму імпульсного електролізу на електроосадження хрому з сульфатно-форміатного електроліту «ДХТІ-трихром» (на основі сполук тривалентного хрому) та зовнішній вигляд хромових осадів. Установлено, що при сталих значеннях кількості пропущеної через систему електрики і тривалості імпульсу ($\tau_{\text{імпульсу}} = 1$ с) вихід за струмом хрому знижується зі збільшенням тривалості паузи. Використання імпульсного струму призводить до покращення зовнішнього вигляду покриттів і їх функціональних властивостей (збільшуються мікротвердість і адгезія осадів до основи, зменшуються внутрішні напруження). Якісні блискучі хромові осади з найбільшим виходом за струмом утворюються за наступних умов імпульсного електролізу: $\tau_{\text{імпульсу}} = 1$ с; $\tau_{\text{паузи}} = 1$ с; $i_k = 15$ А/дм².

Слід зазначити, що отримані на імпульсному струмі хромові покриття мають неоднорідну поверхню – спостерігається значний пітинг, зумовлений утворенням на катоді великої кількості бульбашок газоподібного водню. Для запобігання цього явища в гальванотехніці широко використовують поверхнево-активні органічні речовини (ПАОР), наприклад, з класу оксигетильованих спиртів (так звані антипітингові добавки). Нами встановлено, що при електролізі на постійному струмі введення до складу досліджуваного електроліту хромування таких ПАОР дозволяє практично у повній мірі запобігти утворенню пітингу, але при цьому отримувані покриття мають велику шорсткість. Використання ж імпульсного електролізу в електроліті, що містить антипітингові добавки, призводить до утворення якісних товстошарових покриттів. Вихід за струмом хрому при цьому трохи знижується.

Таким чином, показано, що при осадженні хрому з розчину його тривалентних сполук на імпульсному струмі стає можливим отримання товстошарових покриттів (декілька десятків мікрометрів) та спостерігається помітне покращення властивостей утворюваних осадів. Для отримання хромових осадів значної товщини із заданими функціональними характеристиками, без пітингу пропонується одночасне використання поверхнево-активних органічних антипітингових добавок у складі сульфатно-форміатного електроліту «ДХТІ-трихром» та імпульсного режиму електролізу.

ЩОДО МЕХАНІЗМУ АНОДНОГО РОЗЧИНЕННЯ МАГНІЮ

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

Одним з ефективних методів боротьби з корозією систем водотеплопостачання є магнієвий захист. Він полягає у створенні тонких фазових бар'єрних плівок з продуктів анодного розчинення магнію на кородуючих поверхнях у водних нейтральних середовищах. Механізм формування захисних шарів вивчений недостатньо. Немає відомостей, які саме частки продуктів анодного розчинення приймають участь у формуванні захисного шару та тривалість їх існування.

Відомо, що при анодному розчиненні магнію спостерігається ряд аномалій. Так, зменшення маси анода не відповідає закону Фарадея при умові розчинення магнію за двовалентним механізмом

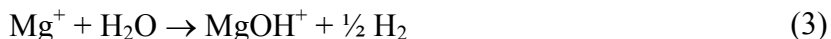


Також має місце так званий від'ємний диференціальний ефект. Суть цього явища полягає в тому, що швидкість виділення водню на аноді збільшується зі збільшенням густини прикладеного анодного струму, порівняно зі швидкістю виділення водню в стаціонарних умовах.

Для пояснення цих явищ Roy L. Pety та ін. у 1954 році висунув гіпотезу щодо утворення в первинному процесі на аноді одновалентного магнію:

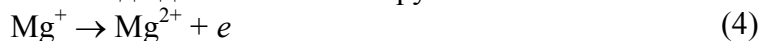


Далі припускалось окиснення Mg^+ присутнім в розчині окисником, або самим розчинником (вода) до двовалентного:



Pety експериментально виявив, що середня валентність утворених йонів металу знаходиться в межах 1,33-1,66. Також він показав, що одновалентний йон може існувати в розчині певний час – спостерігалось відновлення окисників на певній відстані від аноду.

Marvin D. Rausch та ін. (1956 рік) підтвердив, що при анодному розчиненні магнію утворюються йони одновалентного металу. У присутності окисника вони окиснюються хімічно в об'ємі розчину до двовалентних (3). У випадку відсутності окисника Mg^+ повертається до аноду і окиснюється там до двовалентного струмом:



Існування одновалентного магнію було підтверджено G. Song та ін. у 1997 році. За допомогою імпедансної спектроскопії він показав, що при анодному розчиненні магнію утворюються йони одновалентного металу. Також ним запропонований механізм від'ємного диференціального ефекту за участю йонів одновалентного магнію, що добре узгоджується з експериментальними даними.

Atrens та Dietzel (2007 рік) узагальнили експериментальні дані та постулювали, що (I) розчинення магнію відбувається з утворенням проміжних частинок – йонів одновалентного магнію і, (II) ці частинки існують протягом часу, достатнього для їх подальшого окиснення в об'ємі розчину. Таким чином можна сподіватися на участь йонів одновалентного магнію у процесі формування захисної плівки на кородуючій поверхні при вивченні механізму магнієвого захисту від корозії. Тому в подальших дослідженнях планується співставити тривалість існування часток з часом проходження води в оборотних системах тепловодопостачання.

ДОПОМІЖНИЙ ЕЛЕКТРОД ГАЛЬВАНІЧНОГО СЕНСОРА ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

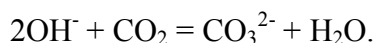
Косогін О.В., Дзюрбас Н.А.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

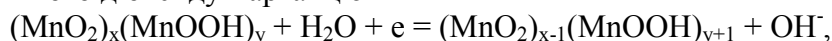
пр. Перемоги, 37, корп.4, м. Київ, 03056, Україна

E-mail: kosogin@meta.ua

Визначення концентрації діоксиду вуглецю в повітряному середовищі можливе з використанням струмоутворюючого процесу, який перебігає на робочому електроді при зміні рН електроліту під впливом абсорбованого з повітряного середовища діоксиду вуглецю



При цьому на робочому електроді сенсору перебігає реакція відновлення нестехіометричного діоксиду марганцю



яка компенсує витрату гідроксид-іонів при абсорбції CO_2 . Для такого робочого електроду необхідно розробити допоміжний електрод, який дозволить би забезпечити сталий потенціал робочому електроду, або створити надійний електрод порівняння для розробки триелектродного сенсора діоксиду вуглецю. Проте триелектродним сенсорам притаманні такі недоліки, як необхідність в зовнішньому потенціостатичному пристрої та значний час виходу на робочий режим після увімкнення.

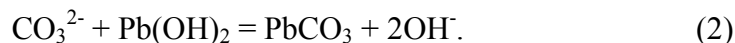
В сенсорі гальванічного типу допоміжний електрод повинен мати низьку поляризованість для забезпечення сталості потенціалу робочого електрода. Також до складу допоміжного електрода необхідно вводити речовини, що дозволяють підтримувати сталу величину рН електроліту, та поглинати утворені на робочому електроді карбонат-іони. Використання однакового матеріалу робочого та допоміжного електродів різної стехіометричності дозволить зменшити час виходу сенсора на робочий режим після виготовлення та забезпечить низький фоновий струм, тобто високу роздільну здатність. У тому випадку, якщо маса активної речовини допоміжного електрода буде набагато перевищувати таку в робочому, допоміжний електрод буде малополяризованим, що дозволить реалізувати сенсор гальванічного типу.

Встановлено, що найменшу поляризованість та необхідний робочий ресурс мають електроди з вмістом ЕДМ-2, який має значну питому поверхню та електрокаталітичні властивості.

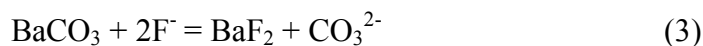
Запропоновано для стабілізації рН електроліту та поглинання утворених карбонат-іонів вводити у склад допоміжного електрода гідроксид свинцю або суміш гідроксиду свинцю та карбонату барію. Гідроксид свинцю дозволяє створити в електроліті рН 11,1 за рахунок взаємодії з іонами електроліту



та виступає як поглинач карбонат-іонів



Наявність у складі допоміжного електрода карбонату барію дозволяє стабілізувати концентрацію карбонат-іонів внаслідок перебігу хімічної реакції



і одночасно з реакцією (2) забезпечує рН 12,6.

Використання розробленого допоміжного електрода дозволяє забезпечити найкращі значення чутливості, тривалості перехідних процесів та ресурсу сенсорів діоксиду вуглецю гальванічного типу.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ
ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ЦИНКА**

Колбасова И.Г., Линючева О.В.

Национальный Технический Университет “КПИ”

03056 Киев, просп. Победы, 37, Украина, тел. 241-76-06

e-mail: kolbasova@bk.ru

Фотоэлектрокаталитическая активность оксидов металлов может существенно увеличиваться при использовании наночастиц этих материалов. Нами исследована фоточувствительность тонкопленочных электродов на основе нанодисперсного ZnO. Пленки ZnO осаждали на титановую подложку электрохимическим методом в потенциостатическом режиме из электролита, содержащего: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0.06 моль/л; KNO_3 – 0.3 моль/л; ПАВ (натрий лаурил сульфат) – 0.01%; $E = -1.0$ В (отн. х.с.э.); $t = 70^\circ\text{C}$; $\tau = 20$ мин. Для увеличения фоточувствительности пленок оксида цинка проводилось их совместное электроосаждение с красителем эозином Н и легирование в процессе осаждения примесями из растворов, содержащих Co^{2+} и Fe^{2+} . Толщина полученных пленок составляла 0,5-1,5 мкм. Средний размер наночастиц ZnO d в пленках находили, исходя из значения ширины запрещенной зоны полупроводника [1,2], определяемой из измерений спектров фотоэлектрохимического тока в интервале длин волн 250-600 нм; получены значения $d=5-7$ нм.

Найдено, что пленки, полученные электроосаждением, фоточувствительные в видимой области света в отличие, например, от пленок, полученных химическим осаждением, что может быть вызвано дефектами их структуры и появлением, вследствие этого, фотопереходов между электронными состояниями в запрещенной зоне и разрешенными энергетическими зонами. Легирование пленок железом и кобальтом существенно увеличило их фоточувствительность в видимой области. Электроосаждение пленок ZnO совместно с эозином Н дополнительно увеличивало их фоточувствительность в области поглощения света красителем в 10-20 раз.

Мы нашли, что квантовый выход фототока ZnO-электрода монотонно уменьшался в сторону коротких длин волн света. При этом потенциал плоских зон E_{fb} , определенный из зависимости фототока от потенциала, имел большое отрицательное значение для пленок, которые содержали эозин Н ($E_{\text{fb}} = (-0.6 \div -0.8)$ В относительно ХСЭ) по сравнению с пленками, не содержащими этого красителя ($E_{\text{fb}} = (-0.2 \div -0.3)$ В). Для анализа экспериментальных результатов мы использовали теорию фотопереноса носителей заряда на границе раздела полупроводник-электролит, учитывающую движение неосновных и основных носителей заряда, фотогенерируемых в полупроводнике и участие поверхностных и объемных электронных состояний в электрохимической кинетике [2]. Показано, что увеличение фоточувствительности электродов на основе нанодисперсного ZnO, модифицированного примесями Co и Fe, а также эозином Н, связано с уменьшением рекомбинации фотогенерируемых носителей заряда и уменьшением влияния катодных фототоков, в частности, тока выделения водорода.

Литература

1. Ye. V. Kuzminskii, G.Ya. Kolbasov. Solar Energy Materials & Solar Cells, **56** (1999) P. 93–115.
2. Г.Я. Колбасов, А.В. Городыский. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник- электролит. Наукова думка, Киев, (1993), 192 с.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ КОНДЕНСАТОРИ ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ (СУПЕРКОНДЕНСАТОРИ)

Д.Г. Громадський¹, В.Ю. Ізотов¹, Ю.А. Малетін²

¹Хіміко-технологічний факультет Національного технічного університету України
«КПІ»; ²Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України

¹03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, (044) 236-79-89; ²03142, м. Київ, пр. Паладіна, 32/34, (044) 293-06-39

d.gromasdkyi@gmail.com

Суперконденсатори, або електрохімічні конденсатори подвійного електричного шару являють собою новий тип імпульсних джерел живлення високої питомої потужності. Їхня незвичайно велика питома ємність (до 10 Ф/см³) обумовлена використанням в якості електродів нанопоруватих вугільних матеріалів з питомою поверхнею порядку 1000 м²/г при відносно високій густині та електропровідності. Важливою характеристикою й головною перевагою суперконденсаторів порівняно з іншими типами джерел струму є низький внутрішній опір, який визначає їхній високий к.к.д. та високу потужність в поєднанні з безпекою в процесі роботи (останнє обумовлене низьким саморозігрівом).

В доповіді представлені результати теоретичних розрахунків процесів заряду/розряду поруватого електрода в межах запропонованої раніше ярусної моделі, а також останні експериментальні результати, отримані для макетів суперконденсаторів ємністю від 55 до 1200 Ф в м'якій упаковці з ламінованої алюмінієвої фольги. Показано, що запропонована теоретична модель задовільно описує характеристики суперконденсаторів, а саме, залежність корисної (тобто тої, що надходить на навантаження) енергії від потужності розряду. Показано, що при оптимальному розподілу пор за розмірами, тобто при оптимальному співвідношенні нанопор діаметром 1-3 нм і транспортних каналів (або макропор діаметром порядку 0,1 мкм й вище), можливе отримання матеріалів з низькою залежністю ємності від струму, dC/dI . Це відкриває можливості для розробки та створення суперконденсаторів з високою розрядною потужністю в поєднанні з високою накопиченою ємністю та високою корисною енергією.

Зазначається, що розроблені й виготовлені за участі авторів доповіді макети суперконденсаторів демонструють в теперішній час найвищі характеристики в порівнянні з будь-якими закордонними аналогами, що підтверджується результатами незалежного тестування в Інституті транспортних досліджень в США (табл.). Важливо також зазначити, що досягнуті параметри були отримані для відносно недорогих нанопоруватих вугільних матеріалів, виготовлених із природної сировини.

Табл. Результати незалежного тестування макетів суперконденсаторів в Інституті транспортних досліджень (США)

Виробник	Загальна ємність, Ф	Робоча напруга, В	Питома потужність, кВт/кг	Опір, мОм	RC-const, сек
Maxxwell	2885	2,7	1,68	0,38	1,08
Ness	1800	2,7	0,98	0,55	1,00
Panasonic	1200	2,5	0,51	1,00	1,20
EPCOS	3400	2,7	0,76	0,45	1,50
Наші зразки	450	2,7	4,34	1,30	0,58

ЭЛЕКТРОВООССТАНОВЛЕНИЕ БОРА В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

Изварина А.Г.

Киевский национальный университет Украины "КПИ"
Открытый международный университет развития человека "Украина"
04071, г.Киев ул. Хорива 1г., к.тел. 8 (044) 4092768*165
nanoxim@ukr.net

На графике вольт-амперной зависимости процесса электровосстановления бора в области потенциалов от - 2,35 до - 2,7 В наблюдалась одна волна с четко выраженным пиковым током. Дальнейшая поляризация приводила к увеличению тока при потенциалах более 3,0 В, обусловленному разрядом ионов щелочного металла. Потенциал пика волны с ростом скорости поляризации смещался в отрицательную сторону. Процесс окисления, наблюдаемый при циклической съемке, также характеризовался одной волной, которая смещалась в положительную область потенциалов при увеличении скорости развертки потенциала. Разница между катодным и анодным пиками при этом изменялась от 0,7 до 1,3 В. Для подтверждения принадлежности наблюдаемой катодной волны процессу электровыделения бора проводились потенцио- и гальвано-статический электролиз при потенциалах и плотностях тока, отвечающих предельному току процесса, с последующей идентификацией продуктов электролиза методами рентгено-фазового и химического анализов. Исследования подтвердили, что продуктом электролиза в этом случае является элементарный бор.

Зависимость потенциала пика волны процесса электровосстановления комплексов бора от скорости поляризации, значительная разница между потенциалами пика волн при прямой и обратной съемке вольтамперограмм, а также значения α_n , рассчитанные по уравнению Мацуды-Аябе и равные 0,96-1,08, дают основание сделать вывод о том, что в диапазоне скоростей поляризации от 0,1 до 20,0 В/с процесс разряда комплексов бора протекает необратимо, т.е. контролируется скоростью переноса заряда.

Фтороборат-ионы, введенные в хлоридный расплав, вступают в обменную реакцию с анионами хлора и образуют смешанные хлоридно-фторидные комплексы. Являясь термически нестойкими, комплексы бора подвергаются термической диссоциации. Электровосстановлению подвергаются частицы, образующиеся в результате диссоциации исходных комплексов, т.е. частицы BF_x^{4-x} , концентрация которых в объеме расплава мала по сравнению с общей концентрацией ионов бора в электролите. В расплаве, таким образом, одновременно находятся два вида частиц - исходные комплексы $\text{BF}_{4-x}\text{Cl}_x^-$ и электрохимически активные частицы BF_{4-x}^{x-1} . В результате разряда комплексов бора происходит обеднение приэлектродного слоя, что приводит к смещению равновесия реакции диссоциации в сторону образования электрохимически активных частиц.

Анализ зависимости $i_p/V^{1/2} - V^{1/2}$ показывает, что снижение скорости развертки потенциала приводит к уменьшению влияния реакции диссоциации на процесс электровосстановления комплексов бора. Экстраполяция кривой графика зависимости $i_p/V^{1/2} - V^{1/2}$ на ось $i_p/V^{1/2}$ отвечает условиям, когда величина пикового тока волны соответствует общей концентрации бора в расплаве. Линейный характер зависимости величин пиковых токов от концентрации бора в расплаве указывает на отсутствие тормозящего влияния, предшествующей химической реакции для этих условий.

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ СПЛАВІВ Со-Мо*В.А. Громова, Ю.С. Японцева, В.С. Кублановський*

Інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України

проспект Паладіна 32/34, 03680 м. Київ-142 Україна

e-mail: veronika2002@yandex.ru

Електролітичні сплави Со-Мо є перспективним матеріалом для використання у різних галузях промисловості. Сплави із високим вмістом молібдену проявляють високі корозійні властивості, стійкість до стирання, зношування, та витривалість при високих температурах. Завдяки таким якостям їх використовують для захисту від корозії деталей, що працюють в корозійно агресивних середовищах та при підвищених температурах, а також для виготовлення електричних контактів. Покриття з таких сплавів мають також електрокаталітичні властивості в реакціях відновлення кисню та водню. Крім того, такі сплави, завдяки високій твердості, можна запропонувати як альтернативу хромовим покриттям, які отримують із екологічно небезпечних електролітів [1].

Сплави із невисоким вмістом молібдену можуть проявляти магнітні властивості, і завдяки цьому їх використовують в якості магнітних сенсорів та активаторів у технології MEMS [2].

Для осадження Со-Мо сплаву нами був запропоновано полілігандний цитратно-пірофосфатний електроліт. В попередніх роботах нами було досліджено залежність корозійних властивостей сплаву Со-Мо від його складу і було виявлено, що в деяких випадках сплави із однаковим вмістом Мо, отримані із цитратно-пірофосфатного електроліту за різних умов електролізу та при різному співвідношенні концентрацій металів в електроліті мають струми корозії одного порядку $\sim 10^{-4}$ А·см⁻², але потенціал корозії їх змінюється в діапазоні від -0,808 до -0,627 В [3]. Нами було висловлене припущення, що така корозійна поведінка спостерігається завдяки відмінності фазового складу сплавів.

В даній роботі нами було досліджено фазовий склад Со-Мо сплавів. Рентгенофазовий аналіз таких сплавів виявив, що в цілому отримані сплави є рентгеноаморфними, проте, деякі з них вміщують частки кристалічної фази, вірогідний склад яких Co_2Mo_3 , і це призводить до зміщення потенціалу корозії в бік позитивних потенціалів. Також нами був застосований електрохімічний метод фазового дослідження складу - стріппінг-аналіз. Анодне розчинення зразків проводили в розчині 3 % NaCl. На вольтамперометричних кривих спостерігаються три піки розчинення фаз. У порівнянні з кривою розчинення чистого кобальту можна зробити висновок про те, що при одному і тому самому кількісному складі осаду спостерігається різниця між кількістю електрики, що витрачається на розчинення кожної конкретної фази, тобто розподіл елементів між різними фазами залежить від умов осадження та збільшення в покритті кількості фази збагаченої призводить до зсуву потенціалу корозії в позитивний бік.

Література

1. Федотьев Н.П., Бибииков Н.Н., Вячеславов П.М., Грилихес С.Я. Электrolитические сплавы. М.: Машгиз, 1962, с. 312.
2. Nosang V. Myung, D.-Y. Park, B.-Y. Yoo, Paulo T. A. Sumodjo. // Journ. of Magnetism and Magnetic Materials, 2003. - № 265. - p. 189-198.
3. Громова В.А., Японцева Ю.С., Кублановський В.С. // Науковий вісник Чернівецького університету, 2008. - № 401.: Хімія. - Чернівці, - с. 26 - 28.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОМІРКА ДЛЯ МОНІТОРИНГУ КИСНЮ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Букет О.І., Ващенко О.М., Бутенко О.С.

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

Концентрація кисню визначає величину окисно-відновного потенціалу аерованого середовища, а відтак значною мірою напрямом і швидкістю перебігу природних, техногенних і технологічних процесів. Так, наприклад, за статистикою, близько дев'яноста відсотків випадків масової загибелі риби трапляється на рибних господарствах України внаслідок порушення режиму аерації. При цьому надмірна аерація води призводить до втрат спричинених захворюванням риби внаслідок перенасичення киснем, не враховуючи непродуктивних витрат електроенергії на виробництво зайвого стисненого повітря. Це змушує долати певні технічні складнощі, пов'язані з потребою у засобах моніторингу кисню у водному середовищі. Аналогічні проблеми виникають при боротьбі з корозією в теплообмінному обладнанні де часто необхідно проводити не просто повну деаерацію, але підтримувати концентрацію кисню на заданому рівні. Тому розробка засобів моніторингу кисню у водному середовищі є актуальною проблемою.

Статистика використання і характеристики первинних перетворювачів – сенсорів, – застосовуваних у промислових газоаналізаторах, переконливо вказує на переваги амперометричного принципу їх дії. Попередні розрахунки показали доцільність проведення пошукових досліджень на прикладі відкритих електрохімічних систем, як на найбільш дешевому і досить перспективному об'єкті. Для цього розробили і досліджували електрохімічну комірку 1 у вигляді циліндричного свинцевого аноду 4 з коаксіально розміщеним катодом 2 із посрібленого мідного дроту, накрученого поверх сепаратора 3 із гідрофільного пористого діелектрика. Електролітом комірки слугувало аналізоване водне середовище 5. Концентрація кисню задавалася барботажем атмосферного повітря або азоту відповідно від мікрокомпресора 9 або водного газометра 10. Показана принципова функціональність розробленої комірки для вивчення кінетики масообмінних процесів амперометричного сенсора для водного середовища.

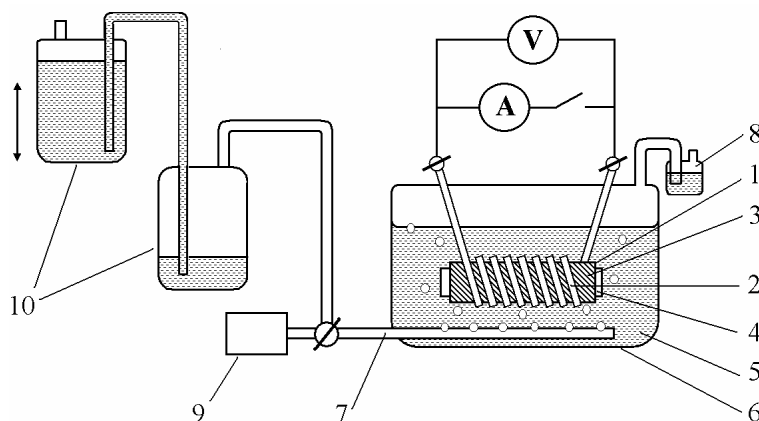


Рисунок – Схема експериментальної установки.

1 – електрохімічна комірка; 2 і 4 – робочий і допоміжний електроди; 3 – сепаратор; 5 – водний розчин; 6 – корпус; 7 – барботер; 8 – мікрокомпресор; 9 – мікрокомпресор; 10 – водяний газометр з азотом.

ПЕРЕХІДНІ ПРОЦЕСИ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ КОМІРКАХ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ КИСНЮ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

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

Використання електрохімічних комірок відкритого типу для моніторингу розчиненого у водному середовищі кисню обґрунтовується перш за все їх дешевизною і технологічністю. Для сенсорів потенціометричного типу з відкритою коміркою питання електропровідності аналізованого середовища не є проблемним з огляду на низькі (порядку наноампер і нижче) струми у вимірювальному ланцюгу і довготривалі перехідні процеси. Перевага амперометричних сенсорів забезпечується на кілька порядків вищими струмами (прямопропорційними визначуваній концентрації) і, відповідно, у кілька раз швидшими перехідними процесами встановлення достовірного сигналу, продовженням чого має бути їх чутливість до електропровідності електроліту між робочим і допоміжним електродами – тобто, аналізованого середовища. Низька електропровідність аналізованого середовища (на рівні водопровідної питної води) може спричинити низку проблем, пов'язаних з масообмінними процесами і поляризацією електродів.

Досліджували перехідні процеси відновлення кисню на робочому електроді комірки відкритого типу, який навивали з посрібленого мідного дроту на циліндричний свинцевий анод поверх шару гідрофільного діелектричного сепаратора. Показано, що зі збільшенням електропровідності водних електролітів від водопровідної води до розчинів Na_2SO_4 струмовий сигнал комірки на аерацію розчину зростає, що очевидно пояснюється більшим впливом зниження омичних втрат у сепараторі порівняно зі зниженням концентрації кисню по мірі росту іонної сили електроліту і висолювання розчинених газів. У всіх дослідах сигнал комірки стрибкоподібно зростає при початку аерації й знижувався поступово стабілізуючись. Встановлено, що у розчинах, аніони яких сприяють утворенню сполук свинцю з добуток розчинності $10^{-5} \dots 10^{-10}$, струм розчинення металу у пасивному стані становить $1 \dots 3 \text{ мА/см}^2$, що на два порядки переважає струми з рисунку. Отже, характер кривих на рисунку визначається процесами активаційної або концентраційної поляризації, що потребує додаткових досліджень, кінцевою метою яких є скорочення перехідних процесів.

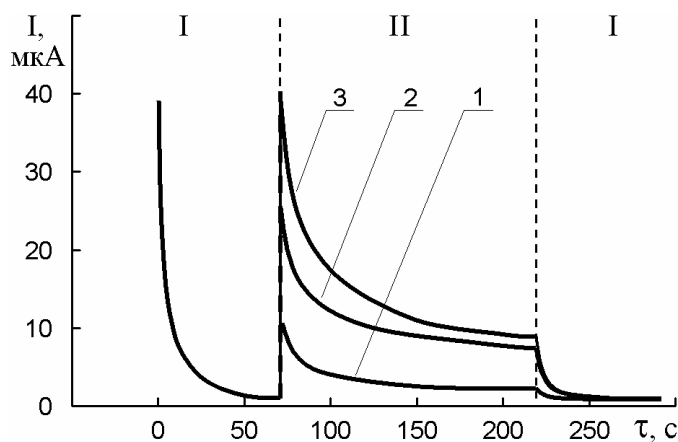


Рисунок – Зміна струмового сигналу двоелектродної комірки у часі при II або без I барботажу повітря через водні розчини електролітів:

1 – водопровідна вода; 2 – 0.1 М Na_2SO_4 ; 3 – 1 М Na_2SO_4

КАЛІБРУВАННЯ АМПЕРОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРІВ ДЛЯ МОНІТОРИНГУ ВОДНОГО СЕРЕДОВИЩА

Букет О.І., Вашенко О.М.

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

Проведення досліджень з метою розробки амперометричних сенсорів для моніторингу водного середовища вимагає визначення на експериментальних комірках метрологічних характеристик, таких як коефіцієнт перетворення і тривалість перехідного процесу. Для цього була розроблена установка, яка окрім подачі води з певною концентрацією кисню мала підтримувати стабільний гідродинамічний режим обтікання робочого електрода аналізованим середовищем. Оскільки геометрія комірки протягом експериментів лишалася сталою, то гідродинамічний режим залежав лише від температури і швидкості подачі води. Наявність в дослідній установці одночасно побудників витрат води і сатуратора, який насичує її киснем або деаерує, суттєво ускладнювало обладнання і збільшувало його вартість, зважаючи також на потребу рівномірної подачі води і плавного регулювання її швидкості. Рішенням такого технічного протиріччя стало суміщення сатуратора з побудником витрат при рівномірній подачі води й простоті регулювання її швидкості шляхом використання так званого ерліфта 2. У ньому вода насичувалася киснем до рівноважного з атмосферою стану або деаерувалася при підключенні відповідно мікрокомпресора 5 або газометра з азотом 6 за допомогою крана 7. Газорідинна суміш поступала у сепаратор 3, де розділялася на водний розчин і газ, причому останній виводився через гідрозатвор 4. Установка дозволила швидко змінювати подачу насиченого киснем розчину на деаерований. При цьому швидкість руху води або розчину зручно регулювати величиною витрат газу і контролювати за швидкістю руху бульбашок у сатураторі 2. Розроблену установку використовували при дослідженні перехідних процесів у комірках відкритого типу, які монтували у скляній трубці у позиції 1. Комірка являла собою свинцевий циліндр (анод) з навитим на нього пористим гідрофільним сепаратором і робочим електродом (катод) із посрібленої мідної дротинки.

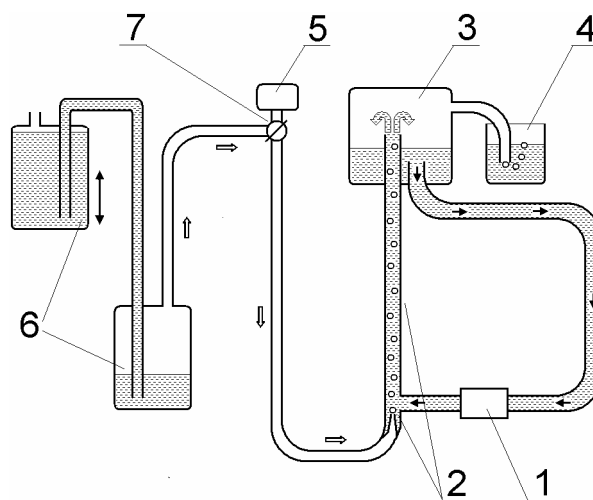


Рисунок – Схема установки для калібрування.

1 – дослідна комірка; 2 – сатуратор; 3 – сепаратор; 4 – гідрозатвор; 5 – мікрокомпресор; 6 – газометр з азотом; 7 – трипозиційний кран.

ВИХІД ОЗОНУ ЗА СТРУМОМ НА СВИНЦЕВОМУ АНОДІ У ФОСФОРНІЙ КИСЛОТІ ПРИ ІМПУЛЬСНО-РЕВЕРСНІЙ ПОЛЯРИЗАЦІЇ

Букет О.І., Пахолкіна Г.О.

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 поширюється застосування малих доз озону у наукових дослідженнях, медицині і т.п. Для таких задач газорозрядні генератори озону малопридатні внаслідок низького к.к.д. та потреби у використанні осушених газів, у т.ч. із балонів під тиском. При потребі одержання озону в невеликих кількостях з к.к.д., який не залежить від вологості використаного повітря, перевагу віддають електрохімічним генераторам. Не зважаючи на їх суттєво вищий, порівняно з газорозрядними установками, вихід озону за струмом, загальний к.к.д. електрохімічних генераторів є меншим, що знижує їх конкурентноздатність [1]. З метою вивчення підходів до збільшення виходу за струмом дослідили оптимальну електрохімічну систему, яка при відносній дешевизні, простоті й нетоксичності складових відрізняється високим виходом за струмом [2]: анод з PbO_2 , утворений на свинці у 50 % H_3PO_4 ; катод нікелевий. Утворену на аноді озонокисневу суміш розбавляли потоком повітря, а концентрацію озону визначали амперометричним сенсором [3] і розраховували вихід за струмом.

Встановлено, що при постійній анодній поляризації вихід за струмом озону проходить у часі через максимум і стабілізується в залежності від умов за 30...90 хв. (крива 3). Використання імпульсно-реверсивного режиму дозволяє стабілізувати вихід за струмом менше ніж за 10 хв. на величині, яка помітно переважає максимум постійної анодної поляризації (крива 2). Оптимальним режимом поляризації є анодний імпульс на 3 с, який чергується без пауз із катодним на 0.1 с. Збільшення тривалості імпульсів без зміни їх співвідношення або навпаки, зміна співвідношення тривалості при анодному імпульсі на 3 с веде до зниження виходу за струмом озону. Вірогідно така поведінка досліджуваної електрохімічної системи пов'язана з особливостями утворення і росту нової фази PbO_2 на поверхні свинцевого анода в ортофосфорній кислоті.

Література

1. Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов – М: Химия, 1963. – 400 с.
2. Семченко Д.П., Любушкин В.И., Любушкина Е.Т. К вопросу электролитического получения озона // Электрохимия. – 1973. – Т. 9, №11. – С. 1744.
3. Чвірук В.П. та ін. Електрохімічні газові сенсори для моніторингу повітряного середовища // Вопр. химии и хим. технол. – 1999. – № 1. Спец. выпуск. – С 359–361.

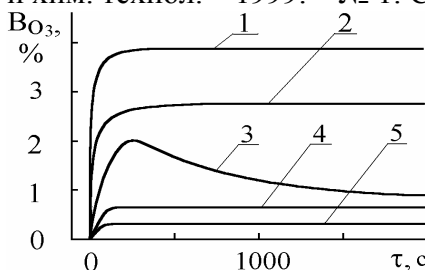


Рисунок – Зміна у часі виходу озону за струмом при поляризації свинцевого електрода у 60 % H_3PO_4 при 20 °С чергуванням анодного і катодного імпульсів струму. Співвідношення тривалості анодного/катодного імпульсів, с: 1, 2 – 3.0/0.1; 3 – постійний анодний; 4 – 0.3/0.01; 5 – 20/0.7. Густина струму, A/cm^2 : 1 – 0.51; 2-5 – 0.25.

ЗНИЖЕННЯ ТРИВАЛОСТІ ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ АМПЕРОМЕТРИЧНИХ СЕНСОРІВ ПОПЕРЕДНІМ ОЗОНУВАННЯМ

Букет О.І., Лінючева О.В., Євтушок І.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

Амперометричні сенсори для моніторингу повітряного середовища уніфікованої серії НТУУ “КПІ” являють собою електрохімічні комірки у пластиковому корпусі, які сполучаються з аналізованим середовищем через дифузійне вікно, перекрите кількома конструкційними елементами: захисною сіткою з металу або сплаву індиферентного до аналізованого середовища і дифузійного опору, що складається з пористої фторопластової діафрагми і (або без) фторопластового диску з отворами [1,2]. Відомо, що матеріал і передісторія виготовлення дифузійного опору впливають на тривалість перехідних процесів. Це пояснюється процесами сорбції та розкладання визначуваного компоненту аналізованої суміші на твердій поверхні [2,3]. Навіть у випадку теоретично індиферентних конструкційних матеріалів їх поверхня у процесі виготовлення і зберігання елементів дифузійного опору накопичує різноманітні речовини внаслідок адгезії пилу, адсорбції газів і парів, у т.ч. з їх подальшим розчиненням в адсорбованому шарі води.

Встановлено, що надмірно велика тривалість перехідних процесів при перших вимірюваннях амперометричними сенсорами після їх виготовлення у значній мірі пов’язана з видаленням з їх поверхні адсорбованих речовин і пилоподібних матеріалів, які здатні реагувати з визначуваним компонентом. При цьому обробка елементів дифузійного опору рідкими реагентами небажана, а для пористого фторопласту недоцільна через проблеми із змочуванням. Логічно проводити обробку таких елементів газовим середовищем, аналогічним передбаченому аналізованому з завищеною концентрацією визначуваного компонента. Проте для деяких газів доведеться йти на суттєві технічні ускладнення, наприклад, використання балонів під тиском. Окрім цього такий підхід збільшує витрати на виготовлення додаткового обладнання по числу аналізованих середовищ. Оптимальним рішенням є підбір газоповітряної суміші, яка є достатньо агресивною для очистки твердих поверхонь, не утворює твердих продуктів реакції і не викликає інтенсивної корозії нержавіючої сталі і титану, сприяючи їх пасивації. При цьому генератор такої суміші має бути дешевим і простим в експлуатації.

Аналіз літератури і попередні дослідження, виконані на кафедрі технології електрохімічних виробництв показали, що таким середовищем може бути озонізована суміш, генератор якої на основі свинцевого анода в ортофосфорній кислоті має задовільні технічні характеристики при хорошій відтворюваності виходу озону за струмом [4]. Показано, що озонування елементів дифузійних опорів уніфікованої серії НТУУ “КПІ” скорочує тривалість перехідних процесів при перших контактах з аналізованим середовищем для сенсорів окислювальних газів на порядок, а для сенсорів газів з кислотно-лужними властивостями до двох разів. Це суттєво скорочує витрати часу і матеріальних ресурсів на метрологічні випробування і підготовку виготовлених сенсорів.

Література

1. Чвірук В.П. та ін. Електрохімічні газові сенсори для моніторингу повітряного середовища // Вопр. химии и хим. технол. – 1999. – № 1. Спец. выпуск. – С 359–361.
2. Чвірук В.П. та ін. Массоперенос в амперометрических газовых сенсорах // Электрохимия. – 2006. – №1. – С. 80–90.
3. Chviruk V., Linyucheva O., Buket O. On the nature of transitim processes in ammetric gas sensor based on solid proton electrolytes // Electrochimica Acta.-1997.-V.42.-№20.-P.3155-3165.
4. Чвірук В.П., Букет О.І. Вихід за струмом озону на свинцевому аноді в ортофосфорній кислоті // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. Частина1. – 2002. – с.226-228.

МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ (Rh, Ir,Ru) В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ АЦЕТАМИД-ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

Савчук А.В., Туманова Н.Х., Кочетова С.А.

Институт Общей и Неорганической Химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
просп. Акад. Палладина 32/34, 03680, ГСП, Киев-142, Украина, (8(044)424-34-09)anastasavchuk@mail.ru

Целью данной работы является оценка возможности использования расплава ацетамид- NH_4Cl (22,3 молн.%) температура которого 80°C , для изучения электрохимического поведения Rh, Ir, Ru и их осаждения на металлических подложках. Ранее низкотемпературный расплав на основе ацетамида был успешно использован для исследования электрохимического поведения платины и палладия и получения мелкокристаллических гальванических покрытий, что позволило обосновать использование ацетамид-хлоридного расплава для изучения электрохимических свойств родия иридия и рутения.

Родий в ацетамид-хлоридном расплаве растворяется без пассивации, скорость растворения равна $4,7 \cdot 10^{-5}$ г/мин. При растворении Rh переходит в расплав в виде трехвалентных ионов, образуя аммиачное комплексное соединение типа $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$. Данное соединение является электроактивным, его восстановление наблюдается на катодной ветви циклограммы при потенциале -0,25 В. Процесс восстановления протекает в диффузионном режиме, необратимо ($D = 8,4 \cdot 10^{-6}$; $\alpha n_\alpha = 0,6$). При поляризации электрода постоянным током на металлической подложке (Pt, Cu) получен плотный, равномерный, хорошо сцепленный с основой, темно-серый осадок Rh толщиной до 5 мкм. Толщина покрытия зависит от плотности тока и времени электролиза, с помощью ПАВ можно улучшить внешний вид покрытия (осветлить).

Иридий электрохимически растворим в расплаве на основе ацетамида ($V_{\text{раств.}} = 1,1 \cdot 10^{-5}$ г/мин.). Задержка тока на анодной ветви циклограммы указывает на пассивацию электрода. Согласно данным электронной спектроскопии иридий переходит в расплав в виде ионов Ir (III) образуя аммиачный комплекс типа $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$. Электрохимическое восстановление комплекса наблюдается в виде максимума в катодной области циклограммы при потенциале -0,3 В. Определение кинетики катодного процесса дало возможность установить необратимость электронного процесса, рассчитать электрохимический коэффициент = 0,7 и коэффициент диффузии = $2,6 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Восстановление ионов Ir(III) происходит до металла в одну стадию. При длительном электролизе можно получить гальваническое покрытие металлического иридия толщиной до 5,7 мкм. Гальванопокрытие мелкокристаллическое плотно сцепленное с основой, с помощью ПАВ можно получить светлое, полублестящее покрытие.

Хлорид рутения вводили в ацетамид- NH_4Cl в количествах $1,3,5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³. В результате спектроскопических исследований было показано образование аммиачного комплекса, но из-за большого сродства рутения к кислороду, даже в инертной атмосфере на спектрограмме фиксируются сигналы, отражающие наличие связи Ru с кислородом. Процесс восстановления Ru(III) наблюдается в катодной части циклограммы при потенциале -0,27 В. Восстановление ионов рутения идет в одну стадию необратимо до металла, при $\alpha n_\alpha = 0,85$; $D = 2,9 \cdot 10^{-6}$ см²/с. При скорости осаждения $1,7 \cdot 10^{-4}$ г/мин в течении трех часов было получено гальванопокрытие Ru (на Pt и Cu) толщиной до 13,5 мкм, мелкокристаллическое хорошо сцепленное с основой. Таким образом ацетамид-хлоридный расплав может быть использован для изучения электрохимических свойств платиновых металлов и получения их в виде мелкокристаллических гальванопокрытий с хорошей адгезией к основе.

ВЛИЯНИЕ ХРОМОСИЛИЦИДНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Погребова И.С., Янцевич К.В.*

Национальный технический университет Украины «КПИ», 03056 Киев, Пр. Победы 37, корп. 4

**Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, 03150, Киев, Боженко 11*

Изучено влияние хромосилицидных покрытий на коррозионно-электрохимическое поведение стали 08 кп и стали 45 в 5, 10%, 20% растворах азотной кислоты при 20° С. Покрытия наносили из газовой фазы в специально разработанной реакционной камере с графитовым стаканом с использованием реакционной смеси, содержащей рациональное количество порошков кремния и хрома в течение 6 часов при температуре 1323 К [1]. В результате такого комплексного насыщения на поверхности стали 08 кп образуется диффузионный слой, который представляет собой α - твердый раствор Cr и Si в железе. На поверхности стали 45 диффузионный слой состоит из двух зон - внешней, содержащей карбиды хрома $Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3 , легированные кремнием, и внутренней, представляющей собой твердый раствор Si и Cr в α -Fe. Содержание кремния в карбидной зоне такого покрытия составляет (0,4-0,45) % ат. Рациональная толщина покрытий составляет 100 мкм [2].

Проведенные коррозионные испытания показали, что комплексное насыщение углеродистых сталей кремнием и хромом вызывает уменьшение скорости коррозии стали 08 кп и стали 45 в 5, 10, 20 % растворах азотной кислоты, соответственно, в 9,1 и 12,7, 25,7 и 29,9, 713,0 и 900,0 раз. Нанесение на поверхность углеродистых сталей разработанных покрытий приводит к изменению хода катодных поляризационных кривых, свидетельствующему о переходе от диффузионных к электрохимическим ограничениям катодной реакции коррозионного процесса, уменьшению скорости анодного растворения стали в активной области и в области ее пассивного состояния. Последнее обусловлено высокой химической стойкостью полученных диффузионных слоев, незначительной пористостью, склонностью хрома к пассивации. Значительное повышение коррозионной стойкости хромосилицидных покрытий в 5 и 10% растворах азотной кислоты достигается путем введения в агрессивную среду ингибиторов коррозии: аминов, четвертичных солей пиридиния, производных тиомочевины, их комбинаций с роданидом аммония, полифосфатами или молибдатом натрия. Сочетание хромосилицидных покрытий и ингибиторов обеспечивает степень защиты от коррозии сталей в растворах азотной кислоты равную 99,6-99,9 %. Такая комбинированная защита может быть использована для повышения работоспособности стальных деталей и оборудования в условиях одновременного воздействия кислот и абразивного износа.

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.

2. В.Ф. Лоскутов, И.С. Погребова, М.М.Бобина, К.В. Янцевич, В.Д. Добровольский, М.В. Карпец, *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**, №3 : (2007)

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВЫХ КОМПОНЕНТОВ БЕЗЭТАЛОННЫМ МЕТОДОМ (МЕТОДОМ ДВУХ СЕНСОРОВ)

Мирошниченко Ю. С., Линючева О. В.

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

03056, г. Киев, пр. Победы 37

e-mail: MiroshkaJ@bigmir.net

Безэталонный метод (метод двух сенсоров) основан на измерении сигналов двух амперометрических газовых сенсоров, включенных последовательно, через которые поток анализируемого газа проходит в одном (прямом), а затем другом (обратном) направлениях.

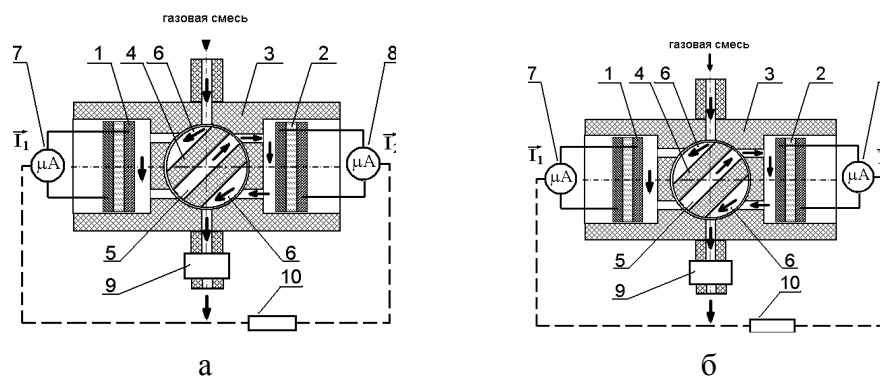


Рис. 1. Схема устройства для безэталонного метода мониторинга воздушной среды системой некалиброванных амперометрических сенсоров: а – прямая, б – обратная подача газа.

Данный метод двух сенсоров позволяет определять низкие концентрации токсичных газов в потоке воздуха без предварительной калибровки сенсоров.

Расчетная формула, описывающая принцип определения концентрации токсичного газа:

$$C = \frac{\vec{I}_1 * \vec{I}_2}{(\vec{I}_2 - \vec{I}_1) * z * F * V}, \text{ где}$$

$\vec{I}$ – соответствующие токи (прямого и обратного направления), А; z – количество электронов в электродной реакции; F – постоянная Фарадея, А·ч/моль; V – расход газа, л/ч; C – концентрация газа, моль/л.

Так для сенсора хлора амперометрического типа электродная реакция $Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$, и на двух однотипных этих сенсорах измерены токи $\vec{I}_1 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ А}$, $\vec{I}_2 = 3 \cdot 10^{-7} \text{ А}$, $\vec{I}_1 = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ А}$, $\vec{I}_2 = 5,3 \cdot 10^{-7} \text{ А}$.

Проводя расчет концентрации хлора в газозвушном потоке, поступающем на вход сенсоров (расход воздуха $v = 20$ л/ч):

$$C = \frac{5 \cdot 10^{-7} * 5,3 \cdot 10^{-7}}{(5,3 - 3) \cdot 10^{-7} * 2 * 26,8 * 20} = 1,08 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

или

$$C = 1,08 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л} * 10^3 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} * 71 \frac{\text{мг}}{\text{моль}} = 0,076 \frac{\text{мг}}{\text{м}^3}.$$

Таким образом, использование данного метода позволяет повысить чувствительность определения токсичных газов в атмосферном воздухе.

ВПЛИВ НАКИПУ НА ШВИДКІСТЬ КОРОЗІЇ МАЛОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ

Пагер С.М., Васильєв Г.С, 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

Корозія теплообмінної апаратури та трубопроводів є актуальною проблемою. Загальна сума корозійних втрат по мінімальній оцінці складає 5% валового національного продукту. Внаслідок корозії механічна міцність труб погіршується, виникають тріщини та аварії. Зіпсовані мережі тепловодопостачання потребують заміни.

Існують традиційні методи захисту від корозії. Зокрема, катодний захист, інгібіторний захист, нанесення захисних покриттів. Недослідженим методом є використання накипу для зменшення корозії. Як відомо, невеликий шар осадів на стінках трубопроводу захищає його від корозії. При значній товщині шару твердих відкладень погіршується теплопередача через стінку, що призводить до значної перевитрати палива на нагрів та електроенергії на перекачування води, сприяє перегріву металу, що скорочує їх термін експлуатації та може стати причиною аварійних ситуацій.

Згідно з “Правилами будови і безпечної експлуатації котлів” товщина відкладень на найбільш теплонавантажених ділянках теплонагріву не повинна перевищувати 0,5 мм. В той же час, швидкість корозії трубопроводів не повинна перевищувати 0,05 мм/рік. Виходячи з цього, потрібно вирішувати дві проблеми – підтримувати товщину накипу на рівні 0,5 мм та зменшити швидкість корозії до допустимої.

Експериментальне дослідження впливу товщини осадів на швидкість корозії проведено у водопровідній воді Шевченківського району м. Києва. Суть дослідження полягає в осадженні накипу на поверхню кородуючих електродів під час кипіння. Лабораторна установка містить робочі електроди, колбу, зворотний холодильник, трансформатор та індикатор корозії Р5126. Електроди являють собою циліндричні сталі кільця, що застосовуються як первинні перетворювачі двохелектродної комірки для визначення швидкості корозії методом поляризаційного опору, насаджені на скляну пробірку зі спіраллю нагріву всередині. Внутрішній простір пробірки заповнений порошком для деелектризації ніхромового дроту. Експеримент проведено при постійній подачі кисню компресором для підтримання його рівноважної концентрації в газовій фазі.

Визначено, що шар накипу товщиною 0,19 мм зменшує швидкість корозії від 0,49 мм/рік до 0,19 мм/рік. Очікується зниження швидкості корозії до 0,05 мм/рік при товщині шару накипу близько 0,23 мм, що значно менше, ніж допустима норма (0,5 мм).

Отримані експериментальні дані необхідні для розробки методу боротьби з накипом за допомогою ультразвуку. Відомі ультразвукові установки працюють в двох режимах – запобігання відкладенню накипу та видалення уже існуючого. Іншим завданням – є розробка апарату, який може контролювати товщину накипу через значення поляризаційного опору, не допускаючи повного зняття осадів з поверхні металу. Це дозволить використати тонкий шар накипу в корисних цілях, і при цьому зменшити швидкість корозії трубопроводів та теплообмінної апаратури до допустимих значень.

ЭКСТРАКЦИЯ ВОЛЬФРАМА ИЗ РУД КОНЦЕТРАТОВ, КОНЦЕНТРАТОВ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ВОЛЬФРАМА

Урсуляк Л.В.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

Открытый международный университет развития человека «Украина»

ул. Хоревая. 1 г, 04071, Киев, Украина

E-mail: larieta@mail.ru

Предложена высокотемпературная селективная экстракция (ВТСЭ) в неагрессивных хлоридно – силикатных расплавах $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SiO}_3$. При их сплавлении с вольфрамовыми (вольфрамит или шеелит) концентратами соединения вольфрама переходят в хлоридную фазу, а оксиды железа, марганца и кальция – в силикатную. Фазы разделяют выборочной декантацией. Степень экстракции WO_3 до 99 % и наивысшие коэффициенты разделения получены в расплаве, содержащем 45 мас.% NaCl , 20 мас.% Na_2SiO_3 и 35 мас.% $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$.

Наиболее эффективный способ переработки шеелитовых концентратов заключается в ВТСЭ его смеси с вольфрамитом в соотношениях от 1:4 до 2:1. Применение этих смесей позволяет осуществлять процесс ВТСЭ без введения флюсов (обычно в виде фторидов щелочно-земельных металлов и оксида алюминия), что необходимо при обработке шеелита. Использование смесей в вышеуказанных пропорциях позволяет извлекать более 96 % WO_3 в галогенидно-вольфрамотную фазу. Галогенидно-вольфрамотная фаза при комбинированных концентратах содержала 29-32 мас.% WO_3 , 0.03-0.12 мас.% CaO , 0.02-0.05 мас.% Fe_2O_3 и 0.01-0.04 мас.% MnO_2 .

Для снижения температуры электролиза и осуществления возможности электровыделения вольфрама в расплавленную галогенидно-вольфрамотную фазу добавляли KCl и NaPO_3 . Потенциал осаждения вольфрама в исследуемом расплаве значительно отрицательнее потенциалов коррозии меди и никеля, что и обуславливает возможность нанесения покрытия. Стационарные потенциалы сталей и титана не устанавливались, что связано, по-видимому, с насыщением их поверхностных слоев кислородом. Поэтому перед осаждением вольфрамовых покрытий стали и титан меднили или никелировали.

Вольфрам осаждался при выполнении соотношения $0.02 < [\text{PO}_3^-]/[\text{WO}_4^{2-}] < 0.18$. При концентрации вольфрамата больше 10 мол.% в осадке помимо вольфрама обнаруживаются его оксиды. Сплошные покрытия получены при 973 – 1073К и плотности тока до 25 А/дм². При плотности тока более 25 А/дм² покрытие перерождалось в дендритный осадок. Скорость осаждения покрытия составляла 5-15 мкм/ч, выход вольфрама по току в виде покрытия – до 70%, толщина покрытий – до 100 мкм.

Настоящая работа частично финансирована Министерством науки и образования Украины в рамках украинско-французской программы «Днипро»

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА*Урсуляк Л.В.*

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

Открытый международный университет развития человека «Украина»

ул. Хоревая. 1 г, 04071, Киев, Украина

E-mail: larieta@mail.ru

Коррозионные испытания образцов титана до и после осаждения гальванопокрытия карбида вольфрама проводили в растворе серной кислоты (9.5 м.д.) при 70-80°C, регистрируя во времени изменение потенциала и скорости коррозии. Скорость коррозии определяли фотоколориметрически. Потенциал коррозии титана после осаждения покрытий существенно возрастает: с $-(0.59-0.61)$ В до 0.28-0.32 В (относительно нормального водородного электрода), переходя в пассивно активную область титана и всего лишь на 0.03-0.05В, не достигая потенциала коррозии карбида вольфрама. Средняя скорость растворения титана из образца с покрытием постоянна и составляет 0.003-0.008г/(м².ч). Скорость же растворения титана при потенциале свободной коррозии равнялась 19.0-19.2 г/(м².ч). В результате нанесения покрытия скорость растворения титана уменьшается в 2500-5000 раз. Скорость растворения титана без покрытия при потенциале, устанавливаемом на образцах с карбидвольфрамовым покрытием (300-320 мВ), составляла 1.45-1.52 г/(м².ч). Средняя скорость коррозии вольфрама из покрытия карбида вольфрама с увеличением длительности коррозионных испытаний уменьшалась с 0.02-0.03 г (м².ч) в первые 5 ч до 0.006-0.009 г (м².ч) через 30 ч.

Согласно кривым анодной поляризации потенциал свободной коррозии титана составляет $-(0.59-0.61)$ В. Он характеризуется областью активного растворения с относительно низким критическим потенциалом пассивации $-(0.27-0.29)$ В и большим критическим током. При значениях потенциала выше критического потенциала пассивации титан пассивируется. Для образца карбида вольфрама область активного растворения отсутствует и он пассивен вплоть до потенциала перепассивации. Кривая анодной поляризации титана с карбидвольфрамовым покрытием аналогична кривой для образца карбида вольфрама и практически совпадает с ней при поляризации более чем 0.1 В. Потенциал образца с покрытием близок к потенциалу перепассивации карбида вольфрама. Анодный ток в пассивной и транспассивной областях обусловлен, в основном, окислением карбида вольфрама. Согласно катодным поляризационным кривым эффективность катодных процессов на карбидмолибденовом образце и титане с покрытием из него значительно выше, чем на непокрытом титане. Катодная кривая карбида молибдена пересекает анодную кривую практически в самом начале активно-пассивной области. Поэтому при соизмеримых площадях карбид-молибденовый катод не способен завершить пассивацию титанового анода. Катодная кривая карбидмолибденового покрытия пересекает анодную кривую титана в непосредственной близости от пассивной области. Поэтому покрытие как катод более эффективно.

Настоящая работа частично финансирована Министерством науки и образования Украины в рамках украинско-французской программы «Днипро»

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ФАЗ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА В ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Урсуляк Л.В.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт»

Открытый международный университет развития человека «Украина»

ул. Хоревая. 1 г, 04071, Киев, Украина

E-mail: larieta@mail.ru

В случае электроосаждения Mo_2C и W_2C на твердую инородную подложку при включении тока наблюдается три момента: сдвиг потенциала в электроотрицательную область; смещение потенциала в электроположительную область до определенного значения (стационарного состояния); после выключения тока потенциал принимает равновесное значение осаждаемого соединения. Обнаружено, что первые кристаллы начинают образовываться сразу после появления пика на кривых включения. Повторное включение тока через короткое время (5-10 сек) не приводит к появлению пиков. Эти факты свидетельствуют о том, что кристаллизационное перенапряжение связано с образованием трехмерных зародышей. Из экспериментальных результатов оценены величины перенапряжения кристаллизации, вызванные большей затратой энергии на образование зародышей компонентов синтеза в первые моменты времени. На электродах из Ag в интервале температур 973-1023 К они составляют 8-40 мВ. При осаждении карбидов на одноименные твердые материалы перенапряжения кристаллизации не наблюдалось. Оно имело место лишь при небольших перенапряжениях на металлах с высоким током обмена. В таких условиях стадия поверхностной диффузии действительно лимитирует скорость электродного процесса. При увеличении скорости осаждения карбидов возрастает число центров кристаллизации, что приводит к уменьшению торможений, связанных с поверхностной диффузией. В результате чего при более высоких перенапряжениях, по-видимому, происходит смена лимитирующей стадии, и скорость процесса определяется либо скоростью переноса электрона, либо скоростью диффузии из объема расплава.

Повышение температуры расплава обычно способствует «активированию» катодной поверхности, возрастанию скоростей взаимной диффузии осаждаемых компонентов синтеза и материала подложки, а также реакций их химического взаимодействия. Нами экспериментально показано, что электроосаждение Mo_2C при температуре выше 1173К даже в случае индифферентной подложки из Ag сопровождается деполяризацией, обусловленной образованием сплава. Измерения, проведенные в широком интервале $T = 973\text{--}1223\text{ К}$, свидетельствуют о закономерном изменении характера начальных стадий электрокристаллизации Mo_2C на указанной подложке с ростом температуры. Кривые наглядно демонстрируют уменьшение энергии образования критических зародышей кристалла, увеличение времени достижения необходимой степени пересыщения адатомов в момент образования новой фазы. Увеличение температуры до 1173 К приводит к снятию кристаллизационных затруднений в момент образования устойчивых агрегатов новой фазы. Дальнейшее повышение температуры приводит к фиксации явно выраженных деполяризационных процессов.

Настоящая работа частично финансирована Министерством науки и образования Украины в рамках украинско-французской программы «Днипро»

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ТИТАНА И ХРОМА

Лоскутова Т.В., Погребова И.С., Пархоменко Н.В., Савицкая И.А.

Национальный технический университет Украины «КПИ»,
Киев, 03056, пр.Победы 37, корп.№4

Диффузионные покрытия на основе переходных металлов обладают ценным комплексом физико – химических свойств и широко используются в промышленности с целью повышения эксплуатационных характеристик деталей машин, узлов и механизмов. В НТУУ «КПИ» разработаны новые высокоэффективные способы получения диффузионных покрытий [1,2], предложены рациональные режимы и составы для их нанесения. Установлено, что диффузионные слои на основе карбида титана обладают высокой микротвердостью, однако имеют сравнительно невысокую коррозионную стойкость. Покрытия на основе карбидов хрома уступают карбиду титана по прочностным характеристикам, но являются более коррозионноустойчивыми во многих агрессивных средах. В связи с этим представляло интерес получение комплексных диффузионных покрытий на основе карбидов титана и хрома и изучение ряда их физико – химических свойств.

Диффузионные слои наносили газовым и порошковым методами путем последовательного насыщения технического железа и сталей 45, У8А, У10А хромом и титаном. Процесс проводили при температуре 1323К в течении 4-6 часов.

Полученные по предложенной технологии покрытия имели общую толщину 20-25 мкм и состояли из трех основных слоев: внешний - на основе карбида титана TiC , непосредственно возле матрицы слой, соответствующий фазе Cr_7C_3 и расположенный между ними на основе карбида хрома $Cr_{23}C_6$. Микротвердость фазы TiC после последовательного хромотитанирования незначительно снижается (на 3,5...7,5 ГПа), при одновременном уменьшении ее микрохрупкости на $(0,10...0,25) \cdot 10^{-3}$ условных единиц.

Результаты коррозионных и электрохимических исследований показали, что нанесение комплексных хромотитановых покрытий приводит к повышению коррозионной стойкости сталей в исследованных коррозионных средах и способствует переводу их в область устойчивого пассивного состояния. Диффузионные слои на основе комплексных карбидов хрома и титана, полученные как газовым, так и порошковым методами, обладают значительно большей коррозионной стойкостью, чем однокомпонентные на основе карбида титана. Наибольшее торможение коррозии исследованных сталей наблюдается в 10% растворах HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , несколько меньше - в морской и водопроводной воде. Защитное действие покрытий усиливается при введении в агрессивные среды смесей адсорбционных ингибиторов коррозии и ингибиторов - пассиваторов.

Такая комбинированная защита может быть рекомендована для работы в условиях одновременного воздействия на стальные детали указанных агрессивных сред и ударных нагрузок.

1. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А., Киндрачук М.В. Диффузионные карбидные покрытия. –К.: Техника. – 1991. –168 с.

2. Лоскутов В.Ф., Погребова И.С., Лоскутова Т.В., Янцевич К.В., Бобіна М.Н., Нестеренко Ю.В. Спосіб нанесення карбідних покриттів // Патент України на винахід АС 50193А

ФОРМУВАННЯ ОКСИДНИХ КОНВЕРСІЙНИХ ПОКРИТТІВ НА МАЛО ВУГЛЕЦЕВІЙ СТАЛІ В ОЦТОВО КИСЛИХ РОЗЧИНАХ

Лисенко О.Ю., Фроленкова С.В., Срібна О.Г.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

03056, Київ – 56, Пр. Перемоги, 37, корп.4. Тел.: 044-454-97-37

FYS@ukr.net

Гальмування корозії мало легированої сталі в охолоджуючій воді може здійснюватися за допомогою добавок окислювачів, які забезпечують перехід металу у пасивний стан. Оксоаніони, адсорбуючись на залізній поверхні, виступають в ролі акцепторів електронів і тим самим полегшують ріст оксидів, або ж замінюють частину кисню в плівці γ - Fe_2O_3 , або адсорбуються вже на самій утвореній плівці, тим самим підвищуючи її стійкість.

Як приклад сольового нейтрального розчину в даній роботі розглядаються антифризні розчини на основі ацетату калію. Останнім часом для охолодження пристроїв та різних двигунів запропоновано використовувати розчини на основі ацетату калію. В роботі [1] показано, що суміш оксоаніонів різної природи є ефективним інгібітором пасивуючого типу для цих розчинів, причому пасивуюча дія окислювачів підсилюється аніонами ацетату та катіонами цинку. Це наводить на думку, що подібні суміші сприятимуть формуванню стійких пасивних плівок, які можна віднести до класу оксидних конверсійних покриттів (КП).

В даній роботі досліджено процеси пасивації мало вуглецевої сталі в розчинах ацетату цинку за допомогою оксоаніонів з центральним галоїдним атомом та атомом металу, а саме броматів та молібдатів. Зразки сталі обробляли в розчинах з добавками оксоаніонів та, після промивки, переносили в дистильовану, слабо мінералізовану або водогінну воду. В розчині з добавкою бромату калію потенціал сталі досягає позитивних значень порядку величини $E = +0,2$ В, що свідчить про її пасивацію[2]. Але при перенесенні зразка у воду відбувається активація сталі і зміщення потенціалу у від'ємний бік до потенціалу $E = -0,3 \div -0,4$ В. Суміш бромату з молібдатом забезпечує більш стабільний пасивний стан сталі: потенціал запасивованого зразка у воді зміщується в часі в позитивному напрямку до величини порядку 0В. Такі значення потенціалів попередньо запасивованої сталі зберігаються при корозійних випробуваннях у воді без добавок протягом 10 діб, швидкість корозії сталі при цьому зменшується в 5 – 10 разів у порівнянні зі зразками без пасиваційної обробки. Високий ступінь захисту сталі від корозії ($Z = 94 - 96$ %) сумішшю бромату з молібдатом робить доцільним застосування останньої в якості інгібітора корозії сталевих складових охолоджуючих систем в розчинах антифризів на основі ацетату калію.

ЛІТЕРАТУРА

1. М.І.Донченко, С.В.Фроленкова, В.І.Супрунчук. Захист сталі від корозії в охолоджуючому розчині на основі ацетату калію. // Вісник НТУ "ХПІ" Збірник наукових праць. Тематичний випуск "Хімія, хімічна технологія та екологія". – 2008 р. № 15. – С. 43 – 47.
2. М.Донченко, С.Фроленкова, Н.Білоусова, О.Срібна. Пасивуюча обробка заліза та маловуглецевої сталі для тимчасового захисту від атмосферної корозії. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Електрохімічний захист і корозійний контроль. -2007. – Спец. вип. № 6. – С. 124 – 129.

ФІНІШНА ОБРОБКА ЦИНКОВИХ ПОКРИТТІВ У БЕЗХРОМАТНИХ РОЗЧИНАХ

Чірков Д. В., Редько Р.М., Мотронюк Т.І.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

03056, Київ – 56, Пр. Перемоги, 37, корпус.4. Тел.: 044-454-97-37

margodon@i.com.ua

Підвищення захисних властивостей та збереження декоративного вигляду цинкових покриттів здійснюють зазвичай за допомогою операції хромування. В науково-технічній літературі існують пропозиції щодо використання взаємін токсичних хроматів інших оксметалатів як для створення захисних плівок на цинку, алюмінію, магнії, так і для захисту від корозії металів у рідких середовищах. Ці відомості є суперечливими, але більшість дослідників все ж таки стверджують, що рівноцінної заміни хроматом поки що не існує. В даній роботі досліджено можливість заміни хроматів при обробці цинкових покриттів на більш екологічно безпечні оксметалати: вольфрамати, ванадати, молібдати, перманганати.

Цинкові покриття товщиною 10 – 20 мкм наносили на сталеві або мідні зразки при температурі 16 – 25 °С в сульфатному електроліті, який містив блискоутворювач. Густина катодного струму становила 10 А/дм² при механічному перемішуванні електроліту. Обробку цинкових покриттів проводили зануренням оцинкованих зразків у розчин з однаковою концентрацією добавок окиснювачів (0,05 М) на 10 – 60 сек.

Виявлено, що всі досліджені добавки дозволяють одержувати кольорові однотонні або райдужні конверсійні покриття (КП), за виключенням перманганату, в присутності якого на поверхні цинку утворюються сірі плівки. Забарвленість покриттів залежить не тільки від природи окиснювача, й від кислотності розчину, тривалості обробки, наявності додаткових компонентів та перемішування. Особливо це є властивим для молібдату амонію, для якого характерно утворення різноманітних сполук неповного відновлення молібдену. Прискоренню процесу формування КП сприяють підкислення розчину та перемішування його.

Для оцінки стійкості та захисних властивостей КП використовували крапельний метод, де діючою речовиною був сульфат міді або ацетат свинцю. Крім того, швидкість корозії оцинкованих зразків з нанесеними КП визначали масометричним методом, а також за перетином поляризаційних кривих в 0,1 М розчині хлориду натрію. Найкращі антикорозійні властивості виявили хромати та молібдати, але хроматні КП знебарвлюються в хлоридних розчинах як без зовнішнього струму, так і при катодній поляризації і не впливають на хід анодної кривої розчинення цинку. Молібдатні КП не змінюють зовнішнього декоративного вигляду в процесі корозійних випробувань і, на відміну від хроматних КП, гальмують анодне розчинення цинку. В той же час для молібдатів характерним є зменшення перенапруги виділення водню та значна пористість КП, що погіршує їх захисну дію при корозії у вологій атмосфері.

Поліпшення антикорозійних властивостей молібдатних КП досягається при збільшенні концентрації молібдату та додатковому введенні в конвертуючий розчин катіонів ніколу, вісмуту, кобальту та аніонів оцтової кислоти. Модифіковані КП можуть конкурувати з хроматними за своїми захисними властивостями та переважають останні за декоративним виглядом.

ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ МАЛОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ ПЕРЕВЕДЕННЯМ ЇЇ У ПАСИВНИЙ СТАН

Фроленкова С.В., Донченко М.І., Білоусова Н.А.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

03056, Київ – 56, Пр. Перемоги, 37, корпус 4. Тел.: 044-454-97-37

margodon@i.com.ua

Одним з ефективних методів антикорозійного захисту металів є використання інгібіторів, дія пов'язана переважно з їх адсорбцією, утворенням шарів важкорозчинних сполук або пасивних плівок. Пасиватори не тільки практично повністю гальмують корозійний процес в рідких середовищах, але часто мають післядію, тобто зберігають захисну дію при перенесенні в середовище, що не містить пасиваторів. Мета даної роботи полягала у дослідженні анодної та хімічної пасивації маловуглецевої сталі під впливом оксоаніонів різної природи та розробка способів захисту сталі від корозії шляхом формування на її поверхні пасивних плівок.

Процеси пасивації сталі й стабільність пасивних плівок вивчали за такими електрохімічними методиками: вимірювання зміни безструмових потенціалів сталі у часі; зняття прямого та зворотного ходу потенціодинамічних анодних кривих сталі, катодних кривих сталі, платини і міді; вимірювання зміни анодного струму в процесі анодної пасивації сталі при заданому (за допомогою потенціостата) потенціалі 0,5 або 1,0 В; запис (за допомогою осцилографу) зміщення потенціалу в процесі депасивації сталі при відключенні анодної поляризації; попередня обробка сталі у пасивуючих розчинах, перенесення їх у розчини зі зменшеною концентрацією пасиватора або зовсім без пасиватора й проведення електрохімічних вимірювань.

Швидкість корозії сталі визначали по перетину поляризаційних кривих, масометричним методом та електрохімічним методом поляризаційного опору, розробленого і модифікованого на кафедрі ТЕХВ НТУУ «КПІ» для випадку корозії в умовах конденсації вологи на поверхні металу. Корозійну стійкість запасеної сталі визначали також за часом появи перших корозійних уражень при експозиції зразків в герметизованій ємності над 10% - ним розчином NaCl.

Порівняння пасивуючої дії оксоаніонів при однаковій їх мольній концентрації показало, що найефективнішими пасиваторами є оксоаніони, центральним атомом в яких є галоген (BrO_3^- , IO_3^-), а найбільш стабільні плівки формуються під дією молібдатів. Галоїдні оксоаніони здатні до електрохімічного відновлення в широкому діапазоні рН розчинів як при негативних, так і при позитивних значеннях електродних потенціалів. Високі окислювальні властивості цих оксоаніонів та збільшення струмів катодної деполіаризації за рахунок власного відновлення є основною причиною їх пасивуючої дії в умовах корозії сталі. Оксометалати, зокрема молібдати практично не відновлюються в нейтральних розчинах в зоні потенціалів пасивного стану сталі, при цьому гальмують процес відновлення розчиненого кисню і зменшують струм повної пасивації сталі внаслідок високої здатності до адсорбції.

Мікрорентгенівський аналіз поверхні сталі свідчать про практичну відсутність включення оксоаніонів галоїдів в пасивну плівку, але значне включення молібдатів, що обумовлює післядію останніх. На основі проведених досліджень розроблено склади розчинів для формування оксидних та молібдатних конверсійних покриттів на сталі для її тимчасового захисту від атмосферної корозії, а також інгібіторів пасивуючого типу для захисту сталі від корозії у воді, в антифризних охолоджуючих рідинках на основі ацетату калію та в слабо кислих нітратних розчинах.

СЕКЦІЯ № 4:
ХІМІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ,
ПОЛІМЕРНИХ, КЕРАМІЧНИХ, СКЛЯНИХ
МАТЕРІАЛІВ ТА НЕОРГАНІЧНЕ
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ СИСТЕМИ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$

Тищенко Я.С.,¹ Лакиза С.М.,¹ Сусь А.О.,²

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижанівського, 3, Київ, 03680, Україна, e-mail: tyshjana@ukr.net

² Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”,
просп. Перемоги, 37, корп. 21, каф., Київ, 03560 Україна

Матеріали на основі системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ перспективні при розробці конструкційних матеріалів, паливних комірок, теплозахисних покриттів та ін. Оскільки ці матеріали можна отримувати як з розплаву, так і методом спікання, представляє інтерес дослідження взаємодії у вигляді побудови проекції поверхні ліквідусу та ізотермічних перерізів діаграм стану при 1650 °С.

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

Зразки готували хімічним методом та з оксидів, відпалювали на повітрі при 1650 °С і аналізували методом РФА (Cu_{Kα} с Ni-фільтром), ВДТА, петрографії та вивчення мікроструктури.

Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ при 1650 °С показано на рис. 1, а. В межах областей двофазних рівноваг $\text{AL}+\text{F}$, $\text{Y}_3\text{A}_5+\text{F}$, $\text{YA}+\text{F}$ і $\text{Y}_2\text{A}+\text{F}$ можуть знаходитися умовно квазібінарні перерізи, які триангулюють потрібну систему. В областях трифазних рівноваг можуть бути виявлені потрібні евтектики з участю цих же фаз. Фази двофазних та трифазних областей можуть слугувати взаємними ізолюючими шарами при створенні конструкційних та функціональних матеріалів.

На рис. 1, б наведено проекцію поверхні ліквідусу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$. Поверхня ліквідусу утворена вісьмома полями первинної кристалізації фаз AL , Y_3A_5 , YA , Y_2A , C , H , T та F . Встановлено наявність чотирьох чотирифазних неваріантних евтектичних рівноваг, однієї чотирифазної неваріантної перитектичної рівноваги, а також трьох трифазних неваріантних евтектичних рівноваг з участю рідини.

Оскільки взаємодія в потрібній системі має, в основному, евтектичний характер, це дозволяє отримати композиційні матеріали, в яких унікальні властивості Т- та F-твердих розчинів на основі HfO_2 поєднано із властивостями інших фаз потрібної системи.

Координати потрібних евтектик можна використати для одержання високотемпературних конструкційних матеріалів методом спрямованої кристалізації. Нові потрібні сполуки та помітні області твердих розчинів у вивченій системі не виявлено.

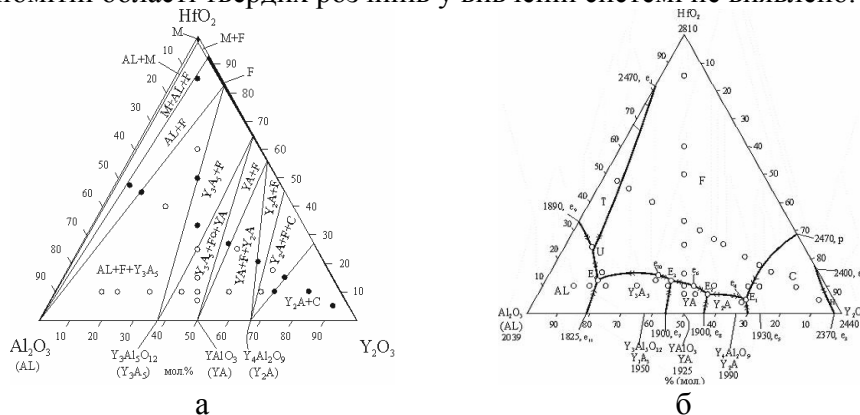


Рис. 1. Діаграма стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$: а – ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ при 1650 °С; б – проекція поверхні ліквідусу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$,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

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ КАОЛІНІВ НА ФІЛЬТРАЦІЙНІ І СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЇХ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ

Біліченко С.П., Ставчук А.С., Ткач Н.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

03056, м. Київ, пр. Перемоги 37, тел.(044) 454-97-45

oleksiy_myronyuk@mail.ru

Від фізико-хімічних властивостей поверхні каолінів (гідрофільно-гідрофобного балансу, значення рівня енергетичного стану тощо) залежать характеристики, які відповідають за процеси коагуляційного структуроутворення водних дисперсій і керамічних шлікерів на їх основі.

Як об'єкти дослідження були вибрані вітчизняні збагачені каоліни глуховецького і просянського родовищ та каолін KICK-2 (Німеччина).

Для оцінки впливу реакційної здатності поверхні термоактивованих каолінів на фільтраційні і структурно-механічні властивості їх водних дисперсій та отримання об'єктивних порівняльних даних при виготовленні композицій на їх основі дотримувались однозначності показників по в'язкості на віскозиметрі Енглера (І текучість) та тонині помелу (залишок на ситі №0063, % по масі). Для приготування водних дисперсій використовували термоактивовані (1023К) каоліни. Вологість дисперсій на основі вихідних каолінів складає 51,1% для каоліну KICK-2, 61,7 для глуховецького і 62,2% просянського каолінів. Вологість дисперсій на основі термоактивованих каолінів лежить в межах 52,7% (глуховецький) – 53,3% (просянський). В ряду вихідних каолінів максимальну швидкість фільтрації має композиція на основі каоліну KICK-2 – 217,6 г (змочування при натіканні по воді $V_n=0,146$). Для глуховецького і просянського каолінів при співрозмірних значеннях вологості швидкість фільтрації становить відповідно 145,2 та 108,8 г., а для композицій на основі термоактивованих каолінів : для глуховецького – 210,2 г, для просянського – 208 г, тобто збільшуються у порівнянні з вихідними на 44,6 і 91,2%.

Дисперсії на основі каоліну KICK-2 мають найменші значення модулів швидкої ($17,3 \cdot 10^4$ Па) та повільної ($56,3 \cdot 10^4$) деформації у порівнянні з вітчизняними каолінами. Еластичність суспензій становить 0,24 (KICK-2), 0,38 (просянський) та 0,62 (глуховецький). Це свідчить про знижену здатність суспензій на основі каоліну KICK-2 до швидкої еластичної деформації, в той час як суспензії на основі вітчизняних каолінів здатні більш повно відновлювано деформуватися.

Термічна обробка каолінових матеріалів знижує значення меж пластичної та динамічної текучості. У глуховецького каоліну зниження складає 44 та 24%, для просянського – 56 та 10%. Значення модулів деформацій також суттєво збільшуються, а еластичність систем знижується (у просянського лише на 0,02, а у глуховецького – на 0,21). В обох випадках відбувається зменшення статичної пластичності (на 45% для просянського та на 26% для глуховецького), динамічна пластичність також знижується (68 та 66%). Час релаксації суспензій збільшується майже в два рази для обох матеріалів і складає 576 та 561 с для просянського та глуховецького відповідно. Термообробка каолінів у великій мірі впливає на пластичні властивості суспензій, при цьому еластичність дещо знижується. Це свідчить про утворення менш міцних структур, які легше деформуються, але в той же час складніше відновлюються. Зменшення еластичності свідчить про зниження рухомості міжчасткових контактів, зменшення меж текучості – про їх послаблення.

Таким чином, цілеспрямована зміна енергетичного стану поверхні каолінів шляхом їх термоактивації дозволяє керовано впливати на технологічні параметри литва шлікерних мас.

СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ І ФІЛЬТРАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ КАОЛІНІВ

Домаш Н.В., Симоненко О.О., Ткач Н.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056, м. Київ, пр. Перемоги 37, тел.(044) 454-97-45
oleksiy_myronyuk@mail.ru

Мета роботи – дослідження можливостей керованого регулювання процесами структуроутворення водних дисперсій на основі каолінів шляхом модифікації поверхні останніх кремнійорганічними сполуками.

Як об'єкти досліджень були вибрані вітчизняні збагачені каоліни Глуховецького і Просянського родовищ. В якості модифікатора використовували кремнійорганічну речовину ГКЖ – 11 (водно-спиртовий розчин метилсиліконату натрію).

За результатами вивчення гідрофільно-гідрофобних властивостей поверхні модифікованих каолінів (змочування при натіканні по полярній і неполярній рідинам, коефіцієнт ліофільності, коефіцієнт фільтрації, питома ефективна поверхня) було визначено оптимальну концентрацію модифікатора.

Для оцінки впливу реакційної здатності поверхні модифікованих каолінів на фільтраційні і структурно-механічні властивості їх водних дисперсій та отримання об'єктивних порівняльних даних при виготовленні композицій на їх основі дотримувались однозначності показників по в'язкості на віскозиметрі Енглера (І текучість) та тонині помелу (залишок на ситі №0063, % по масі). Для приготування водних дисперсій використовували модифіковані каоліни (концентрація модифікатору 0,3 мас. %). Така підготовка композицій призводить до значних розбіжностей у їх вологості. Вологість дисперсій на основі вихідних каолінів становить 61,7 і 62,2% відповідно для Глуховецького і Просянського каолінів. У випадку гідрофобізованих каолінів вологість композицій становить 45,1% (Глуховецький) та 47,8% (Просянський). Для вихідних Глуховецького і Просянського каолінів при співрозмірних значеннях вологості швидкість фільтрації становить відповідно 145,2 та 108,8 г. Для композицій на основі гідрофобізованих каолінів спостерігається зменшення швидкості фільтрації. Так для дисперсій на основі гідрофобізованого Глуховецького каоліну вона становить 132,2%, гідрофобізованого Просянського каоліну – 77,0%, тобто зменшується на 9,0 і 29,2% відповідно.

Структурно-механічні і реологічні характеристики водних дисперсій визначали за допомогою приладу Вейлера-Ребіндера та ротаційного віскозиметра «Reotest-2».

Модифікація поверхні каолінів впливає на структурно-механічні властивості їх суспензій неоднозначно. Так, у Просянського каоліну обробка гідрофобізатором призводить до зменшення всіх структурно-механічних констант за винятком динамічної в'язкості. Характеристики еластичності та статичної пластичності (0,42 проти 0,38 та 0,75 проти $0,31 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ відповідно) у порівнянні з вихідним матеріалом помітно збільшуються, це ж стосується і періоду релаксації системи, який складає 1036 с (для вихідного матеріалу – 255 с). Отже, суспензія гідрофобізованого Просянського матеріалу здатна деформуватися легше ніж суспензія вихідного, і вона утворює більш стійку структуру в не навантаженому стані.

Таким чином, цілеспрямована зміна енергетичного стану поверхні каолінів шляхом їх гідрофобізації дозволяє керовано впливати на технологічні параметри литва шлікерних мас.

**ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ТЕПЛОЕФЕКТИВНОЇ КЕРАМІКИ
БУДІВЕЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ ОРГАНОВМІСНИХ
ВІДХОДІВ МІСЬКИХ СТАНЦІЙ АЕРАЦІЇ***

Божко О.П., Безухова Я.В., Кузьмяк А.В., Тобілко В.Ю.

НТТУ «Київський політехнічний інститут»

м. Київ, пр -т Перемоги 37

rikoshet@kpi.cc

В країні гостро стоять проблеми економії палива для опалення будівель житлового та промислового комплексів, а також утилізації різного виду органічнoмісних відходів промисловості та життєдіяльності великих міст.

Науково-дослідницька робота, яка виконується на кафедрі хімічної технології кераміки та скла має на меті вирішення проблем виробництва теплоефективної стінової кераміки та утилізації органічнoмісних відходів міських станцій аерації у технології виробництва пористо-пустотілої керамічної цегли.

На кафедрі проведено ряд досліджень з вивчення технологічних особливостей утилізації органічнoмісних відходів Бортницької станції аерації у виробництві теплоізоляційно-конструктивної стінової кераміки з глини Озернянського родовища як основної сировини для виготовлення пористої теплоізоляційної цегли.

Було встановлено, що при використанні Озернянської глини - чутливої до сушіння, чутливість її знижується при використанні відходів, роблячи керамічну масу на основі цієї глини середньочутливою і при збільшенні вмісту відходів до 40% взагалі не чутливою до сушіння.

Повітряна усадка залежить від чутливості до сушіння, знижуючи чутливість, знижується й повітряна усадка. У той час як вогнева усадка збільшується. Це збільшення обумовлене вигоранням добавок при випалі.

Значну роль в отриманні якісних показників теплоізоляційних стінових виробів відіграє спосіб формування, сушка і випалення.

При введенні в керамічну суміш органічнoмісних матеріалів (мається на увазі активний мул) виходить виріб з пористою структурою. Такий матеріал зазвичай містить відкриті і закриті пори. Збільшення закритої пористості черепка знижує водопоглинання збільшує морозостійкість виробу та його фізико-механічні показники. Велику роль в отриманні якісних характеристик керамічного пористого черепка відіграє величина частинок, органічної речовини, які при вигоранні утворюють пори. Чим менше розмір пор, що утворилися в черепку, тим якісніший матеріал на виході - підвищується механічна міцність, знижується водопоглинання, збільшується морозостійкість.

Кількісна оцінка екзотермії активного мулу, що вводиться як паливовміщуюча добавка в склад керамічної маси (30%) зменшує витрати теплоти на процес випалу на 16-18%.

В розрахунку на виробництво теплоефективної цегли потужністю 30 млн.шт. на рік витрата природного газу на випал зменшується на 70 м³ на годину, а це - 612 тис.м³ на рік, кількість утилізованих відходів складе 40 тис.т. на рік.

- робота виконана під керівництвом к.т.н., доц. Величко Ю.М.

ВПЛИВ ВОЛОГОСТІ ПРЕС-ПОРОШКУ НА МОРОЗОСТІЙКІСТЬ ПЛИТКИ ДЛЯ ПІДЛОГИ

Коропець С.Є., Іншина О.І., Борисова І.В., Субота І.С.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Хіміко-технологічний факультет, кафедра ХТКС

03056, м. Київ, пр-т. Перемоги 37, корп.21,

e-mail: sveta_kor88@rambler.ru

Характерною особливістю керамічних плиток для підлоги є невелика пористість, висока щільність, велика здатність чинити опір стираючим зусиллям, вогнетривкість, стійкість до атмосферного впливу. Завдяки цьому керамічні плитки для підлоги з підвищеними експлуатаційними властивостями застосовують для облицювання зовнішніх поверхонь. До таких облицювальних матеріалів ставлять вимогу з морозостійкості.

Метою даної роботи є дослідження впливу вологості початкової сировинної суміші на морозостійкість плитки для підлоги.

Для проведення досліджень була використана маса, що містить 70% Веселовської глини, 8% металургійного шлаку і 22% склобою. Хімічний склад початкових сировинних матеріалів приведений в таблиці 1.

Таблиця 1. Хімічний склад компонентів маси

Назва компонента	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O + K ₂ O	в.п.п.	Су-ма, %	Склад маси, %
Глина	60,85	25,97	0,87	1,03	0,73	0,72	0,22	1,98	7,63	100	70
Склобій	79,2	1,7	-	0,2	8,9	3,3	-	6,7	-	100	22
Шлак	28,4	3,0	-	0,4	58,8	4,3	-	2,1	3,0	100	8

З початкових порошків вологістю 2, 6, 8, 10% готували зразки розміром 50×25. Заготовки, що відпресували, висушували при температурі 200 °С і обпалювали при температурі 1050 °С. На обпалених зразках визначали морозостійкість і водопоглинання.

При збільшенні вологості початкових сировинних сумішей з 2 до 10 % водопоглинання зразків погіршується. Зниження водопоглинання зразків може бути обумовлене нерівномірністю розподілу вологості між окремими фракціями суміші. Це приводить до нерівнощільності виробу, оскільки перетікання рідини з одних мікроділянок в інші не завершується за період пресування.

Результати дослідження показали, що при збільшенні вологості з 2% до 6% морозостійкість змінюється на незначну величину. При збільшенні вологості з 6 до 8% показники морозостійкості збільшуються. У інтервалі вологості 6-10% простежується залежність морозостійкості від тиску пресування. Є критичний тиск, при якому морозостійкість досліджуваних зразків знижується. Оптимальний тиск пресування, при якому показники по морозостійкості не погіршуються, складає 18-25 МПа.

Проведені дослідження показали, що із збільшенням вологості початкових сумішей до 10% показників водопоглинання погіршуються. Це є причиною зниження морозостійкості досліджуваних зразків з високою вологістю. Встановлено, що для морозостійких плиток вологість початкової сировинної суміші складає 6-8%.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПЕНОСТЕКЛА С АНГОВНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ДЛЯ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Радченко П., Яценко А.П.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

Химико–технологический факультет, кафедра ХТКС

03056, г. Киев, пр-т. Победы 37, корп.21,

e-mail: pavelradchenco@yandex.ru

Пеностекло является перспективным материалом в развитии носителей для широкого спектра материалов с возможностью применения в большинстве массообменных процессов. Это связано с уникальной комбинацией его свойств: развитой поверхностью, открытой ячеистой структурой и высокой проницаемостью, а также стойкостью к высоким эксплуатационным температурам (500°C и выше). Кроме того пеностекло обладает стойкостью к воздействию многих агрессивных сред, жёсткого ионизирующего излучения и перепада температур. Ни один полимерный органический материал не обладает набором таких свойств.

Одной из областей применения данного материала являются массообменные процессы, в которых пеностекло может выступать в качестве подложки-носителя функциональных покрытий. Благодаря термостойкости пеностекло может быть использовано в широком интервале температур (до 600°C). Оно хорошо поддаётся механической обработке и склеиванию.

Пеностекло, обладая витрифицирующими свойствами, может применяться в качестве матрицы для иммобилизации тяжелых металлов и радионуклидов. Для этого на его ячеистую поверхность наносят ангобное покрытие, представляющее собой сорбент, на котором будут концентрироваться ионы радионуклидов и тяжелых металлов. Впоследствии, его остекловывают при температурах 800-900°C, что способствует созданию надёжного барьера для выхода вредных веществ в окружающую среду.

Пеностекло с открытой пористостью получали вспениванием порошка натрийалюмосиликатного стекла фракцией 0,01–0,1 мм с использованием в качестве вспенивающего агента карбоната кальция с различными добавками. Контейнеры с подготовленной смесью вносили в нагретую до 810°C печь. После процесса вспенивания следовало медленное охлаждение образцов. Полученное пеностекло извлекали из контейнеров и путем механической обработки придавали образцам необходимую форму. Поверхность пор подготавливали путём обработки раствором ПАВ. Затем, на полученные образцы наносили ангобное покрытие путем пропитки шликерной суспензией с последующей сушкой и термообработкой. Полученное модифицированное пеностекло исследовали на прочность и водопроницаемость.

Размеры ячеек в полученном материале находится в пределах 0,3–0,7 мм.

Лучшие результаты показали серии образцов со следующими оптимальными параметрами: кажущаяся плотность – 370 кг/м³, предел прочности при сжатии – 2,7 МПа, средний диаметр ячейки – 0,6 мм, толщина стенки ячейки – 0,15 мм, толщина ангобного покрытия – до 0,2 мм, водопроницаемость – 12,4 мл/см²·сек.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$

Корниенко О.А.

Институт проблем материаловедения НАНУ имени И.Н. Францевича,

03142, г. Киев, ул. Кржижановского, 3, тел. +38 (044) 424 21 31

e-mail: aspirant2005@ukr.net

Система $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ представляет практический интерес для создания конструкционных, оптических, высокоогнеупорных материалов, теплозащитных покрытий, кислородных сенсоров, электрокерамики и др.

Целью данной работы является изучение взаимодействия и свойств, образующихся фаз в тройной системе $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ и ограничивающей двойной системе $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ при температурах 1500 и 1100 °С.

С помощью комплекса методов физико-химического анализа: РФА, петрографии, ЛРСА и электронной микроскопии впервые исследованы фазовые равновесия в указанных тройной и двойной системах при 1500 °С (150 ч) и 1100 °С (12780 ч) на воздухе во всем концентрационном интервале.

В результате построены изотермические сечения диаграммы состояния системы $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ при 1500, 1100 °С. Новых фаз в системе обнаружено не было. При указанных температурах найдено четыре области твердых растворов на основе тетрагональной (Т) модификации ZrO_2 , кубической со структурой типа флюорита (F) модификации CeO_2 и гексагональной (А) модификации La_2O_3 , а также упорядоченной фазы, кристаллизующейся в кубической структуре типа пироклора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py). Характер фазовых равновесий в системе находится в соответствии с высокой термодинамической стабильностью цирконата лантана. Установлено, что цирконат лантана состоит в равновесии со всеми фазами, существующими в системе $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, и образует твердые растворы типа замещения с фазами бинарных систем. Наибольшей растворимостью в решетке $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ характеризуется оксид церия: до 8 мол. % CeO_2 по разрезу CeO_2 - (69 мол. % ZrO_2 – 31 мол. % La_2O_3). Периоды кубической решетки твердых растворов $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py), изменяются от $a=1.0784$ нм для бинарной фазы до $a=1.0738$ нм для состава, содержащего 63 мол. % ZrO_2 -9 мол. % CeO_2 -28 мол. % La_2O_3 .

Изотермические сечения системы $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ при 1500 и 1100 °С пересекают две трехфазные (Py+Т+F, Py+F+A) и пять двухфазных (Py+A, Py+Т, Py+F, F+Т, А+F) областей.

Исследования твердофазного взаимодействия CeO_2 (тип флюорита, F) и La_2O_3 (гексагональная модификация, А) при 1500, 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 А- La_2O_3 , которые разделены двухфазным полем (F+A). Растворимость оксида церия в гексагональной кристаллической модификации оксида лантана составляет 25 мол. % CeO_2 при 1500 °С и 15 мол. % CeO_2 при 1100 °С. Растворимость оксида лантана в F- CeO_2 составляет 49 мол. % при 1500, 1100 °С. Период кристаллической решетки возрастает от $a=0.5409$ нм для чистого CeO_2 до $a=0.5590$ нм (1500 °С) и $a=0.5587$ нм (1100°С) для образца, содержащего 50 мол. % La_2O_3 .

СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ПОРУВАТОЇ СТРУКТУРИ КАОЛІНІТОВИХ ДИСПЕРСІЙ

Бондаренко О.С., Тобілко В.Ю.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

03056, Україна, Київ-56, пр. Перемоги 37, тел. 454-97-78

e-mail: woles@gala.net

У зв'язку із значним поширенням застосування мембранних процесів у водопідготовці та інших галузях промисловості значною мірою інтенсифікуються науково-технічні роботи зі створення нових типів розділювальних мембран і підложок, що мають біологічну й хімічну інертність. При цьому особлива увага приділяється неорганічним мембранам, котрі приваблюють різноманітністю, доступністю вихідної сировини, відносно простими та екологічно чистими способами виготовлення, які дозволяють надавати цим мембранам задану геометричну форму, а також у широких межах, регулювати їх товщину та пористість.

Одними з перспективних матеріалів для одержання керамічних мембран є глиниста сировина на основі каолініту, що має достатню пластичність, спікається в широкому діапазоні температур, а вироби на її основі мають значну хімічну інертність.

Метою даної роботи було розроблення параметрів технології одержання пористих керамічних матриць на основі каоліну Глуховецького родовища способом пластичного формування з використанням методів оптимізації експериментальних даних.

В роботі були вивчені структурно-механічні властивості каолінових дисперсій, визначені сумарні об'єми пор та механічних властивостей мембран. Перед реологічними експериментами встановлювали межі змін вологості дисперсій (межу злипання й межу розкочування). Дослідження структурно-механічних властивостей проводили на приладі Толстого. Визначення поруватості зразків здійснювали методом адсорбції парів бензолу та води. Випробування на міцність при стисканні проводили на зразках циліндричної форми випалених при максимальних температурах 1000°C, 1050°C, 1100°C і витримці 1 год.

Були встановлені допустимі межі змін вологості каолінових дисперсій придатних до пластичного формування мембран. Вивчення структурно-механічних властивостей (швидка еластична, повільна еластична та пластична деформації) при різних вологостях системи показало значне зростання усіх деформацій зі збільшенням вологості. На основі цих досліджень були встановлені структурно-механічні типи дисперсій та визначена оптимальна формувальна вологість. Доведено, що підвищення температури випалу в межах 1000-1100°C призводить до суттєвого зростання міцності та практично не впливає поруватість керамічного матеріалу.

На підставі аналізу реологічної поведінки каолінових дисперсій були визначені структурно-механічні особливості процесів пластичного формування мембран та встановлено вплив цих особливостей на поруватість структури й фізико-механічні властивості матеріалу.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЗАЄМОДІЇ КАРБАМІДУ З π -ЗВ'ЯЗКАМИ

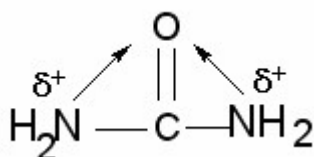
Острогруд А. Ю., Фабуляк Ф. Г., Масленнікова Л. Д.

Національний авіаційний університет

03680 Київ, пр-т Комарова 1, тел.406-74-73

Електронні уявлення про прості σ - зв'язки між двома атомами карбону базуються на тому, що їх формування проходить в напрямку, в якому розміщена найбільша частина зміщених електронних хмар, тобто при цьому здійснюється максимальне перекривання електронних хмар двох електронів, так званих зв'язуючих σ -електронів. Якщо у кожного із цих атомів карбону залишається ще по одному неспареному електрону, то вони вже не можуть утворювати між атомами карбону другий σ - зв'язок, тому що це призвело б до порушення принципу Паулі, згідно з яким в атомі не може бути двох електронів, у яких всі чотири квантові числа були б однакові, тобто в атомі не може бути двох абсолютно однакових по всім параметрам електронів. Тому такі неспарені електрони атомів карбону утворюють якісно новий зв'язок за рахунок перекривання двох електронних хмар, які перпендикулярні площині утвореного σ -зв'язку. Такий зв'язок називається π - зв'язком, а електрони, що його утворюють π - електронами. При цьому відбувається насичення σ - π - зв'язку між атомами карбону від'ємним зарядом.

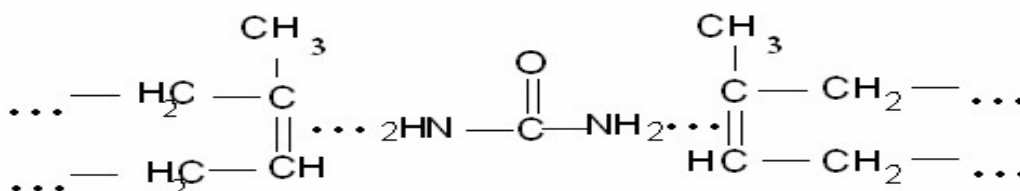
Утворений π - зв'язок має можливість фізично взаємодіяти з азотами карбаміду по сформованих надлишкових зарядах $N^{\delta+}$, які виникли відтяжкою електронних хмар киснем карбаміду:



При дослідженні в'язкості натурального латекса з вмістом карбаміду фізичні взаємодії карбаміду з ненасиченістю поліізопрену призводить до збільшення в'язкості при вмісті карбаміду 1,5 мас. %, з проявленням екстремальної залежності в'язкості від вмісту карбаміду.

Збільшення концентрації карбаміду в латексі до 3,0 мас. % призводить до зменшення в'язкості сумішевої системи, а поступове подальше збільшення вмісту карбаміду до 7,5 мас. % призводить до монотонного зростання в'язкості більше ніж в 2 рази. Зменшення в'язкості після екстремуму і її збільшення після вмісту 3,0 мас. % слід віднести до енергетичної перебудови глобулярної структури латексу і агрегації молекул карбаміду взаємодією карбонілів з нітрогенами.

Механізм взаємодії наступний:



Таким чином одержані результати вказують на можливість регулювання властивостей латексних композицій при виробництві гум з прогнозуванням властивостей модифікованих поліізопренових еластомерів

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ГРАНУЛ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ,
ПОЛУЧЕННЫХ ЛАКОВЫМ СПОСОБОМ**

Лукашев В.К., Старикова Т.Н.

*Шосткинский институт Сумского государственного университета.
41100 г. Шостка, Сумская обл., ул. Институтская 1, тел. 8(05449)62106, т/ф
8(0549)74204,
shi_nir@sm.ukrtel.net*

Несмотря на широкое распространение синтетических полимерных материалов, эфиры целлюлозы, получаемые из возобновляемого природного высокомолекулярного соединения - целлюлозы, не теряет своего значения. В гранулированном виде они применяются для изготовления красок, клеев, пластических масс, используются в качестве порохов. Во многих случаях при использовании гранулированных эфиров целлюлозы важное значение имеет распределение гранул по размерам.

Лаковый способ заключается в диспергировании предварительно подготовленного неводного раствора эфира целлюлозы (лака) в водной среде и последующей отгонки растворителя из получаемой грубодисперсной эмульсии. При отгонке дисперсная фаза эмульсии отверждается с образованием гранул, имеющих форму, близкую к сферической.

Экспериментальные исследования проводили в лабораторных условиях. Диспергирование лаковых композиций осуществлялось в емкостном смесителе с помощью пропеллерной мешалки. После диспергирования лака и отгонки растворителя при заданных режимах гранулы отделялись от дисперсионной среды, сушились и разделялись по размерам с помощью набора сит с размерами ячеек от 0,1 до 2,0 мм. По результатам ситового анализа строились гистограммы распределений гранул по размерам.

В результате проведенных исследований было установлено влияние на закономерности распределения по размерам таких параметров процесса, как частота вращения мешалки, характеристика лака и дисперсионной среды, соотношение дисперсионной среды и лака, а также вида эфира целлюлозы.

Опытные данные были обобщены с помощью уравнения Розена – Раммлера. Получены зависимости коэффициентов этого уравнения от режимных параметров процесса грануляции.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНИХ КЛЕЇВ ДЛЯ СКЛЕЮВАННЯ 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

Затверджувачем карбамідоформальдегідних смол (КФС) які широко застосовуються у виробництві деревинних композиційних матеріалів служить амоній хлористий (NH_4Cl). NH_4Cl не дефіцитний і порівняно дешевий, але його недоліком є те, що він надає крихкості затверділій масі клею. У даний час хлоромісткі хімічні сполуки визнанні канцерогенними для людини і повинні бути виключенні із списку матеріалів, з якими контактує людина. У зв'язку з цим питання заміни NH_4Cl , як затверджувача КФС є дуже актуальним.

Метою роботи є дослідження можливості заміни хлористого амонію іншими речовинами, як затверджувачами для клеїв на основі (КФС) у виробництві фанери.

Згідно методики для дослідження використовували два види затверджувачів: сірчаноокислий алюміній, персульфат амонію, які додавали у вигляді водного розчину. Концентрацію водних розчинів затверджувачів підбирали таким чином, щоб об'єм їх становив 10 мл на 100 г смоли, а вміст затверджувача від маси смоли для кожної речовини був різним. Як контрольний дослід приймали рецепт приготування клею, в якому затверджувачем був хлористий амоній, якого додавали в кількості 1 мас. ч на 100 мас. ч смоли.

Встановлено, що вид і кількість сірчаноокислого алюмінію та персульфат амонію в смолі по різному впливають на властивості клеїв. Характерною особливістю є те, що із збільшенням вмісту будь якого із досліджуваних затверджувачів час затвердіння клею зменшується, а умовна в'язкість збільшується. Сухий залишок при збільшенні кількості даних затверджувачів також зростає. Незважаючи на різноманітність показників якості смол і клеїв, головним критерієм їх якості є якість склеювання, що характеризується міцністю, надійністю клейових з'єднань. Ці показники містять у собі увесь складний комплекс експлуатаційних властивостей клеєних виробів і матеріалів, зокрема, стійкість клейових з'єднань проти різних впливів. Найважливішим серед якісних показників є механічна міцність.

На основі отриманих клеїв із новими затверджувачами, виготовляли п'ятишарову фанеру із березового лущеного шпону товщиною 1,5 мм, вологістю 4-6% за таких режимів: тиск пресування 1,5 МПа; температура пресування - 120°C; тривалість пресування – 8 хв; витрата клею – 120 г/м². Взірці виготовляли не раніше ніж за 24 години після склеювання.

Значення міцності фанери на сколювання, яку згідно із ГОСТ 3916.1-96 визначали після вимочування зразків фанери у холодній воді ($t=20\pm 5^\circ\text{C}$) протягом 24 год. перевищують нормативний показник міцності (не менше 1,5 МПа). Порівняно із контрольним затверджувачем хлористим амонієм, міцність фанери значно вища.

На основі проведених досліджень встановлено доцільність використання сірчаноокислого алюмінію та персульфат амонію, як затверджувачів для карбамідоформальдегідних клеїв і вибрано раціональний рецепт клею, який забезпечує високі фізико-хімічні властивості клею та високу міцність фанери, виготовленої на його основі.

СИНТЕЗ НОВИХ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИН МОДИФІКОВАНИХ ФОЛІЄВОЮ КИСЛОТОЮ

Андрюшина О.С., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Кісельова Т.О.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
02160, м. Київ-160, Харківське шосе, 48. Тел.(044) 554-70-31
Електронна адреса: lenaandrushina@gmail.com

Здоров'я людини в сучасному світі розглядається як один із найважливіших чинників соціально-економічного розвитку країни. Тому у наш час приділяється багато уваги розробці нових полімерних матеріалів для медицини і біології. Важливим завданням даного напрямку є створення біологічно активних матеріалів з лікувальною дією.

Полімерні сполуки вітамінів привертають увагу як донори цих речовин, необхідних для виконання функцій клітини. Враховуючи той факт, що фолієва кислота (N-птероіл-L-глутамінова кислота), приймає участь у процесі біосинтезу пуринових основ, що є дуже важливими для послідовного синтезу нуклеїнових кислот (РНК та ДНК), стає доцільним використання її в складі полімерного носія як фактора здатного стимулювати процеси регенерації.

Мета роботи полягала в синтезі нових поліуретансечовин на основі ізоціанатного форполімеру та фолієвої кислоти (ФК, Fluka). Як полімерна матриця для макромолекулярної терапевтичної системи (МТС) був обраний ізоціанатний форполімер на основі поліоксипропіленгликолю (ПОПГ, ММ = 1002) та 2,4;2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ 80/20), який був синтезований при мольному співвідношенні ПОПГ/ТДІ = 1/2, $\text{NCO}_{\text{вільн.}} = 6,0 \%$. На другій стадії проводили реакцію між вільними ізоціанатними групами макродіізоціанату з аміногрупою фолієвої кислоти (ДМАА, $T = 60^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ год). Для запобігання побічних реакцій, COOH -групи ФК блокували триетиламіном.

Проведено фізико-механічні та ІЧ-спектроскопічні дослідження отриманого матеріалу.

Можливість проходження реакцій між реакційноздатними групами ФК та МДІ була доведена модельною реакцією взаємодії фенілізоціанату з ФК (ДМАА, $T = 20^\circ\text{C}$, $\tau = 5$ хв). з блокуванням та без блокування COOH -груп триетиламіном (рис. 1).

Досліджений склад та будова отриманих продуктів реакції методами елементного аналізу, ^1H ЯМР- та ІЧ- спектроскопії.

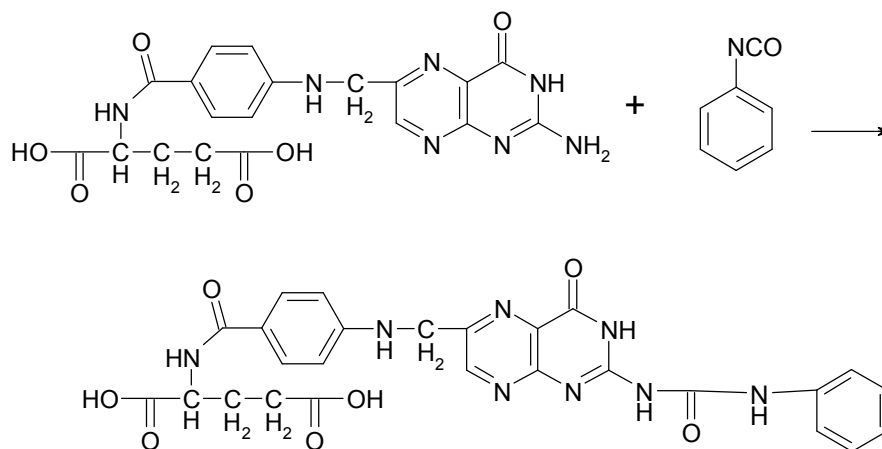


Рис. 1.

ДЕРЕВИННІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ПОЛІЕТИЛЕНУ

Лютий П. В.

Національний лісотехнічний університет України
79057, м. Львів, вул. Генерала Чупринки, 103, тел. (0322) 38-44-99
E-mail: pawa_lyutyj@ukr.net

При сучасних об'ємах виробництва і споживання пакувальних матеріалів, різних виробів із термопластичних полімерів проблема використання їх відходів стає дуже актуальною для суспільства як з економічної так і з соціальної сторони. Отже вирішення проблеми повторного використання полімерних відходів є нагальним завданням і від його вирішення в значній мірі буде залежати екологічна ситуація в навколишньому середовищі.

Захоронення або вивіз полімерних матеріалів на смітники мало придатні для утилізації відходів. Спалення супроводжується забрудненням атмосфери отруйними газами. Тому в останні роки намітилися тенденції утилізації відходів шляхом повторної переробки і одержання композиційних матеріалів.

Для виготовлення деревинних композиційних матеріалів можна використовувати різні термопластичні полімери, зокрема поліетилен (ПЕ), поліпропілен (ПП), полівінілхлорид, (ПВХ), полістирол (ПС) та інші, а також їх відходи. Однією із вимог до в'язучого є його невисока температура плавлення. Зокрема, при температурі 150-200°C відбувається деструкція деревини з невисокою швидкістю, із подальшим її підвищенням, швидкість деструкції зростає в рази, що негативно впливає на фізико-механічні показники кінцевого продукту.

Як наповнювач для виготовлення деревинних композиційних матеріалів на основі термопластичних полімерів можна використовувати різні за розміром та формою деревинні частинки. Зокрема: деревинну стружку, тирсу, тріску, муку, які можуть виготовлятися як спеціально, так і можуть виступати відходами різних деревообробних виробництв та лісозаготівлі. Крім деревинного наповнювача сировиною для виготовлення композиційних матеріалів на основі термопластичних полімерів може виступати і відходи агропромислового комплексу: солома, стебла бавовнику, волокна льону, джуту, кенафу, виноградна лоза, кострець льону і коноплі, багаса (жом цукрової тростини), відходи насіння бавовни, рисове і соняшникове лушпиння тощо; можливе застосування очерету та інших дикорослих рослин. Вологість частинок повинна лежати в межах 2-6%, оскільки при більших її значеннях при формуванні виробу утворюється пара, що сприяє утворенню повітряних бульбашок, тріщин в результаті внутрішніх напружень, що значно погіршує фізико-механічні й естетичні показники кінцевого виробу.

Оптимальне співвідношення між наповнювачем і полімером складає 40-60% на 60-40%. Однак вартість термопластичного полімеру дещо вища за подрібнену деревину, тому для зменшення собівартості виробу (що за теперішніх ринкових умов є одним із найважливіших показників) необхідно знизити вміст полімеру. Це можна досягти завдяки додавання різних модифікувальних добавок: диціандіаміду, стеарат цинку, диоктифталату, високо очищеного парафіну В₁-В₄, поліетиленоксиду, технічного лігносульфанату, полівінілового спирту та інших. Окрім використання модифікувальних добавок можна проводити обробку деревинного наповнювача.

Деревинні композиційні матеріали на основі термопластів, порівняно з композиційними матеріалами на основі термореактивних клеїв, мають такі переваги: низьке водопоглинання і розбухання, низьку температуру плавлення, не токсичність, хімічну стійкість, низьку ціну й можливість їх повторного використання.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ПОЛІУРЕТАН-ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Горбунова Н.О., Галатенко Н.А., Рожнова Р.А., Куксін А.М.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
02160, м. Київ-160, Харківське шосе, 48. Тел.(044) 296-70-31

Електронна адреса: politoks@merlin.net.ua

Основна тенденція створення нових композиційних матеріалів на даний час полягає в поєднанні відомих матеріалів з необхідним комплексом властивостей. Розробка біосумісних біологічно активних матеріалів з лікувальними властивостями, здатних до біодеструкції, дозволить отримати нові засоби для комплексного лікування дефектів кісткової тканини.

Фізико-механічні властивості композиційного матеріалу і формування його структури обумовлені структурою та властивостями полімерної основи та наповнювачів. Тому метою роботи було дослідження процесів структуроутворення біоактивних поліуретан-епоксидних (ЕПУ) композиційних матеріалів.

Створення нових біоактивних ЕПУ матеріалів полягало у введенні неорганічної складової та лікарських речовин в готову полімерну основу.

Як полімерну основу обрали розроблену раніше ЕПУ композицію, якій властиві підвищені фізико-механічні показники, можливість регулювання еластичністю, великий робочий діапазон температур, стійкість до вібродинамічних навантажень, термоударів, значна робота руйнування, ударостійкість, що являє собою суміш епоксидіанової смоли ЕД-20 з поліуретаном (ПУ) та епоксиполіуретановим кополімером. Остаточне формування структури композиту відбувається під дією твердника – низькомолекулярної олігоаміноамідної смоли. В процесі отвердження утворюється суцільна взаємопов'язана двофазова структура. Епоксиполіуретановий кополімер виконує роль компатибілізатора: зменшує міжфазний натяг, розмір фазорозділених структур і, таким чином, призводить до поліпшення фізико-механічних властивостей.

Синтезовану основу наповнювали неорганічною складовою – силікагелем (у кількості від 1 до 10 %), який одержували гідролізом і поліконденсацією тетраетоксисилану. Передбачається, що силанольні групи силікагелю в умовах імплантації композиційного матеріалу будуть центрами кристалізації апатитової фази, що буде сприяти стимуляції остеосинтезу. Для надання композиціям лікувальної дії до полімерної основи вводили також стрептоміцин і канаміцин – антибіотики широкого спектру дії, які ефективні проти більшості грам позитивних і грам негативних бактерій, в тому числі і проти мікобактерій туберкульозу.

Досліджено процес структуроутворення отриманих матеріалів, вплив наповнювачів на міцносні властивості композицій. Встановлено, що введення неорганічної складової (силікагеля) з одного боку приведе до зміцнення композиту, його твердості і жорсткості за рахунок взаємодії між окремими частками наповнювача і полімером, а з іншого – зменшення міцності при розтягуванні, відносного подовження, що може бути пов'язане з утворенням дефектів на межі поділу фаз в результаті неповного змочування поверхні частинок силікагелю полімером, з утворенням пустот і пор. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що силікагель, канаміцин і стрептоміцин поглиблюють процес структуроутворення поліуретан-епоксидного композиційного матеріалу за рахунок каталітичного впливу алканольних і силанольних груп на процес отвердження і за рахунок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків між уретановими групами полімерної матриці з алканольними, силанольними і аміногрупами наповнювачів.

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ МОДИФІКУВАННЯ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ ДЛЯ СКЛЕЮВАННЯ ШПОНУ ПІДВИЩЕНОЇ ВОЛОГІСТІ

Ортинська Г.Є.

Національний лісотехнічний університет України
79057, м. Львів, вул. Генерала Чупринки, 103, тел. (0322)38-44-99

E-mail: bits_galina@ukr.net

У виробництві фанери застосовують лушений шпон вологістю 6-8%. Використання пересушеного шпону (вологістю менше 6-8%) зменшує якість фанери та збільшує енергозатрати під час сушіння шпону (близько 65%), що впливає на вартість готової продукції. Застосування шпону з підвищеною вологістю (понад 8%) призводить до зменшення міцності та до утворення міхурців під час склеювання фанери.

Склеювання шпону підвищеної вологості можливе у разі застосування необхідних модифікувальних добавок для фенолоформальдегідної смоли (ФФС), які б мали здатність усувати негативний вплив вологи на формування клейових зв'язків.

Метою дослідження є вивчення можливості виготовлення фанери на основі модифікованих фенолоформальдегідних смол з використанням шпону підвищеної вологості.

Для розширення діапазону допустимої вологості шпону (до 15%) розроблено клейові композиції для виготовлення фанери за таких режимних параметрів: тиск – 1,8 МПа, температура – 150°C, тривалість – 6 хв (протягом останніх 30 с зменшували тиск пресування до 0 МПа), витрата клею – 150 г/м².

Контролювали такі властивості отриманих клеїв: динамічну в'язкість, концентрацію іонів водню (рН), сухий залишок, життєздатність, час затвердіння.

Якість склеювання фанери оцінювалась за показником міцності на сколювання згідно ДСТУ EN 314-1. Для порівняння виготовлялась фанера на фенолоформальдегідній смоли.

У таблиці наведено основні властивості отриманих клеїв і фанери, виготовленої на їх основі.

Властивості клеїв на основі ФФС

Ре- цепт клею	Модифікув альна речовина	Концентрац ія водного розчину, %	Вміст речо- вин у клеї, мас.ч	Властивості клеїв			Міцність фанери на сколювання , МПа
				В'язкість, МПа·с	Час затвердін ня, с	Життє- здатність, год	
Контрольний клей на основі ФФС			-	790	121,31	8	1,19
1.	Резорцин	30	1	1493	117,70	5	1,55
2.			3	2372	114,70	5	1,30
3.			5	3587	97,84	3	1,25
4.		40	1	2196	113,47	5	1,83
5.			3	2328	104,12	4	1,51
6.			5	2635	97,07	3	1,40
7.		50	1	1932	105,00	5	1,84
8.			3	3440	107,03	4	1,54
9.			5	6852	91,71	1	1,42
10.	ФРС	-	1	2284	117,89	5	1,28
11.			3	3001	104,01	5	1,48
12.			5	6589	98,79	до 4	1,50

Модифікувальні добавки (резорцин і фенолорезорцинова смола) до фенолоформальдегідної смоли, дозволяють отримувати клейові композиції, які можна застосовувати для виготовлення фанери із шпону вологістю 15%, не погіршуючи міцності фанери на сколювання.

РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО ДИОКСИДА ОЛОВА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ РАБОЧИХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА И ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Сергеенко С.А.

Аспирант

*Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины
отдела пористых веществ и материалов, Украина, 03039 Киев, просп. Науки, 31
E-mail: sergeenko_sergei@ukr.net*

Для большинства направлений практического применения материалов на основе диоксида олова, важной характеристикой является развитость поверхности - за счет высокой дисперсности или пористости. Среди всех методов получения изолированных наночастиц и нанопорошков метод осаждения из коллоидных растворов проявляет наиболее высокую селективность и позволяет получать стабилизированные наночастицы с очень узким распределением пор по размерам, что очень важно для использования наночастиц в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров. Основная проблема метода осаждения из коллоидных растворов связана с тем, как избежать коалесценции наночастиц. Методы получения нанокластеров с использованием матриц могут включать элементы, используемые при синтезах коллоидных кластеров, однако таким образом можно получить изолированные друг от друга кластеры и, что очень важно, изменять размер и свойства поверхности пор, размеры кластеров, взаимодействие кластер-кластер и взаимодействие кластера с матрицей. При этом размеры пор матрицы являются ограничением роста кластеров. В случае темплатного синтеза роль матрицы частично могут выполнять мицеллы ПАВ, ограничивая рост кристаллитов в определенных направлениях.

Проведено сравнительное исследование методов получения мезопористых материалов на основе диоксида олова. В качестве темплатов использованы ПАВ разных типов: катионные цетилтриметиламмоний бромид и цетилпиридиний бромид, неионогенные триблоксополимеры Pluronic-123 и Pluronic-127. Для сравнения использованы водные и неводные (спиртовые) методики синтеза в качестве среды растворителя выбраны вода, этиловый и бутиловый спирты соответственно.

Полученные материалы исследованы методами рентгеновской дифрактометрии (Bruker D8 Advance), ИК-спектроскопии (Spectrum-One Perkin-Elmer). Адсорбционные характеристики рассчитаны по изотермам адсорбции азота (анализатор пористых материалов Sorptomatic 1990) и паров метанола (стандартная установка с кварцевыми весами).

Определены основные стадии процессов формирования мезопористых пленок в системе, которые включают сушку, гидролиз, конденсацию оксигидрильных групп, и формирование оксидных фаз при термической обработке. Наилучшие структурно-сорбционные характеристики проявили образцы, полученные из неводных сред с использованием в качестве темплата Pluronic-127. Площадь поверхности (по метанолу), полученных материалов, составила $S_{\text{ВЕТ}} \approx 400-500 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор 4-5 нм, объем пор до $0,15 \text{ см}^3/\text{г}$. Объем пор и площадь поверхности зависят как от температуры так и от времени прокаливания.

Результаты исследования полученных материалов в качестве электродов литиевых источников тока выявили некоторые особенности взаимосвязи структурно-сорбционных и электрохимических характеристик. Показано, что существуют некоторые оптимальные условия получения мезопористого диоксида олова для использования его в качестве материала электродов литиевых источников тока. Образцы показали наивысшую обменную емкость при общем количестве циклов около 90. При быстром заряде-разряде начальная емкость составила $(384 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1})$, а при медленном $(557 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1})$.

АБРАЗИВНА ЗНОСОСТІЙКІСТЬ КЕРАМІЧНИХ ШАРІВ, ОДЕРЖАНИХ ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТНОЮ ОБРОБКОЮ ЕЛЕКТРОДУГОВИХ ПОКРИТТІВ

Шмирко В. В., Головчук М. Я.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

м. Львів, вул. Наукова 5, 79601

shmyrko-v-v@ukr.net, тел.: 8 (0322)63-15-77

Розробка нових екологічно чистих технологій нанесення таких високоефективних і надійних покриттів для захисту і зміцнення алюмінієвих сплавів, безперечно, є сьогодні однією із найактуальніших задач сучасної науки і техніки, що пов'язано з підвищенням жорсткості умов експлуатації, агресивності застосовуваних технологічних середовищ і відповідним підвищенням вимог до конструкційних матеріалів. Тому метою даної роботи було дослідження керамічних шарів на електродугових покриттях, нанесених на алюмінієві сплави.

Оксидні керамічні покриття синтезували на алюмінієвому сплаві Д16 і на покриттях із Д16 та АМг6, одержаних методом електродугового напилення. Синтез покриттів проводився в катодно анодному режимі, густина імпульсного струму становила 20 А/дм^2 , що дало змогу зменшити їх поруватість, отримати більшу густину та в 1,3-1,5 рази збільшити їх мікротвердість порівняно з покриттями, отриманими за таких самих умов, але з застосуванням постійного струму. Електродугове оксидування проводили в катодно-анодному режимі з співвідношенням катодного струму до анодного струму (I_k/I_a) 1 і 1,5; протягом 90 і 120 хвилин.

Досліджено мікротвердість, структуру та фазовий склад керамічних шарів на електродугових покриттях, напилених із дротів АМГ-6 та Д16. Показано, що мікротвердість керамічного шару на напилених покриттях є на рівні із мікротвердістю керамічного шару, одержаного на сплаві Д16, та становить 16000-20000 МПа. Керамічний шар на напилених покриттях росте із більшою швидкістю, як мінімум в 1,5 рази, ніж на суцільному матеріалі. Напилене покриття є пористим (3 – 7 %) в залежності від його режимів нанесення. У процесі ПЕО обробки у цих порах знаходиться електроліт, наявність якого і сприяє швидшому росту керамічного шару. Випробовування на абразивний знос закріпленим абразивом показали, що зносостійкість керамічного шару на напилених покриттях є на рівні із зносостійкістю керамічного шару на суцільному матеріалі (Д16). Верхня частина керамічного шару товщиною 30-50 мкм більш пориста і, як наслідок, зносостійкість його менша як на суцільному матеріалі (Д16), так і на електродугових покриттях. Зносостійкість керамічного шару на напилених покриттях при випробовуваннях незакріпленим абразивом в 1,5-5 разів вища, порівняно із зносостійкістю керамічного шару на суцільному матеріалі (Д16).

ЖАРОСТІЙКІСТЬ ЕЛЕКТРОДУГОВИХ ПОКРИТТІВ З ПОРОШКОВИХ ДРОТІВ

Гвоздецький В.М.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

м. Львів, вул. Наукова 5, 79601

golovchuk-m@mail.ru, тел.: 8 (0322)63-15-77

Електродугова металізація широко розповсюджений дешевий метод газотермічного напилення – мобільний та зручний в користуванні, не потребує дороговартісного обладнання та висококваліфікованого персоналу. Порошкові дроти, як електродні матеріали, для електродугового напилення дозволяють різко розширити область застосування цього методу нанесення покриттів. Для захисту обладнання теплових електростанцій від газоабразивного зношування за умов підвищених температур у Фізико-механічному інституті розроблені порошкові дроти із дешевих феросплавів системи легування Fe-Cr-B-Al і Fe-Cr-Ni-Al.

Для одержання покриттів виготовляли порошкові дроти системи легування Fe - Cr - Si - Al, Fe - Cr - Si - Al - Mn, Fe - Cr - B - Si - Al. Електродугові покриття, товщиною 0,5 - 1 мм. напиляли, на зразки із сталі 20, при наступних режимах: $U_d = 32$ В; $I = 150$ А; $P = 0,6$ МПа; $L = 150$ мм.. У вихідному стані після напилення у структурі покриття фазовим аналізом фіксували переважно пересичені тверді розчини у α -залізі. Випробування на жаростійкість проводили при температурі 700 °С. Приріст маси визначали ваговим методом з точністю до 0,0002 г. Кінетичні криві окислення свідчать, що електродугові покриття мають високий опір окисненню порівняно із незахищеною сталлю. При витримці 100 год. приріст маси у покриттів у 10- 20 раз менший порівняно із сталлю 20. Жаростійкість самих покриттів у великій мірі залежить від їх хімічної гетерогенності. Із збільшенням гетерогенності жаростійкість покриття зменшується. Додаток магнію у склад шихти покриття блокує сплавлення шихтових матеріалів та сталльної оболонки. Це приводить до виникнення хімічної гетерогенності напиленого покриття.

Додаток бору у шихту порошкового дроту сприяє утворенню легкоплавкої евтектики між шихтовими компонентами та сталлю оболонкою і як наслідок утворення гомогенних покриттів з підвищеною жаростійкістю.

Для електродугових покриттів з порошкового дроту характерним є крім зовнішнього, внутрішнє окислення, яке визване пористістю покриття. Через пори кисень проникає до основи і утворює оксидну плівку, яка одночасно проростає в сталю основу і покриття. У сталю основу оксидна плівка росте по границях зерен і як анкерами зв'язує покриття з основою.

Внутрішнє окислення є позитивним процесом, що зменшує рівень залишкових напружень у покритті. Покриття із порошкових дротів є перспективними для захисту нагрівних елементів котлів теплових електростанцій.

МОДИФІКУЮЧА ДІЯ ХІМІЧНИХ ДОБАВОК НА КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИЙ ПІК

В.Ю. Каулін, В.О. Колбаса, І.Г. Крутько
Донецький національний технічний університет
83000, м. Донецьк, вул. Артема 58, тел. 301-03-03
vyacheslav-kaulin@rambler.ru

Кам'яновугільний пік – найбільш масовий продукт переробки кам'яновугільної смоли. Вихід його перевищує 55% від маси смоли, що переробляється.

Основна маса кам'яновугільного піку (70-80%) застосовується для виробництва пікового коксу та зв'язуючого матеріалу, що йдуть на виготовлення електродної продукції. Однак, останнім часом спостерігаються нерегульовані коливання складу та властивостей кам'яновугільних піків, в основному, через зміни властивостей кам'яновугільних смол. Внаслідок цього актуальним стає пошук нових шляхів використання кам'яновугільного піку, для чого необхідним є проведення досліджень з направленої зміни його властивостей.

Через складність хімічного складу пік прийнято характеризувати груповим складом, який визначається методом послідовної екстракції розчинниками (бензин, толуол, хінолін), за допомогою яких виділяють наступні фракції: α_1 – нерозчинну в хіноліні, α_2 – нерозчинну в толуолі та розчинну в хіноліні, β – розчинну в толуолі та нерозчинну в бензині і γ – розчинну в бензині.

Для направленої формування структури піку використовували різні хімічно активні добавки – модифікатори: полімери вінілхлориду – полівінілхлорид (ПВХ) і перхлорвінілові смоли (ПХВ), дібутилфталат (ДБФ), антраценову фракцію.

Методика обробки кам'яновугільного піку була наступна: до тонкоподрібненого в ступці піку додавали задану хімічну добавку в необхідній кількості, суміш ретельно перемішували та переносили до електрообігрівального реактора з механічною мішалкою, після розплавлення піку вмикали мішалку та витримували розплавлену масу в реакторі на протязі 1 години за температури 120°C.

Аналіз отриманих даних показав, що при нагріванні кам'яновугільного піку на протязі 1 години при температурі 120°C без хімічних добавок відбувається розкладення всіх фракцій, причому в більшому ступені розкладається β -фракція, яка характеризує полімерні властивості піку. Високий також показник втрати маси, який складає 10,6%.

Збільшення вмісту антраценової фракції до 10% у суміші з кам'яновугільним піком призводить до уповільнення розкладення α -фракції, вміст β -фракції зростає, в основному, за рахунок деструктивних процесів у γ -фракції, які посилюються. У присутності ПВХ при вмісті в суміші 10% антраценової фракції інтенсифікуються реакції поліконденсації, зростає вміст β -фракції у результаті інтенсивного розкладення γ -фракції. ПХВ є більш активною хімічною добавкою в порівнянні з ПВХ. ПХВ посилює процеси поліконденсації, які приводять до збільшення в 2,1 рази вмісту α -фракції за рахунок інтенсифікації в 1,9 разів процесу розкладення β -фракції і знижує в 3 рази кількість летучих речовин, що виділяються.

Таким чином, перхлорвініл інтенсифікує процеси розкладення β -фракції і сприяє високому приросту α -фракції. Дібутилфталат оказує високу пластифікуючу дію на кам'яновугільний пік, викликаючи інтенсивне зростання γ -фракції за рахунок α - і β -фракцій, які розкладаються. При використанні ПВХ-модифікатору в комбінації з антраценовою фракцією можна отримати кам'яновугільний пік із заданими полімерними властивостями, про що свідчить інтенсивне зростання β -фракції за рахунок високого ступеня розкладення γ -фракції.

ГАЗОУТВОРЮЮЧІ СИСТЕМИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА НІЗДРЮВАТИХ БЕТОНІВ

Козинська О.І., 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

У зв'язку з суттєвою різницею в значеннях еквівалентної енергії необхідної для нормального теплозабезпечення, якими відрізняються будівлі введені в дію в Україні в 60-80 роках (250-350 кВт год. на 1 м² на рік) та аналогічних показників, які характеризують значення еквівалентної енергії на опалення в країнах Європи (80-120 кВт год. на 1 м² на рік) в Україні передбачено збільшення показників термічного опору огорожуючих конструкцій в 3,0-3,5 раз що обумовило зростання попиту на ефективні теплоізоляційні стінові вироби і в тому числі на вироби з ніздрюватих бетонів, що твердіють у нормальних умовах.

У відповідності до діючих нормативних документів, за способом створення ніздрюватої структури, ніздрюваті бетони поділяються на пінобетони та газобетони. У першому випадку ніздрювата структура створюється за допомогою піни для отримання якої використовуються поверхнево активні речовини (ПАР). Наявність в системі в'язучого ПАР призводить до суттєвого скорочення швидкості процесів гідратації та структуроутворення, наслідком чого є невиправдане збільшення терміну виготовлення та зменшення потужності виробництва. Ніздрювата структура газобетону утворюється за рахунок створення необхідних умов пересичення пластичної суміші газом, що виділяється в результаті хімічної реакції. Основною умовою отримання якісної ніздрюватої структури, в цьому разі, є підбір складу який забезпечує необхідне співвідношення інтенсивності процесу газоутворення та зміни реологічних характеристик суміші що спучується. Нормальне протікання цього процесу обумовлюється водотвердим відношенням, яке забезпечує необхідні реологічні характеристики, та температурою системи, яка обумовлює швидкість реакції газоутворення. Складність реалізації процесу спучування полягає в тому, що зазначені параметри системі взаємопов'язані оскільки реологічні характеристики, як похідного цементного розчину, так і розчину якій спучується, змінюються зі зміною температури, а процес утворення газової фази в усьому об'ємі системи впливає на зміну її реологічних характеристик.

Метою роботи є розробка та дослідження газоутворюючих систем для виробництва ніздрюватих структур на основі неорганічних в'язучих, визначення кількісних та якісних показників процесу спучування в залежності від характеристики середовища в'язучого, що використовується.

За результатами першого етапу дослідних робіт запропоновано та досліджено газоутворюючі системи для отримання ніздрюватих структур на основі гіпсових в'язучих марок Г-5 та Г-13. В роботі були визначені швидкість процесу газоутворення системи у вільному стані та в середовищі твердіючого в'язучого. Здійснено оптимізацію процесу газоутворення з урахуванням значення водогіпсового відношення та строків тужавлення системи. Визначені оптимальні умови отримання ніздрюватих структур які характеризуються середньою щільністю 300, 400 та 500 кг/м³ та міцністю при стиску 5,2 – 8,4 кг/см².

В роботі були також виконані дослідження з розробки суспензій на основі алюмінієвої пудри які в своєму складі не мають ПАР, з метою їх використання в системах на основі портландцементу та шлаколузкого в'язучого.

ЗАЛЕЖНІСТЬ МІЦНОСТІ КОМПОЗИЦІЙ ВІД ІНТЕНСИВНОСТІ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В ЗОНІ КОНТАКТУ МАТРИЦІ ТА ЗАПОВНЮВАЧА

Чекеренда Л.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

У зв'язку з суттєвою різницею в значеннях еквівалентної енергії необхідної для нормального теплозабезпечення, якими відрізняються будівлі введені в дію в Україні в 60-80 роках (250-350 кВт год. на 1 м² на рік) та аналогічних показників, які характеризують значення еквівалентної енергії на опалення в країнах Європи (80-120 кВт год. на 1 м² на рік) в Україні передбачено збільшення показників термічного опору огорожуючих конструкцій в 3,0-3,5 раз що обумовило зростання попиту на ефективні теплоізоляційні стінові вироби і в тому числі на вироби з ніздрюватих бетонів. Скорочення технологічного циклу при виробництві неавтоклавних ніздрюватих бетонів забезпечується підвищенням швидкості набору міцності готових виробів до значення відпускну міцності і може бути реалізовано або при використанні тепловологої обробки або при використанні швидко твердіючих в'язучих.

Метою роботи є встановлення залежності швидкості набору міцності ніздрюватих композицій на основі неорганічних в'язучих від виду та активності заповнювача, який використовується.

Попередніми дослідженнями модельних систем, результати який наведені в таблиці 1, була встановлена залежність міцності композицій від гідролітичного класу скла, яке використовувалося в якості заповнювача.

Таблиця 1 – Міцність при згині композицій після пропарювання.

Скло армуючого компоненту	Гідролітичний клас скла	Міцність при згині, МПа
Скло марки С52-1	I – скло, що не змінюється водою	36,2
Скло базальтове	I – скло, що не змінюється водою	31,2
Скло „пірекс”	II – стійке скло	39,8
Скло марки С90-1	III – скло тверде апаратне	48,6
Скло № 23	III – скло тверде апаратне	46,9
Силікат-глиба	V – скло нестійке	70,1

Наведені результати свідчать про залежність міцності композиції від інтенсивності процесів фізико-хімічної взаємодії в зоні контакту матриці та армуючого компоненту, які в свою чергу обумовлюються стійкістю скла, яке використовувалося.

Швидкість процесу набору міцності ніздрюватих бетонів, що твердіють у нормальних умовах, планується інтенсифікувати двома шляхами. У першому випадку це використання хімічно активних заповнювачів, 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 заповнювача 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 документу за значенням відпускну міцності.

ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ ЛУЩЕНОГО ШПОНУ НА ВЛАСТИВОСТІ ФАНЕРИ

Бехта П.А., Тимик Д.В., Рондяк І.І.

Національний лісотехнічний університет України
79057, м. Львів, вул. Ген. Чупринки, 103, тел.: (032) 238-44-99

E-mail: ira_rondyak@ukr.net

Вагомий вплив на процес виготовлення фанери мають дефекти непроклеювання листів шпону після пресування пакета в пресі. Даний дефект проявляється через низьку адгезію клею до субстрату під впливом інактивованого шару деревини, що утворюється за час виходу шпону із сушарки до моменту формування пакета за рахунок осідання на поверхню шпону різного роду забруднень. З метою усунення такого негативного впливу на якість склеювання пропонується здійснювати хімічне активування поверхні лущеного шпону, що дозволяє отримати фанеру з покращеними фізико-механічними властивостями.

Для досягнення поставленої мети було проведено ряд експериментальних досліджень з визначення кута змочування поверхні шпону, обробленої хімічними речовинами та межі міцності на сколювання фанери, виготовленої з такого шпону. Значення кута змочування необробленого шпону складає 43,6 градуси, а межа міцності фанери на сколювання виготовленої з необробленого шпону, складає 1,5 МПа.

Встановлено, що активування поверхні шпону дозволяє отримати фанеру, міцність якої більше як у два рази перевищує стандартне значення міцності (табл.). Обробка поверхні шпону дистильованою та гарячою водою, лугом 3,5%-ної концентрації, 1%-им розчином мідного купоросу, пероксиду водню та 10%-им розчином карбаміду за їх витрати 50 г/м² суттєво збільшує міцність клейового з'єднання. Найвищі значення міцності фанери на сколювання одержані після обробки шпону розчином 2%-ої оцтової кислоти.

Речовина	Концентрація речовини, %							
	1	2	3	3,5	5	10	20	30
CuSO ₄ ·5H ₂ O	43,1 / 1,8	40,1 / 1,7	42,6 / 1,7	-	-	-	-	-
H ₂ O ₂	38,8 / 2,1	38,5 / 2,3	41,9 / 2,1	-	-	-	-	-
H ₂ O (80 °C)	-	37,4 / 2,6	-	37,4 / 2,6	37,4 / 2,6	-	-	-
д. H ₂ O	-	35,7 / 2,8	-	35,7 / 2,8	35,7 / 2,8	-	-	-
CH ₃ COOH	-	32,6 / 3,4	-	31,3 / 1,7	31,3 / 1,7	-	-	-
KOH	-	38,4 / 2,4	-	36,0 / 2,6	32,7 / 2,5	-	-	-
(NH ₂) ₂ CO	-	-	-	-	-	40,5 / 2,2	40,7 / 1,3	44,7 / 2,1

Примітка. У чисельнику - кут змочування Q, градус, в знаменнику - межа міцності фанери на сколювання, МПа.

Обробка шпону кожною із вибраних для проведення експерименту речовин дозволяє отримати фанеру підвищеної міцності. Найефективнішим засобом обробки поверхні шпону перед склеюванням можна вважати застосування дистильованої та гарячої води. Показники міцності такої фанери є достатньо високими і мало в чому поступають згаданим речовинам. Враховуючи факт, що вода не становить небезпеки здоров'ю людини, то працювати з нею набагато простіше і безпечніше.

АДСОРБЦІЯ N-АЦЕТИЛ-D-ГЛЮКОЗАМІНУ НА ПОВЕРХНІ ТИТАНОКРЕМНЕЗЕМУ

Клименко Н.Ю., Галаган Н.П.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17; т. 422-96-85, Факс: 38 (044) 424-35-67,

E-mail: nklymenko@ukr.net

Останнім часом значна увага до змішаних оксидів $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ зосереджена в зв'язку з застосуванням їх в якості каталізаторів та носіїв каталізаторів, наповнювачів при виготовленні скла, кераміки, лакофарбувальних матеріалів, а також сорбентів [1, 2]. Метою цього дослідження було створення матеріалів сорбційної дії на основі титанокремнезему та аміноцукру для можливого використання в біотехнології довгострокового зберігання клітин. Адсорбцію N-ацетил-D-глюкозаміну (GlcNAc) на

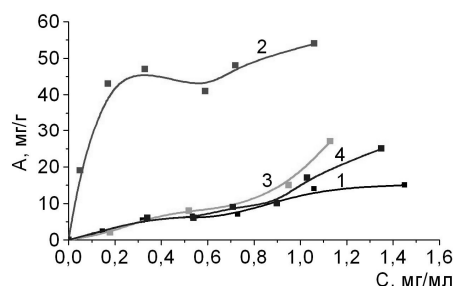


Рис. Ізотерми адсорбції N-ацетил-D-глюкозаміну на поверхні вихідного (1) та модифікованого БСА при рН 2,5 (2); 4,8 (3) и 7,0 (4) титанокремнезему.

поверхні вихідного та модифікованого титанокремнезему (TK20, вміст TiO_2 20%) проводили згідно [3]. TK20 модифікували білком бичачим сироватковим альбуміном (БСА) при рН 2,5; 4,8 та 7,0; величину адсорбції визначали по різниці концентрації білку [3] або вуглеводу [4] до та після взаємодії їх з поверхнею носія. Встановлено, що максимальна адсорбція GlcNAc (48,67 мг/мл) характерна для TK20+БСА (рН=2,5) (рис., крива 2) та описується ізотермою адсорбції Ленгмюра, а криві 1, 3, 4 – за класифікацією Джайлса належать до S-типу та мають приблизно однакове значення граничної адсорбції (крива 1 – 14,82 мг/мл, крива 3, 4 – 22,12 мг/мл). Відомо,

що поверхня TK20 характеризується наявністю активних центрів $\equiv\text{SiOH}$, $\equiv\text{TiOH}$, $\equiv\text{TiO(H)Ti}\equiv$, $\equiv\text{TiO(H)Si}\equiv$ (так звані бренстедовські кислі (або В-) центри). Найбільша кількість містків $\equiv\text{TiO(H)Si}\equiv$ впливає на величину адсорбції вуглеводу таким чином, що для (2) вона є максимальною, а для (1) – мінімальною. В разі (2) це ймовірно пояснюється тим, що в даному випадку дія кислих містків підсилюється кислим значенням рН розчину БСА, адсорбованого на поверхні TK20. Слід відзначити, що величина адсорбції GlcNAc залежить також і від кількості адсорбованого білка на поверхні TK20, оскільки частина активних центрів поверхні зв'язана з білком, що в свою чергу зменшує кількість адсорбованого вуглеводу.

Автори висловлюють подяку к.х.н. В.І. Зарко за надання зразків титанокремнезему.

1. Зарко В.І. // Коллоид. журн. – 1999. – Т. 61, №5. – С. 667-671.
2. Воронин Е.Ф., Пахлов Е.М., Турутина Н.В., Сушко Р.В. // Журн. прикладн. химии. – 1989. – Т. 62, №2. – С. 399-401.
3. Клименко Н.Ю., Галаган Н.П., Місчанчук Б.Г., Зарко В.І., Покровський В.О. // Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 456-466.
4. Варбанец Л.Д., Здоровенко Г.М., Книрель Ю.А. Методы исследования эндотоксинов. — К.: Наукова думка, 2006. — 239с.

К ВОПРОСУ О СТАБИЛЬНОСТИ ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ BaO – Al₂O₃ – SiO₂

Цапко Н.С., Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Проскурня Е.М., Мокрицкая В.К.

Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт»

61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21, тел.: 707-60-51

tsapnata@yandex.ru

Система BaO – Al₂O₃ – SiO₂ вызывает большой интерес с точки зрения синтеза тугоплавких силикатных материалов и изделий технической керамики. Наличие огнеупорных оксидов в системе и соединений, в состав которых входит оксид бария, обуславливает возможность применения материалов на основе композиций системы BaO – Al₂O₃ – SiO₂ как радиационностойких и рентгеноконтрастных материалов. Материалы системы BaO – Al₂O₃ – SiO₂ нашли применение при получении бариевоалюминатных цементах, высокочастотной цельзиановой керамики, огнеупоров и других материалов специального назначения.

Однако строение указанной системы недостаточно полно изучено, особый интерес представляет установление стабильности тройных соединений системы BaAl₂SiO₆, BaAl₂Si₂O₈, Ba₃Al₆Si₂O₁₆, лежащих на конноде BaAl₂O₄ – SiO₂. Для решения поставленной задачи в работе проведен анализ термодинамической стабильности тройных оксидных соединений по результатам расчетов изменений свободной энергии Гиббса (ΔG) от температуры (Т) для модельных реакций диспропорционирования тройных соединений на более простые оксидные соединения, составы которых принадлежат конноде BaAl₂O₄ – SiO₂.

Проведенные исследования процессов, происходящих в системе BaO – Al₂O₃ – SiO₂, позволили сделать следующие выводы:

1. Стехиометрический состав монобариевого алюмосиликата термодинамически стабилен.
2. Цельзиан стехиометрического состава BaAl₂Si₂O₈ термодинамически нестабилен по отношению к BaAl₂SiO₆ и кремнезему, а Ba₃Al₆Si₂O₁₆ меняет механизм диспропорционирования выше 1320 К: в низкотемпературном интервале термодинамически вероятно образование в продуктах взаимодействия BaAl₂SiO₆, BaAl₂O₄ и BaAl₂Si₂O₈, а в высокотемпературном – только BaAl₂O₄ и BaAl₂SiO₆ (цельзиан отсутствует).
3. Идентифицируемые в материалах системы BaO – Al₂O₃ – SiO₂ цельзиан и Ba₃Al₆Si₂O₁₆, вероятнее, стабилизируются за счет структурной устойчивости их метастабильных твердых растворов, подобно сапфиру и кордиериту в системе MgO – Al₂O₃ – SiO₂, что требует дополнительных исследований.

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДОМЕННОГО ШЛАКА И ОСНОВНЫХ ЕГО ОКСИДОВ

Шовкопляс Е.В., Зайчук А.В., Белый Я.И.

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”

г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 8, 49005

olena.shovkoplyas@gmail.ru

Доменный шлак по химическому составу относится к трехкомпонентной системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, по которой отсутствуют систематические данные влияния хромофоров на цветовые характеристики пигментов на ее основе.

Нами было изучено влияние Cr_2O_3 и CoO на спекаемость и окраску композиций из чистых оксидов указанной системы и отдельно доменного шлака криворожского металлургического комбината.

Красящие оксиды вводились в составы шихт в небольших количествах (2,5 масс. ч.). Исследуемые пигменты готовились на основе составленной нами концентрационной сетки в поле трехкомпонентной системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с использованием технически чистых материалов (кварцевого песка, технического глинозема и мела), совместно измельчались с красящими оксидами (проход через сито № 0063) и спекались при температурах 850, 950, 1050 и 1200°C с выдержкой при указанных температурах в течение одного часа.

Параллельно и аналогично, готовили и обжигали пигменты с использованием в качестве основного сырья только доменного шлака.

Экспериментальными исследованиями установлено, что:

- интенсивность окраски синтезируемых пигментов, как зеленых, так и синих, приготовленных с применением доменного шлака значительно более интенсивные и отличаются от аналогичных из чистых оксидов при всех исследуемых температурах их обжига.

- наиболее выраженные отличия цветовых характеристик отмечены в пигментах с добавкой оксида кобальта при спекании их шихт при 1050°C; визуально это выражалось усилением синей окраски в порошках, полученных на основе доменного шлака, что подтверждалось переходом их цветового тона в пурпурную область спектра ($\lambda=505\text{'-}577\text{'}$).

- в шихтах из доменного шлака, также, как и из чистых оксидов, отмечена тенденция проявления синей окраски с ростом их кислотности (в высококремнеземистой области).

- усиление зеленой окраски более характерно для высокоосновных шихт, в то время как при повышении их кислотности отмечается переход окраски в желто-зеленую и желтую области спектра с доминирующим значением длины волны, равным 570-591 нм.

Таким образом, проведенными исследованиями установлена возможность и практическая целесообразность использования доменного шлака как вторичного сырья металлургического производства в качестве базового для синтеза керамических пигментов полифункционального назначения для глазурных, эмалевых и других видов стеклопокрытий.

УДК 677.027.625.

ВИКОРИСТАННЯ НІТРОГЕНВІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ГІДРОФОБНОЇ ОБРОБКИ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИМИ ОЛІГОМЕРАМИ

В.В. НАЗАРОВА, О.О. ВЕНГЕР, Г.В. МІЩЕНКО

Херсонський національний технічний університет

73008, м. Херсон, Бериславське шосе, 24

Кафедра фізичної і неорганічної хімії, тел. 8(0552)32-69-71

viktrijakulishva@rambler.ru

Завершальне оброблення текстильних матеріалів (ТМ) є хіміко-технологічним виробництвом, яке передбачає використання речовин різної природи, в тому числі і високомолекулярних, до яких відносяться і кремнійорганічні сполуки (КОС). Ці препарати широко застосовуються у технології гідрофобізації текстильних матеріалів, але на сьогодні їх можливості задіяні ще не в повній мірі, і технологія залишається витратною з точки зору її економічних показників.

В зв'язку з цим, метою даної роботи було підвищення ефективності застосування КОС для гідрофобної обробки ТМ.

У якості гідрофобізатора досліджували 50% емульсію олігометилгідросилоксану зі вмістом активного Гідрогену 15,-1,8 %. Обробці підлягали бавовняна та бавовняно-поліефірна тканина (53% бавовни та 47% поліефіру). Оцінювали водопоглинаючу та водовідштовхуючу здатність оброблених зразків згідно відповідних держстандартів.

Попереднє вивчення процесу адсорбції силікону в присутності різних речовин дозволило зробити висновок, що додавання солей металів при гідрофобізації ТМ олігоалкілгідросилоксаном збільшує сорбцію полімеру, тим самим дозволяючи знизити його концентрацію в просочувальній ванні. Але виробничі випробування показали, що використання солей металів не дозволяє зменшити температуру термообробки нижче 140 °С, так як при подальшому зниженні температури теплового впливу відбувається зменшення водовідштовхування та спостерігається зниження стійкості отриманого гідрофобного ефекту.

Тому на наступному етапі роботи в гідрофобізуючий склад нами було введено нітрогенвмісну органічну речовину (НОР). Виступаючи активним компонентом, запропонована НОР надає силікону спорідненість до волокна та сприяє певній орієнтації метильних груп назовні, завдяки чому тканина набуває гідрофобності.

Однією з особливостей кремнійорганічних полімерів є їх властивість в моношарах згортатися в спіралі та знов розгортатися. Можливість утворювати спіралеподібні та обернені ним розгорнуті структури пояснюється великим розміром атому Силіціюму, за рахунок чого значно полегшується свобода обертань ланцюгів та груп-замісників.

На нашу думку, введення НОР викликає також зміну конформації ланцюгів полімеру зі спіралеподібної на лінійну, яка відбувається під час сорбції і фіксації полімеру на ТМ, що забезпечує найбільший гідрофобний ефект. Висновок щодо зміни конформації ланцюгів полімерів додатково підтверджується зміною товщини утвореної плівки на матеріалі та підвищеною стійкістю оброблених зразків до стирання.

Узагальнюючи вище сказане, можна зробити висновок, що додавання НОР за рахунок її багатопланового специфічного впливу як на волокно, яке піддають гідрофобізації, так і на гідрофобізуючий олігомер, дозволяє зменшити температуру теплової обробки, що дозволить значно зменшити енергоємність процесу та підвищити рентабельність продукції.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТЕЙ СОСТАВОВ БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Тараненкова В.В., Коршунова О.В., Грищук Д.М.

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”

г. Харьков 61002, ул. Фрунзе 21, тел. (057) 707-60-51

e-mail: taranenkova@ukr.net

Требования, предъявляемые к качеству и эксплуатационным свойствам вяжущих материалов, используемых для безобжигового окучковывания металлургического сырья, вызывают необходимость создания новых составов высокожелезистых цементов (ВЖЦ), способных обеспечить связывание тонкодисперсных частиц рудного концентрата в единый конгломерат. Известные ВЖЦ получают спеканием сырьевой смеси, состоящей из известнякового и железистого компонентов, с последующим помолом полученного клинкера. В качестве сырья могут выступать железорудные концентраты, которые одновременно являются и металлургическим сырьем, причем содержание Fe_2O_3 как рудного компонента не ограничивается. Это значительно упрощает и удешевляет производство ВЖЦ. Однако состав и свойства большинства известных связок не удовлетворяют требованиям металлургии.

Бинарная система $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ является главной минералообразующей системой ВЖЦ, в которой только двухкальциевый феррит обладает четко выраженными вяжущими свойствами и относится к быстротвердеющим минералам. Именно $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ обеспечивает основные технические свойства ВЖЦ и специального высокосульфатостойкого цемента Феррари, в котором содержится одинаковое количество Fe_2O_3 и Al_2O_3 . Из литературных источников известно, что введение CaO в $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ стабилизирует это гидравлически активное соединение, которое в свою очередь является одним из главных компонентов защитного бариевого железосодержащего цемента. Анализ данных относительно субсолидусного строения тройной системы $\text{CaO-BaO-Fe}_2\text{O}_3$ выявил в ней наличие бинарного сечения $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{-Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, существование которого было подтверждено нами экспериментально. Механическая прочность ВЖЦ полученных на основе составов этого сечения была заметно выше прочности соответствующих чистых бинарных соединений, что можно пояснить образованием твердых растворов в результате изовалентного изоморфизма катионов Ca^{+2} и Ba^{+2} . Все вышесказанное стало теоретической предпосылкой для разработки новых составов ВЖЦ полифункционального назначения в четырехкомпонентной системе $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Однако, в известной литературе отсутствуют данные о ее строении, что затрудняет разработку новых видов специальных вяжущих на ее основе.

Целью нашей работы являлось исследование субсолидусного строения четырехкомпонентной системы $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в области, ограниченной двухкальциевым и двухбариевым ферритами, четырехкальциевым алюмоферритом и моноалюминатом бария, и, как следствие, выявление перспективных сечений, которые могут быть основой для разработки новых ВЖЦ, состав которых максимально приближен к составам соответствующих металлургических шихт.

На основании нашего исследования была дана геометрическая оценка (рассчитаны длины коннод, площади треугольников) и произведена оценка температур и составов эвтектик в установленных бинарных и тройных сечениях системы. Полученные данные позволили разработать новые составы специальных высокопрочных железосодержащих кальций-бариевых вяжущих на основе композиций системы $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Al-SiO}_2\text{-C}$

Подболотов Кирилл Борисович^{1,2}, Згурская Анна Анатольевна²

¹Белорусский государственный технологический университет
220050, Беларусь, Минск, ул. Свердлова 13а, тел. 2274308

²Физико-технический институт академии наук Беларуси,
220141, Беларусь, Минск, ул. Купревича 10, тел. 2636762

E-mail: kirbor@yandex.ru

Как показал опыт проведения синтеза, получение керамических покрытий в исследуемой системе затрудняется из-за относительно низкой экзотермичности процесса горения и окисления алюминия ранее начала его реакции с кремнеземом. Кроме того, в процессе нагревания идет окисление сажи кислородом и тепло дополнительно выносится из зоны реакции с оксидами углерода. Исследование влияния механоактивации на экзотермический синтез проводилось с целью повысить интенсивность процессов, протекающих в системе $\text{Al-SiO}_2\text{-C}$. Для определения эффективности проведения механоактивации смеси кремнезема, алюминия и углерода были проведены термический анализ и измерения скорости распространения фронта волны горения по образцу.

В ходе исследований установлено, что при проведении механоактивации, за счет увеличения удельной поверхности и поверхностной энергии в системе интенсивность взаимодействия возрастает. Скорость горения смеси увеличивается в 1,6 раза. Однако увеличение экзотермического эффекта не дает существенного преобладания выделяемого реакцией тепла над его потерями в окружающую среду и спекание образующихся кристаллических фаз затрудняется. Полученные покрытия имеют малую адгезию к шамотному материалу-основе (0,1-0,2 МПа), а также высокую пористость (около 40 %), что не позволяет использовать их для защиты футеровок термических установок и требует проведения дополнительных исследований при сочетании механоактивации и активных добавок.

При исследовании влияния добавок неметаллических соединений, установлено, что наибольшую эффективность имеют добавки фторсодержащих соединений, при этом наибольшую активность проявляют фторид алюминия, криолит и кременефтористый натрий, это подтверждается и результатами термического анализа. Снижение активности добавок в ряду AlF_3 , CaF_2 , NaF объясняется уменьшением способности к комплексообразованию и увеличением прочности связи, а также термической устойчивости данных соединений.

Для повышения интенсивности взаимодействия, эффективно введение борной кислоты, а также оксидных добавок, например, диоксида титана и марганца. Данные добавки в режиме импульсного инициирования реакции повышают скорость взаимодействия, что свидетельствует о том, что они также участвуют в процессе синтеза, претерпевая различные превращения. Введение карбонатных добавок при большом их содержании, хотя и приводит к ускорению протекания реакционных взаимодействий, может негативно отразиться на прочности покрытия ввиду возможного газовыделения.

В ходе проведенных исследований, с использованием комплекса добавок, были получены керамические покрытия, имеющие адгезию к шамотной основе до 1 МПа и высокие эксплуатационные характеристики.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНОГО ОКСИДУ MgO НА ВЛАСТИВОСТІ БЕЗФТОРИСТИХ БЕЗБОРНИХ 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

Розвиток виробництва сталевих емальованих виробів тісно пов'язаний з підвищенням їх якості та конкурентноздатності; особливо зростають вимоги до корозійної стійкості емалевих покриттів, контактуючих з харчовими середовищами, що викликає необхідність розробки нових видів емалей. У виробництві емальованих виробів побутового призначення найчастіше використовуються білі титанові емалі до складу яких для підвищення їх легкоплавкості входять сполуки бору та фтору, але вони є легкими компонентами через що забруднюють навколишнє середовище та негативно впливають на здоров'я людини.

Метою даної роботи є розробка емалей, до складу яких не входить борний ангідрид та фтористі сполуки, що дозволить знизити забруднення навколишнього середовища та знизити вилугуваність емалевих покриттів під час їх експлуатації.

За основу було обрано емаль, раніше розроблену на каф. 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.%. Фрити варили в електричній печі з силітовими нагрівачами 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.

Аналіз фізико-хімічних властивостей емалевих стекол та оптичних характеристик емалевих покриттів дозволив встановити, що:

- сплавлені емалі характеризуються I та II гідролітичними класами водостійкості;
- розтічність розплавів фрит знаходиться в інтервалі 18 – 32,1 мм;
- емалеві покриття витримують дію 4%-ної оцтової кислоти без втрати блиску протягом 10 хв;
- при заміні діоксиду титану на MgO відбувається зниження білизни від 84,36 до 77,30%, при цьому заміна у кількості 1,5% призводить до підвищення блиску з 53 до 55% та щільності покриття (білизна на рівні 81,95% з приємним блакитнуватим відтінком);
- заміна Na_2O на MgO у кількості до 1,5 мас.% теж призводить до підвищення щільності покриття та його якості у той час як блиск залишається незмінним, а значення коефіцієнту дифузного відбиття (КДВ) дещо знижується до 81,82%. При цьому слід зауважити, що КДВ білих покриттів з ледь жовтуватим відтінком є вищим ніж покриттів з блакитнуватим відтінком. Візуально ж покриття з блакитнуватим відтінком мають більш приємний вигляд.

Таким чином встановлено, що заміни зазначених оксидів лише у кількості 1,5 мас.% позитивно впливає на якість склошару: блиск 53 – 55% та білизна 81,82 – 81,95 %що відповідає вимогам стандарту.

НАНОКОМПОЗИТЫ: НОВЫЙ КЛАСС АНТИПИРЕНОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ

Гапеев С.А., Свирский А.В., Мельник Л.И.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

03056, г. Киев, просп. Победы 37. корп. 21, кафедра ХТКМ,

E-mail: Rucar2006@ukr.net

Полимерные композиции (ПК) – это гетерофазные системы, состоящие из полимерной матрицы и разнообразных добавок. К их числу относятся и антипирены, добавки повышающие огнестойкость ПК, как правило их содержание не более 5 вес. %.

Перспективным направлением использования антипиренов в составе ПК является развитие нанокompозитов как огнестойких добавок.

Модифицированные слоистые силикаты, используемые в качестве наполнителей, диспергируются на наномерном уровне внутри полимерной матрицы, придавая ей новые, экстраординарные свойства. Посредством нанокompозитов удастся улучшить термическую стабильность полимеров и придать им относительную стойкость к горению. Огнестойкость слоистых нанокompозитов заключена в их структуре и основана на способности обугливаться.

Механизм подавления пламени посредством введения слоистых силикатных нанокompозитов основывается на образовании углистого слоя в его структуре. Углистый слой изолирует базовый полимер от источника тепла и образует, тем самым, барьер, уменьшающий выделение летучих продуктов в процессе горения. Хотя подавление пламени является относительно новой сферой применения нанокompозитов, в качестве наполнителей они весьма важны для создания относительно огнестойких полимеров с улучшенными свойствами. Сочетания органоглинозёмов с другими антипиренами-наполнителями, такими, как гидроксид алюминия, также демонстрируют многообещающие свойства.

Важным направлением развития индустрии полимерных нанокompозитов является производство материалов пониженной горючести.

Для приготовления нанокompозитов "полимер-слоистый силикат" могут быть использованы несколько подходов. Тремя основными процессами при этом являются:

- Пластовая полимеризация. Методика стала первым методом получения материалов типа "полимер-слоистый силикат" на основе полиамида-6. Модифицированный слоистый силикат заливается жидким мономером или раствором мономера, в результате чего разбухает. Мономер мигрирует сквозь галереи слоистого силиката и полимеризация происходит внутри слоев. Реакция полимеризации может быть инициирована теплотой, излучением или соответствующим инициатором.

- Методика с использованием растворителя. Для синтеза полимер-силикатного нанокompозита используется полярный растворитель. Органосиликат разбухает в полярном растворителе, таком как толуол или N, N-диметилформамид. Затем добавляется растворенный в растворителе полимер, который распределяется между слоями силиката. Финальная стадия заключается в извлечении растворителя путем испарения в вакууме. Основное преимущество этого метода заключается в том, что "полимер-слоистый силикат" может получаться на основе полимера с низкой полярностью или неполярного материала. Тем не менее, этот метод не находит широкого использования в промышленности по причине большого расхода растворителя.

- Метод интеркаляции в расплаве состоит в смешении расплавленного термопласта с органо-глинозёмом с целью оптимизации взаимодействия между глиной и полимером. В ходе интеркаляции полимерные цепи в существенной степени теряют конформационную энтропию. Вероятной движущей силой для этого процесса является важный вклад энтальпии взаимодействия полимер - органоглинозём при смешении и отжиге.

ОСОБЕННОСТИ СОРТИРОВКИ ПЭТФ-ТАРЫ ПРИ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ

Гапеев С.А., Свирский А.В., Мельник Л.И.

Национальный технический университет Украины «КПИ»
03056, г. Киев, просп. Победы 37. корп. 21, кафедра ХТКМ,
E-mail: Rucar2006@ukr.net

Сортировка пластиковых отходов и отделение посторонних включений полимерного и иного происхождения имеют первостепенное значение для всего производственного цикла. Проблему загрязнений можно рассмотреть на примере наиболее опасной полимерной примеси – ПВХ.

В процессе совместной переработки ПЭТФ с ПВХ образуются кислоты, которые нарушают химическую и физическую структуру ПЭТФ, что приводит к появлению желтизны и делает материал ломким. В результате полученный вторичный материал оказывается непригодным для целого ряда применений. Негативное влияние примесей ПВХ может сказываться даже при очень небольшом содержании: всего 50 частей на миллион. Правда, существуют применения, в которых отклонение свойств материала в пределах определенной нормы вполне допустимо.

Источники попадания ПВХ в ПЭТФ-сырье могут быть разными. Так, это могут быть бутылки из ПВХ, которые по внешнему виду напоминают ПЭТФ-тару. Кроме того, из ПВХ иногда изготавливают защитные пломбы, которые необходимо удалить при переработке. Также в некоторых случаях из ПВХ могут быть сделаны уплотнительные прокладки, а также этикетка.

Кроме ПВХ и других пластмасс, с бутылочным ПЭТФ оказываются несовместимыми некоторые другие ПЭТФ-материалы. Из потока сырья необходимо исключить подозрительную тару, которая может быть изготовлена из них: - лотки для разогрева в микроволновой печи, изготавливаются из кристаллического ПЭТФ, который отличается от бутылочного; - многослойные ПЭТФ-контейнеры, изготавливаются с применением других материалов, например, EVON, попадание которых может негативно отразиться на технических свойствах получаемого продукта; - Блистеры, стаканчики.

Использованные ПЭТФ-бутылки обычно поступают в переработку в спрессованном виде. Для обеспечения качественной сортировки необходимо пропускать такие агломераты через шнеки, где бутылки разъединяются. Сортировка полимерного мусора может осуществляться как вручную, так и автоматически.

Ручная сортировка бывает двух типов: позитивная и негативная. В первом случае с транспортера удаляют ПЭТФ-бутылки, В случае негативной сортировки из потока отходов удаляют посторонние материалы, оставляя ПЭТФ-тару. Недостаток: сложность разделения по внешнему виду, ввиду его сходства в нескольких полимерах. Устранить этот недостаток позволяет применение ультрафиолетовых ламп. Под действием УФ-излучения ПЭТФ начинает флуоресцировать голубоватым светом. Упаковка из ПВХ будет излучать желтый или зеленый цвет, что связано, однако, не с самим ПВХ, но с добавками, которые вызывают свечение. Эффективность такой сортировки возрастает до 99%. Однако данный метод подходит только для бесцветных материалов, а наличие пигмента сделает УФ-идентификацию невозможной. Трудности возникают, если в состав упаковки вводятся добавки для поглощения ультрафиолетовых лучей. Образец светиться не будет.

Автоматическая сортировка основана на применении сенсоров, получающих данные о физических и химических свойствах материалов. Существуют два основных типа сортировочных систем. Цветовая сортировка, основанная на использовании видимого света, разделяет мусор по цветам. Вторую группу составляют методы, основанные на пропускании через материал упаковки различного рода излучения, состояние которого после прохождения анализируется сенсорами с противоположной стороны. В качестве излучения используют видимый световой диапазон, инфракрасные лучи и рентгеновское излучение.

Вторичная переработка полимеров обеспечивает экономию первичного материала в производстве неотвеченной группы полимерных материалов.

ТЕРМОСТІЙКІ БЕТОНИ НА ОСНОВІ ГЛИНОЗЕМИСТИХ В'ЯЖУЧИХ, МОДИФІКОВАНИХ ВІДХОДАМИ ФЕРОСПЛАВНИХ ВИРОБНИЦТВ

Проф. кафедри будівельних матеріалів Безсмертний Микола Петрович, аспірант кафедри будівельних матеріалів Якуш Євген Юрійович, студент кафедри будівельних матеріалів Сінкевич Тетяна Миколаївна

Київський національний університет будівництва і архітектури

03680 м. Київ, Повітрофлотський проспект 31

тел. кафедри будівельних матеріалів 245-48-31

Електрона адреса автора evgewa.85@mail.ru

Однією з основних галузей використання глиноземистих цементів є застосування разом з вогнетривкими заповнювачами такими як шамот, хроміт та іншими для виробництва жаростійких бетонів з температурою застосування до 1400 °С.

Для отримання гідравлічно тверднучих жаростійких розчинів і бетонів використовують глиноземисті цементи з підвищеним вмістом $Al_2O_3 = 65...70\%$. Що дає таким бетонам підвищену механічну міцність, швидкі строки набору міцності, незначну температурну усадку і коефіцієнт теплопровідності. Це і обумовлює їх широке використання в якості вогнетривких матеріалів.

Основними характеристиками, що визначають довговічність жаростійких бетонів є термічна стійкість, межа міцності при стиску, залишкова міцність, коефіцієнт лінійного термічного розширення, температурна усадка в'язучого і бетонів на його основі.

Встановлена можливість одержання жаростійких бетонів підвищеної термостійкості па основі глиноземистого цементу, модифікованого комплексною добавкою, за рахунок направленою регулювання фазового складу новоутворень та формування гідроалюмінатів, гідроалюмосилікатів та цеолітоподібних сполук, що здатні до дегідратації без руйнування структури випаленого цементного каменю.

Багато конструкцій, що виготовляються з жаростійкого бетону працюють в режимі попереминого нагрівання і охолодження. Необхідно зауважити, що недоліком жаростійких бетонів на глиноземистих цементах і шамотному заповнювачі є їх невисока термостійкість, а використання дефіцитних заповнювачів є недоцільним тому необхідно підвищувати термостійкість жаростійких бетонів на глиноземистих в'язучих за рахунок модифікації самого глиноземистого цементу і використання недефіцитних алюмосилікатних заповнювачів, що є в нашій країні, це і підвищить довговічність таких матеріалів.

Досліджено механізм підвищення термостійкості цементного каменю за рахунок утворення фрагментарної структури та направленою її змінення шляхом введення модифікованих алюмосилікатних добавок.

Кафедрою будівельних матеріалів Київського національного університету будівництва і архітектури було розроблено склад в'язучого яке використовується для отримання жаростійкого бетону підвищеної термостійкості на основі високоглиноземистого цементу і тонкомелених добавок метакаоліну і пилу газоочищення електрофільтрів Нікопольського заводу феросплавів.

Шляхом математичного моделювання і проведених експериментів було встановлено оптимальне співвідношення між тонкомеленими добавками. Діапазон в якому визначали добавки становить від 10 до 50% для метакаоліну і від 10 до 25% для пилу газоочищення електрофільтрів.

Отже оптимальне співвідношення між метакаоліном і пилом газоочищення для отримання жаростійкого в'язучого на основі високоглиноземистого цементу буде наступним: метакаоліну 10%, пилу газоочищення 25%.

ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМООБРОБКИ ВТОРИННОЇ ВОЛЬФРАМВМІСНОЇ СИРОВИНИ

Резніченко В.В., Бутенко А.М., Лобойко О.Я., Маркова Н.Б.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 21; (057) 707-68-20

reznichenko@kpi.kharkov.ua

Переробка вторинних сировинних ресурсів завжди займала одне із провідних місць в хімічній технології. Не виключенням із цього правила є розробка технологічних основ переробки вторинних вольфрамвмісних композиційних матеріалів. Це можна пояснити повною відсутністю природних сполук цього елемента в Україні, а також тим, що вольфрам, у більшості випадків, є основним компонентом різноманітних сплавів, які широко використовуються в техніці.

Труднощі, що виникають при переробці вторинної вольфрамвмісної сировини полягають, головним чином, у тому, що вони відзначаються значною твердістю і високими температурами плавлення. В той же час, головний аспект технологічного рішення щодо переробки обов'язково пов'язаний з його попереднім подрібненням, бо у такому стані компоненти сировини легше вступають в хімічну взаємодію, зокрема вилученню невольфрамвмісних компонентів. Наприклад, із сплаву типу ВНЖ нікол та ферум досить легко можуть бути вилучені мінеральними кислотами, особливо при нагріванні. У відповідності з технологією, яка розроблена авторами, чистота отриманого вольфраму, або його карбиду, може сягати майже 99,96 %. Але, перш ніж застосовувати фізико-хімічні методи переробки вторинної вольфрамвмісної сировини з метою вилучення Вольфраму або вольфрамвмісних сполук, було проведено комплекс робіт, сутність яких полягала у зниженні її твердості за рахунок проведення циклу нагрів – різке охолодження.

В роботі [1] було показано, що найбільш оптимальною температурою нагріву зразків вторинної вольфрамвмісної сировини після якої міцність зразків практично не змінюється під час проведення циклів «нагрів – охолодження» є 650 °С. При цьому нижньою граничною температурою була обрана 25 °С. Випробування зразків на міцність в циклі нагрів – різке охолодження показала, що їх мікротвердість знижувалася в середньому на 25 %.

Оскільки верхнє граничне значення температури було встановлено, представляє певний інтерес продовжити дослідження за зміненням міцності зразків при більшому значенні перепаду температури, причому за рахунок зміни нижнього граничного значення температури. При цьому в якості реагенту, здатного знизити температуру охолоджувальної системи був обраний CaCl_2 , який здатний при змішуванні зі снігом знижати граничну температуру до -55 °С.

Сутність проведення циклів термообробки полягала у тому, що зразки вторинної вольфрамвмісної сировини поміщали у попередньо розігріту до температури 650 °С піч і витримували при цій температурі певний проміжок часу, потім їх виймали і різко охолоджували до відповідної температури. При цьому мікротвердість зразків, що виміряна за допомогою прибору ПМТ-3М, вольфрамвмісної сировини знижувалася експоненційно ще приблизно на 50 %.

Результати виконаної роботи свідчать, що при зниженні температури охолодження з 25 °С до -50 °С дає змогу практично вдвоє зменшити мікротвердість зразків, а отже знизити енергоємність подальшої переробки.

Література: 1. Резніченко В.В., Тітарчук Ю.В., Бутенко А.М., Русінов О.І. Вплив термообробки на мікротвердість композиційних матеріалів на основі вольфраму // I Міжнародна (III) Всеукраїнська конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, НТУУ „КПІ”, 23 – 25 квітня 2008. – С. 45.

**ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ К
ОЛИГОМЕРНЫМ КАУЧУКАМ И ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРОВ**
Анисимов Ю.А., Даниленко М.А.

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, 65026, г. Одесса, Украина, тел. (048) 723-82-64
e-mail: tramvajshik@mail.ru*

Изучена кинетика низкотемпературной привитой сополимеризации олигоэфиракрилатов (ОЭА) к ненасыщенным олигомерным полибутадиеновым каучукам (ОК) в зависимости от состава исходных смесей олигомеров и иницирующих систем. Используемые ОЭА – ТГМ-3 и МГФ-9. Используемый каучук – Красол-3000 – олигобутадиеновый каучук с молекулярной массой 3000-3200 отн. ед. Наиболее эффективной иницирующей системой процесса сополимеризации в ряду систем пероксид – хелаты переходных металлов является система пероксид бензоила – диацетилацетонат кобальта. Скорость сополимеризации прививки возрастает при увеличении массовой доли ОЭА в исходной смеси до определённого значения, а потом уменьшается. Аналогично изменяется эффективность прививки ОЭА и плотность сшивки полученных сополимеров. Установлены оптимальные условия проведения сополимеризации прививки по кинетическим параметрам при температуре 40⁰С. Проведена оценка пространственно сшитой структуры сополимеров по плотности сшивок и степени поперечного сшивания разных типов ОЭА.

Изучены основные физико-механические характеристики сополимеров прививки на прямоугольных образцах в зависимости от состава и условий проведения сополимеризации. Определение напряжения разрыва сополимерных образцов и их ударной вязкости показывает существенное увеличение ударной прочности при увеличении содержания ОЭА в сополимерах – для ТГМ-3 – до 0,67 массовой доли, а для МГФ-9 – до 0,75 массовой доли. Сопоставление кинетических параметров сополимеризации и прочностных характеристик полимерных образцов показало пропорциональное увеличение обоих параметров до определённого состава сополимеров и параллельное увеличение плотности сшивок в образцах.

Сополимерные образцы оптимального состава характеризуются высокой ударной прочностью, которая в 2 раза выше в сравнении с аналогичными параметрами для гомополимеров на основе ТГМ-3 и примерно одинакова для гомополимеров на основе МГФ-9. Также установлено, что образцы на основе МГФ-9 примерно в 10 раз прочнее образцов на основе ТГМ-3. Проведена корреляция параметров пространственной структуры сополимеров прививки и их прочностных характеристик, предложена методика прогнозирования прочностных характеристик сополимеров в зависимости от состава исходных компонентов.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В СТЕКЛАХ, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ ЦЕРИЯ И ТИТАНА

Трусова Е.Е.

Белорусский государственный технологический университет
Республика Беларусь, 220050 г. Минск, ул. Свердлова 13а, тел. (017) 227-43-08
trusovakaterina@mail.ru

Научный и практический интерес к стеклам обусловлен особыми свойствами самой стеклянной матрицы и формирующимися в ней наноструктурами в виде частиц металлов, полупроводников или сложных оболочечных частиц. Формирующиеся в матрице стекла наночастицы принципиально изменяют их свойства, позволяя придавать им новые функциональные характеристики. В рамках наших разработок представляют интерес стекла, допированные оксидами церия и титана, в результате присутствия которых стекла приобретают требуемые колориметрические характеристики. В основе получения требуемых свойств лежат процессы формирования в стеклянной матрице центров окраски нанометрового диапазона и кластерных структур. Сочетание в составах стекол оксидов церия и титана обеспечивает характерное избирательное поглощение света и дает возможность применять их для колб автомобильных ламп ярко-желтой и оранжевой окраски, а также термостабильных светофильтров, отсекающих УФ область спектра.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию нового функционального материала, содержащего стеклообразную фазу, в которой сформированы оксидные наноструктуры системы $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ с целью получения оптических материалов с заданными колориметрическими характеристиками и физическими свойствами. Несмотря на то, что в большинстве случаев в стеклах, окрашенных ионами металлов образование наночастиц не наблюдается, нами разработаны стеклянные матрицы на основе алюмосиликатной стеклообразующей системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{BaO} - \text{SrO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{O}$ и показана возможность формирования в этих матрицах наноструктур переменного состава $x\text{CeO}_2 \cdot y\text{TiO}_2$. Вариация стехиометрии, в последних ответственна за изменение оптических свойств в довольно узких пределах (поглощение в коротковолновой части видимой области, обуславливающее желтую и оранжевую окраску). Согласно данным измерений методом малоуглового рассеивания рентгеновского излучения размер формирующихся частиц составляет порядка $18 \text{ \AA}$, причем он увеличивается при увеличении доли TiO_2 , что сопровождается углублением окраски. Проведенные оптические исследования силикатных стекол, допированных различным соотношением оксидов церия и титана позволяют сделать заключение о состоянии этих элементов в матрице стекла. Для церия его можно отнести к смешанному состоянию $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, для титана – Ti^{4+} . Поливалентность церия в стеклах была также установлена методами ЭПР и РФЭС, которые для таких материалов могут быть эффективными средствами контроля и диагностики оптических свойств.

От Ce-Ti -содержащих оптических материалов в других разработках исследуемые стекла отличаются перекрытием более широкого спектрального интервала и большей крутизной кривой пропускания (порядка $3,5\text{--}2,8 \text{ nm}^{-1}$), обуславливая резкое отрезание УФ-части спектра. По сравнению с другими известными способами создания окраски стекол в этой же спектральной области на основе наночастиц сульфоселенидов кадмия, сульфидов молибдена, серебра и других металлов Ce-Ti -содержащие стекла принципиально отличаются высокой стабильностью колориметрических характеристик вследствие образования нанометровых оксидных фаз как центров окраски.

МЕТАКАОЛІН – ЕФЕКТИВНИЙ КОМПОНЕНТ ДЕКОРАТИВНИХ ПОКРИТТІВ

Алексєєв Є.В., Михайлюта О.С., Коледа В.В., Костенко Т.А.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
49600, м. Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8, тел/факс (0562) 47-35-06
e-mail: niltkkm@ukr.net

Метакаолін – штучний матеріал, одержаний шляхом термічної обробки природних каолінів в межах 750-850°C, та за хімічною сутністю являє собою активний силікат алюмінію ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Вказаний матеріал після тонкого помелу до розміру часток менше 50 мкм вже знайшов застосування в якості високореакційноздатної пуцоланової добавки у складах бетонів та цементних розчинів.

Виготовляють метакаолін, як правило, з низькосортних каолінів, в яких вміст оксидів заліза складає більше 1%, що обумовлює їх сірувато-жовтий колір і обмежує використання у складах мас для декоративних виробів з високою білизною та інтенсивними показниками кольорів.

В роботі проводили дослідження метакаоліну, одержаного із первинного каоліну Західно-Лашевського родовища, на предмет можливості його використання як основного компоненту декоративних покриттів чистих кольорових відтінків.

Встановлено, що дослідний каолін включає каолініт (до 60%), кварц (до 45%), а також забарвлюючі мінерали (до 3%), основна частина яких відходить з кварцовим компонентом при мокрому збагаченні через сито №0063. Результати хімічного аналізу збагаченого та прожареного при 750°C каоліну показали, що вміст забарвлюючих оксидів (Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2) не перевищує 0,5%, що дозволило передбачити його введення до складів фарб та керамічних ангобів білого кольору.

Для реалізації поставленої задачі дослідний метакаолін розмелювали в фарфорових барабанах сухим способом до розміру часток менше 0,06 мм. При цьому показники білизни отриманого порошку дорівнювали 92%.

При введенні дослідного порошку метакаоліну до складів водоемульсійних фарб замість традиційних наповнювачів з показниками білизни від 90 % (порошків кальциту або білого мармуру, крейди, оксиду алюмінію) встановлено, що їх основні показники (білизна, укривістість, стійкість до змивання та інші) відповідають встановленим нормам, а в деяких випадках - покращуються (при використанні метакаоліну в рецептурах на основі крейди).

Проводили також дослідження впливу метакаоліну на властивості ангобних покриттів.

Ангоби являють собою щільноспечені покриття на керамічній основі світложгучих глин та каолінів. Однак в процесі сушіння такі ангоби мають великі показники повітряної усадки, які можуть призводити до відриву або розтріскування покриття. Введення до складів ангобів дослідного метакаоліну в кількості 50-70% з невеликою кількістю високопластичної глини (число пластичності більше 30) та склов'язки показало, що якість покриттів після сушіння, завдяки зменшенню усадки, покращилась, а після випалу при 1000°C були отримані щільноспечені покриття з високою адгезією до керамічної основи.

В результаті проведеної дослідної роботи встановлено, що метакаолін, отриманий із збагаченого каоліну Західно-Лашевського родовища, може використовуватися в якості наповнювача в лакофарбовій промисловості, а також бути основною сировиною при виготовленні ангобних покриттів.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНОГО ОКСИДУ MgO НА ВЛАСТИВОСТІ БЕЗФТОРИСТИХ БЕЗБОРНИХ 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

Розвиток виробництва сталевих емальованих виробів тісно пов'язаний з підвищенням їх якості та конкурентноздатності; особливо зростають вимоги до корозійної стійкості емалевих покриттів, контактуючих з харчовими середовищами, що викликає необхідність розробки нових видів емалей. У виробництві емальованих виробів побутового призначення найчастіше використовуються білі титанові емалі до складу яких для підвищення їх легкоплавкості входять сполуки бору та фтору, але вони є легкими компонентами через що забруднюють навколишнє середовище та негативно впливають на здоров'я людини.

Метою даної роботи є розробка емалей, до складу яких не входить борний ангідрид та фтористі сполуки, що дозволить знизити забруднення навколишнього середовища та знизити вилугованість емалевих покриттів під час їх експлуатації.

За основу було обрано емаль, раніше розроблену на каф. 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.%. Фрити варили в електричній печі з силісовими нагрівачами 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.

Аналіз фізико-хімічних властивостей емалевих стекол та оптичних характеристик емалевих покриттів дозволив встановити, що:

- сплавлені емалі характеризуються I та II гідролітичними класами водостійкості;
- розтічність розплавів фрит знаходиться в інтервалі 18 – 32,1 мм;
- емалеві покриття витримують дію 4%-ної оцтової кислоти без втрати блиску протягом 10 хв;
- при заміні діоксиду титану на MgO відбувається зниження білизни від 84,36 до 77,30%, при цьому заміна у кількості 1,5% призводить до підвищення блиску з 53 до 55% та щільності покриття (білизна на рівні 81,95% з приємним блакитнуватим відтінком);
- заміна Na_2O на MgO у кількості до 1,5 мас.% теж призводить до підвищення щільності покриття та його якості у той час як блиск залишається незмінним, а значення коефіцієнту дифузного відбиття (КДВ) дещо знижується до 81,82%. При цьому слід зауважити, що КДВ білих покриттів з ледь жовтуватим відтінком є вищим ніж покриттів з блакитнуватим відтінком. Візуально ж покриття з блакитнуватим відтінком мають більш приємний вигляд.

Таким чином встановлено, що заміни зазначених оксидів лише у кількості 1,5 мас.% позитивно впливає на якість склошару: блиск 53 – 55% та білизна 81,82 – 81,95 %що відповідає вимогам стандарту.

БІОУЙНОВАНІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЇ

Фомічова І.С., Мельник Л.І.

Національний технічний університет України “КПІ”
03056, Київ, просп. Перемоги 37, корп. 21, кафедра ХТКМ
fomichova87@gmail.com

Промисловість пластмас розвивається сьогодні дуже високими темпами, що викликано стрімким ростом споживання. За останні десять років попит на пластмаси збільшився більше ніж у 10 разів, і до 2010 року аналітики прогнозують ріст споживання до 260 млн. тон. Але такий вражаючий прогноз викликає і обґрунтовану тривогу, що пов’язана з накопиченням відходів синтетичних полімерних матеріалів.

Самим оптимальним рішенням проблеми “полімерного сміття”, на думку спеціалістів, є створення та освоєння широкого кола полімерів і композитів з регулюючим строком служби. Відмінною особливістю цих матеріалів є їх здатність зберігати споживацькі властивості протягом всього необхідного періоду експлуатації, після чого швидко руйнуватись у природних умовах до низькомолекулярних сполук, що здатні брати участь у природному кругообігу речовин. Такі полімерні матеріали називають біоруйнованими полімерами. “Біопластики” після закінчення строку служби повинні руйнуватись під впливом мікроорганізмів, високих температур або УФ-, γ -променів, або електронної радіації. Саме створення біоруйнованих полімерних матеріалів на сьогодні є пріоритетним напрямком науково-дослідних та практичних розробок, реалізація яких дозволить мінімізувати забруднення довкілля полімерними відходами.

Пріоритетною задачею при створенні біоруйнованих полімерів, на думку групи вчених, а саме Рибкіної С.П., Пахаренко В.А. та ін., є рішення проблеми співвідношення компонентів, що забезпечують біоруйнування системи, високі фізико-механічні властивості та прийнятну ціну, а також підбір компонентів композиції таким чином, щоб їх можна було б отримувати з доступних дешевих джерел сировини за простою технологією. Перспективним є використання крохмалю або відходів агропромислового комплексу в якості біоруйнованої добавки, так як їх ресурс практично невичерпний.

Так наприклад, дослідження М.Л. Шерієва, Г.Б. Шустова та ін. дозволили отримати термопластичні композиції на основі ПЕНТ і кукурудзяного крохмалю, що володіють комплексом експлуатаційних властивостей, а також схильністю до біоруйнування. Проведений комплекс досліджень дозволив виділити 4 рецептурних склади (1,5;3;5;10% крохмалю), що оптимально сумісні з вимогами, які висуваються до матеріалів, що володіють властивостями біо- і фоторуйнування.

Дмитрієвим С.Н., Сафінім М.Р. та ін. була проведена порівняльна оцінка впливу промислового крохмалю, сополіамідполієфіру, полілактону та поліаміду на ґрунтову деструкцію та фізико-механічні характеристики ПЕНТ. Показано, що поліамід, полілактон і сополіамідполієфір можуть чинити більший вплив на ґрунтову деструкцію ПЕНТ, ніж крохмаль. При цьому фізико-механічні властивості композицій не погіршувались порівняно з немодифікованим поліетиленом. При цьому російські вчені визначили, що хоча при малому вмісті крохмалю у ПЕНТ фізико-механічні характеристики знижуються вдвічі, але є задовільні умови щоб виготовляти з такого матеріалу плівку. Саме екологічно безпечні плівки Esoleap в основному представлені на українському ринку в якості біоруйнованих полімерів, які на даний момент широко застосовуються для пакування масло-молочних продуктів. Ринок подібної продукції постійно збільшується, так як для виробників харчових продуктів вигідно використання біоруйнованого упакування.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СОСТАВОВ СТЕКОЛ ДЛЯ СВЕТОВОДОВ

М.В. Дяденко (науч. руководитель – Левицкий И.А.)

Белорусский государственный технологический университет

220050, г. Минск, ул. Свердлова 13а, (+37517) 227-43-08

keramika@bstu.unibel.by

Производство оптического стекловолокна в Республике Беларусь осуществляется на РУП «Завод «Оптик» (г. Лида). Для световедущей жилы предприятие производит стекло марки ТБФ-10. Однако данный состав не обеспечивает выполнения основных требований, предъявляемых к стеклам для волоконной оптики. В частности, наблюдается кристаллизация стекла в температурном интервале формования с выделением кристаллических фаз $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, TiO_2 (рутил) и Ba_2SiO_4 , что приводит к нестабильности процесса вытягивания стекловолокна.

С целью снижения кристаллизации промышленного стекла синтезирована серия «Т», в которой проведена частичная замена TiO_2 оксидом лантана в количестве 1–9 % с шагом 1 %. Определено, что составы стекол с повышенным содержанием оксида титана 12–16 %¹ (серия «Т») характеризуются недостаточной степенью провара, при этом происходит незначительное снижение показателя преломления и значений средней дисперсии. Вместе с тем, введение La_2O_3 в состав боросиликатных стекол в интервале концентраций 8–10 % способствует улучшению варочных свойств, увеличивает «длину» стекла, что не обеспечивает качественного вытягивания стекловолокна. Однако чрезмерно высокое использование данного оксида (выше 11 %) стимулирует появление интенсивной объемной кристаллизации опытных стекол с выделением в качестве основного продукта кристаллизации $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

С целью уменьшения выработочного интервала опытных стекол и повышения их показателя преломления синтезировано 2 серии на основе оптимального состава Т7 (серии «Т»), модифицированных оксидами WO_3 (серия «W») и Y_2O_3 (серия «Y»).

Для корректирования «длины» опытных стекол в составе стекла Т7 осуществлена частичная замена SiO_2 оксидом вольфрама в количестве 1–6 % (серия «W»). Применение оксида вольфрама в интервале содержания 1–6 % обеспечивает увеличение показателя преломления опытных стекол от 1,7758 до 1,8051, уменьшает выработочный интервал и смещает кривую вязкости в низкотемпературную область. При этом использование WO_3 в составе опытных стекол в количестве выше 3% приводит к увеличению температурного интервала поверхностной кристаллизации, которая уже при двухчасовой термообработке постепенно сменяется объемной.

С целью снижения кристаллизационной способности опытных стекол серии «Т» и корректировки их выработочного интервала в составе стекла Т7 проведена частичная замена La_2O_3 на оксид иттрия в количестве 1–6 % с шагом 1 % (серия «Y»). Установлено, что применение Y_2O_3 в количестве 3–6 % придает опытным стеклам полную устойчивость к кристаллизации в температурном интервале формования, но при этом увеличивает их выработочный интервал, что является нежелательным при вытягивании оптического стекловолокна.

Для уменьшения «длины» стекол серии «Y» в оптимальном составе стекла Y3 осуществлена замена SiO_2 оксидом вольфрама в количестве 1–3 % с шагом 1 %.

Синтезированные составы стекол характеризуются устойчивостью к кристаллизации в температурном интервале 650–1000 °С, требуемым температурным ходом кривых вязкости и относительно низкими температурами варки ($t=1240$ °С), что обеспечивает выполнение основных требований, предъявляемых к стеклам для световодов.

¹ здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, указано молярное содержание, %

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛАСТМАССЫ: ТЕХНОЛОГИИ, СТРАТЕГИИ, ТЕНДЕНЦИИ

Гапеев С.А., Свирский А.В., Мельник Л.И.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

03056, г. Киев, просп. Победы 37. корп. 21, кафедра ХТКМ,

E-mail: Rucar2006@ukr.net

Полимерные нанокompозитные материалы (НКМ) формируются путем смешивания наполнителей, имеющих наноразмерные частицы, и терморезактивных или термопластических полимеров. Свойства полимерных НКМ выгодно отличаются от свойств обычных материалов. К таким свойствам относятся: повышенные прочность и жесткость, деформационная теплостойкость, устойчивость к ультрафиолетовому излучению, барьерные характеристики мембран и покрытий, а также тепловая и электрическая проводимость.

Ассортимент наполнителей НКМ высок, это не только нанотрубки, наноглины и наночастицы. В него входят нановолокна полиэдрального олигомерного силсесквиоксана (ПОСС) – наночастицы с нанопористой матричной структурой состоящие из органических и неорганических объектов, фибриллы – многостенные нанотрубки с закрытыми концами, нанопластины – тонкие хлопья толщиной менее 5 нм, нанопроводники и нанонити. Оптические нанопластины обещают революционные изменения систем оптических коммутаторов и датчиков. Раньше многие НКМ формировали с использованием полипропилена и нейлона в качестве полимерной основы. Теперь в НКМ используется широкий ассортимент прочих смол, включая: эпоксидные смолы, полиуретан, полиэфиримид, полибензоксазин, полистирол (ПС), поликарбонат (ПК), полиметилметакрилат (ПММА), поликапролактон, полиакрилонитрил, поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, поливинилиденфторид, полибутадиен, сополимеры и жидкокристаллические полимеры.

Общепризнано, что появление НКМ с наполнителями из наноглин, позволяющими повысить модуль упругости и предел прочности при растяжении, а также деформационную теплостойкость, в дальнейшем приведет к замене применяемых в настоящее время технических термопластов нанокompозитными модификациями полиолефинов. НКМ модификации таких усовершенствованных технических термопластов, в свою очередь, займут место металлов и стекол применяемых сегодня во множестве областей. Хотя некоторый коммерческий успех получили конструкционные композитные материалы с наноглинами, успешное широкое применение нанокompозитов было обусловлено улучшением их электропроводных свойств.

Электропроводные нанополимеры стали основными композитными материалами для топливных трубопроводов, в которых они заменили традиционную сталь для предотвращения накопления статических зарядов. Более чем 60% автомобилей, изготавливаемых сегодня в США, оборудованы ее продукцией, содержащей нанотрубки. Также были созданы электропроводные полимеры для покрытия внешних кузовных деталей. Существенным стало и улучшение барьерных свойств газовых мембран, достигаемое введением относительно небольшого количества наноглин. Это исключительное улучшение свойств мембран создало большой интерес к композитам с наноглинами, применяемым при производстве упаковочных материалов для пищевых продуктов, как сосудов, так и пленок. Ожидается, что использование НКМ значительно продлит срок хранения многих пищевых продуктов. В медицинской области развитие НКМ позволяет создать материальный носитель для минимально инвазивных медицинских систем. В этой области необходимы системы с чрезвычайно тонкими стенками и гладкими поверхностями. Традиционные материалы являются слишком крупнозернистыми и не позволяют создавать однородные смеси, необходимые для получения такой толщины стенок.

ЦЕЛЮЛОЗА АРМУЮЧИЙ АГЕНТ ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБ

Матвієнко Т.С., Савченко Д.О., Мельник Л.І.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

03056 м. Київ, пр. Перемоги, 37, Тел. 8 (044) 454-97-96

Tanushkaaa@ukr.net

Сьогодні актуальними є проблеми, які пов'язані з підвищенням довговічності будівель та споруд що зводяться, зниження витрат на ремонт і експлуатацію, за рахунок максимальної ізоляції від дії атмосферних чинників. Надійним засобом захисту, який використовують є лакофарбові захисні покриття. Широкого розповсюдження серед них знайшли водно-дисперсійні системи, які виключають вміст органічних розчинників з рецептури лакофарбових-матеріалів (ЛКМ) та роблять процес фарбування не шкідливим і вогнебезпечним. Головною перевагою водно-дисперсійних фарб (ВДФ) є те, що для їх виготовлення, замість дорогих, горючих і токсичних органічних розчинників застосовується вода. ВДФ не мають запаху, легко наносяться на поверхню, швидко висихають але володіють меншою стабільністю і морозостійкістю.

В якості армуючої добавки для підвищення фізико-механічних характеристик та в ролі загусника можна використовувати целюлозу та продукти TECHNOCCEL, які виготовлені з технічної целюлози. Волокна TECHNOCCEL надають емульсійним фарбам властивості, які забезпечують оптимальний результат під час технологічного процесу і після його завершення.

Рекомендована кількість TECHNOCCEL – 1-5 мас. % від загальної маси композиції.

Нами розроблено три склади водно-дисперсійних стирол-акрилових фарб з метою дослідження впливу TECHNOCCEL в якості отверджуючої та структуруючої добавки даної дисперсії. Від базової композиції вони відрізняються: склад №1 – добавка TECHNOCCEL -2,4мас. %; склад №2 – повне виключення отверджувача Тулози й добавка TECHNOCCEL – 2,4мас. %; склад №3 – повне виключення отверджувача й добавка TECHNOCCEL – 5мас. %.

Технологічні та фізико-механічні властивості водно-дисперсійних фарб наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Технологічні та фізико-механічні властивості водно-дисперсійних стирол-акрилових композицій.

Показники	Базовий склад	Склад №1	Склад №2	Склад №3
В'язкість, сек	159	98	79	107
Вміст нелетучих, %	53,5	63,6	63,3	68,6
Укривчастість, г/м ³	270	220	200	300
Час висихання, хв.	60	30	45	55
Водопоглинання, %	3	4,9	4,4	5,3
Кут змочування, град	55	64	76	67
Міцність при вигині, мм	1	1	1	1
Міцність при ударі, Н*м	30	35	40	40
Міцність при розриві, г/см ²	700	2225	2370	2400

Для всіх зразків адгезія складала 1 бал до підкладки будь-якої породи.

Також було проведено дослідження комплексного впливу атмосферних факторів на властивості композиційних покриттів. Було проведено 25 циклів випробувань, що відповідає 5 рокам експлуатації в умовах помірного приморського клімату. Всі покриття витримали випробування, зміни зовнішнього вигляду не спостерігалось, адгезія всіх покриттів знизилась на 1 бал, приріст маси склав від 3,4 до 6,6 мас. %, можливо це відбулося за рахунок сорбції води матеріалом підкладки.

ВЫСОКООБЖИГОВОЕ ГИПСОВОЕ ВЯЖУЩЕЕ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСА

М.В. Новик

Учреждение образования “Белорусский государственный технологический университет”

220006 Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а, тел.: + 375(017)2276235

e-mail: unibel.chtvm@tut.by

В Республике Беларусь в отвалах Гомельского химического завода содержится более 20 млн. тонн отходов производства экстракционной фосфорной кислоты – фосфогипса. Перспективным направлением утилизации фосфогипса является его использование в производстве гипсовых вяжущих материалов, в частности, в производстве высокообжигового гипсового вяжущего (ВГВ). Потребность в данном вяжущем существенно возросла, в связи с развитием производства сухих строительных смесей (ССС), в том числе и для устройства самонивелирующихся полов. Потребность только белорусского строительного комплекса в ВГВ (ангидритовое вяжущее и эстрих-гипс) составляет около 50 тыс. т. в год. В настоящее время она покрывается за счет использования цементных стяжек и высокопрочного гипса, которые обладают недостаточными теплоизолирующими свойствами и низкой водостойкостью соответственно. Производство такого типа вяжущего в странах СНГ отсутствует.

На кафедре химической технологии вяжущих материалов БГТУ проведены исследования по получению высокообжиговых гипсовых вяжущих с использованием в качестве сырьевых материалов фосфогипса ОАО “Гомельский химический завод”, местных карбонатных пород и различных добавок-интенсификаторов твердения вяжущего. В качестве добавок использовались содовый плав (отход производства капролактама), кремнегель (отход производства фторида алюминия), сульфат алюминия, фторид натрия, которые вводились в состав продукта обжига при помоле.

Эстрих-гипс получали при температуре обжига 900 –1100°C. Вводимый в сырьевую смесь карбонатный компонент при обжиге с фосфогипсом подвергается декарбонизации, а образующийся оксид кальция является активатором твердения ангидрита. С другой стороны, при приготовлении сырьевой смеси карбонат кальция нейтрализует кислые фтор- и фосфорсодержащие соединения и переводит их в нерастворимые и нелетучие вещества. В качестве контрольного образца использовался обожженный фосфогипс без активаторов твердения. Нормальная плотность вяжущего составила 23-25 %. Прочность образцов с добавками-активаторами находится в пределах от 30 до 50 МПа. Значение коэффициента водостойкости (K_v) образцов с добавками-активаторами в 1,7-3 раза превышает значение K_v контрольного образца.

Рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы продуктов гидратации высокообжиговых гипсовых вяжущих позволили установить значительное увеличение степени гидратации ангидрита в присутствии активаторов твердения, а также образование нерастворимых продуктов взаимодействия гидроксида кальция с активаторами, что способствует уплотнению твердеющей системы, приводит к росту прочности и формированию плотной водостойкой структуры.

Разработанные составы эстрих-гипса удовлетворяют требованиям по прочности и водостойкости, предъявляемым к сухим строительным смесям для устройства самонивелирующихся полов. Полученный эстрих-гипс может частично заменить в составе СССР дефицитный дорогостоящий цемент.

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІ КЛЕЇ НА ОСНОВІ МЕТАЛІЧНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

Грицай А.В., Фомічова І.С., Миронюк Я.В.

Національний технічний університет України «КПІ»

м.Київ, просп.Перемоги 37, корп. 21, кафедра ХТКМ

objoryck@bigmir.net

Потреби мікроелектронної промисловості в композиційних матеріалах на основі металічних порошків визначаються порівняно низькою вартістю останніх та полегшеними умовами для монтажу контактів. Традиційно використовуються нікелеві та срібні порошки, але ці матеріали є досить дорогими, тому для тих призначень де не потребується високий рівень провідності (електричний опір клейового шову може становити до 10-20 Ом·м), актуальним є розробка композицій з меншою собівартістю.

Метою даної роботи є створення електропровідної композиції на основі алюмінію, міді та графіту для використання в електротехніці.

В даній роботі в якості зв'язуючого було використано епоксидну смолу (що забезпечує високе значення адгезії до металічних поверхонь провідників) марки ЕД-20 з отверджувачем поліетиленполіаміном та такі наповнювачі як порошкова мідь, бронзова пудра марки БПК та графіт. Окрім цього, для порівняння, в якості зв'язуючого використовували ціанакриловий полімер. Основним недоліком цього матеріалу слід вважати його невисоку водо- та вологостійкість, тому на його використання накладаються обмеження.

Для приготування композиції, наповнювачі просушувалися при температурі 110 °С протягом 3 годин, а потім охолоджувалися на повітрі. Епоксидну смолу без отверджувача попередньо розігрівали при температурі 80 °С протягом 10-15 хвилин до моменту пониження в'язкості, що суттєво полегшувало диспергування розрахункової кількості наповнювача в олігомері. Отверджувач в кількості 10 мас.% від маси смоли додавали до одержаної таким чином суміші і підігрівали композицію до температури 120 °С до отвердження. Ступінь отвердження контролювалася за значенням еластичності матеріалу на згин.

В Таблиці 1 наведені властивості композицій на основі цих наповнювачів. Ступінь наповнення у випадку наповнювачів на основі міді та графіту варіювалася. Оптимізаційним критерієм було обрано значення питомого електричного опору і адгезії до субстрату. В Таблиці 1 наведені характеристики саме оптимізованих матеріалів.

Таблиця 1

Характеристика електропровідних композицій

Наповнювач	Зв'язуюче	Питомий електричний опір, Ом/м	Адгезія до металу, Н/мм ²
Мідь	Епоксид	2,3	8,0
Бронзова пудра	Епоксид	10,5	8,0
Графіт	Епоксид	12	8,5
Графіт	Ціан акрил	8	6,0

Таким чином, найкращу провідність має композиція на основі мідного наповнювача. Композиції на основі бронзової пудри та графіту, не дивлячись на підвищення адгезії матеріалу до сталі при використанні останнього наповнювача мають значення електричного опору практично в шість разів більше ніж на основі міді

СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНІ ТА РЕОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ НА ОСНОВІ ГЛИНИСТОЇ СИРОВИНИ

Мельниченко Т. В., Земляной І. В., Ткач Н. О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, тел. (044) 454 – 97 – 45

oleksiy_myronyuk@mail.ru

Україна відноситься до числа тих небагатьох країн у світі, які володіють достатніми запасами глинистої сировини. Незважаючи на це, в останній час спостерігається тенденція до збільшення імпорту глинистої складової для виробництва санітарно-технічної кераміки, зокрема з Німеччини та Турції.

Критерії вибору сировини визначаються особливостями структуроутворення і технології литва санітарних керамічних виробів. В зв'язку з цим поглиблені дослідження впливу кристалохімічної будови і фізико-хімічних властивостей поверхні на структурно-механічні та реологічні властивості водних дисперсій глинистих мінералів сприятимуть більш прогнозованому їх використанню у складі шлікерних мас.

Мета даної роботи – комплексні порівняльні дослідження глинистої сировини родовищ України (Ново-Райська ДН-0, Андріївська Веско-Гранітик) та глини Santon L (Німеччина).

За даними рентгенофазового аналізу всі досліджені глини відносяться до каолінітових, в якості домішок містять β -кварц, слюду, а Santon L і незначну кількість польових шпатів. На кривих ДТА глин фіксуються термoeфекти, характерні для термічних перетворень каолініту: температурний інтервал 400 – 600 °С – видалення конституційної води; 900 – 1000 °С – кристалізація аморфних фаз, процеси високотемпературної взаємодії.

При співставленні величин структурно-механічних констант та характеристик мінеральних суспензій трьох досліджуваних глин встановлено, що глина Веско-Гранітик відрізняється високими значеннями модулів швидкої еластичної ($9,02 \cdot 10^4$ Па), повільної еластичної ($15,40 \cdot 10^4$ Па) деформацій та умовної статичної межі текучості (44,7 Па). Це є свідченням значної міцності зв'язків утвореної коагуляційної структури. Для досліджуваного ряду глин саме ця глина характеризується найбільшою пластичністю (як динамічною, так і статичною) та еластичністю. Для Ново-Райської ДН-0 статична межа текучості в 2 рази менша, ніж у вищеописаної глини, тобто коагуляційна структура має меншу міцність. Крім того, для цієї глини можливе розшарування суспензії при даній концентрації через низький період релаксації – 316 сек. Пластичність та еластичність глини Ново-Райської ДН-0 сягають середніх значень з-поміж досліджених, а от значення динамічної межі текучості та бінгамівської в'язкості – найбільші, що є результатом поступового руйнування цілісності структури глинистої суспензії. У глини Santon L статична межа текучості становить лише 12,5 Па, тому при найбільшій статичній в'язкості серед описаних глин, вона має найменше значення статичної пластичності – 6,09. Також найменших значень серед досліджених глин сягають еластичність, динамічна межа текучості та динамічна в'язкість цієї глини. Тобто, Santon L володіє достатніми властивостями для формування (внаслідок низької статичної межі текучості та порівняно низької еластичності).

Таким чином, різна кристалохімічна будова досліджуваних глин визначає їх різноманітну поверхневу активність, що в свою чергу призводить до різних структурно-механічних та реологічних властивостей їх водних дисперсій.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ МОДИФІКАЦІЇ АЛКІДНИХ ПОЛІМЕРІВ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИМИ ПРОДУКТАМИ МЕТОДОМ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Ткач Н.О., Купрієнко Н.П., Ткачук Д.О.

Національний технічний університет України „Київський Політехнічний інститут”

Київ, пр. Перемоги – 37, корп. 21 кафедра ХТКМ

oleksiy_myronyuk@mail.ru

Алкідні лакофарбові матеріали знайшли широке використання в якості захисних покриттів на металевих поверхнях. Про це говорить асортимент лаків та ґрунтівок, які випускаються сучасною промисловістю: найбільш поширеними є продукти марок ПФ та ГФ на основі пентафталевої та гліфталевої смол відповідно. Для модифікування властивостей цих покриттів: підвищення хімічної стійкості, стійкості до дії сонячного випромінювання та інших атмосферних факторів використовують полімери різної природи: акрилові епоксидні та ін [1, с. 81].

Метою даної роботи є розробка технології одержання змішаних алкідно-кремнійорганічних покриттів. Слід зауважити, що кремнійорганічні полімери володіють рядом переваг перед алкідними, наприклад, високою хімічною інертністю та гідрофобністю, але при цьому поступаються їм в показниках адгезії до поверхні металів.

Об'єктами досліджень було обрано кремнійорганічний лак КО 921, що являє собою розчин поліметилфенілсилоксанової смоли в толуолі та алкідний лак ПФ 053, що являє собою пентафталеву смолу, розчинену в толуольному розчинникові.

В основу роботи покладено принцип соконденсації полімерних матеріалів. Тобто, для одержання полімерної композиції використовується не звичайне механічне перемішування, а сумісна термічна обробка. При цьому реакційно здатні гідроксильні групи алкідного та кремнійорганічного полімерів конденсувалися з виділенням води.

Цей механізм було підтверджено за допомогою аналізу інфрачервоних спектрів вихідних речовин та продуктів взаємодії. Далі наведено аналітичну інтерпретацію даних дослідження.

Спектр вихідного лаку КО 921 містить характерні для кремнійорганічного полімеру смуги поглинання на частоті 1146, 1040 та 1087 см^{-1} що відповідає зв'язку Si-O-Si, смуга з координатами 845 см^{-1} вказує на наявність в цьому полімері зв'язків типу Si-OH [2, с.222], що вірогідно відносяться до кінцевих груп макромолекули.

Продукт конденсації містить виразну смугу поглинання з координатами 1060 см^{-1} , якої не було на спектрах вихідних продуктів. Про утворення нового зв'язку типу Si-O-алкіл також свідчить зменшення інтенсивності смуги, що відповідає зв'язку Si-OH.

Таким чином, підтверджено що в даному випадку має місце конденсаційна взаємодія кремнійорганічного та алкідного полімерів.

Література:

1. Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. под ред. Л.Н. Машляковского. – М.:ООО «Пейнт-медиа», 2004. – 548 с.
2. А.Гордон, Р.Форд. Супутник химика. – М.Мир, 1976. – 541 с.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ОБРАБОТКИ ГРАФИТА НА ПРОЦЕССЫ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛУЧЕННЫХ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ ГРАФИТОВ

Спирина Е. Ю., Галичевская К.В.

Харьковский государственный технический университет строительства и архитектуры
(ХГТУСА)

61002, г. Харьков, ул. Сумская, 40
office@kstuca.kharkov.ua

Для улучшения качества образующихся пенококс в огнезащитных вспучивающихся составах необходимо использование различных видов модифицированных графитов, в том числе интеркалированных. Такие графиты получают путем обработки графита растворами сильных окислителей с последующей промывкой и сушкой.

Технологии окисления графитов весьма многочисленны, а значит и их физико-химические свойства должны отличаться в зависимости от способа получения. К настоящему времени наибольшее распространение в промышленном масштабе получила технология получения интеркалированного графита (бисульфата графита) с использованием серной кислоты. В качестве графита выбран графит марки ГСМ-2, в качестве агента для интеркалирования использовалась серная кислота в присутствии окислителя – бихромата калия при разных соотношениях графит:окислитель:серная кислота.

С целью установления влияния концентрации окислительного раствора на процессы термоокислительной деструкции природного и интеркалированного графитов проведен термический анализ на дериватографе в интервале температур 293-1273 К при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха, а также рассчитаны температурно-массовые характеристики и эффективные кинетические параметры процесса термоокислительного разложения графитов.

Анализируя полученные данные можно отметить, что потеря массы исходного графита начинается при 650 °С и проходит в одну стадию с постоянной скоростью вплоть до 900-950 °С, тогда как потеря массы интеркалированных графитов свидетельствует о протекании процесса термоокислительного разложения в две стадии. Показано, что с увеличением концентрации окислительного раствора увеличивается скорость потери массы на второй стадии в интервале температур от 600 °С до 900 °С.

Полученные данные могут быть использованы для нахождения эффективных способов повышения выхода коксового остатка, устойчивого к термоокислительной деструкции, прогнозирования получения пенококса с повышенной прочностью и теплоизолирующей способностью и, как следствие, разработка вспучивающейся огнезащитной композиции с оптимальным количеством интеркалированного графита.

FABRICATION DE GUIDES PLANAIRES EN VITROCERAMIQUE FLUOREE $\text{ZrF}_4\text{-(Er,Yb,Ce)F}_3\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3$ NOTE ZELA EN UTILISANT LE PROCEDE DE DEPOT EN PHASE VAPEUR (PVD)

Savelii Inna

L'Université du Maine

Avenue Olivier Messiaen 72085 Le Mans CEDEX 9

springfly13@hotmail.com

Au cours des vingt dernières années, les outils de communication ont connu un formidable essor nécessitant la production de nouveaux composants optiques télécom bas coût, de faible dimension et à haut niveau d'intégration tels que les amplificateurs optiques planaires (IOA). Bien que la silice soit le meilleur des matériaux bas-coût, les matrices fluorées à basse énergie de phonon restent attractives du fait de la plus grande solubilité des ions de terre rare (jusqu'à 5×10^{21} ions.cm⁻³). La technologie actuelle des amplificateurs optiques, utilisant la luminescence de l'ion Er^{3+} à 1,5μm, nécessite plusieurs mètres de fibre dopée erbium (EDFA). La réduction de la longueur du matériau actif à quelques centimètres, tout en gardant un gain équivalent à celui des fibre, est donc primordiale.

Pour répondre à cette exigence, il faut améliorer les rendements de luminescence soit augmentant la section efficace d'absorption et/ou d'émission, soit en augmentant la concentration en ions actifs. Cette dernière voie reste limitée à cause des transferts d'énergie entre ions qui réduisent fortement l'efficacité de l'émission. Par contre, il est possible d'augmenter la section efficace d'émission en modifiant l'environnement de la terre rare grâce à un traitement thermique spécifique conduisant à une vitrocéramique.

L'intérêt principal de la céramisation réside dans l'obtention d'un matériau composite gardant les propriétés macroscopiques d'un verre dans lequel la terre rare se retrouve majoritairement au sein de la phase cristallisée. Cet effet a tout d'abord été étudié dans des verres oxyfluorés et plus récemment dans des verres fluorés ZELAG ($\text{ZrF}_4\text{-ErF}_3\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-GaF}_3$). Des vitrocéramiques transparentes présentant une augmentation des sections efficaces de 20-30% supérieures à celles du verre de même composition ont été ainsi préparées. La transparence du matériau a pu être conservée en adaptant les indices de réfraction des phases issues de la décomposition et en faisant cristalliser une phase faiblement anisotrope.

Les guides d'onde en verre de fluorure réunissent toutes les caractéristiques importantes requises pour l'application visée :

- **gain naturellement plat** pour la bande d'émission de l'erbium à 1,55μm ;
- absence d'interférences dans les canaux pour les applications WDM (Wavelength Division Multiplexing), contrairement aux amplificateurs SOA ;
- possibilité de **nouvelles fenêtres d'amplification** (thulium à 1,48μm et praséodyme à 1,3μm), par rapport à la silice.

D'autre part, le codopage des verres et des vitrocéramiques par les ions Yb^{3+} et Ce^{3+} permet d'augmenter l'absorption du matériau aux longueurs d'onde des pompes commerciales (980nm) et de limiter le phénomène d'absorption dans l'état excité de l'ion erbium.

Le recherche consiste à mettre au point la fabrication de guides planaires en vitrocéramique fluorée $\text{ZrF}_4\text{-(Er,Yb,Ce)F}_3\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3$ noté ZELA en utilisant le procédé de dépôt en phase vapeur (PVD) ; le dopage recherché est $1,5\text{Er}^{3+}\text{-}1,5\text{Yb}^{3+}\text{-}3\text{Ce}^{3+}$ et 24La^{3+} en mol% pour optimiser la luminescence de l'erbium. Si on considère le mélange de terres rares, on doit obtenir la composition du dépôt suivante : $5\text{ErF}_3\text{-}5\text{YbF}_3\text{-}10\text{CeF}_3\text{-}80\text{LaF}_3$ en mol%, sachant que l'ajout de CeF_3 modifie peu le rapport Er/ et de manière importante les valeurs des pressions de vapeur, celle de LaF_3 .

Руководитель со стороны L'Université du Maine: maître de conférences Brigitte Boulard.

РЕГУЛЮВАННЯ БАР'ЕРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОКРИТТІВ ШЛЯХОМ ВВЕДЕННЯ НАПОВНЮВАЧІВ

Миронюк О.В., Миронюк Я.В., Ткачук Д.О.

Національний технічний університет України „Київський Політехнічний інститут”

Київ, пр. Перемоги – 37, корп. 21 кафедра ХТКМ

oleksiy_myronyuk@mail.ru

Одним зі шляхів захисту металів від корозії є застосування лакофарбових покриттів, які діють за трьома відомими механізмами: електрохімічним, хімічним та бар'єрним (або ізоляційним). Останній є найбільш перспективним, оскільки не потребує використання токсичних речовин і порошків металів. Основним бар'єрним наповнювачем в промисловості вважають тальк, що обумовлюється лускунчастою формою його часток (найбільше значення τ -фактора).

Метою даної роботи було співставлення бар'єрних ефектів різних за природою наповнювачів (групи силікатів та карбонатів) та встановлення основних факторів бар'єрної дії.

Результати дослідження показали, що для покриттів на акриловій основі тальк є дійсно найефективнішим наповнювачем, але несподіваним фактом виявилось те що карбонат кальцію зі сферичними частками також виявляє добрі бар'єрні властивості (див. Таблицю).

Таблиця 1

Наповнювач	Розмір часток D 50%, мкм	$P_{\min}^* \cdot 10^{-15}$ г·см/(см ² ·с·Па)	Концентрація наповнювача C, об. %
Крейда	4,5	1,55	40
Тальк	5,0	1,04	35
Каолін	1,2	7,90	25
Волластоніт	3,2	4,53	15

* мінімальна проникність по відношенню до парів води (досягається при концентрації C)

Даний факт пояснюється підвищеним значенням критичної об'ємної концентрації наповнювача у випадку крейди, що викликане невеликим ступенем її контакту з полімером та порівняно щільною упаковкою часток (на відміну від матеріалів з анізотричною будовою часток). Окрім того, поверхня силікатних матеріалів виявляється досить активною по відношенню до полімерів, що зменшує значення критичної концентрації.

Таким чином, основними факторами бар'єрної дії наповнювачів є форма їх часток (що визначає кривизну шляху дифундуючої крізь покриття молекули) та значення критичної концентрації наповнювача, яке визначається щільністю упаковки його часток (гранулометрія, форма) та здатністю утворювати зв'язки з макромолекулами полімеру (алсорбційна здатність). При умові вирішення такої задачі як збільшення критичної концентрації карбонату кальцію в покритті можливо застосовувати його як бар'єрний наповнювач, який, окрім того, має достатньо лужну реакцію поверхні для гальмування процесів корозії і є економічним у використанні: виробництво можливо організувати на базі українських запасів цього мінералу.

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ КАРБОНАТНИХ МАТЕРІАЛІВ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ

Миронюк Я.В., Ткачук Д.О. Буркацька О.А.

Національний технічний університет України „Київський Політехнічний інститут”

Київ, пр. Перемоги – 37, корп. 21 кафедра ХТКМ

oleksiy_myronyuk@mail.ru

Карбонатні дрібнодисперсні матеріали широко застосовуються для створення композицій. Наповнювачі цієї групи представлені на ринку в основній масі карбонатом кальцію, який являє собою крейду або дроблений мармур. Беручи до уваги той факт що вітчизняні підприємства застосовують переважно експортний матеріал, існує потреба в створенні аналогічного на базі українських запасів сировини.

Поверхню карбонатного матеріалу модифікують для надання їй властивостей гідрофобності, що покращує сумісність матеріалу з полімерною матрицею, внаслідок цього підвищується технологічність виробництва, покращується рівномірність розподілу наповнювача в матриці.

На практиці для гідрофобізації використовують стеаринову кислоту, яку осаджують на поверхні дрібних часток. Але технологія такого осадження потребує значних затрат ресурсів та енергії, що збільшує її межу рентабельності.

Альтернативою цієї технології може стати використання розчинів кремнійорганічних сполук типу алкілсиліконатів лужних металів. Оптимізація процесу гідрофобізації поверхні карбонатів за допомогою цієї речовини і є метою даної роботи.

Дослідження проводили на зразках вітчизняної крейди сумського родовища (аналог МТД-20). Як видно з Рис., оптимум концентрації модифікатора (метилсиліконату натрію) складає 0,125 мас. % (від маси речовини). Встановлено, що процес модифікації досить ефективно проходить в концентрованих (вологість до 50 мас. %) суспензіях.

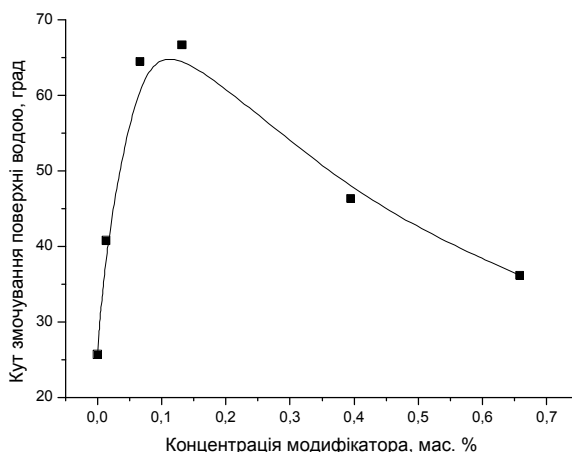


Рисунок. Залежність кута змочування поверхні карбонату кальцію від концентрації модифікатора

Окрім кута змочування, змінюються інші параметри матеріалу: суттєво зменшується вологопоглинання (з 1,5 до 1,1 мас. %), збільшується здатність диспергуватися в неполярних середовищах, зменшується злежування, маслоємність.

ВПЛИВ СУЛЬФАТУ НАТРІЮ НА РУХЛИВІСТЬ СИРОВИННИХ ШЛАМІВ В ЦЕМЕНТНОМУ ВИРОБНИЦТВІ

Скляр О.І., Токарчук В.В.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”

252056, м.Київ, пр-т Перемоги, 37, тел. 454-96-63

olga_sklyar@ukr.net

В цементній промисловості України при виробництві портландцементу найбільш поширений є “мокрый” спосіб виробництва. Це пов'язано з тим, що в якості карбонатного компоненту використовується крейда. Крейда легко мелеться, але на випал таких сумішей потрібно більше витрат палива ніж при “сухому” способі виробництва. В 2008 році витрати палива при “мокрому” способі виробництва склали 222,3 кг.у.п./т.клінкеру, а при сухому – 130,5 кг.у.п./т.клінкеру. Це пов'язано з тим, що на підприємствах з “мокрим” способом виробництва для транспортування сировинного шламу він повинен мати достатню рухливість, що частіше за все досягається підвищенням вмісту води. Таким чином, зниження енергетичних витрат при випалі клінкеру можливе за рахунок зниження вологості шламу. Для цього практично на всіх підприємствах галузі застосовують поверхнево-активні речовини, які, на даний момент, є найбільш ефективними понижувачами вологості сировинних шламів в цементній промисловості., але частіше за все на підприємствах використовують одні й ті ж самі речовини, а використання нових ПАР утримується відсутністю методик пошуку таких матеріалів.

Було вивчено вплив різних поверхнево-активних речовин (аніон-, катіоноактивних та неіоногенних) на рухливість сировинних шламів з високим та низьким титрами. Було встановлено, що найбільш ефективнішими є аніоноактивні ПАР, але відомо, що рухливість сировинних шламів можуть підвищувати і електроліти. Тому було вивчено вплив силікату натрію, натрієвого лугу та карбонату натрію на рухливість сировинних шламів. Встановлено, що найбільший ефект має карбонат натрію, а найменший – силікат натрію.

Було вивчено вплив карбонату натрію на заводські сировинні шлами з різними титрами.

Таблиця. Вологість шламів в залежності від вмісту сульфату натрію

Кількість добавки, кг/т шлама	Вологість шламу, (при R=58 мм)	Зниження вологи, %
0	41,85	-
0,80	41,30	0,55
1,05	40,60	1,25
1,13	40,95	0,90
1,37	40,45	1,40
1,46	40,40	1,45

Отримані результати підтверджують, що використання сульфату натрію дозволяє знизити вологість шламів на 0,55 - 1,45 %, а оптимальною кількістю домішки слід вважати до 1,5 кг на 1 тону шламу.

Таким чином, сульфат натрію можна використовувати в якості домішки, яка дозволяє знижувати вологість сировинних шламів цементного виробництва при достатній їх рухливості, а відповідно, знижувати витрати палива на випал портландцементного клінкеру.

ВИКОРИСТАННЯ БАЗАЛЬТОВИХ ПОРІД В ЦЕМЕНТНІЙ ПРОМИСЛОВOSTІ

Наумчук Т.С., Токарчук В.В.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”
252056, м.Київ, пр-т Перемоги, 37, тел. 454-96-63
olga_sklyar@ukr.net

Виробництво різних видів цементів потребує значних витрат палива і електроенергії, вартість яких складає до 60 % собівартості кінцевого продукту. Великий вплив на економічність процесу виробництва цементу має якість сировини, що використовується, особливо її реакційна здатність. На сьогоднішній день відомо три основних способи виробництва портландцементного клінкеру. Особливості підготовки сировини при “мокрому” способі виробництва клінкеру призводять до більш повного проходження реакцій клінкероутворення і отримання цементу з більшою активністю. Але такий спосіб виробництва пов’язаний зі значними витратами палива на видалення вологи з сировинних шламів. Значні резерви підвищення ефективності цементного виробництва наявні в технології виробництва клінкера із сировинних матеріалів, що відрізняються високою реакційною здатністю, зокрема базальтів.

Базальт представляє собою основну ефузивну гірську породу, яка вміщує 40 – 52 % SiO_2 і складається з основних плагіоклазів (лабрадорита та інших) і пироксенів (авгітів перемінного складу). Порівняння хімічного складу базальтових порід і глинистих матеріалів, які традиційно використовуються при виробництві портландцементу, показують, що при близькому вмісті оксиду алюмінію, вивержені гірські породи вміщують більшу кількість оксиду заліза, що дозволяє використовувати базальт в якості сировинного компонента, який замінює частину глинистого компонента і частину залізистовміщуючої домішки.

Оцінити реакційну здатність базальтовміщуючих сировинних сумішей можливо порівнюючи процеси мінералоутворення в таких сумішах із сумішами, які вміщують традиційні сировинні матеріали. Отриманні дані свідчать про те, що суттєвих відмінностей в процесі декарбонізації карбонатного компонента не відбувається. В той же час, при випалі сумішей з базальтом рідка фаза починає з’являтися при температурах майже на 150 °C більш низьких, ніж при випалі контрольної суміші. Пояснити це можна тим, що розплавлення базальту відбувається при температурах до 1250 °C, в той час, як поява евтектичних розплавів в традиційних сировинних сумішах відбувається при температурах близьких до

1338 °C. Таким чином, введення базальтів в сировинну суміш значно прискорює протікання рідкофазних реакцій при випалі і призводить до більш раннього утворення трехкальцієвого силікату. Треба ще відмітити той факт, що згідно даним термогравіметричного аналізу витрати при прокалюванні сировинної суміші з базальтом дещо нижчі, ніж в суміші з базальтом, що дозволяє зробити висновок, що при використанні базальтових порід в якості сировинних матеріалів дозволить отримувати більший вихід клінкеру з одиниці маси вихідної сировинної суміші.

Отримані результати дозволяють запропонувати введення базальтових матеріалів в обортову піч в немеленому вигляді по окремій лінії подачі. Це дозволить знизити витрати палива на випал сировинного шламу при «мокрому» способі виробництва, знизити витрати електроенергії при підготовці сировинних матеріалів і збільшити продуктивність обортових печей при випалі клінкеру.

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ ТЕКСТИЛЯ И ПОЛИМЕРОВ

Колос А.А., Ставров В.П.

УО «Белорусский государственный технологический университет»,
220050 г. Минск, Республика Беларусь, ул. Свердлова, 13а, тел. (8-017)-227-51-71, e-mail: maraana@tut.by

Одна из актуальных экологических проблем - утилизация твердых бытовых отходов (ТБО). ТБО в своем составе содержат ценные компоненты, которые могут использоваться в качестве вторичных ресурсов. В числе таких компонентов – отходы текстиля. Одна из возможностей утилизации текстильных отходов – получение изделий из композиций, содержащих волокнистую компоненту в качестве наполнителя и отходы термопластичных полимеров в качестве матричного материала

Цель работы – исследование эксплуатационных характеристик композиционных материалов на основе текстильных и полимерных отходов для определения области возможного применения данных материалов.

Исследованы состав, структура и свойства смеси текстильных и полимерных отходов. Средняя длина текстильных волокон в композициях – 43 мм, матричных – 66 мм, коэффициенты вариации длины волокон – 20–50%. Дана оценка технологических свойств волокнистых композиций с массовым содержанием текстильного наполнителя 30-70 %. Насыпная плотность исследуемых композиций – от 0,05 до 0,1 г/см³. Коэффициент температуропроводности для композиций с плотностью ~ 1 г/см³ составляет 0,11 мм²/с и мало отличается от коэффициента температуропроводности матричного полипропилена – 0,12 мм²/с. Коэффициент консистенции композиций при температурах формования (180-200 °С) составляет от 100 до 200 кПа·сⁿ, $n = 0,1-0,2$; предел текучести 50-60 кПа.

Проведены исследования вязких свойств матричного полипропилена для определения оптимальных температурных режимов переработки, при которых не происходит деструкция текстильных волокон. Показатель текучести расплава полимера 2,2 г/10 мин при 200 °С и 3,9 г/10 мин при 230 °С, коэффициент вариации не превышает 5%.

Опробованы способы формообразования изделий из композиций на основе текстильных и полимерных отходов: прямое прессование из плоских волокнистых заготовок и из пластицированной в экструдере композиции (пласт-формование). Получены композиции, содержащие от 30 до 70 % мас. текстильных волокон.

Определены следующие показатели эксплуатационных свойств: изгибающее напряжение, разрушающее напряжение при разрыве, модули упругости при растяжении и изгибе, прочность при срезе, ударная вязкость на образцах без надреза, коэффициенты теплопроводности и температуропроводности. Показатели механических свойств исследованных композиций находятся в целом в диапазоне, типичном для высоконаполненных вторичных термопластов. Модули упругости материала находятся в пределах 1,7–2,2 ГПа, прочностные показатели при изгибе - 35,8 МПа у матричного полипропилена и 39,8 МПа у композиции со степенью наполнения 50% масс., прочности при растяжении 23,9 и 13,0 МПа соответственно.

Возможные области применения изделий, формируемых с использованием текстильных и полимерных отходов, – промышленная и сельскохозяйственная технологическая тара, мебельное производство, гражданское и дорожное строительство, коммунальное хозяйство, обустройство дворовых территорий, транспортные средства и другое.

К ВОПРОСУ О СУБСОЛИДУСНОМ СТРОЕНИИ СИСТЕМЫ $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ **В.К. МОКРИЦКАЯ**¹, аспирант, ХНАГХ, Г.Н. ШАБАНОВА Г.Н.², докт. техн.наук, Н.С. ЦАПКО³, аспирант НТУ "ХП", Е.М. ПРОСКУРНЯ⁴, доцент

1 - Харьковская национальная академия городского хозяйства

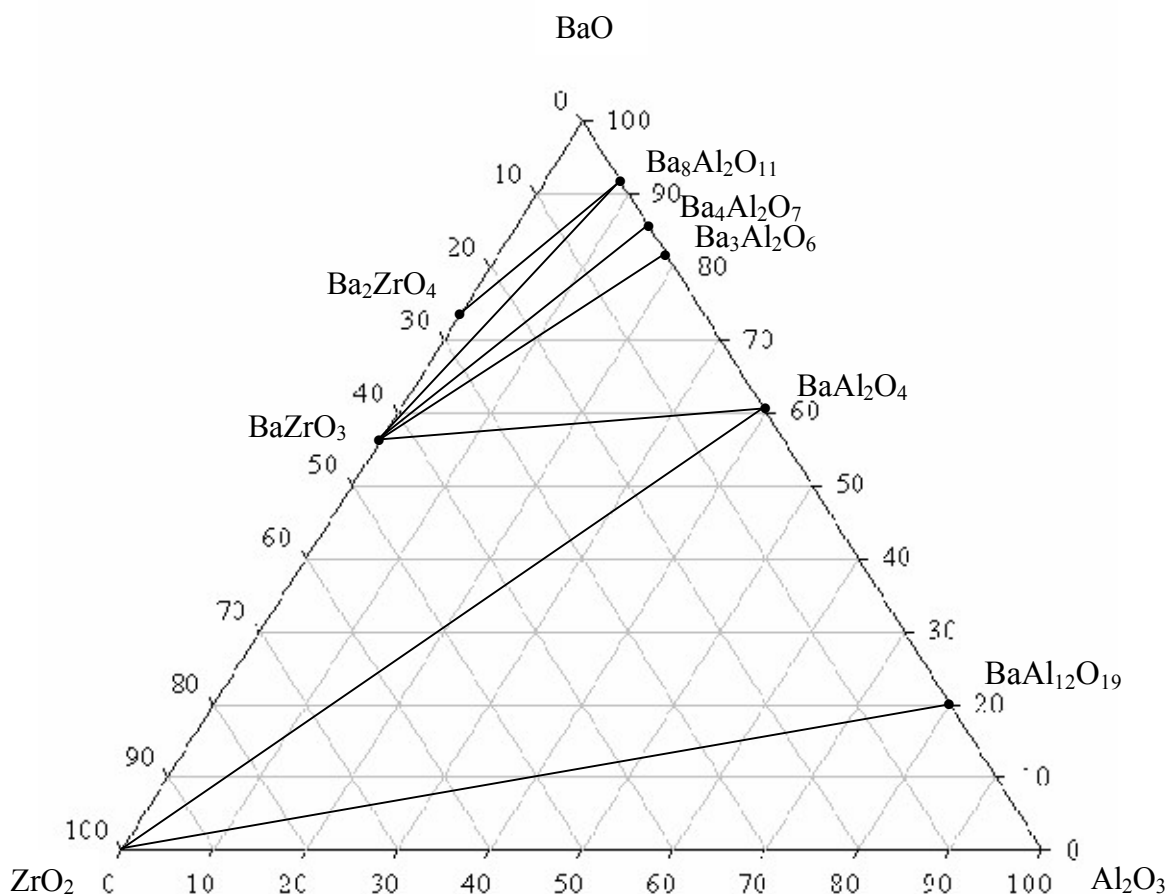
61002, Харьков, ул. Революции, 12, тел. 706-15-54

2, 3, 4 - Харьковский политехнический институт

61002, ул. Фрунзе, 21, тел. 700-15-64

e-mail: vito1980@ukr.net

С развитием техники и интенсификации процессов тепловой обработки материалов необходимо увеличение производства огнеупоров и их ассортимента. Повышение требований, предъявляемых к огнеупорным материалам, обуславливают необходимость непрерывного совершенствования технологического процесса. В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований был произведен сравнительный анализ стабильности комбинаций фаз $\text{Ba}_2\text{ZrO}_4 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ с $\text{BaZrO}_3 - \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ и с $\text{BaZrO}_3 - \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$ в субсолидусном строении системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$.

Рис. Скорректированное субсолидусное строение системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

Таким образом, обнаруженная перестройка коннод в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ позволяет разрабатывать составы новых материалов специального назначения с прогнозируемыми свойствами.

Список литературы: 1. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мchedlov-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Наука, 1972. – 350 с.

РОЗШИРЛИВІ ТАМПОНАЖНІ ЦЕМЕНТИ

Свірщук М.В., Коломієць Д.П., Токарчук В.В.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

252056, м.Київ, пр-т Перемоги, 37, тел. 454-96-63

s-marinka@ukr.net

При тампонуванні свердловин використовується декілька видів тампонажних цементів. Одним з них є розширливий цемент. Такий цемент використовується переважно при тампонуванні газових свердловин. Пов'язано це з тим, що звичайні цементы при твердінні дають усадку, що знижує їх водонепроникливість і призводить до схильності до утворення тріщин. Розширливий цемент в умовах замкнутого простору ущільнюється, що значно збільшує його газо- і водонепроникливість.

Як відомо, основою отримання ефекту розширення цементів є приріст об'єму твердої фази в результаті утворення при гідратації гідросульфаталюмінату кальцію або гідроксиду магнію чи кальцію. При виробництві розширливого тампонажного цементу вводять до 15 % каустичного магнезиту або до 7 % оксиду кальція, що призводить до розширення на 0,1 – 0,2 %. Введення таких домішок в умовах підвищених температур призводить до досить швидкого процесу розширення, що не завжди підходить з технічних умов тампонування.

На гідратаційну активність вапна впливає його мікроструктура, а час гасіння лінійно залежить від розмірів кристалів, які, в свою чергу, залежать від температури випалу. Відомо, що деякі домішки, які присутні в карбонатній сировині знижують температуру утворення великих кристалів, а також утворюють захисну плівку із новоутворень, яка захищає кристали СаО від реакцій з водою. До таких сполук відносяться оксиди заліза, алюмінію, фосфору і сульфата кальція.

Пропонується для виробництва розширливих тампонажних цементів використовувати модифіковане вапно, отримане шляхом випалу суміші вапняку і фосфогіпсу. Встановлено, що при випалі такої суміші за рахунок присутності сульфату кальцію знижується температура утворення рідкої фази, що призводить до швидкого росту кристалів оксиду кальцію і зниженню їх гідралітичної активності.

При проведенні досліджень встановлено, що найбільш оптимальною температурою випалу суміші вапняку і фосфогіпсу є 1250 °С, при цьому розміри кристалів значно збільшувалися, якщо при максимальній температурі випалу матеріал витримували в печі не менше 30 хвилин. Вивчалися властивості цементів з різним вмістом отриманого матеріалу (табл.).

Таблиця. Властивості цементів з різним вмістом домішки

Кількість домішки, мас. %	Лінійне розширення у віці 28 діб, %	Міцність при стиску у віці 28 діб, МПа
0,0	0,05	42,5
5,0	0,32	39,6
7,5	0,39	36,9
10,0	0,51	32,7
12,5	0,73	30,4

Наведені дані дозволяють зробити висновок, що зі збільшенням вмісту домішки зменшується марочна міцність цементів при збільшенні лінійного розширення зразків, в той же час зразки не руйнуються. Все це свідчить про можливість використання таких матеріалів в якості тампонажних цементів, але для цього треба провести ще ряд досліджень.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Савченко Д.О., Билль В.А., Мельник Л.И.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

03056, г. Киев, просп. Победы 37. корп. 21, кафедра ХТКМ,

E-mail: denissavchenko@inbox.ru

В последние годы значительный интерес исследователей вызывает создание многофункциональных полимерных композиционных материалов, содержащих углеродные нанотрубы (УНТ) в качестве наполнителя. В настоящей работе сообщается о синтезе нанокомпозитов на основе стереоизомеров полипропилена (ПП) - изотактического полипропилена (ИПП) и синдиотактического полипропилена (СПП) и рассматривается влияние УНТ на свойства получаемых материалов. В качестве наполнителя использовались многостенные УНТ (МС-УНТ) малого диаметра, рассматриваемые в литературе в качестве наиболее эффективного армирующего компонента композитов. Нанокомпозиты ИПП/МС-УНТ и СПП/МС-УНТ получены методом полимеризации пропилена *in situ*, в присутствии предварительно диспергированных в реакционной среде МС-УНТ. Перед использованием в синтезе МС-УНТ подвергали кипячению в 30 мас.% азотной кислоте, последующей многократной отмывке дистиллированной водой и вакуумной сушке при 400°C в течение 5 часов. Полимеризацию пропилена в присутствии МС-УНТ проводили при температуре 60°C и давлении около 2.5 МПа в стальном реакторе объемом 200 см³, снабженным высокоскоростной мешалкой (3000 об./мин.) и оснащенный источником ультразвука (300 Вт, 40 кГц). После окончания полимеризации материал выгружался и отмывался от остатков компонентов каталитической системы смесью 10% спиртового раствора HCl, затем многократно водой, спиртом и высушивался до постоянной массы в вакууме при 60°C. Проводили физико-механические исследования системы ИПП/МС-УНТ и СПП/МС-УНТ в зависимости от содержания наполнителя (табл. 1).

Таблица 1 - Физико-механические свойства системы ИПП/МС-УНТ и СПП/МС-УНТ в зависимости от содержания нанонаполнителя масс. %

Показатель \ Концентрация УНТ	ИПП/МС-УНТ				СПП/МС-УНТ			
	0.4	0.7	1.5	2.1	0.4	0.7	1.5	2.1
Модуль упругости, МПа	1375	1450	1600	1650	635	640	610	580
Предел текучести, МПа	37,5	37,2	36,8	36,5	20,2	20	79,9	79,8
Напряжение растяжения, МПа	28	32	35	40	28	17	16	75
Деформация растяжения, %	75	55	25	70	480	225	200	175

Введение УНТ в полимерные матрицы приводит к стабилизации полимеров в процессах их термической и термоокислительной деструкции. По данным ряда ученых Плакина С.М., Булдык Е.П., Ревяко М.М. стабилизирующий эффект обуславливается барьерными свойствами УНТ и химическим взаимодействием УНТ с макрорадикалами, образующимися в процессе разложения полимера, с формированием стабильных радикалов. Методом ТГА была изучена термическая деструкция ИПП и нанокомпозитов на его основе (анализ проводился в атмосфере аргона). При введении в матрицу ИПП 0.1 мас.% МС-УНТ отмечается повышение температуры, соответствующей максимальной скорости потери массы материала, на 30°C по сравнению с ненаполненным полимером, и по мере дальнейшего увеличения содержания. Проведенные исследования демонстрируют ярко выраженное влияние УНТ на свойства стереоизомеров полипропилена. С целью достижения оптимального баланса свойств материалов наиболее оправдано введение малых добавок наполнителя (0.1 - 0.4 мас.%), поскольку при данных степенях наполнения композиты приобретают заметно увеличенную жесткость и сохраняют способность к пластической деформации, а также характеризуются повышенной термостабильностью.

СТРУКТУРУВАННЯ ПОЛІЕТИЛЕНУ – ШЛЯХ ДО ПОКРАЩЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Недобій І.Ю., Гапеев С.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

03056, Київ, пр-т Перемоги, 37, корпус 21, тел 8(044) 454-97-96

Nedobiy@ukr.net

Відомо що, найбільш перспективним для вирішення проблем зшивання є хімічне структурування поліетилену за допомогою органосиланідів, яке можна виконати за різними технологічними схемами. У нашому випадку досліджувалася одностадійна схема процесу виробництва ПЕ плівки екструзією з використанням сухого суперконцентрату зшиваючого агенту.

Суть методу полягає в тому, що всі компоненти суміші вводять в зону дозування одночасно протягом одного безупинного екструзійного етапу. В цьому процесі відбувається змішування сировини, проходить прищеплення силану до поліетилену та розпочинається структурування одразу після формування виробу.

Досліджувана композиція складалася з поліетилену високого тиску марки 15313-003 (100 мас. ч.) та сухого силанового суперконцентрату XL-PEarl DS 30 на пористому носії (0,5...4 мас.ч.), до складу якого входить сам силан, активатор та каталізатор. Змінюючи концентрацію зшиваючого агенту в межах від 0,5 до 4 мас. ч. отримували плівку з різною концентрацією силану у полімерній матриці.

Дослідження здійснювались на устаткуванні для виробництва плівки методом роздуву з діаметром черв'яка екструдера 25 мм. В процесі виготовлення плівки при структуруванні силанами поліетилену температура головки екструдера перебувала в межах 240...250°C, частота обертання черв'яка – 72 об/хв. Композиція отримувала термічне і механічне навантаження в екструдері та витримку на повітрі протягом 6 днів.

В результаті фізико-механічних досліджень отриманої зшитої поліетиленової плівки виявлено проходження структурування в поліетилені. При цьому збільшується умовна напруга при розтягуванні полімеру та зменшується відносне видовження при розриві, що пояснюється утворенням міжмолекулярних силосанових зв'язків. Оптимальна концентрація зшиваючого агенту у даному випадку складає 2%. При збільшенні ж концентрації зшиваючого агенту до 4% відбувається зменшення міцності, що пояснюється надлишком активатору в композиції та активним його розкладом, в результаті надмірного перебування розплаву в екструдері. Відносне видовження при розриві при цьому практично не змінюється, оскільки виникає два рівнодіючих один одному ефекти – процес структурування та утворення дефектних зон, викликаних розкладом активатору.

В роботі також було розраховано ступінь структурування плівки при 2% зшиваючого агенту в композиції, яка становить 40,5%. Не дуже велике значення пояснюється, в першу чергу, дуже довготривалим зберіганням зшиваючого компаунду і тим самим, частковою втратою ним своїх властивостей.

Також встановлено, що подовження довжини черв'яка до 30 і більше діаметрів для кращого розподілення і гомогенізації компонентів у полімерній матриці підвищує час перебування зшиваючого агенту під впливом термомеханічної дії, що може викликати деструкцію, як силану, так і активатора реакції зшивання. Тому в перспективі для отримання зшитого поліетилену рекомендується використання диско - черв'ячного екструдера.

Всі отримані результати показують можливість регулювання тривимірної структури, що дасть змогу покращити властивості плівкових матеріалів.

МІСЦЕ БІОПОЛІМЕРІВ НА РИНКУ ПЛАСТМАС

Чайка Ю.В., Мельник Л.І., Чередніченко. А.В.

Національний технічний університет України «КПІ»
03056, Київ, просп. Перемоги 37, корп. 21, кафедра ХТКМ
yulia-12@ukr.net

Утилізація пластмаси являється досить серйозною проблемою. У всьому світі рециклінгу піддається лише 3% від загальної кількості відходів пластмаси, в той час як доля утилізованого паперу становить 30%, металу 35% і скла 18 %.

Існує два основні типи біопластмас: полімери, що походять із живих організмів, і полімери, що походять із відновлюючи ресурсів, але такі, що потребують полімеризації. Завдяки цьому технології здатних до біорозкладу полімерів знаходяться в сфері інтересів найбільших світових компаній. На сьогоднішній день уже існує більше 500 компаній, що займаються обробкою біопластмас. Очікується, що ця кількість зросте в 10 разів до 2020 р.

На долю біопластмас приходить близько 10-15% від загального об'єму сучасного ринку пластмас. До 2020 року ця доля становитиме 25-30%.

В останні роки біопластмаси використовуються у харчовій промисловості і пакувальній галузі, в медичинській промисловості, при виробництві іграшок, а також в текстильній промисловості.

Переваги застосування біополімерів:

- 1) необхідність отримання відновлюваних і таких, що не наноситимуть шкоди навколишньому середовищу продуктів;
- 2) нові застосування та інновації в області упаковки, а також в автомобільній та електронній промисловості;
- 3) здатність піддаватись компостируванню – основна матеріальна властивість, що відрізняє біопластмасові продукти від традиційних пластмас;
- 4) здатність піддаватись біологічному розкладу;
- 5) можливість отримання із тригліцеридів, що містяться в зернах культур рослинного походження, таких як канула, крохмалі, кукурудзі, або ж використання для одержання білка із соєвих бобів;
- 6) стимулюють розвиток біопластмас також значні податки на упаковку, введені в Європі і в США, постійно зростаючі ціни на нафту і сировинні матеріали, що роблять традиційні полімери дорожчими, а також європейські директиви, призначені для створення інфраструктури для збору компостуємих біопластмас.

До перешкод, що існують на шляху росту сектору біопластмас можна віднести наступні:

- 1) нестача інфраструктури;
- 2) неконкурентність ринку;
- 3) високі затрати для кінцевих споживачів у порівнянні із затратами на традиційні пластмаси;
- 4) відсутність системи збору відходів і компостування;
- 5) генетично модифіковане походження;
- 6) великі розміри територій, необхідні для здійснення цих цілей.

Традиційні пластмаси отримали перевагу над біопластмасами в основному лише у питанні цінової політики. Нещодавно біопластмасова упаковка коштувала приблизно на 20% - 100% більше, ніж упаковка із пластмас на нафтохімічній основі.

Для того щоб розширити асортимент можливого використання, деяким біопластмасам необхідно покращити такі властивості як матеріалу, як бар'єрні властивості і теплостійкість.

РОЗРАХУНОК ПЛОСКОЇ ГУМОВОЇ ПЛАСТИНИ

Годованюк О.В.

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

В процесі виготовлення гумових виробів завжди має місце процес вулканізації. Тому дуже важливо знати і вміти розраховувати характеристики даного процесу: час вулканізації, ступінь вулканізації, розподіл температурного поля та ін. Розглянемо методику розрахунку часу вулканізації формового виробу на прикладі плоскої резинової пластини.

Рівняння теплопровідності має вигляд:

$$\overline{\rho c} \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{\lambda} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \bar{Q}$$

де $\overline{\rho c}$, $\bar{\lambda}$, $\bar{Q}$ – приведені до еквівалентної пластини коефіцієнти рівняння, отримані множенням коефіцієнта відображення K на істинні коефіцієнти матеріалу ρ , c , λ , Q . (ρ – густина матеріалу, c – питома теплоємність, λ – коефіцієнт теплопровідності, Q – потужність розподілу джерела тепла, τ – час, T – температура.

Для пластини коефіцієнт відображення $K = 1$.

Розглянемо умови однозначності:

1. геометричні: товщина пластини значно менше її ширини та довжини, тобто приймаємо задачу одномірною;
2. фізичні: відомі коефіцієнт теплопровідності резинової суміші λ , Вт/м·К, коефіцієнт температуропровідності α , м²/с;
3. початкові умови: процес вважаємо стаціонарним $\partial T / \partial \tau = 0$;
4. граничні умови:

I-го роду – температура поверхні пластини $T_{пл}$, приймається рівною температурі поверхні форми, відома температура навколишнього середовища $T_{н}$.

II-го роду – частинне значення густини теплового потоку $q = 0$.

Тоді рівняння теплопровідності запишеться у вигляді:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0$$

Основне рівняння теплопередачі для розрахунку має вигляд:

$$Q = k \cdot (T_{пл} - T_{н}) \cdot F \cdot t$$

k – коефіцієнт теплопередачі, Вт/м²·К; F – поверхня теплообміну, м²; t – час вулканізації, с; $T_{пл}$ – середня температура по поверхні пластини, К

Кількість тепла процесу вулканізації розраховують за формулою:

$$Q = cm(T_1 - T_2)$$

де c – питома теплоємність резинової суміші, Дж/кг·К; m – маса гумової пластини, кг; T_1 , T_2 – температури поверхні пластини, К

ПАЙКА И МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРОВСКИТНОЙ КЕРАМИКИ В АТМОСФЕРЕ ЧИСТОГО КИСЛОРОДА

Сидоренко Т.В.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины
03680, Украина, г. Киев, ул. Кржижановского, 3, (044) 424-13-67,
tvssid@ukr.net

В современной электротехнике и электронике особое место занимают функциональные керамические материалы, в состав которых входят соединения со структурой перовскита, подобные титанату бария BaTiO_3 . Они имеют достаточно широкую сферу применения при создании, например, многослойных конденсаторов, датчиков электрического поля, многих пьезо- и сегнетоэлектрических приборов (сенсоров, приводов), термисторов. Металлические покрытия на поверхности керамики могут служить электродами конденсаторов или промежуточным слоем для соединения керамики с металлом посредством пайки [1].

Перовскитная керамика на основе титаната бария существует в двух состояниях: как сегнетоэлектрик (стехиометрическое соединение BaTiO_3) и как полупроводник (структура с дефектом по кислороду BaTiO_{3-x} , которая образуется в частности при отжиге сегнетоэлектрической BaTiO_3 -керамики в высоком вакууме) [2]. Ранее нами была разработана технология вакуумной пайки перовскитной полупроводниковой керамики (BaTiO_{3-x}) с использованием припоев, которые содержат адгезионно активный компонент, например, титан [3]. Процесс пайки осуществляется в высоком вакууме при температуре 700 – 1000 °С и не может быть использован для соединения сегнетоэлектрической BaTiO_3 -керамики.

В данной работе проведено исследование смачивания и адгезии перовскитной сегнетоэлектрической керамики на основе титаната бария с сохранением его стехиометрического состава. Впервые исследовано смачивание BaTiO_3 в атмосфере чистого кислорода. Использование кислородной среды при давлении в 1 атм. интенсифицирует капиллярные свойства расплавов системы Ag—Cu—O , уменьшает краевые углы смачивания вплоть до полного растекания при содержании 7-10 % (ат.) меди в сплаве.

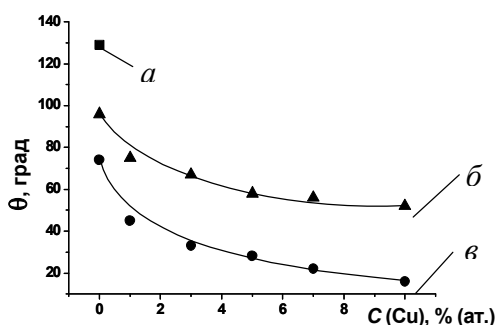


Рисунок 1. Зависимость краевого угла смачивания (θ) BaTiO_3 -керамики расплавами системы Ag—Cu—O от концентрации меди при 980 °С: а – расплав чистого серебра в вакууме; б – расплав системы Ag—Cu (воздушная среда); в – расплав системы Ag—Cu (чистый кислород)

На основе полученных данных разработана «металл-кислородная» технология пайки и металлизации BaTiO_3 -керамики в атмосфере чистого кислорода.

1. Рубашов А. М., Бердов Г. И., Гаврилов Н. В. и др. Термостойкие диэлектрики и их спаи с металлами в новой технике. – М.: Атомиздат, 1980. – 246 с.
2. Бурсиан Е. В. Нелинейный кристалл (титанат бария). — М.: Наука, 1974. — 296 с.
3. Найдич Ю .В., Сидоренко Т. В., Дуров А. В. Процессы металлизации и пайки перовскитной керамики на основе титаната бария. // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. — 2007. — Вып.40. — С. 63-69.

ПЛІВКИ З «ТВІСТ-ЕФЕКТОМ»

Грубський А.А., Безуглий С. О., Матвієнко Т.С.

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

Плівки з «твіст-ефектом» (twist з англ. – «скручування») набули широкого використання в найрізноманітніших сферах. Проте найбільшим споживачем твіст плівок є кондитерська галузь виробництва. Це пов'язано безпосередньо із властивостями твіст плівок, які проявляються у мінімальних залишкових напругах після надання плівкам деформації, тобто мають мінімальні залишкові напруги. «Твіст-ефект» досягається завдяки тому, що матеріал основного шару орієнтований в одному напрямку. Задля досягнення такого ефекту можна використовувати метод термостатування плівок, який дозволяє у значній мірі релаксувати існуючі внутрішні напруги. Це дуже важливо, наприклад, при упаковці цукерок чи подібної продукції. Так, якщо кут розгортання буде більшим за 270^0 , то загорнута продукція випаде із обгортки, що неприпустимо. Крім того упаковочні плівки мають володіти певним ступенем бар'єрності, мати привабливу форму та дизайн.

Плівки з «твіст-ефектом» можуть бути виготовлені різними за складом та з використанням різних методів виготовлення. Так можна виготовити одношарові та багатошарові плівки. Відповідно вони різняться за складністю процесу виготовлення та необхідною технічною базою.

Одношарові твіст плівки, як правило, виготовляють із ПЕ, ПЕТ або ПП. Вони володіють високими твіст-властивостями, але поступаються багатошаровим матеріалам.

В даний час одношарові плівки поступово заміщуються більш функціональними багатошаровими та комбінованими плівками, але у певних випадках досі є доцільним їх використання.

До багатошарових плівок, зазвичай, відносять матеріали, що складаються із полімерних шарів різної природи, що можуть комбінуватися між собою у різному поєднанні, і це дає змогу виготовити плівки з «твіст-ефектом» із найбільш бажаними властивостями. Крім того, властивості можна змінювати, змінюючи товщину як усієї плівки так і шарів окремо, або їх порядок у структурі плівки. Також окремі шари можна модифікувати спеціальними добавками.

Найбільш розповсюдженими є плівки товщиною 20-30 мкм, але навіть при такій незначній товщині деякі можуть містити до 13 шарів. Через незначну товщину плівки з «твіст-ефектом» досить легкі, їхня густина складає в середньому 21,5 - 30,9 г/м². При цьому можна досягнути залишкового ступеня закручування до 65%.

Виробництво твіст плівок на сучасному етапі є високотехнологічним і автоматизованим процесом. Воно може здійснюватись методом виробництва листа за допомогою плоскошліпної голівки, далі проводиться термостатування і охолодження. Після чого на матеріал можна нанести друк або одразу пакувати як готовий виріб. Але в будь-якому випадку при виробництві твіст плівок вирішують задачі економічності, екологічності та безвідходності виробництва.

Література: 1. TWISPAN - «твист-пленки» Укрпластик / Галкин А. А. // Упаковка - 2002, №5- С. 22.

ВИКОРИСТАННЯ ЦЕОЛІТІВ В ЯКОСТІ НАПОВНЮВАЧІВ У РЕЦЕПТАХ ГУМ НА ОСНОВІ СИЛІКОНОВОГО КАУЧУКУ

Коновал І.Г., Дем'яненко П.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

З літературних джерел розвинених зарубіжних країн відомо, що цеоліти широко використовуються у якості сировини при виробництві гум різного призначення. При цьому гуми і вироби з них мають такі підвищені властивості як, морозостійкість, термостійкість та негорючість, витривалість і надійність, стійкість до агресивних середовищ та радіації, що не досягаються при використанні загальновідомих наповнювачів.

Особливої уваги заслуговують цеоліти Сокирницького родовища, яке має Україна. Це родовище є найбільшим на європейській території з найкращою якістю сировини.

На сьогодні основним завданням виробництва та використання мінеральних наповнювачів для гум є розширення їх асортименту та пошук високодисперсних мінеральних наповнювачів для часткової заміни крейди та каоліну. З метою дослідження можливості використання цеолітів в таких цілях було проведено дослідження. Для дослідження були вибрані найбільш поширені рецепти гум на основі силіконового каучуку СКТВ, наповненого білими сажками БС-50, БС-100 і У-333 та аеросилом А-300, які за своєю будовою схожі з цеолітами. В ході досліджень проводили заміну цих наповнювачів частково або повністю на цеоліт, або використовували цеоліт як модифікуючу добавку до відомих наповнювачів. Гуми на основі силіконового каучуку наповнені аеросилом і білою сажкою БС-100 з заміною частини аеросилу (5 м.ч.) або частини і повністю білої сажі на цеоліт мають кращі показники міцності і еластичності, стійкості до старіння в порівнянні з гумами без цеоліту, але з повною заміною сажі БС-100 на цеоліт підвищується твердість гум, тому доцільно робити заміну тільки 5 м.ч. сажі на цеоліт.

У гумах на основі силіконового каучуку наповнених аеросилом, титановими білилами та сажкою У-333 з заміною частини (5 м.ч.) аеросилу, частково або повністю сажі У-333 спостерігається незначний спад міцності та еластичності, температура крихкості залишається без змін. Такі зміни можливі якщо допускається незначне падіння міцності.

Заміна білих саж на цеоліт також дозволяє знизити вартість гум. Значний економічний ефект пояснюється тим, що вартість цеоліту в 10-15 разів менша за вартість білої сажі.

Висновки:

- Проведено вивчення впливу цеоліту на властивості гум на основі силіконового каучуку СКТВ наповненого аеросилом А-300 та білими сажками БС-50, БС-100 та У-333.
- Показано, що цеоліт може бути використаний для заміни мінеральних наповнювачів різної активності однакового дозування (аеросил, білі сажі) для поліпшення фізико-механічних показників або збереження їх на рівні серійних, та зниження собівартості кінцевої продукції.

СВОЙСТВА НАТРИЙБОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА КАК КОМПОНЕНТА БИОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ХИРУРГИИ

Сыч Е.Е., Пинчук Н.Д., Иванченко Л.А.

Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины

03142, г. Киев, ул. Кржижановского, 3, тел.: 8(044)424-33-64

e-mail: lena_sych@ukr.net

В 1971 году появилась первая публикация Ларри Хенча, посвящённая биостёклам, и сделавшая прорыв в имплантологии. Разработка заменителей костной ткани знаменует, по словам Л. Хенча, революционный этап в развитии человечества: “Тысячелетия тому назад открытие того, что огонь может превратить бесформенную глину в керамическую утварь, привело к возникновению земледельческой цивилизации и радикально улучшило качество и продолжительность жизни. Другая революция произошла уже в наши дни в области использования керамики в медицинских целях. Это инновационное применение специально спроектированных керамических материалов для замены и лечения больных или повреждённых частей тела”. Л. Хенч изготовил образцы из $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ стекла и имплантировал белым мышам. Через шесть недель стекло полностью срослось с костью, а имплантат, сросшийся с костной тканью, был не менее прочным, чем монолитная кость. В 1998 году Л. Хенч получил самую престижную среди материаловедов премию Хиппеля «за пионерские достижения в области стекла и керамики».

Современная имплантология применяет не только биостёкла, но и различные композиционные материалы, в состав которых входят и фосфаты кальция, в основном гидроксиапатит (ГА) как аналог неорганического матрикса костной ткани и трикальцийфосфат, полимеры и др., благодаря синергетическому эффекту сочетания положительных свойств компонентов, входящих в состав композита.

В наших предыдущих работах мы получали и исследовали свойства биоккомпозитов, состоящих из натрийборосиликатного стекла (НБС) и ГА как биогенного, так и синтетического происхождения. Установлено, что такие материалы обладают значительной остеокондуктивностью, т.е. способностью материала к адгезии и связыванию остеогенных клеток, к обеспечению биологических потоков, поддержанию процессов пролиферации и дифференцировки клеток из окружающей живой ткани, с образованием непосредственной связи с костной тканью или быть постепенно замещаемым новообразующейся тканью. Однако до сих пор не был проведен полный комплекс исследований свойств НБС, входящего в состав таких композиционных материалов.

В данной работе было получено НБС при 1100 °С и исследованы его технологические, физические и биохимические свойства. На основе температурно-вязкостной характеристики установлена так называемая «длина» стекла, исследована зависимость поверхностного натяжения от температуры в области 1000–400 °С, определён краевой угол смачивания гидроксиапатита НБС при различных температурах. Определена плотность стекла ($2,613 \text{ г/см}^3$), его теплоёмкость при низкой температуре ($0,79 \text{ Кдж/кг}\cdot\text{К}$), коэффициент теплопроводности ($1,16 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$), термический коэффициент линейного расширения ($1,34\cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$), модуль упругости (47902 МПа), прочность на сжатие (972 МПа) и растяжение (65 МПа), микротвёрдость (4,3 HV) и коэффициент преломления (1,50). Исследовано влияние температуры на теплоёмкость (при повышенных температурах) и удельное электрическое сопротивление. По результатам дифференциально-термического анализа установлена склонность стекла данного состава к ликвации.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПЕНОСТЕКЛА С АНГОВНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ДЛЯ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Радченко П., Яценко А.П.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

Химико–технологический факультет, кафедра ХТКС

03056, г. Киев, пр-т. Победы 37, корп.21,

e-mail: pavelradchenco@yandex.ru

Пеностекло является новой вехой в развитии носителей для широкого спектра материалов с возможностью применения в большинстве массообменных процессов. Это становится возможным благодаря уникальной комбинации его свойств. Такими свойствами являются развитая поверхность, открытая пористость и высокая проницаемость, а также стойкость к высоким эксплуатационным температурам (500°C и выше). Ко всему этому можно добавить стойкость к воздействию многих агрессивных сред, жёсткого ионизирующего излучения и перепада температур. Ни один полимерный органический материал не имеет комбинации таких свойств.

Одной из областей применения данного материала являются массообменные процессы, в которых пеностекло может выступать в качестве подложек-носителей функционального покрытия. Благодаря термостойкости пеностекло может работать в очень широком интервале температур шириной в 600°, а также прекрасно поддаваться обработке.

Пеностекло может применяться в качестве матрицы для иммобилизации тяжелых металлов и радионуклидов. Для этого на поверхность его пор наносят анговое покрытие, представляющее собой сорбент, на котором будут концентрироваться ионы радионуклидов и тяжелых металлов.

Пеностекло с открытой пористостью получали вспениванием порошка оконного стекла фракцией 0,01–0,1 мм с использованием в качестве вспенивающего агента карбоната кальция. Формы с подготовленной смесью вносили в нагретую до 850°C печь. После процесса вспенивания следовало медленное охлаждение образцов. Полученное пеностекло извлекали из формы и путем механической обработки образцам придавали необходимую форму. Поверхность пор подготавливалась путём обработки раствором понижающим поверхностное натяжение и, соответственно, повышающим смачиваемость. Затем, на полученные образцы наносилось анговое покрытие путем пропитки шликерной суспензией с последующей сушкой. После этого образцы подвергались термообработке.

Размер пор в полученном материале находится в пределах 0,3–0,7 мм.

Модифицированное пеностекло было исследовано на прочность, водопроницаемость, а также иммобилизационную способность.

Лучшие результаты показали серии образцов со следующими оптимальными параметрами: кажущаяся плотность – 370 кг/м³, предел прочности при сжатии – 2,7 МПа, средний диаметр ячейки – 0,6 мм, толщина стенки ячейки – 0,15 мм, толщина ангового покрытия – до 0,2 мм, водопроницаемость – 12,4 мл/см²·сек.

Полученное пеностекло обладает всеми достоинствами высокопористых ячеистых материалов. За счёт модифицирующего ангового пленочного покрытия может быть использовано в большинстве массообменных процессов проходящих в довольно жёстких технологических условиях. А, обладая, витрифицирующими свойствами, может применяться в качестве матрицы для иммобилизации тяжелых металлов и радионуклидов.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ДІСНОВИХ ОЛІГОМЕРІВ ТА АЛКІДНОЇ СМОЛИ

Гудзенко Н.В., Бубнова А.С.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

02160, Київ, Харківське шосе, 48, тел. (044)559 64 11

E-mail: gudn@bigmir.net, asbubnova@ukr.net

Методом радикальної полімеризації на основі мономеру ізопрену були отримані олігомери з функціональними (амідними) групами, як ініціатор був використаний 2,2-азо-біс-ізобутироамід. Полімеризацію проводили в розчині метилового спирту при температурі 90-100 °С при різних співвідношеннях мономеру до ініціатору. Визначено вміст амідних груп в олігомерах, знайдено молекулярну масу $M_n=1000-3000$.

Шляхом взаємодії розчинів алкідної смоли (лак ПФ-060) та синтезованих діснєвих функціоналізованих олігомерів були одержані полімерні плівкотворні матеріали з високими захисними показниками. Доведено, що при наявності в складі полімерного матеріалу (ПМ) 5% діснєвого олігомеру призводить до значного підвищення показників міцності до удару, еластичності та адгезії до металевої поверхні (табл.1).

Зшиті системи (плівки полімерного матеріалу) були охарактеризовані також методами диференційної скануючої калориметрії (ДСК) та термічного гравіметричного аналізу (ТГА), використовуючи прилади Mettler Toledo DSC821e та TG50 (Schwerzenbach, Switzerland). Дослідження проводились в атмосфері азоту (10 мл/хв). вага зразків була в діапазоні 10 та 20 мг. Вимірювання методом ДСК проводились при температурі $T = 0...+300^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю нагрівання 10°C/хв . З термограм ДСК визначались температура склування (T_g) зшитих систем вихідної алкідної смоли та одержаного полімерного матеріалу. Дослідження методом ТГА проводились при температурному діапазоні $T = 25...+630^{\circ}\text{C}$ зі швидкістю нагрівання 10°C/хв . ΔC_p визначалося по відношенню до сапфіру, як стандарту. Дані представлені в табл. 1.

Таблиця 1. – Порівняльні фізико-механічні показники одержаного полімерного матеріалу та промислового аналогу лаку ПФ-060.

Показник	Промисловий лак ПФ-060	Полімерний плівкотворний матеріал	Метод дослідження
Висихання плівки покриття до ступеня 3 при $20\pm 5^{\circ}\text{C}$, год	27	24	По ДОСТ 19007-73
Твердість за маятниковим приладом МЕ-3, відн.од.	0,38	0,43	По ДОСТ 5233-89
Адгезія, (метод решітчастих надрізів), бали	2	1	По ДОСТ 15140-78
Міцність при ударі (У-1А), кГс	20	50	По ДОСТ 4765-73
Еластичність, мм	1	1	ПО ДОСТ 6806-73
T_g , °С	18,94	13,30	
ΔC_p , Дж/г*град	0,270	0,296	

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕЗИНОПЛАСТОВ И СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Семиног В.В.*

Институт химии высокомолекулярных соединений, НАН Украины
02160, Киев, Харьковское шоссе, 48, Украина e-mail: ihvsnas@i.com.ua

Значительные площади земли загрязняются промышленными и бытовыми отходами. В числе наиболее актуальных проблем является переработка и утилизация отходов пластмасс, а также отходов резиновой промышленности, которые являются одним из важнейших видов вторичных материальных ресурсов. Одним из перспективных направлений использования резиновой крошки является создание композиционных материалов – резинопластов, состоящих из термопластичных полимеров и измельчённого вулканизата.

Для увеличения прочности между полимером и наполнителем можно вводить активные группы в полимер, либо прививать на поверхность наполнителя функциональные группы. Введением в смесь различных компатибилизаторов можно повысить адгезионное взаимодействие между компонентами композиционного материала.

Цель работы – исследование влияния сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) на физико-механические свойства резинопластов.

В данной работе для получения резинопластов использовали вторичный полиэтилен высокого давления из отработанной сельскохозяйственной плёнки, СЭВА марки 11306-075 и резиновую крошку, полученную измельчением амортизированных шин методом высокотемпературного сдвигового измельчения. Композиционные материалы на основе ВПЭ, севилена и резиновой крошки получали смешением на одношнековом лабораторном экструдере. Образцы для испытаний физико-механических свойств готовили прессованием, с последующим охлаждением под этим давлением.

При изучении физико-механических свойств резинопластов на основе ВПЭ и дисперсной резиновой крошки (содержание крошки составляло от 10 мас.% до 80мас%) были получены результаты, которые показали, что введение добавок СЭВА приводит к увеличению разрывной прочности σ_r и относительного удлинения при разрыве $\Delta\epsilon$, что можно объяснить увеличением адгезионной прочности на границе матрица - резиновый порошок.

Проведённые исследования показывают перспективность создания на основе вторичного полиэтилена высокого давления и резиновой крошки термопластичных композиционных материалов с высокими механическими показателями. Механические свойства композитов зависят от состава полимерной матрицы, степени наполнения и химической природы компатибилизатора.

**Работа выполнена под руководством к.х.н. Мышака В.Д.*

ОЦІНКА СТАБІЛЬНОСТІ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГЦП ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ В ПРОЦЕСІ ШТУЧНОГО СТАРІННЯ.

Молодший науковий співробітник сектору будівельних матеріалів і виробів

Безсмертний Микола Миколайович

Київський національний університет будівництва і архітектури

03680, м. Київ, Повітрофлотський проспект, 31

Сл.тел. 241-55-54

Електронна адреса автора nbesmertniy@mail.ru

Метою даної роботи є визначення впливу гідротермальної обробки на міцність і процеси структуроутворення ГЦП в'язучого з домішкою пилу газоочищення виробництва марганцевих феросплавів. Відомо, що швидкість хімічних реакцій значно зростає з підвищенням температури. Правило Вант-Гофа встановлює, що з підвищенням температури на 10 К швидкість хімічної реакції збільшується приблизно в 2...4 рази (в інтервалі звичайних температур). Ареніусом встановлено, що логарифм константи швидкості хімічної реакції знаходиться практично в лінійній залежності від оберненого значення абсолютної температури:

$$K = A e^{-E_a / RT},$$

де K - константа швидкості реакції; A - постійна Ареніуса; E_a - енергія активації; R - газова постійна; T - абсолютна температура.

Процеси структуроутворення цементного каменю можна прискорити шляхом гідротермальної обробки, оскільки при тепловій обробці портландцементу до 110°C утворюються одні і ті ж продукти гідратації, що і при температурі 20°C [1]. На основі закономірностей Вант-Гофа-Ареніуса на кафедрі хімічної технології в'язучих речовин НТУ «КП» була розроблена методика оцінки штучного старіння склоцементних композицій по зміні її механічних показників [2].

В інтегральній формі залежність Вант-Гофа-Ареніуса має вигляд:

$$\tau_1 = 10\tau_2 / A \cdot T_1 \cdot T_2,$$

де τ_1 - тривалість теплової обробки цементного каменю, годин; τ_2 - термін експлуатації в конкретних умовах, годин; T_1 - задана температура теплової обробки цементного каменю, °C; T_2 - температура експлуатації, °C; A - коефіцієнт пропорційності, в наших умовах $A = 2,66$.

При твердінні мінеральних в'язучих відбувається значна кількість хімічних реакцій, з яких основою структуроутворення є гідратація клінкерних мінералів та утворення гідратної зв'язки. При цьому більш важливим є питання впливу температурного режиму не на кожну конкретну реакцію, а на сукупність конденсаційно-кристалізаційних процесів в багатокомпонентних системах при структуроутворенні цементного каменю.

Дана методика використана для прогнозування зміні властивостей ГЦП цементного каменю. Міцність на згин і стиск визначали в процесі його твердіння при температурі +70°C.

Результати роботи показують про те, що цементний камінь на основі ГЦПВ при довготривалій тепловій обробці в перерахунку на температуру експлуатації до 16...18 років збільшує свою міцність, в віці 18...22 роки міцність стабілізується, а після 22 років починає зменшуватись.

1. Глиношлаковые строительные материалы /Калашников В.И., Нестеров В.Ю., Хвастунов В.Л. и др. – Пенза, ПГАСА, 2000. – с. 76-78.
2. Армирование неорганических вяжущих веществ минеральными волокнами /Пашенко А.А., Сербин В.П., Паславская А.П. и др. – М.:Стройиздат, 1988. – с. 157-161.

ЛАМІНОВАНА ПЛІВКА — СПІВЕКСТРУЗІЯ РОЗДУВОМ РУКАВА

Сергійчук В.С., Ткачук О.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Розвиток пакувальної галузі промисловості зумовлений прагненням виробників досягнути високої якості продуктів, подовження терміну їх зберігання, покращення маркетингових властивостей з наданням зручності споживачу. В останні роки особливого значення в пакуванні набувають плівки, отримані ламінуванням.

Ламінування – процес нанесення розплаву полімеру у вигляді покриття на різні види плоских основ у т.ч. і полімерних. Основи розмотуються з рулонів, тобто всі вони знаходяться в твердому, гнучкому стані. Багатошарові ламінати потребують більш складного обладнання, а для кращої адгезії розплаву до полімерної основи необхідно, щоб верхній шар (верхні шари) основи теж розплавився, а це додаткові витрати енергії.

Цікавою альтернативою плоскому методу одержання ламінату типу полімер – полімер є співекструзія плівок з роздувом рукава. Принцип рукавної технології такий: гранули полімеру завантажуються в екструдер, де полімер стискується, пластикується, гомогенізується. Під дією тиску одержаний розплав полімеру з циліндра екструдера поступає у формуючу головку, обтікає дорн, набуваючи кільцевого перерізу. В середину одержаної рукавної заготовки крізь дорн під тиском подається повітря, під дією якого відбувається роздув екструдату у поперечному напрямку з утворенням плівкового пухиря. Відвід рукава від головки здійснюється тягнучим пристроєм. Швидкість відводу рукава визначає ступінь повздовжнього витягування.

Одержати плівку можна як одношаровою, так і багатошаровою. Однією з основних переваг виробництва багатошарових плівок методом співекструзії є можливість отримати ламінат протягом одного технологічного процесу. Але виробнича лінія у цьому випадку має складатися з більшої кількості екструдерів, необхідних для отримання функціональних шарів.

Співекструзія здійснюється окремою пластикацією полімерних компонентів в одночерв'ячних екструдерах з подальшим з'єднанням потоків розплавів різних полімерів у формуючій головці. Таким чином, визначальною частиною технології співекструзії є процеси, які проходять у формуючій головці.

В процесі ламінування два чи більше матеріали з'єднуються один з одним шляхом зварювання. Основною перевагою ламінування є об'єднання фізичних і механічних властивостей різних полімерів. Одним з найважливіших моментів при отриманні ламінованої плівки є урахування адгезії полімеру до основи, створення зв'язку між ними. Це важко здійснити, якщо одна чи обидві поверхні неполярні. Зв'язки стають більш міцними за рахунок зміни енергії поверхні після введення полярних груп, що робить обидва матеріали більш полярними. Використання полімерних покриттів з більш високою масою також може посилити адгезію в зоні контакту за рахунок внесення в основу більшої кількості тепла. Надійне зварювання забезпечується при застосуванні полімерів, близьких за будовою. Якщо шар має подібну будову, то зварювання відбувається в результаті дифузії подібних полімерів.

Перевагами процесу отримання рукавних плівок є те, що їх механічні властивості зазвичай кращі, ширину складеної рукавної плівки легше регулювати, немає втрат на обрізання країв, вартість виробництва широкої рукавної плівки набагато нижча ніж вартість широкої поливної плівки (зростає вартість охолоджувальних барабанів при збільшенні їх довжини), крім того, процес виготовлення їх набагато дешевший і більш гнучкий.

Література: Пахаренко В.А., Яковлева Р.А., Пахаренко А.В. Переработка полимерных композиционных материалов. – К.: Воля, 2006 – 552 с.

www.e-plastic.ru; www.polymery.ru; www.evropolimer.com

КІНЕТИКА СКЛОУТВОРЕННЯ З ШИХТ РІЗНОГО СПОСОБУ ГОТУВАННЯ

Олефір З.І., Племянніков М.М.

Національний технічний університет України „КПІ”

Київ, Пр. Перемоги 37, к 21, каф. хім. техн. кераміки та скла, т.454-98-81

e-mail: plemnik@qt.net.ua

Метою роботи була апробація принципово нового способу готування шихти шляхом гідротермальної (автоклавної) обробки аморфних кремнеземних порід, при якій кремнезем переводиться в лужний розчин у вигляді силікатів лужних металів, що забезпечує: зниження енергетичних витрат на варіння скла, зниження викидів в атмосферу CO_2 (реалізація Кіотського протоколу), залучення в склоробство величезних запасів аморфної «брудної» кремнеземної сировини замість традиційних кристалічних кварцових пісків високої природної чистоти, відмова від традиційної технології змішування сипучих компонентів шихти, заміна її на «розчинну технологію» (з елементами нанотехнології), що забезпечує кращу екологічність виробництва.

Кінетика скловаріння вивчалася на стеклах, що за складом наближаються до промислових тарних стекл. Дослідження проводилися на шістьох шихтах. З них перші три - гідротермальної підготовки, інші - звичайні.

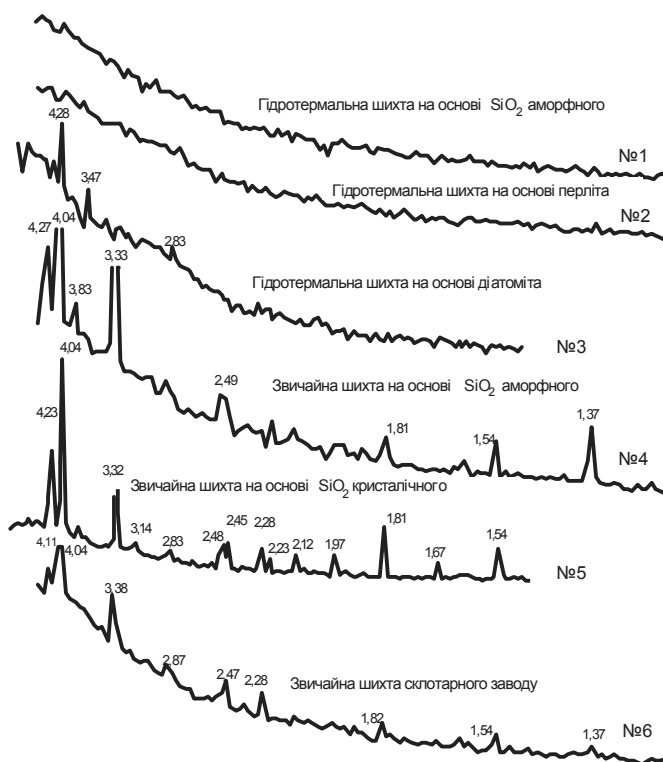
Гідротермальні шихти: №№ 1,2,3 – готувалися відповідно на основі аморфного кремнезему, діатоміту, перліту. Звичайні шихти: № 4,5,6 – відповідно на основі аморфного кремнезему, кристалічного кремнезему (кварцового піску) і реальна шихта одного із склотарних заводів. Корегування складів шихт №№1-5 під середньостатистичний склад тарних стекл здійснювалася содою, вуглекислим магнієм, вуглекислим кальцієм, глиноземом.

Гідротермальна шихта готувалася в лабораторному автоклаві. Тиск – 0,5 МПа, тривалість обробки – 4 години.

Варіння скла провадилося в шамотних тиглях місткістю 200 мл у лабораторній газовій печі. Температура варіння $\sim 1270^\circ\text{C}$ навмисно була обмежена (варіння промислових стекл такого складу потребує температур вище за 1500°C). Після охолодження вміст вивчався візуально й методом РФА.

Скло з гідротермальних шихт було практично зварено. Стекло з традиційних шихт не отримане - уміст тиглів становить застиглу піну. РФА підтверджує високий ступінь аморфізації матеріалу, отриманого на основі гідротермальних шихт.

Можна стверджувати, що температура варіння гідротермальної шихти як мінімум на 200°C нижче за ту, що потребує варіння звичайної шихти. Це істотно знизить енерговитрати в скляній галузі.



ОЧИСТКА СТИЧНИХ ВОД ВІД КОБАЛЬТУ (II)

Тобілко В.Ю., Андрієвська Я.В., Титко Ж.В.

Національний технічний університет України «КПІ»

03056, Україна, Київ-56, пр. Перемоги, 37, тел. 454-97-78

e-mail: lar_spas@yahoo.com

Швидкий ріст промислового й сільськогосподарського виробництва й транспорту в останні десятиліття привів до забруднення біосфери газоподібними, рідкими й твердими відходами. Забруднення повітряного й водного басейнів наносять збитки навколишньому середовищу.

Вода - основна складова життя на нашій планеті. У сучасному економічному житті вода має важливе значення для сільського господарства, промисловості, виробництва електроенергії, транспорту. Тому раціональне використання водних ресурсів нашої планети, захист їх від виснаження й забруднення є однією з найголовніших завдань у всіх технічно розвинених країнах світу.

Підвищення ефективності охорони навколишнього середовища зв'язано насамперед із широким впровадженням ресурсозберігаючих, маловідходних і безвідходних технологічних процесів.

Джерелами забруднення вод важкими металами служать стічні води гальванічних цехів, підприємств гірничодобувної, чорної й кольорової металургії, машинобудівних заводів. Важкі метали входять до складу добрив і пестицидів і можуть попадати у водойми разом зі стоками із сільськогосподарських угідь. Видалення важких металів та радіонуклідів зі складних сумішей, в тому числі із природних і відпрацьованих вод, має важливе значення. Особливо гостро ця проблема виникає у зв'язку з експлуатацією атомних електростанцій. Дезактивація об'єктів навколишнього середовища, природних і технічних вод має важливе значення для поліпшення екологічної обстановки.

Кобальт відноситься до числа біологічно активних елементів. Входячи до складу вітаміну В₁₂ він бере участь у найважливіших процесах живих організмів. Підвищені концентрації сполук кобальту є токсичними. Як забруднювач, кобальт зустрічається в стічних водах атомних електростанцій, гальванічних цехів, підприємств гірничодобувної, чорної й кольорової металургії. Надлишок кобальту для людини шкідливий. ГДК пилу кобальту в повітрі - 0,5 мг/м³, у питній воді допустимий вміст солей кобальту 0,01 мг/дм³.

Глинисті мінерали - найпоширеніші неорганічні сорбенти для очищення води. Вони мають розвинуту структуру з мікропорами, що мають різні розміри залежно від виду мінералу. Тому монтморилоніт, як природний сорбент, ми вибрали для вивчення сорбції сполук кобальту.

Проведені дослідження сорбції сполук кобальту (II) на монтморилоніті. Визначено оптимальну наважку сорбенту та рН очищуваного середовища для видалення сполук кобальту.

Визначено величину адсорбції сполук кобальту (II) на монтморилоніті Черкаського родовища, що дає можливість стверджувати, що він є ефективним сорбентом для видалення сполук кобальту з забруднених рідких середовищ.

Також доведена можливість використання традиційної керамічної технології для переробки глиновмісних осадів, що утворюються при очищенні вод від кобальту (II). Отримані наукові результати можуть бути використані при вдосконаленні технологій очистки стічних вод від важких металів та радіонуклідів, а також для міцної фіксації забруднень в керамічних матеріалах.

СТАН ВОДОЙМИЩ КИЄВА ТА МЕТОДИ ЇХ ОЧИСТКИ

Петренко Т.І., Ковтун О.В., Заверуха Н.М., Тітко Ж.В.

Національний технічний університет України «КПІ»

03056, Україна, Київ-56, пр-т Перемоги, 37, тел. 454-97-78

e-mail: lar_spas@yahoo.com

Вода поступово стає одним з найважливіших дефіцитних дарів природи. Все частіше з хвилюванням відмічається розрив між зростаючим попитом на прісну воду і можливістю його задовольнити.

Не дивно, що бездумне витрачання цього найважливішого природного компоненту серйозно починає хвилювати людство. Ми тепер більше цінуємо воду, більш явно відчуваємо вичерпність водних запасів. Ще в більшій мірі людство стурбоване також якістю прісної води і охороною її від забруднення, так як мова по суті йде про здоров'я людей і дбайливий господарський підхід до національного багатства. Більше того, це також питання майбутнього, від вирішення якого залежать умови життя наступних поколінь.

Проблема економного і дбайливого відношення до водних багатств природи, грамотного і раціонального використання її ресурсів набула зараз найбільшої гостроти серед найважливіших проблем науки і техніки. Від того, наскільки оперативно і вірно вона буде вирішена, залежить здоров'я нинішнього і майбутніх поколінь людей. Широко розвиваються нові методи аналізу мікродомішок, що складають основну небезпеку для отримання якісної води. Хімічні методи вже не можуть задовольнити вимоги до глибокого якісного і кількісного визначення складу води, тому необхідні сучасні складні прилади, які дозволили б проаналізувати весь спектр забруднень і застосувати вірну технологію водоочистки і визначити її ефективність.

Давно встановлено, що найнебезпечнішими є комунальні та виробничі відходи. Ріки України приймають значні об'єми міських комунальних і виробничих стічних вод, тому потребують великої уваги до очистки. Тому дуже важливо раціонально використовувати чисту воду і утилізувати відходи очистки.

Цю проблему можна вирішити в різних напрямках. Основними з них є : перехід на економію води; економне та раціональне використання води на промислових підприємствах; оборотне і повторне використання виробничих стічних вод на підприємствах. Поряд з цим впроваджуються такі водогосподарські системи підприємств, промислових вузлів і територіально-промислових комплексів, при яких всі рідкі відходи після відповідної обробки на очисних спорудах повертаються для повторного використання. Кінцевою метою є створення замкнутих систем водопостачання підприємств. Водна проблема в нашій країні вирішується на основі економічного витрачання і перерозподілу води.

В нашій роботі нами був проведений моніторинг вод Києва, методів очистки природних та стічних вод, а також була проведена спроба сформулювати рекомендації для використання питних вод для жителів Києва.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ ТЕРМООБРОБЛЕНИХ ШАРУВАТИХ СИЛКАТІВ

Шиманська О.В., Денисова Т.І., Спасьонова Л.М.

Національний технічний університет України «КПІ»

03056, Україна, Київ-56, пр-т Перемоги, 37, тел. 454-97-78

e-mail: lar_spas@yahoo.com

При необхідності очищення великих об'ємів забруднених вод особливого значення набувають економічні аспекти пропонованих технічних рішень. В разі очищення забруднених вод доцільним є використання природних сорбентів - глинистих мінералів, цеолітов, карбонатвмісних порід, багатує родовища яких є в Україні і які, поряд з дешевизною, володіють досить високими сорбційними властивостями.

Недоліком використання природних глинистих мінералів у фільтрах є їх висока дисперсність. Тому метою нашої роботи було вивчення можливості використання пористих гранульованих термооброблених каолінових сорбентів.

Для підвищення ефективності використання природних сорбентів в процесах очищення вод були вивчені особливості формування їх пористої структури. Особливі фізико-хімічні властивості поверхні мінералів, пов'язані з підвищеною дефектністю, поряд з можливістю утворення силкатними частками міцних агрегатів, багато в чому визначають хід подальших структурноутворюючих процесів в таких важливих при отриманні пористих сорбентів технологічних операціях, як гранулювання, ущільнення, пресування, сушка та обпал.

Характеристика пористої структури вивчених зразків дана по адсорбції парів бензолу і води (ексикаторним методом), а також на підставі експериментальних ізотерм адсорбції парів азоту на газовому хроматографі NOVA 2200e «Квантохром»). Обробка отриманих результатів проведена за рівняннями Брунауера, Еммета, Теллера (БЕТ) та Дубініна-Радушкевича.

Визначені можливості регулювання пористої структури в широких межах. Показано, що в процесі термообробки каолініт набуває вторинної пористості, що відноситься до перехідного типу. Визначені основні закономірності процесів формування пористих структур при ущільненні і випаленні малозволожених дисперсій каолініту.

На основі отриманих результатів розробляється технологія очищення вод, забруднених важкими металами, що дає можливість використовувати отримані сорбенти як в статичних, так і динамічних умовах.

РОЗРОБКА ПРОЦЕСУ СИНТЕЗУ КЕРАМІЧНИХ ФІЛЬТРУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КАОЛІНІТОВИХ ГЛИН

Гріпас О.С., Ковальов 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

e-mail: htks@users.ntu-kpi.kiev.ua

Пористі керамічні матеріали завдяки своїм структурним та фізико-хімічним властивостям набувають все більшого значення для вирішення екологічних проблем, зокрема для вилучення забруднюючих речовин з газових викидів, стічних вод тощо. Такі матеріали повинні мати широко розвинену пористу структуру, високі термо- та кислотостійкість, механічну міцність, сорбційні властивості та селективність. Ефективність фільтрації з використанням поруватої кераміки залежить від пористості, структури, форми та розмірів пор.

Основними методами формування пористих керамічних структур, як відомо, є використання вихідної сировини монофракційного складу, введення добавок, які сприяють утворенню пор (зокрема вигоряючих), хімічне пороутворення, спучування при термообробці та інші.

В даній роботі для синтезу пористих керамічних матеріалів запропоновано термохімічний метод, заснований на структурних перетвореннях каолініту при нагріванні. Відомо, що нагрівання каолініту, основного мінералу глинистої сировини, при температурах вище 1000°C призводить до структурних перетворень з утворенням муліту і виділенню частини кремнію в аморфній формі. При наступній обробці продукту випалу розчинами гідроксиду натрію аморфний кремнезем переходить в розчин з отриманням пористого керамічного матеріалу мулітової структури.

Метою даної роботи було уточнення умов випалу каолінітової глини, а також умов наступної обробки продуктів випалу лужними розчинами (температури, концентрації розчину та часу вилуговування) на хімічний та мінералогічний склад отриманих фаз та їх фізико-хімічні властивості. Для визначення хімічного і мінералогічного складу вихідних матеріалів і продуктів синтезу використовували методи хімічного, рентгенофазового та диференційно-термічного аналізу. В результаті проведених досліджень визначені оптимальні умови процесу, які дозволяють практично повністю видалити аморфний кремній з термообробленого каоліну і отримати керамічний матеріал на основі муліту хімічного складу 63 - 65% Al_2O_3 , 23 - 25% SiO_2 . Синтезовані зразки мають загальну пористість 60 - 65%, міцність на стиск 37 - 40 МПа і можуть бути використані як основа для виготовлення пористих фільтруючих матеріалів.

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЗНАЧИМОСТИ ПОДГОТОВКИ УГЛЕВОЛОКНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В ТЕХНОЛОГИИ ФТОРОПЛАСТАМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА

О.А. Будник, М.В. Бурмистр*, А.Ф. Будник

Сумской государственный университет

40034, г. Сумы, ул. Римского Корсакова 2

* ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»

49005, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 8

e-mail: Mr.Budnik@mail.ru

Современным и наиболее перспективным наполнителем политетрафторэтилена (фторопласта-4) при создании композитов на его основе является углеродное волокно (УВ) благодаря ряду ценных, исключительных качеств.

Сочетание уникальных свойств термопластичной матрицы из политетрафторэтилена и высоких армирующих возможностей перспективных углеродных волокон позволяет получать мелкотоннажные, элитные материалы высоковольтостребованные современными разработчиками, эксплуатационниками и собственниками.

Для обеспечения эффективного армирования фторопластовой матрицы углеродными волокнами необходимо достигнуть такого распределения углеродных волокон по длинам, при котором волокна с требуемой эффективной длиной [1] составляли бы подавляющее большинство.

Поэтому определение параметров технологии и технологических приёмов получения качественного наполнителя важная научно-практическая задача.

Регулируемое число оборотов исполнительных органов модернизированного измельчителя, возможность подогрева, охлаждения и вакуумирования рабочей камеры, автоматического отбора проб, быстрой смены режущих органов с различной формой поперечного сечения, точность фиксирующих приборов КИП и А позволили провести исследования в полном соответствии с составленной и согласованной с потенциальным потребителем композитного материала программой научных исследований.

Основные результаты работы были получены с использованием современных методов исследований, обработка и обобщение полученных данных осуществлялось математико-статистическими методами на ЭВМ при помощи программного обеспечения.

Таким образом, можно констатировать, что разработаны технологические принципы регулирования структурным и фазовым состоянием, сплошностью, адсорбционными свойствами фторопластоматричных композитных материалов с карбонизированными углеродными волокнами.

Анализ проведенных исследований и их практическая проверка показали, что наиболее эффективными схемами повышения реакционной способности УВ наполнителя фторопластоматричных композитов следует считать:

1. Вакуумную обработку УВ при его измельчении плюс дальнейшее измельчение УВ с Ф-4 в соотношении 1:0,5 (по массе);
2. Термоокислительную обработку УВ при 573-673 К плюс дальнейшее измельчение УВ с Ф-4 в соотношении 1:0,5 (по массе).
3. Оптимальное соотношение показателей технологического процесса при этом будет определяться методами математического моделирования.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ

Е.И. Барановская

Учреждение образования “Белорусский государственный технологический университет”

220006 Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13а, тел. +375(017)2276235

e-mail: unibel.chtvm@tut.by

На сегодняшний день ячеистый бетон является одним из самых востребованных строительных материалов, о чем свидетельствуют масштабы его выпуска. Основной задачей является улучшение прочностных характеристик данного вида материала, что позволит снизить плотность и улучшить теплоизоляционные свойства готовых изделий. Достаточно перспективным направлением решения поставленной задачи с нашей точки зрения является использование модифицирующих добавок, которые вводились бы в состав ячеистобетонной смеси и приводили к повышению прочности готовых изделий. В настоящее время ячеистый бетон в странах СНГ и Евросоюза не химизирован, при этом во многих литературных и патентных источниках содержится информация по использованию различного рода добавок для улучшения основных физико-механических свойств бетонов.

Целью настоящей работы являлось получение высокопрочного ячеистого бетона с плотностью 400 и 500 кг/м³ за счет использования модифицирующей добавки. В сырьевую смесь, включающую портландцемент, известь, молотый песок, воду, алюминиевую пудру, ПАВ, дополнительно вводился сульфоалюминатный модификатор, полученный обжигом при температуре 900 – 1100 °С смеси фосфогипса, глины и мела. Дозировка сульфоалюминатного модификатора составила 1 – 5% от массы сухих компонентов. Формование образцов ячеистого бетона осуществлялось литьевым способом при водотвердом отношении смеси 0,6 в лабораторных условиях. Сырцовые образцы-кубы размером 10×10×10 см подвергались доавтоклавной выдержке в пропарочной камере в течение 2 часов, запаривание осуществлялось в промышленном автоклаве при избыточном давлении пара 1 МПа.

Данные эксперимента показывают, что введение в состав ячеистобетонной смеси сульфоалюминатного модификатора позволило значительно повысить прочность готовых изделий: в 1,7 – 2,2 раза – для ячеистого бетона с объемной массой 400 – 500 кг/м³. С помощью рентгенофазового и дифференциально-термического анализов было установлено, что минералогическая основа сульфоалюминатного модификатора, представленная ангидритом, сульфоалюминатом кальция, сульфосиликатом кальция, кремнеземом, небольшим количеством силикатов кальция, геленита и метакаолинита, оказывает положительное влияние на прочность ячеистого бетона, изменяя фазовый состав силикатных композиций при гидротермальной обработке. Кристаллическая фаза в образцах ячеистого бетона, состоящая преимущественно из низкоосновных гидросиликатов кальция (ксонотлита, гиролита, гидросиликатов кальция тоберморитового ряда), обуславливает высокую прочность и морозостойкость готовых изделий. Добавка сульфоалюминатного модификатора оказала влияние и на формирование макроструктуры (поровой) ячеистого бетона, способствовала более равномерному распределению пор, о чем свидетельствуют данные электронной микроскопии. Марка по морозостойкости полученных образцов соответствует марке F25 и не уступает бездобавочным аналогам.

На основании полученных результатов разработанные составы ячеистого бетона с содержанием от 1 до 5 % от массы сухих компонентов сульфоалюминатного модификатора, обладающие повышенной прочностью и достаточной морозостойкостью, могут быть использованы для изоляции наружных стен и перекрытий, изготовления несущих и ограждающих конструкций, а также для реконструкции старых зданий.

ОДЕРЖАННЯ ПОЛІМЕРНОГО МАТЕРІАЛУ З БІОЛОГІЧНОЮ АКТИВНІСТЮ

Кулеш Д.В., Рожнова Р.А., Галатенко Н.А.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

02160, м. Київ, Харківське шосе, 48

d_kulesh@ukr.net

Створення та використання імплантаційних матеріалів з високим ступенем адгезійних властивостей (зокрема, міцності при відриві) до тканин організму та з біологічною активністю в місці імплантації, що здатна стимулювати клітинні елементи в місці імплантації, є актуальною задачею.

Клас поліуретанів є вельми перспективним класом полімерів для використання як імплантатів. У склад полімерного ланцюга поліуретанів входить уретанова група – NHCOO–, близька за будовою до пептидної групи білків –CONH–, що є важливим моментом в успіхах застосування цього класу синтетичних матеріалів. Поліуретани характеризуються розвинутою гетерогенною структурою, що важливо з погляду забезпечення біосумісності, тому полімери цього класу – потенційний матеріал для біомедичного використання.

З метою надання полімерному матеріалу біологічної активності, була проведена іммобілізація протитуберкульозного препарату – ізоніазиду (піридин-4-карбогідразиду) на сітчастий поліуретан на основі олігоефіруретандіізоціанату, дозволеного до використання як імплантату і здатного до біодеструкції в організмі. Як контроль використовували поліуретан без ізоніазиду.

Одержані полімерні матеріали досліджували *in vitro* та *in vivo*.

При фізико-механічному дослідженні одержаних полімерних матеріалів встановлено, що додавання ізоніазиду призводить до збільшення показника міцності при відриві. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що переважна кількість ізоніазиду в поліуретані іммобілізована за допомогою водневих зв'язків. Вперше показано, що ізоніазид пролонговано вивільнюється з поліуретану *in vitro* протягом тривалого часу. Для вивчення біологічної активності полімерного матеріалу з ізоніазидом була проведена імплантація полімерних зразків в організм експериментальних тварин. Проведені гістологічні дослідження показали, що полімерний матеріал з ізоніазидом є біосумісним та володіє вираженою біологічною активністю.

**СЕКЦІЯ № 5:
ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА**

ФОСФОРНІ МІНЕРАЛЬНО-ОРГАНІЧНІ ДОБРИВА НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ БРОДИЛЬНИХ ВИРОБНИЦТВ

Нехорошева А.А., Бондарець Ю.А.

*Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”
03056, м. Київ-56, пр-т Перемоги, 37, корп. 4, ХТФ, кафедра ТНР та ЗХТ*

Сучасні підходи щодо застосування добрив в сільському господарстві полягають з одного боку, в створенні достатніх джерел живлення рослин в агроценозах, а з іншого боку, захисту ґрунтів від неминучого негативного впливу мінеральних добрив, як хімічних сполук штучного походження. Компромісом у вирішенні протиріччя між позитивним і негативним впливом застосування мінеральних добрив може бути застосування добрив, які в своєму складі містять як органічну, так і мінеральну складову. В цьому випадку органічна складова запобігає збідненню ґрунтів на гумусові речовини, а мінеральна складова ефективно живить рослини. Такий підхід щодо складу новітніх добрив в умовах українських виробництв достатньо добре співпадає і з технологічними, і з сировинними можливостями вітчизняних тукових виробництв. Особливо це стосується фосфорно-тукової промисловості, яка хоча потенційно і забезпечена власними сировинними покладами, проте якість сировини не дозволяє залучати її в переробку традиційними методами. Однак для обробки такої фосфатної сировини підходять методи біовилуговування з неї рухомого фосфору. Біовилуговування полягає в обробці сировини слабкими кислотами-продуцентами, які є результатами або біологічних і біохімічних процесів, які перебігають безпосередньо в умовах ґрунтів, або в більш інтенсивній формі, штучно відтворені в умовах біотехнологічних виробництв. Причому, фосфорити можна піддавати розкриттю як індивідуальними органічними кислотами, так і викидними продуктами бродильних виробництв, які містять суміш органічних кислот, наприклад спиртовою бардою.

Проведені розрахунки залежності розчинності фосфоритів в розчинах органічних кислот показують, що накопичення достатньої для живлення рослин кількості фосфору в ґрунтовому розчині відбувається при значенні $\text{pH} = 3,5$, це відповідає концентрації органічних кислот $0,001\text{--}0,01$ моль/дм³.

Результати таких розрахунків підтверджені нами експериментально. Для цього зі зразками фосфоритно-глауконітової руди Амбросієвського родовища проводилися 2 серії дослідів по кислотному розкладу реагентами: а) спиртовою бардою; б) молочною кислотою ($0,05$ моль/дм³).

В отриманій пульпі вимірювалися вміст водорозчинної форми P_2O_5 і значення pH водної витяжки. За результатами експериментів вже після 40-ї хвилини обробки фосфориту органічними реагентами в технологічній масі вміст рухомого фосфору перевищував теоретично необхідну для живлення вищих рослин кількість в 3-6 разів. Таким чином, внаслідок обробки утворилося мінерально-органічне добриво, що містить засвоюваний фосфор, органічні речовини, „дружні” до ґрунтів. Технологічна маса після обробки ставала pH -нейтральною.

Отже, технології біовилуговування є найбільш доцільними щодо вітчизняної фосфоритної сировини. Водночас, мінерально-органічні добрива, отримані в результаті таких технологій, є найменш шкідливими по відношенню до ґрунтів і бажаними до застосування з агрохімічної та екологічної точки зору.

Науковий керівник – старший викладач кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології НТУУ „КПІ”, к.т.н. А.В. Лапінський. Консультант з питань біотехнології – к.м.н., доц. В.Ю. Черненко.

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА В ПРОЦЕССЕ КОКСОВАНИЯ УГОЛЬНОЙ ШИХТЫ

Саранчук В.И., Збыковский Е.И., Золотарев И.В., Кныш Ю.А.

Донецкий национальный технический университет

83015, г. Донецк, пр. Б.Хмельницкого, 106 (7-корпус ДонНТУ), тел.: (062)301-03-27

e-mail: julia.don@mail.ru

В настоящее время необходимо разработать технологические предложения по эффективному использованию отходов коксохимического производства, так как они не находят должного применения и загрязняют окружающую среду.

Для решения этой проблемы можно использовать отходы коксохимического производства в качестве связующего вещества при частичном брикетировании угольной шихты для коксования. Добавка связующего вещества повышает спекаемость частично брикетированной шихты, что должно способствовать увеличению прочности кокса из нее, а также увеличению насыпной плотности угольной загрузки.

Для изучения этого процесса, в качестве связующего был выбран ряд отходов и составлена смесь следующего состава (мас.%): фусы – 67%; кислая смолка – 30%; полимеры – 3%. Брикетированию подвергалась сама угольная шихта.

В лабораторных условиях был поставлен планируемый эксперимент. В качестве влияющих факторов были выбраны количество связующего вещества и давление прессования брикетов. Эти факторы варьировались в следующих пределах: связующее 10-18%, давление 300-700атм.

Коксования проводились в аппарате Сапожникова. Загрузка содержала ~ 30% брикетов. После коксования проводились испытания кокса на прочность и истираемость копровым методом.

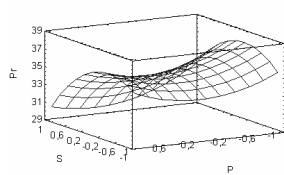
Обработка данных выполнялась в специализированном программном пакете.

Выполненные расчеты позволили получить уравнения регрессии, отражающие связи между влияющими факторами и параметрами, характеризующими качество кокса:

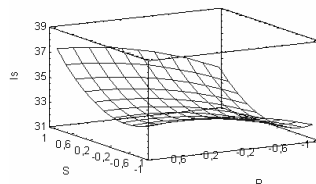
$$Pr = 35.052 - 1.73 \cdot X_1 - 0.872 \cdot X_2 - 3.153 \cdot X_1^2 - 0.6 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1.802 \cdot X_2^2$$

$$Is = 33.164 + 1.442 \cdot X_1 + 1.065 \cdot X_2 + 1.888 \cdot X_1^2 + 0.402 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0.652 \cdot X_2^2$$

Значения коэффициентов регрессии в уравнениях отражают силу влияния соответствующего фактора или их комбинации на величину выходного параметра.



а



б

Рисунок 1 – поверхность отклика для показателя Pr (а) и Is (б)

Из полученных данных видно, что наибольшая прочность (Pr) кокса составляет 37,83%, что достигается при минимальном давлении (P) (рис.1.а) и при небольшом содержании связующего вещества (S), а наименьшая истираемость (Is) (рис.1.б) составляет 31,30% – при минимальном давлении (P) и минимальном содержании связующего (S).

Вывод: Способ использования отходов коксохимического производства в качестве связующего вещества при частичном брикетировании угольной шихты перед коксованием является вполне приемлемым для промышленного производства и дающим возможность утилизировать отходы коксохимического производства, тем самым снижая вредное воздействие отходов на окружающую среду.

ПРИРОДНИЙ САПОНІТ – ПЕРСПЕКТИВНИЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ МЕТАЛІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Снівак В.В.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»
Хіміко-технологічний факультет, кафедра ХТНР та ЗХТ
03056, м.Київ, пр-т Перемоги,37, корпус 4

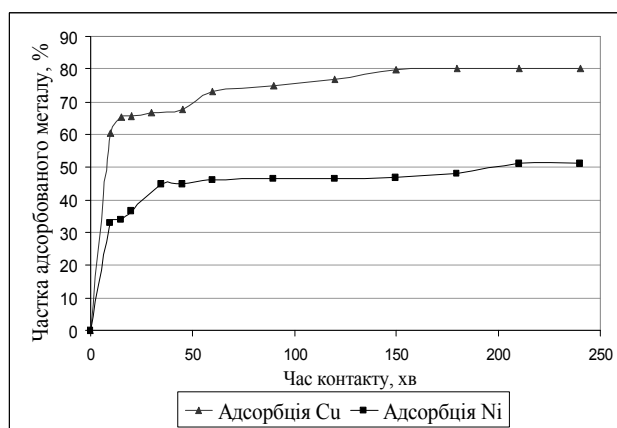
Сапонітові глини – унікальні природні утворення, промислові поклади яких вперше виявлені в Україні. Найбільш перспективними є розвідані родовища сапонітових глин – Ташківське та Варварівське, потужність яких сягає загалом до 40 млн тон.

Сапоніт Ташківського родовища, сорбцію йонів металів на якому було досліджено, має наступний елементний склад, %мас.: О – 54%, Si – 20%, Fe – 12%, Mg – 6%, Al -6%, K і Са по 1%.

В результаті лабораторних досліджень була встановлена принципова можливість вилучення йонів купруму та нікелю з водних розчинів природним сапонітом. В ході експерименту варіювали такими параметрами як рН водного середовища в інтервалі 2...10, доза адсорбенту – 0,1...0,9 г, концентрація вихідного розчину 20...150 мг/дм³ та тривалість процесу сорбції (5 хв...4 год).

Ступінь сорбції металів зростає при зменшенні кислотності водневої фази і досягає оптимуму при рН 6...7. Час встановлення сорбційної рівноваги не перевищує 3 години, хоч найбільш інтенсивно процес йде перші 20 хв. Ступінь вилучення йонів металу при дозі адсорбенту 0,5г на 100 см³ досліджуваного розчину концентрацією 100 мг/дм³ знаходиться в межах 60-80%.

Результати досліджень сорбції йонів купруму та нікелю на сапоніті в статичних умовах дозволяють рекомендувати його в якості доступного сорбенту для очищення природних та неагресивних стічних вод.



Ізотерми адсорбції купруму і нікелю на сапоніті в інтервалі рН 6...7 (рис. 1) відносяться до вираженого Н-типу (великий кут нахилу в області Генрі, протягнуте і практично горизонтальне плато мономолекулярної адсорбції), що свідчить про переважно хемосорбційний характер взаємодії за рахунок утворення йонно-асоціативного зв'язку між йонами металу та поверхневими групами сапоніту.

Рис.1 – Залежність ефективності адсорбції йонів купруму та нікелю від часу контакту.

Робота виконана під керівництвом д.т.н., професора Астреліна І.М.

ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТЕХНОЛОГИИ УЛАВЛИВАНИЯ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ

Ахременко А.В., Гребенюк А.Ф.

Донецкий национальный технический университет
83001, г.Донецк, ул. Артема, 58; тел.: (062) 337-17-33
anna_akhremenko@mail.ru

Сегодня очень важной проблемой является взаимодействие коксохимии с окружающей средой. Коксохимические производства выбрасывают в окружающую среду большое количество отходов, что связано с несовершенством схемы улавливания химических продуктов коксования.

Типовая схема улавливания продуктов коксования, реализованная на большинстве коксохимических заводов Украины, предусматривает первичное охлаждение газа, очистку от туманообразной смолы в электрофильтрах, сжатие в газодувке, абсорбцию аммиака серной кислотой в сатураторах, конечное охлаждение газа, абсорбцию бензольных углеводородов с получением сырого бензола, очистку газа от сероводорода.

Очистка коксового газа от сероводорода размещается в «хвосте» традиционной схемы улавливания продуктов коксования, что вызывает значительные трудности при эксплуатации оборудования. Наличие цианида водорода в коксовом газе вызывает интенсивную коррозию аппаратуры, образование свищей и, как следствие, потери химических продуктов, загрязнение атмосферы. В КГХ значительная часть цианистого водорода растворяется в оборотной воде, а при ее охлаждении в градирнях - выделяется в атмосферу, что резко ухудшает экологическую обстановку и способствует коррозии металлоконструкций на прилегающей территории. Закрытие водного цикла КГХ требует установки дополнительного оборудования и увеличения расхода электроэнергии.

Проведенный нами анализ показывает, что многие недостатки рассмотренной «классической» схемы могут быть устранены только за счет изменения последовательности улавливания химических продуктов. Предлагается схема, предусматривающая очистку коксового газа от сероводорода и цианистого водорода непосредственно после сжатия газа в газодувке.

Эта схема может считаться оптимальной, так как она позволяет добиться значительного экологического и экономического эффекта без разработки новых технологических процессов:

- резко снизить интенсивность коррозии трубопроводов и аппаратуры;
- сократить количество вредных выбросов в атмосферу из градирен конечного охлаждения газа.

Однако реализация такой схемы возможна только при строительстве новых коксохимических предприятий. На действующих заводах цехи сероочистки расположены в конце технологической цепочки на значительном удалении от машинного зала.

Улучшение экономических и экологических показателей в цехах улавливания химических продуктов на действующих заводах может быть достигнуто установкой скрубберов Вентури для промывки коксового газа водосмоляной эмульсией, конечным охлаждением коксового газа в спиральных или кожухотрубчатых теплообменниках при орошении водосмоляной эмульсией, очисткой коксового газа от цианистого водорода водой в существующих КГХ полочного или насадочного типа с последующей децианизацией оборотной воды в регенераторах поглотительного раствора цеха сероочистки.

ДОСЛІДЖЕННЯ МІНЕРАЛЬНОГО СКЛАДУ І ЦІЛЮЩИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДЖЕРЕЛ ПРИРОДНОЇ ПИТНОЇ ВОДИ ТЕТІЇВЩИНИ

Сіренко С.М.

Тетіївська загальноосвітня школа №3 I-III ступенів Київської області, 11 клас
Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”
03056, м. Київ-56, пр-т Перемоги, 37, корп. 4, ХТФ

Дана робота є результатом трьохрічного циклу вивчення гідрологічного середовища Тетіївщини в процесі якого був досліджений зв'язок між мінеральним складом та бальнеологічними властивостями і терапевтичною дією питної води з артезіанської свердловини централізованого водопостачання, зразків води із місцевих криниць та джерел із особливими властивостями. Предметом вивчення стали джерела мінеральних вод, що носять назви „Сірчане” та „Біле” і яким приписують особливі «цілющі» властивості.

Мета роботи: встановити чи дійсно води з місцевих підземних джерел «Сірчане» та «Біле» мають особливий хімічний склад та яким чином вони можуть впливати на організм людини. Основні завдання, які ми ставили перед собою:

1. Виявити відхилення в хімічному складі «цілющих» джерел.
2. Встановити механізм дії на організм здорової чи хворої людини.
3. Підготувати рекомендації щодо застосування води з цих джерел.

В процесі досліджень ми виявили значні відхилення хімічного складу у джерелі «Сірчане» відносно показників ГОСТ 2874-82 на питну воду. Подальші дослідження довели присутність йонів Феруму, і, що особливо важливо, – йонів Fe^{2+} , які мають лікувальні властивості. Крім того, за допомогою дослідів було підтверджено наявність слідів сірководню. Кількісні аналізи, проведені в лабораторії місцевої санепідемстанції, продемонстрували ще й підвищену майже в 2,5 рази карбонатну твердість. Перевищення вмісту заліза майже в 4 рази дає підстави говорити про те, що дане джерело можна вважати слабкомінералізованим. Докладне вивчення літератури про вплив виявлених речовин на організм людини привело до таких висновків:

1. Вживання води із джерела «Сірчане» може бути рекомендоване людям із захворюваннями шлунка (гастриту, виразкової хвороби), жовчовивідних шляхів та сечовивідної системи, а також для покращення загального стану організму хворим на залізодефіцитну анемію.
2. Красива природа, давня та цікава історія, цілюща вода є прекрасною базою для створення літнього оздоровчого наметового табору для дітей та юнацтва. Була внесена відповідна пропозиція до Тетіївського районного відділу освіти.

Щодо джерела «Біле», то жодні дослідження не дали відхилень від стандартів ГОСТ 2874-82 на питну воду. Це, в свою чергу, дає нам право говорити про високу якість води як питної. З іншого боку, про цілющі властивості даного джерела місцеве населення знає дуже давно. Отже, має існувати причина, яка на даний момент не встановлена. Відносно такого природного феномену існує дві версії, які не можуть бути підтверджені при наявній лабораторно-аналітичній базі і тому потребують подальших сучасних досліджень більш досконалими методами, а саме – або наявністю мікрокількостей розчиненого у воді Радону, або ж просто ефектом «Placebo».

Педагогічний керівник від Тетіївської ЗОШ №3– викладач хімії, вчитель-методист
Власенко О.М., науковий керівник від кафедри ТНР та ЗХТ НТУУ „КПІ” – ст. викл.,
к.т.н. Лапінський А.В.

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДНИХ СТИМУЛЯТОРІВ РОСТУ РОСЛИН НА ПОКАЗНИКИ ПРОРОСТАННЯ НАСІННЯ

Власенко Ж.Ю.

Тетіївська загальноосвітня школа №3 I-III ступенів Київської області, 11 клас
Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”
03056, м. Київ-56, пр-т Перемоги, 37, корп. 4, ХТФ, кафедра ТНР та ЗХТ

Стимулятори росту останнім часом набувають великої популярності в рослинництві. Вони збільшують врожайність сільськогосподарських культур, скорочують терміни дозрівання, підвищують поживну цінність, покращують стійкість до хвороб, заморозків, засухи та інших несприятливих чинників.

Проте застосування стимуляторів вимагає високої культури землеробства і дуже обережного поводження з ними, адже більшість з цих біологічно активних речовин в малих дозах працюють як стимулятори, а у високих пригнічують рослини, при цьому діапазон стимулюючих концентрацій дуже вузький. Є ще один важливий аспект їх використання. Із усіх відомих на сьогоднішній день стимуляторів росту, мабуть, лише про гумати можна абсолютно точно говорити, що в усіх живих організмах, включаючи організм людини, вони проявляють позитивний фізіологічний ефект.

В своїх дослідженнях ми використовували стимулятори лише природного походження. Отже, опираючись на агробіологічну, як більш екологічно безпечну, концепцію землеробства, досліджували біологічно активні речовини рослинного походження. Об'єктом експерименту було насіння огірка.

Мета роботи: виявити ефективні екологічно безпечні методи стимулювання проростання насіння. В процесі дослідження нам вдалося виявити деякі речовини, що впливають на швидкість проростання насіння огірків. Встановлено, що досить ефективним препаратом був відвар кропиви. На ньому спостерігався ряд таких позитивних ефектів:

- по-перше, доля пророслого насіння становила 85%, порівняно з іншими зразками (75%, 72,5%, 77,5%);
- по-друге, огірки розвивалися із незмінно швидкими темпами. Спостерігалось хороше укорінення та інтенсивний розвиток як головного, так і бічних коренів.

Також ми отримали ряд цікавих фактів. Зокрема це стосувалось розчину «Чаркор». Рослини в дослідних зразках виявили аномально активний ріст бічних коренів та суттєве гальмування росту головного. Таке явище потребує окремого дослідження.

Окрім того, наприклад, дія розчину соку алое дала кращі результати, ніж обробка еталонним біостимулятором «Корневіт». Крім вищезазначених особливостей, насіння огірків, що зволожувались соком алое, відрізнялося швидким ростом коренів, який по фенотипічних показниках не поступався еталонному, та спостерігався більш високий ступінь проростання насіння. В цій серії дослідів частка пророслих насінин становила 90% порівняно із іншими зразками (87,5%, 77,5%, 75%). Даний розчин ми можемо рекомендувати як безпечний і легкодоступний засіб для стимулювання проростання насіння.

Педагогічний керівник від Тетіївської ЗОШ №3— викладач хімії, вчитель-методист
Власенко О.М., науковий керівник від кафедри ТНР та ЗХТ НТУУ „КПІ” — к.м.н., доц.
Черненко В.Ю.

УСТАНОВКА ДЛЯ ДЕМОНСТРАЦІЇ І ВИВЧЕННЯ СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ БІОГАЗУ В УМОВАХ ШКІЛЬНИХ ХІМІЧНИХ ЛАБОРАТОРІЙ

Корженевич Д.О., Кучеренко Є.В., Лапінська І.А.

Гімназія новітніх біотехнологій № 177 Соломянського р-ну м. Києва, 10-Б клас
м. Київ, вул. Курська, 12

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”
03056, м. Київ-56, пр-т Перемоги, 37, корп. 4, ХТФ, кафедра ТНР та ЗХТ

Перехід сучасної шкільної освіти на 12-річний термін навчання вимагає суттєвих змін, доповнень і оновлень тих курсів які зараз є традиційними, в тому числі, хімії і біології. Зараз в Україні знов має місце тенденція щодо відродження спеціалізованих шкіл природничо-технічного профілю. Це пов'язано з том, що Україна залишається державою з потужним хімічно-промисловим комплексом, в тому числі і має новітні підприємства біотехнологічної спрямованості. І починати готувати майбутніх фахівців для таких виробництв можливо вже і в умовах середніх загальноосвітніх навчальних закладах.

Мета даної роботи – поділитися досвідом можливості проведення на уроках хімії або біології демонстраційних експериментів по утилізації карбон(IV) оксиду, отриманого внаслідок процесів бродіння, тобто різновиду біогазу.

Нами було проведено дослідження процесу добування біогазу методом анаеробного бродіння цукрового розчину, і отримання з цього біогазу наступних неорганічних речовин – вуглеамонійних солей (суміші $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ і NH_4HCO_3 або натрію гідроген карбонату.

Для демонстрації можливостей утилізації карбон(IV) оксиду в складі біогазу нами було розроблено нескладну в експлуатації лабораторну установку, яка дає можливість в умовах хімічного кабінету середньої школи отримувати і накопичувати карбон(IV) оксиду методом бродіння, а потім поглинати його різними реагентними розчинами.

Так, при поглинанні карбон(IV) оксиду ненасиченим розчином гідроксиду кальцію відбувається утворення характерного білого осаду кальцію карбонату. Таким чином здійснюється якісна реакція, яка демонструє аудиторії наявність CO_2 у біогазі. При поглинанні карбон(IV) оксиду розчином гідроксиду амонію учні можуть спостерігати, як поступово утворюються кристали вуглеамонійних солей. Цей процес демонструє, що карбон(IV) оксид може бути не лише знешкодженим, але й, навпаки, перетвореним у такі корисні продукти, як мінеральні амонійно-карбонатні мінеральні добрива, або у розпушувач тіста для пекарської індустрії. При поглинанні ж такого біогазу на основі CO_2 вже отриманим насиченим розчином вуглеамонійних солей у суміші з натрію хлоридом учнівська аудиторія може власноруч отримати в шкільній лабораторії у вигляді осаду питну соду (NaHCO_3).

Таким чином демонструється практична можливість перетворювати органічні цукроподібні речовини після їх зброджування у мінеральні корисні хімічні продукти. Проведення дослідів на розробленій нами установці демонструє єдність і подібність біотехнологічних, хімічних і промислово-екологічних процесів, а також доводить, що викидні речовини при поєднанні хімії і біології можуть бути утилізовані у нові речовини, корисні і потрібні людині.

Педагогічний керівник від гімназії № 177 – викладач хімії, вчитель-методист
Вержиківська С.С., науковий керівник від кафедри ТНР та ЗХТ НТУУ „КПІ” –
ст. викл., к.т.н. Лапінський А.В.

ВИКОРИСТАННЯ ВЕРМІКУЛЬТУРИ В ВИРОБНИЦТВІ ФОСФОРНИХ ОРГАНО-МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ

Богомол Є.В., Нати́на Ю.І.

Національний технічний університет України „Київський політехнічний інститут”
03056, м. Київ-56, пр-т Перемоги, 37, корп. 4, ХТФ, кафедра ТНР та ЗХТ

1. Мінеральні добрива, що в своєму складі містять додатково органічні речовини, є більш ефективним засобом живлення рослин. Використання саме таких сумішей дозволяє суттєво впливати на врожай без зайвого хімічного навантаження на ґрунти. Отримувати такі добрива можна декількома шляхами: складанням простих сумішей на основі відомих мінеральних добрив з органічними сполуками; біовилуговуванням мінеральних компонентів органічними слабкими кислотами; прискореним утворенням гумусових речовин із застосуванням вермікультури.

Недоліки перших двох методів полягають в тому, що органічна речовина в складі добрив може бути недостатньо доступною щодо живлення рослин.

Використання ж вермікультури (колоній дощових хробаків) дозволяє у промислових умовах швидко перетворювати речовини органічного походження у гумусоподібні речовини, які є аналогічними вже наявним в ґрунтах.

Найбільш перспективним методом створення сумішей органічних і мінеральних сумішей-добрив є така технологія, яка «вбудовує» мінеральні сполуки до складу гумусових. Саме таким чином перебігають процеси колообігу мінеральних і органічних речовин в природних умовах. І, тому, саме такі добрива є максимально «дружніми» до навколишнього середовища і найбільш відповідають природним умовам живлення рослин.

Утворення добрив перебігає у дві стадії, на першій використовується біовилуговування. Такий процес доцільно застосовувати щодо українських фосфоритів, які в принципі можуть бути втягнені у переробку лише слабкими кислотами. Такими кислотомісними реагентами можуть бути кислоти-продуценти біотехнологічних виробництв або готові відходи, наприклад спиртова барда. Після розкриття фосфоритів бардою в такій суміші кількість рухомого фосфору стає достатньою для живлення рослин цим елементом.

На наступній стадії суміш обробленого фосфориту без відокремлення від органічної частини домішується до органічних субстратів, якими живляться колонії дощових хробаків. В результаті утворюється так заний вермікомпост, в якому мінеральні речовини знаходяться у стані, доступному для живлення рослин (водорозчинному), а органічна речовина перетворена у гумусоподібні сполуки. Фактично це є штучним ґрунтом з наперед заданим співвідношенням мінеральних і органічних сполук.

Проведені на кафедрі ТНР та ЗХТ розрахунки та експерименти підтвердили принципову можливість такого двостадійного виробництва мінерально-органічних добрив. Порівняння коефіцієнту накопичення фосфору у рослинах із практично отриманим коефіцієнтом переходу фосфору у ґрунтовий розчин при розкритті фосфоритів бардою або молочною кислотою показує, що в умовах початкових значень $pH=2,6-3,3$ до ґрунту переходить втричі більше фосфору аніж може накопичуватися у рослинах, причому після обробки суміш стає pH -нейтральною, тобто нешкідливою для подальшого вермікомпостування.

Науковий керівник – старший викладач кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології НТУУ „КПІ”, к.т.н. А.В. Лапінський.

ОЧИСТКА СТИЧНОЇ ВОДИ ВІД ІОНІВ МАНГАНУ*Соколовська Т. М., Демиденко М.М.**Національний технічний університет України „КПІ”**03056, м. Київ, пр. Перемоги 37, корп. 4**e-mail: sokolovskayaxh@ukr.net*

Іони важких металів є досить шкідливими для здоров'я людини, так, наприклад, великі кількості мангану викликають отруєння нервової системи, порушення метаболізму жиру, порушення будови кісткової тканини в період росту. Тому вживання води з вмістом іонів мангану є недопустимим. Перспективним методом очистки від іонів мангану є метод флотоекстракції. Цей метод дозволяє видаляти важкі метали в тому числі іони мангану з мінімальною втратою всіх компонентів очистки, мінімізувати втрати очищуємої води, які відбуваються при флотації (винос крапель води) та при осадженні (вологий осад йде у шламосховища). Метод має перспективи застосування у регіонах отримання і переробки руд, де вміст мангану в суттєвій кількості зустрічається як у стічних так і в природних водах і потребує систематичного дослідження умов вилучення кольорових металів з води.

Для експерименту було використано модельний розчин сульфату мангану (II). Вилучення проводилось з використанням збирачів: лаурат калію та стеарат калію, які відносяться до класу жирних солей, легко розкладаються м/о у природі (тобто не накопичуються у навколишньому середовищі), нетоксичні для людини. У якості органічної фази використовувався ізоаміловий ефір оцтової кислоти, який є нетоксичною речовиною, нерозчинний у воді і використовується у харчовій промисловості.

Оптимальне рН комплексоутворення приблизно 5,6, в подальшому всі дослідження проводилися при цьому значенні. За допомогою рНметричного титрування, що в системі утворюється комплексна сполука мангану з лауратом. Це підтверджено ІЧ-спектроскопією. Наявність полоси поглинання у області $(1550 \div 1500)$ см⁻¹ свідчить про утворення зв'язку Ме-органічна кислота.

Встановлено оптимальну кількість молів збирача-ПАР до молів мангану, яка становить 4:1, це в двічі більше від стехіометрично необхідного. Максимальний ступінь вилучення склав 93,5%. У ході аналізу системи встановлено, що час, який достатньо для вилучення сублату і залишку ПАР становить 15 хв. і оптимальний об'єм органічної фази складає 150 см³/дм³.

При дослідженні впливу на хід флотоекстракції з метою покращення ступеня вилучення інших додаткових збирачів було встановлено наступне: при додаванні інших аніоноактивних ПАР (лаурилсульфату, пальмітату калію) та неіоногенних ПАР утворений сублат розчинявся і вилучення майже не відбувалося, при додаванні катіоноактивних ПАР сублат не переходив у органічний шар. Виявлено збільшення ступеня вилучення за рахунок підвищення температури, шляхом нагрівання суміші на водяній бані до $T\ 38\ ^\circ\text{C}$ на 10%. Також було досліджено вплив введення збирача під шар органіки, що зменшує ступінь вилучення мангану до 12%.

Додатково визначався залишковий вміст аніоноактивного ПАР (лаурату калію). Визначення показало, його залишкова кількість у воді нижче 2,5 мг/дм³, що лежить нижче ГДК для стічної води і води, яку можна скидати у водоймища.

Виявлено, що максимально забруднені води при таких фіксованих параметрах повинні містити не більше 150 мг/дм³ іонів мангану (II). При збільшенні концентрації мангану для збереження такого ж ступеня вилучення потрібно збільшити об'єм органічної фази. Це вказує на суттєвий вплив екстракційної ємності ізоамілацетату на хід флотоекстракції. Мінімальна концентрація, яку можливо видалити складає 20 мг/дм³, що можливо пов'язано з утворенням сублату при визначеному рівні концентрації.

Робота виконана під керівництвом ст. викладача Обушенко Т.І.

ФЛОТАЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДІНУ.

Т.Нижник, Т.Соколовська

Національний технічний університет України „КПІ”

м. Київ, пр. Перемоги, 37, корп. 4, тел: (044) 236-3039

e-mail: taresn@el.ntu-kpi.kiev.ua

Основними практично важливими властивостями полігексаметиленгуанідіна (ПГМГ) є широкий спектр мікробіологічної активності, низька токсичність, повна розчинність у воді, біологічне розкладання в довкіллі, відсутність корозійної активності. Полімер та його водні розчини стабільні при зберіганні в звичайних умовах, нелеткі. ПГМГ має четвертий клас небезпечності.

ПГМГ відноситься до класу катіонних поліелектролітів, а в його хімічній формулі гуанідинові угруповання чергуються з шістьма метильними. Це обумовлює його дифільність проявляючись у значній поверхневій активності на границі поділу фаз повітря-вода.

Водні розчини ПГМГ виявляють поліелектролітний ефект пов'язаний з випрямленням молекул полімеру в області концентрацій нижче 5%. Цей ефект може бути подавлений за допомогою введення в розчин індиферентного електроліту, що в свою чергу призводить до покращення поверхнево-активних властивостей і сприяє кращому видаленню важких металів з водного середовища та зменшення часу флотації для досягнення заданої залишкової концентрації ПГМГ, яка становить 0,3 мг/дм³ яка нижче ГДК. З'ясовано, що при іонній силі більше 0,1 моль/дм³ індиферентного електроліту поліелектролітний ефект повністю усувається.

При низьких значеннях рН ПГМГ комплексоутворення металів з ПГМГ понижене за рахунок конкуруючої реакції протонування аміної групи. Взаємодія ж іонів металів відбувається за механізмом витіснення протонів з протонованих аміногруп макромолекул полімеру, що є характерним для утворення комплексів металів з аміно-іміно-лігандами. Тому експеримент з флотації проводили при слаболужному рН,

Важливим технологічним параметром флотаційного процесу є питомі витрати повітря. Динаміка зміни залишкової концентрації ПГМГ від витрати повітря при фіксованій вихідній концентрації $C(\text{ПГМГ}) = 20 \text{ мг/дм}^3$. Витрата повітря регулювалася в межах 0,5 – 4 дм³/хв. У кожному досліді фіксували об'єм винесеної у приймач рідини. Отримані значення показали, що збільшення питомих витрат повітря прискорює процес вилучення полімеру, а час, необхідний для досягнення заданого ступеня вилучення зменшується.

Збільшення витрати повітря прискорює процес вилучення ПГМГ з водного розчину, проте призводить до збільшення об'єму води, яка виноситься із розчину, що очищується. Це відноситься до недоліків флотації і в подальшому буде оптимізовано.

Було досліджено флотаційне вилучення важких металів Cu, Zn, Ni з концентрацією у розчині (0,03; 0,07; 0,1) ммоль/дм³. До модельних розчинів додавався ПГМГ з концентрацією 20 мг/дм³, поліелектролітний ефект був усунений за допомогою додавання до розчину NaCl з концентрацією 0,01 моль/дм³. рН розчинів становив 8 і корегувались додаванням СаО у вигляді вапняного молока.

Дослідження видалення важких металів показало, що вже за 20 хв. флотації досягається ГДК для стічної води і через 120 хв. досягається ГДК для питної води за вказаними вище іонами важких металів. Кінетика видалення іонів металів із водних розчинів ПГМГ флотаційним методом тотожна кінетиці вилучення самого ПГМГ. Це свідчить про те, що процес зв'язування іонів металів в ПГМГ-комплекс у водному розчині в дослідженому інтервалі концентрацій іонів металів та ПГМГ проходить досить швидко і не є лімітуючою стадією при флотаційному методі вилучення.

Робота виконана під керівництвом доц. Супрунчука В.І.

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ПРОЦЕС КОНТАКТНОГО ОСАДЖЕННЯ СРІБЛА НА МАГНІСВІЙ СТРУЖЦІ

д.т.н., проф. Перекупко Т.В., аспірант Мудрий О.О.,
Національний університет "Львівська політехніка"
вул. С.Бандери, 12; 79013
bf1983@mail.ru

В останні десятиліття виникла гостра потреба повторного залучення важких та дорогоцінних металів у виробництво. Існуючі методи перероблення вторинної сировини (брухту) не можуть задовільнити потреби сучасного виробництва у зв'язку із значними економічними витратами, а саме: енергоємністю і складністю апаратурного оформлення. З огляду на це, більш прийнятними є гідрометалургійні методи, одним з яких є розчинення брухту дорогоцінних металів, в тому числі срібла, у нітратній кислоті з одержанням розчинів срібла нітрату.

Метою роботи є вивчення закономірностей вилучення срібла на магнії з розчинів срібла нітрату за різних температур.

Зміна концентрації іонів Ag^+ в розчині в часі за різних температур показана на рисунку.

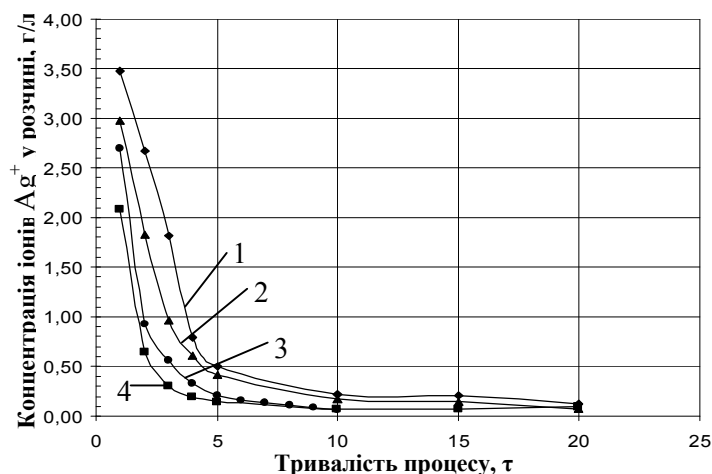


Рис. Кінетичні криві вилучення срібла з 0,1 М розчину AgNO_3 магнієм за різних температур, К: 1 - 293, 2 - 303, 3 - 313, 4 - 323

Як бачимо, підвищення температури зумовлює різке пришвидшення процесу. Виділення срібла інтенсивно відбувається протягом перших 5 хвилин, а кінетичні криві мають характерний перегиб для гетерогенних реакцій. Збільшення тривалості процесу понад 10 хвилин практично не змінює ступеня виділення Ag^+ з розчину, що досягає 98,90-99,35%.

Одержані експериментальні дані обробляли за відомим рівнянням першого порядку:

$$\frac{dC}{dt} = k \cdot S \cdot (C - C_s),$$

Інтегрування запропонованого рівняння за відомої площі контакту з подальшим аналізом залежності $\ln \frac{(C_o - C_s)}{(C - C_s)}$ в часі τ дало можливість встановити дифузійну

область перебігу процесу цементації срібного порошку. Підтвердженням цього є розраховане за рівнянням Арреніуса середнє значення енергії активації процесу, яка становить 19,54 кДж/кмоль, і середнє значення температурного коефіцієнта, що дорівнює 1,29.

СЕДИМЕНТАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ ДИСПЕРСНОЇ ФАЗИ АМІАЧНИХ ВОД ПРОЦЕСУ КОКСУВАННЯ ВУГІЛЛЯ

Ю.В.Пульникова, І.С.Чумакова, І.Г.Крутько
ДВНЗ Донецький національний технічний університет
83000, м. Донецьк, вул. Артема 58, тел. 8(062) 301-03-03
yulya_karpovich@mail.ru

Як відомо, стічні води коксохімічного виробництва, у тому числі конденсат первинних газових холодильників (ПГХ) та газозбірникова вода, містять значну кількість смол та масел, переважно у вигляді емульсій.

Наявність смол та масел в аміачних водах ускладнює експлуатацію обладнання. Відкладаючись у ємностях, трубопроводах, аміачних колонах та знефенолювальних скруберах, вони знижують ефективність технологічних процесів.

Аміачні води надходять у стоки, які потім піддаються біохімічному очищенню. Необхідною умовою забезпечення ефективності біохімічного очищення (як і інших перспективних методів очищення стічних вод) є передчасне видалення зі стічної води смол та масел, оскільки вони практично не піддаються біологічній деструкції та оказують пагубний вплив на мікроорганізми. Вміст смол та масел перед біохімічним очищенням не повинен перевищувати 25-35 г/м³.

Вибір методу очищення аміачних вод від смол та масел (далі - смолистих речовин) визначається розмірами часток, тобто дисперсністю водосмоляної емульсії. Якщо розмір часток неоднаковий, то для повного уявлення про дисперсність необхідно мати криву розподілу дисперсної фази за розмірами часток, яку будують згідно даних дисперсійного аналізу. Останній здійснюється седиментаційним методом. За допомогою седиментаційного аналізу можна визначити фракційний склад домішок смолистих речовин.

Конденсат ПГХ, аміачна вода та вода циклу КГХ мають різний вміст фракцій. Найбільш забрудненим є конденсат ПГХ (вміст важкої смолки – часток діаметром >20 мкм – складає 73-93,5%). Такі частки доволі легко осідають у відстійниках під дією сили тяжіння. Вміст часток, які утворюють емульсії та які важко осадити (легка смолка, що завдяки наявності ПАР підіймається на поверхню у вигляді плям, та фракція 0-20 мкм) складають відповідно 1,6 – 17,1% та 4,9 – 9,9% (99-148 мг/л).

В аміачній воді вміст легкої смолки та фракції 0-20 мкм вищий, ніж у конденсаті ПГХ та варіюється у межах: легка смолка 6,3-8,0%, фракція 0-20 мкм – 70,7 – 81,3% (101-122 мг/л).

У воді циклу КГХ вміст важкої смолки 19,1 – 21,9 %, але ця вода також має значну кількість фракції 0-20 мкм (27,1 – 75,8%).

З точки зору руйнування емульсій, нас найбільш цікавить фракція 0-20 мкм. Тому з метою визначення домінуючих часток в цій фракції був виконаний дисперсійний аналіз цієї фракції.

Аналіз показав, що в конденсаті ПГХ домінують частки розміром 2-4 мкм та 6-8 мкм; в аміачній воді – 2-5 мкм та 7-9 мкм; у воді циклу КГХ – 1-3 мкм та 7-9 мкм.

Наявність великої кількості малих часток означає низьку швидкість їх осідання. Для збільшення ефективності осідання необхідно мати частки розміром >20 мкм.

Наступним етапом досліджень буде підбір методу для укрупнення розмірів цих часток з метою їх легшого осадження у відстійниках. Одним з можливих є метод, заснований на коалесценції, тобто за допомогою спеціальних насадок з коалесцуючими властивостями без використання реагентів для зниження дисперсності смоляної та масляної фаз.

ЕНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КРЕМНИЕВЫХ ПЛАСТИН

Савичева Е.Ю., Мурланова Е.В.

Национальный технический университет Украины „КПИ”

пр. Победы, 37, корпус 4, г. Киев, 03056, Украина, тел. 513-32-27, 454-97-35

ketrin@zeos.net

Внедрение гелиосистем для получения тепловой энергии в полупроводниковой и компьютерной технике, а также в другие развивающиеся отрасли промышленности предопределяет усовершенствование технологии производства кремниевых пластин.

В производствах кремниевых пластин более половины всех технологических процессов составляет химическая обработка, отличающаяся высокой энергоемкостью. Пластины получают путем резки слитков. При этом на поверхности пластин возникает глубокий нарушенный слой, с образованием слоев загрязнений, удаление которых проводят методами последовательной шлифовки и полировки. С этой целью пластины кремния наклеивают воском, клеями, мастиками и другими клеящими веществами на специальные оправки и закрепляют в станочном оборудовании. После завершения каждой стадии технологического процесса пластины отмывают от клеящих веществ в различных органических растворителях.

При этом на предприятиях полупроводниковой промышленности на очистку слитков и пластин от клеящих материалов расходуют тысячи тонн дорогостоящих органических растворителей.

В данной работе представлены результаты исследований по разработке водных растворов моющих композиций на основе поверхностно-активных веществ и ряда ингредиентов, обеспечивающих полифункциональные свойства технического моющего средства (ТМС).

Нами установлены граничные условия совместного применения водных растворов и органических растворителей при очистке кремниевых слитков и пластин, что позволило на примере разработанного технического моющего средства ТМС – 2 ВОУ обеспечить требования, предъявляемые к степени очистки кремниевых пластин и слитков.

Результаты практических испытаний показали, что водные растворы ТМС – 2 ВОУ удаляют загрязнение в течении 0,5 часа при температуре 60-70 °С. Использование ТМС на водной основе содержащих ПАВ, органические растворители позволило обеспечить качественную очистку за 1-2 минуты, несомненно, кроме работы адгезии, в процессе очистки кремниевых слитков и пластин играет роль плотность, вязкость и, главным образом, адгезия из раствора ТМС на границе раздела фаз. Поэтому до сих пор эффективность разрабатываемых рецептур моющих средств приходится определять опытно-экспериментальным путем.

Решению экологических задач, а также снижению расходов сырьевых и топливно-энергетических ресурсов способствовало изучение возможности многократного использования смазочно-охлаждающей жидкости на основе полиэтиленгликоля и режущего абразивного карбида кремния с рассчитанным количеством обновления этих ингредиентов. Кроме того, были выявлены причины накопления твердых отходов кремниевых слитков и пластин и предложена технология использования этих отходов путем переработки их в кремниевый порошок, с дальнейшим прессованием, термообработкой и использованием для гибридных микросхем.

Результаты данной работы позволили увеличить выпуск и качество готовой продукции, а также сократить количество отходов дорогостоящего полупроводникового кремния.

ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ ПРИ ТРАНСПОРТИРОВКЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Сребродольский В.Ю.

Национальный технический университет Украины „КПИ”

пр. Победы, 37, корпус 4, г. Киев, 03056, Украина, тел. 513-32-27, 454-97-35

svy@diol.kiev.ua

Опыт эксплуатации газотурбинных двигателей (ГТД) в качестве привода 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 загрязнения 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 и значительному уменьшению расхода газа на собственные нужды. Поэтому внедрение энергосберегающих технологий при транспортировке газа является актуальным.

Традиционно промывка ГТУ осуществляется при ее частичном охлаждении, в результате чего снижается тепловой КПД. Поэтому перспективной является разработка технологии промывки ГТУ на режимах частичной нагрузки («на ходу»), в результате чего можно достичь экономии газа до 10 млн. м³ в год на одной ГТУ.

Нами разработаны технические требования и состав раствора технического моющего средства для очистки проточной части ГТД на режимах частичной нагрузки («на ходу») с торговой маркой ТМС – 3 ВОУ, которое обладает высокой растворяющей способностью при минимальной затрате механической энергии на его ввод в турбину; включает в свой состав ингредиенты с хорошей эмульгирующей и флотирующей способностью для предотвращения повторного загрязнения уже отмытыми отложениями последующих участков турбины; нетоксичное и экологически безопасное; не замерзает до температуры минус 26 °С; пожаро-взрывобезопасное; коррозионно-совместимое с материалами проточной части ГТД; не влияет на качество турбинного масла; не дает прироста загрязнений в горячей зоне турбины; обеспечивает очистку сложной внутренней формы проточной части ГТД при минимальном механическом воздействии водного моющего раствора.

За объективную оценку степени загрязненности проточной части ГТД принята универсальная зависимость частот вращения компрессоров низкого и высокого давления (КНД и КВД) в рабочем диапазоне мощностей.

Анализ результатов проведенных экспериментальных исследований положен в основу разработки технологических рекомендаций для промывки проточной части ГТД на режимах энергосберегающей частичной нагрузки «на ходу».

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ЗНИЖЕННЯ ТОКСИЧНОСТІ ГАЗІВ АВТОТРАНСПОРТУ

Шадура О.В.

Черкаський державний технологічний університет
18000, м. Черкаси, бульв. Шевченка, 460, т. (0472)730221

E- mail: ozon_gs@rambler.ru

Очистка відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згорання є однією з найбільш складних і актуальних проблем захисту навколишнього середовища від забруднення токсичними речовинами. За оцінками фахівців, автотранспортні засоби є постачальниками 50-80% від загальної кількості монооксиду вуглецю та оксидів азоту.

Основним джерелом забруднення атмосфери є відпрацьовані гази, в яких знайдено близько 200 різних речовин в газоподібному, рідкому і твердому вигляді. Деякі з цих з'єднань не тільки токсичні, але і канцерогенні. Особливо небезпечними для здоров'я людини є оксиди вуглецю, оксиди азоту та вуглеводні.

Швидке зростання кількості автомобілів, що експлуатуються в містах промислово розвинутих країн, зумовлює необхідність розробки заходів по зниженню токсичності відпрацьованих газів автотранспорту.

Мета роботи – розробка методу очистки відхідних газів автотранспорту шляхом знешкодження токсичних сполук.

В наш час з токсичністю відпрацьованих газів борються декількома способами: регулюванням двигуна, організацією процесу згорання, встановленням різного роду вловлювачів, установок допалення, зміненням складу палива, застосування різних присадок, термічний каталіз. Зменшити вміст оксидів азоту в відпрацьованих газах можна шляхом обмеження максимальних температур і зменшення кількості палива, що подається на спалювання. Продукти неповного згорання палива – вуглеводні та монооксид вуглецю – можуть бути нейтралізовані шляхом допалення їх у випускній системі в присутності повітря, що подається до гарячих відпрацьованих газів в простір перед випускними клапанами. Проте всі ці способи мають недоліки і не призводять до повного усунення токсичності відпрацьованих газів.

Пропонується нейтралізація токсичних компонентів відпрацьованих газів методом електрокаталітичної очистки. В газовому просторі розміщуються електроди, між якими виникає бар'єрний розряд. В зоні розряду спостерігається висока ступінь відновлення і окиснення токсичних сполук за рахунок зниження енергетичних бар'єрних процесів. Даний спосіб очистки дозволяє перевести токсичні компоненти (монооксид вуглецю, оксиди азоту, вуглеводні) у нетоксичні (азот, воду, диоксид вуглецю).

При розробці методу очистки відпрацьованих газів автотранспорту було створено модельну установку, яка складається з двигуна внутрішнього згорання та реактора, що представляє собою циліндричний балон, всередині якого знаходиться кварцова трубка. В середині трубки знаходиться каталізаторна коробка. До трубки приєднані 2 електроди, між якими створюється бар'єрний розряд за допомогою джерела живлення. Відпрацьований газ проходить розрядну зону, потім – каталізатор. Результати дослідів показують, що такий спосіб дає можливість знизити вміст практично всіх токсичних компонентів до необхідних норм.

Робота виконана під керівництвом д. т. н., професора Столяренко Г.С., викладача Галенко М.В.

АЛГОРИТМ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕХНОГЕННИХ РИЗИКІВ НА НОРМАЛЬНО ПРАЦЮЮЧОМУ ПІДПРИЄМСТВІ

Пінтій О.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
03056 пр. Перемоги, 37, Київ, тел. 8(044) 241-76-12
Kot_Leopolt@meta.ua

На даний час немає методики визначення техногенних ризиків на нормально працюючому підприємстві. Так як підприємство працює в нормальному режимі без виникнення аварій, то існує загроза екологічних ризиків. Ці ризики зв'язані з потраплянням до навколишнього середовища речовин, які можуть спричинити несприятливі наслідки на природні ресурси. Якщо небезпечні об'єкти працюють нормально то їх техногенний вплив на навколишнє середовище зв'язаний з регламентованими викидами в атмосферу, водні ресурси та ґрунти, екологічно небезпечних речовин. Тому постає потреба в отриманні алгоритму для визначення ризиків(екологічних, бо саме вони є актуальними для вирішення цього питання) на нормально працюючому підприємстві.

На сьогодні є багато методів визначення ризиків, такі як: метод оцінюючих листів, метод «Що буде, коли...?» - ці методи відносяться до якісних методів оцінки небезпечності; метод аналізу безпеки й працездатності досліджує вплив відхилень технологічних параметрів (температури, тиску та ін.) від регламентних режимів з погляду виникнення безпеки; логіко-графічні методи аналізу дерев відмов і подій; аналіз критичності - визначає й класифікує елементи для вдосконалення системи та інші.

Для того щоб визначити ризики на нормально працюючому підприємстві необхідно мати таку інформацію: характеристики природних та кліматичних умов; джерела всіх викидів та витоків небезпечних речовин; концентрації добових навантажень на людину. Необхідно розрахувати шкоду, що наноситься здоров'ю людини при добових навантаженнях, кількісно визначити рівні ризику, зіставити отримані рівні ризику зі значеннями що допускаються, та оцінити безпеку та ризики.

Визначення екологічних ризиків на підприємстві є можливим з допомогою використання індексів, так як для них є більше статистичних даних. Для цього необхідно встановити зв'язок між індексами та рівнем ризику¹. Була запропонована методика визначення індексів відносної небезпечності та індексу регіональної небезпечності². Оцінка ризику промислового підприємства знаходиться за допомогою індексу відносної небезпечності окремого підприємства. Індекс регіональної небезпечності дає змогу враховувати соціальні та географічні особливості регіону розташування підприємств.

Для визначення ризиків було розглянуто підприємство по виробництву аміаку, а саме технологічна схема виробництва азоту продуктивністю 1360 т/добу при тиску 31,5 МПа, яка складається з 5 основних апаратів. Для цієї установки були пораховані індекси відносної та регіональної небезпечностей по основному апарату установки – колони синтезу аміаку, які становлять 0,394. Ці значення були перераховані в рівні ризику й становлять $2,56 \cdot 10^{-7}$. Таке значення ризику показує задовільний рівень. Дану установку можна віднести до помірно небезпечного, це відповідає задовільному рівню за значенням ризику.

¹ Східно-європейський журнал передових технологій ½ (37) 2009 р. «Кількісні показники оцінки техногенної безпеки об'єктів»

² Журнал «Екологія та ресурси» Випуск 7 та 8 2003 р. «Розробка методики оцінки небезпечних видів діяльності промислових підприємств»

ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДУ МАНГАНУ (IV) У АМОНІЙ-ХЛОРИДНИХ РОЗЧИНАХ

Степанова О.П.

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

Протягом всіх років видобутку і збагачення оксидних марганцевих руд утворюються шлами, зберігання яких вимагає підтримання технічного стану хвостосховищ, контролю за впливом цих об'єктів на повітряне середовище і підземні води; крім цього, хвостосховища марганцевих відходів займають великі площі земель, що можуть бути використані для сільськогосподарських робіт. Чисельні пропозиції щодо використання марганцевих шламів у якості добавок у будівельні матеріали призводить до втрати 8-12 % марганцю, що міститься у шламів.

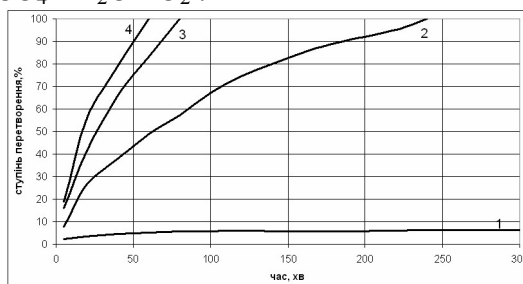
У зв'язку з цим виникає необхідність розробки нових шляхів утилізації мангану зі шламів. Перспективу має вилучення мангану в розчин при відновленні мангану(IV) до мангану (II) у сульфатнокислому розчині хлориду амонію, що може відбуватися за вірогідною реакцією:



Для перевірки цього припущення були проведені експериментальні дослідження реакції (1) у розчині хлориду амонію $C = 175$ г/л при стехіометричному співвідношенні інших компонентів і температурах $t = (15-80)^\circ\text{C}$.

Ступінь проходження реакції контролювався за концентрацією Mn(II) у розчині трилонометрично. Для контролю за виділенням хлору організовано барботажа газу, що виділяється в ході реакції, через гідроксид натрію з подальшим рН-метричним титруванням. рН-метричним методом контролювалась також частка використання сульфатної кислоти.

Виявлено, що хлору виділяється значно менше ніж передбачалося за стехіометрією (1). У той же час при дотриманні відповідної тривалості процесу можна досягти стовідсоткового переходу Mn(IV) у Mn(II) . При цьому витрати сульфатної кислоти досягають тільки 1/3 частини за реакцією (1). Виходячи з цього можна припустити, що процес вилучення мангану у розчин в основному відбувається за реакцією [1]:



Температура, $^\circ\text{C}$: 1-15, 2-60, 3-70, 4-80.

Рисунок – Ступінь вилучення мангану в розчин

Температурна залежність процесу відновлення Mn(IV) в амоній-хлоридному розчині свідчить, що процес відбувається у дифузійній області, оскільки при збільшенні температури на 65°C швидкість процесу зростає тільки у вісім разів.

Робота виконана під керівництвом доц. Супрунчука В.І.

1. Роде Е.Я Кислородные соединения марганца. М.:Издательство академии наук СССР, 1952, 390с.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ДЕМІНЕРАЛІЗАЦІЇ І ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ШАХТНОЇ ВОДИ

Калініченко О.В., Король Л.І., Сприх О.С.
Черкаський державний технологічний університет
18006 м. Черкаси, бульвар Шевченка, 6.460.
ozon_gs@rambler.ru

Міста і селища на південному сході України постійно відчують дефіцит питної води. В багатьох містах і районах, що вважаються благополучними, не налагоджено цілодобове постачання питною водою. Відомо, що Донбас розташований в посушливому районі, цим природним фактором пояснюють недостатнє забезпечення населення питною водою. Однак, спеціалісти, що займаються проблемами відкачування і очистки шахтних вод стверджують, що вода на південному сході є і її багато. Потенційними джерелами є шахти, що вже не функціонують.

Спеціалізоване підприємство «Укршахтгідрозахист» займається відкачуванням живильної вологи з відпрацьованих шахт, щоб попередити підтоплення суміжних підприємств і прилеглих територій. Підприємство відкачує більше 100 кубічних метрів шахтної води щодоби. Ця вода піддається очистці від механічних домішок і скидається в невеликі річки Донбасу[1]. Цією кількістю води можна було б забезпечити значну частину населення, що страждає від нестачі питної води, але ця вода непридатна для побутового використання і пиття.

Шахтна вода кожного об'єкту відрізняється складом, що характеризується такими показниками: вмістом солей твердості, хлоридів, сульфатів, фенолів, важких металів. Цю воду можна використовувати без складної очистки для потреб технічного споживання, але для питного водопостачання необхідно проводити глибоку очистку. Зараз впроваджують методи демінералізації, що включають такі процеси: попередня очистка фільтрацією і відстоюванням, ультрафільтрація і зворотно осмотична очистка. Продуктивність таких установок до $1\text{ м}^3/\text{год}$. До води, що піддається зворотному осмосу, висуваються вимоги, що обмежують вміст солей, завислих речовин і механічних домішок.

На кафедрі хімічної технології неорганічних речовин провели дослідження процесу попереднього очищення підземної води методом електрохімічного пом'якшення і знезараження. В якості об'єкту дослідження використали реальну підземну воду однієї з шахт Донбасу. В електролізному реакторі розміщені металеві електроди, з'єднані з негативним і позитивним полюсами постійного струму. Реактор розділений спеціальними мембранами на катодну і анодну камеру. робота яких забезпечує можливість значно знизити солевміст. Кальцій, магній і солі жорсткості випадають в осад, утворюючи пластівці. Хлор-іони, що містяться в шахтній воді, перетворюються в активний хлор-газ, котрий вбиває бактерії. Після відстоювання і фільтрування реакція води стає майже нейтральна. Цю воду можна використовувати в теплообмінниках, щоб попередити відкладення солей на поверхні трубок. Змінюючи час електроактивації і силу струму, визначили параметри, що забезпечують ступінь очистки від солей твердості на 65-85%, від хлоридів і сульфатів на 40-60%.

Витрати електроенергії на очистку складають 50 коп. на 1 м^3 . Далі воду можна опріснювати і кондиціювати, наприклад, за допомогою іонообмінних фільтрів. З концентрованого розчину солей можна вилучити солепродукти відомими методами.

Робота проводилася під керівництвом д.т.н., професора Столяренка Г.С. і Паранько Н.Г.

РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДУ ОТРИМАННЯ ЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ ЯК АЛЬТЕРНАТИВНОГО ВИДУ БІОДИЗЕЛЮ

Ющенко С.Л.

Черкаський державний технологічний університет

18006 м. Черкаси, бульвар Шевченка, б. 460

ozon_gs@rambler.ru

Використання сучасних видів пального, які виробляються з нафти викликає цілий ряд проблем пов'язаних із забрудненням довкілля (зокрема сприяє виникненню парникового ефекту). та тим що дані види палива є невідновлюваними.

Для вирішення цих проблем, люди намагаються знайти альтернативні відновлювані види пального.

Для заміни дизельного палива виробленого з нафти у світі почали виробляти біодизель, який складається з метилових естерів жирних кислот. Біодизель виробляють з рослинних олій та метилового спирту шляхом реакції переестерифікації як правило лужним методом - під дією лужного каталізатора (KOH або NaOH). Проте метиловий спирт, як один із компонентів сировини для виробництва біодизелю є досить токсичною сполукою, крім того його вартість досить значна, і залежить від ціни на природний газ, з якого його виробляють.

Альтернативною є заміна метилового спирту на етиловий для виробництва етилових естерів жирних кислот як біодизелю. Проте переестерифікація тригліцеридів жирних кислот (жирів) етиловим спиртом (навіть абсолютним) відбувається з меншою ефективністю, тому вихід готового продукту та його якість нижчі. Це також призводить до того, що часто при певних несприятливих умовах не відбувається відділення гліцерину від біодизелю. Для підвищення ступеню переестерифікації використовують більш ефективні каталізатори, такі як алоксиди лужних металів, проте вони значно дорожчі за звичайні лужні каталізатори. Тому отримання біодизелю з використанням етилового спирту в світі майже не практикується.

Нами досліджено та розроблено технологію виробництва біодизелю з використанням етилового спирту замість метилового, яка передбачає використання нового альтернативного каталізатору. В цій технології передбачається отримання каталізатору у технологічній схемі із дешевих та доступних компонентів.

Було проведено лабораторні дослідження, які показали що при використанні нового каталізатора та етилового спирту, процес отримання біодизелю відбувається з максимальним відділенням гліцеринової фази від естерної, так як і при використанні метилового спирту, тоді як при використанні звичайного каталізатора та етилового спирту реакційна маса взагалі не розділилася на фази. Ступінь перетворення олії у біодизель при отриманні етилових естерів жирних кислот за допомогою нового каталізатора становить 97%, а ступінь перетворення олії у біодизель при отриманні етилових та метилових естерів жирних кислот з використанням стандартного каталізатору (KOH) становить відповідно 95 та 75 %. Якість отриманого з етанолу біодизелю така сама як і біодизелю з метанолу. При дослідженні реакційна маса добре перемішувалася, час реакції становив 2 год., температура реакційної маси - 40°C.

Наведені дані свідчать про високу ефективність розробленого каталізатора при проведенні процесу отримання етилових естерів жирних кислот, та можливість його використання у технології виробництва біодизелю.

Розроблена технологія дозволить отримувати біодизель із сировини виключно природного та вітчизняного походження, що підтримає вітчизняних виробників, та знизить залежність України від пального виробленого з імпортованої нафти.

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

ЛІГНОЦЕЛЮЛОЗНІ НАНОМАТЕРІАЛИ (АНТИОКСИДАНТИ І СОРБЕНТИ) ЕКОЛОГІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ З РОСЛИННИХ ВІДХОДІВ

Ніколайчук А.А., Картель.М.Т.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАНУ
03164, Київ, вул.генерала Наумова, 17, Факс - 424-35-67
e-mail: a_nikolaychuk@ukr.net

Більшість природних матеріалів являють собою композити із макромолекул лігніну, целюлози і геміцелюлози. Використання рослинних відходів дозволяє, крім вироблення основних харчових продуктів, одержувати природні сорбенти, біоактивні добавки та ін.

В даній роботі поставлена мета отримати наноструктурні лігноцеллюлозні матеріали на основі рослинної сировини, з новими сорбційними властивостями як до речовин органічного походження, так и до іонів металів.

Підходи до переробки рослинної сировини мають базуватися на принципах “зеленої хімії”, які виключають використання токсичних реагентів і дозволяють мінімізувати навантаження на зовнішнє середовище.

В ході виконання роботи були розроблені методики та визначені оптимальні технологічні параметри модифікування рослинної сировини та синтезу наноматеріалів лігноцеллюлозного типу з заданою хімією поверхні.

Отримані результати експериментальних досліджень (електронна мікроскопія, ІЧ-, ЯМР-, і мас-спектрометрія) допомагають встановити наноструктурну організацію дилігнолів рослинної сировини (лузга насіння гречки, соняшника, какавелли, обрубаних качанів кукурудзи, кісточки вишні, черешні, сливи, абрикосу, персика, шкаралупи лісового і волоського горіхів, томатні вижимки), а також систематизувати і узагальнити накопичені до цього часу знання щодо будови лігніну як полімеру і встановити залежність молекулярної організації лігніну та його біополімерних комплексів, зокрема з целюлозою, від походження рослинного матеріалу.

Дано оцінку структурно-сорбційним характеристикам отриманих матеріалів (об’єм пор, питома поверхня, розподілення пор за розмірами). Показано залежність сорбційних властивостей (вилучення іонів важких металів Cu, Pb, Sr, Ni, Cd та органічних барвників (речовин - маркерів): метиленового синього, метилового фіолетового та конго-червоного із модельних розчинів) композиційних лігноцеллюлозних конгломератів від їх будови. Досліджено органолептичні та фізико-хімічні показники лігноцеллюлозних матеріалів.

Узагальнення і аналіз результатів дозволяє сформулювати нові підходи до експериментального моделювання процесів біосинтезу і досліджень топологічної і надмолекулярної структури лігніну для отримання наноматеріалів.

Результати досліджень сорбційних властивостей дають можливість впровадження отриманих матеріалів в медицину і в харчову промисловість як сорбентів, антиоксидантів і біодобавок, для вирішення цілого ряду екологічних і медичних проблем. Отримані лігноцеллюлозні матеріали можуть бути використані також для створення біологічних добавок, комбінованих препаратів з більш високою детоксикуючою, антиоксидантною та корегуючою активністю.

Реалізація такої стратегії дасть змогу розбудувати цивілізовану, екологічно - безпечну інфраструктуру поводження з відходами, а також повертати у господарський обіг мільйони тон додаткових ресурсів та випускати на мільярди гривень корисної продукції.

КОНДИЦІОНУВАННЯ ВОДИ ПОВЕРХНЕВИХ ДЖЕРЕЛ З ВИКОРИСТАННЯМ КОМБІНОВАНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КОАГУЛЯЦІЇ – УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЇ

Аспірант Светлейша О.М., аспірант Козлов П.В.

Національний технічний університет України Київський політехнічний інститут
aves_@rambler.ru

Все більше уваги в даний час приділяється дослідженню та розробці нових перспективних методів очистки води, більш компактних, дешевих, простих в експлуатації й екологічно безпечних порівняно з традиційними.

Перспективним для дослідження та розробки є комбінований метод очищення води, що включає окрім мембранного розділення коагуляцію. Цікавим є використання коагулянтів перед ультрафільтрацією, без проміжних стадій, таких як механічне фільтрування та освітлення, що дозволить спростити технологічну схему процесу очищення води. При правильному виборі коагулянту та підборі оптимальних технологічних умов можливо значно покращити якість пермеату та техніко-економічні характеристики процесу розділення. Використання методу ультрафільтрації передбачає зменшення кількості стадій необхідних для кондиціонування води поверхневих джерел для різноманітних цілей, а саме відпадає необхідність в попередньому знезараженні води, механічному фільтруванні та коагуляції як самостійних процесах, а в деяких випадках і в пост дезинфекції.

Метою дослідження є вивчення та оптимізація процесу кондиціонування води р. Дніпро з використанням комбінованої технології, що включає коагуляцію та ультрафільтрацію.

Дослідження проводилися з використанням ультрафільтраційної пілотної установки, що розміщена на ТЕЦ5 (Київ). Основними складовими пілотної установки є мембранний модуль з мембраною Omexell 2680 продуктивністю 2 м³/год, накопичувальна ємність для пермеату, компресор та наноси. Вода з трубопроводу подається на механічний фільтр (рейтинг фільтрації 130 мкм), далі на мембранний модуль, після чого фільтрат збирається в накопичувальну ємність. Очищення мембрани проводиться зворотнім током фільтрату та повітряною продувкою.

На даному етапі дослідження варіювалися наступні параметри: вид та доза коагулянту, рН вихідної води, частота зворотних промивок. Також досліджувалась необхідність використання флокулянту. Результати досліджень наведено в таблиці.

	ХПК, мг/л	Кольоровість, град	Мутність, мг/л
Вихідна вода (р.Дніпро)	10,8	94	0,8
Вимоги до очищеної води	4	20	0,5
Вода після ультрафільтрації (УФ)	9,7	75	0
Вода після коагуляції + УФ	5,3	27	0
Вода після коагуляції з використанням флокулянту + УФ	2,8	12,8	0

Під час дослідження було виявлено, що ультрафільтрації, як самостійного методу, недостатньо для отримання води задовільної якості. Дозування коагулянту призводить до значного покращення процесу очищення води, ступінь очищення води по ХПК складає 45 %, кольоровість знижується на 20 %. При додаванні флокулянту ступінь очищення води по ХПК складає 74 % та кольоровість знижується на 86 %. Результати досліджень показали високу ефективність використання комбінованої технології, що включає коагуляцію та ультрафільтрацію для кондиціонування води.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПЛЕКСУ ЄВРОПІУ (III) З ПІПЕМІДІЄВОЮ КИСЛОТОЮ

Дашкевич Г.Т., Миндру Н.І., Малинка О.В.

Одеська національна академія харчових технологій,
65033, м.Одеса, вул.Канатна, 112, тел. (0482) 29-10-12
onahtan@yandex.ru

Піпемідієва кислота (2-піперазин-5-оксо-8-етил-5,8-дигідропіридо(2,3-d)піримидин-6-карбонова кислота) відноситься до похідних 4-хінолону, які являють собою групу нових високоефективних антибактеріальних препаратів, широко застосовуваних у сучасній медичній практиці при терапії різних захворювань.

Піпемідієва кислота (ПК) утворює з іонами європію Eu(III) комплексну сполуку, у якій здійснюється сенсibilізація люмінесценції за рахунок внутрішньомолекулярного переносу енергії збудження від ліганду до іону лантаніду. У спектрі поглинання ПК наявні дві смуги поглинання з максимумами при 278 нм та 365 нм. Молярний коефіцієнт поглинання першої смуги складає 90000, що обумовлює можливість ефективного поглинання світлової енергії. Енергія триплетного рівня ПК складає 22350 см⁻¹, тобто можлива передача енергії збудження ліганду на енергетичний рівень ⁵D₂ (21500 см⁻¹) лантаніду з наступною безвипромінювальною дезактивацією до першого збудженого стану ⁵D₀ (17300 см⁻¹). Найбільш інтенсивною в спектрі люмінесценції комплексу європію є смуга з максимумом випромінювання при 612 нм, що відповідає переходу ⁵D₀ → ⁷F₂ (Рис.1).

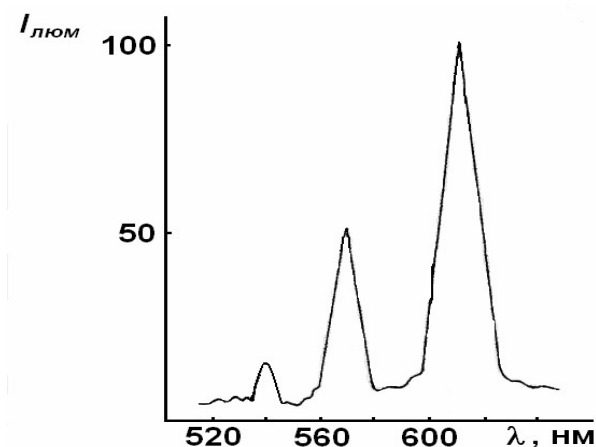


Рис.1. Спектр люмінесценції Eu(III) в комплексі з ПК

Додецил-, тридецил-, тетрадецил- і гексадецилсульфат натрію викликають збільшення $I_{\text{люм}}$ європію в комплексі в 30-50 разів. Встановлено, що в присутності аніонних поверхнево-активних речовин (АПАР) відбувається значне зниження енергії триплетного рівня ліганду на 1850 см⁻¹. При цьому енергія триплетного рівня ПК складає 20500 см⁻¹. Це безумовно сприяє зменшенню безвипромінювальних втрат енергії збудження і більш ефективній на іон лантаніду. Про це свідчить і зростання часу життя комплексу у присутності АПАР. Як показав експеримент, час життя комплексу в присутності додецилсульфату натрію зростає в 2.4 рази й становить 362 мкс (150 мкс у відсутності АПАР). Отримані результати підтверджують припущення про те, що молекули аніонного ПАР, що входять у внутрішню сферу комплексу, сприяють його дегідратації й тим самим зменшенню безвипромінювальних втрат енергії збудження.

СИНТЕЗ НЕОЧИЩЕНОГО СУЛЬФАТУ АЛЮМІНІЮ МЕТОДОМ СУЛЬФАТИЗУЮЧОГО ВИПАЛУ

Ковтун Є. В., Атаманюк І.В., Сазонова О.Ю.

Національний технічний університет України „Київський політехнічний
інститут”, ХТФ, каф. ТНР та ЗХТ
пр. Перемоги 37, корпус 4
magistr6xtftn@rambler.ru

В світовій практиці коагуляційного водоочищення спостерігається тенденція заміни рідких коагулянтів на порошкоподібні (або гранульовані), але оскільки світових і вітчизняних аналогів порошкоподібних (або гранульованих) реагентів – неорганічних флококоагулянтів-сорбентів майже немає, науковою проблемою є вивчення умов отримання нового класу ефективних порошкових коагулянтів, флококоагулянтів та коагулянтів-сорбентів на основі вітчизняної природної сировини, відходів одержання з природної сировини концентратів та синтетичних неорганічних речовин з поглинальною здатністю щодо іонів важких металів, радіонуклідів, нафтопродуктів і органічних домішок для очищення природних, стічних, викидних та ґрунтових вод. Виробництво подібних коагулянтів-сорбентів починає мати розвиток за кордоном, але відсутнє в Україні (потреби в ньому частково задовольняються за рахунок коштовного імпорту). А тим часом виробництво подібного продукту може бути відносно простим у технологічному і технічному оформленні і організованим за нескладною схемою та на стандартному обладнанні не тільки на будь-яких хімічних, а й навіть і на нехімічних підприємствах, у тому числі і для власних потреб. До того ж виробництво сульфату алюмінію, засноване на використанні в якості сировини каоліну (навіть такого, що не задовольняє вимогам інших виробництв, що застосовують його у власних технологічних схемах, - порцеляново-фаянсова, целюлозно-паперова промисловість тощо) особливо актуальне саме на Україні. В нашій країні відчувається нестача високоякісної алюмовмісної сировини (бокситів, нефелінів і інш.), а запаси каолінових глин майже невичерпні.

В роботі проведені дослідження процесу одержання коагулянту – неочищеного сульфату алюмінію методом прямого спікання алюмінійвмісної сировини з сульфатною кислотою. В дослідях використовували каолін Просянівського родовища України (вміст Al_2O_3 складає 36 -38 %мас.).

Пошук раціональних умов синтезу коагулянту здійснено за допомогою планування експерименту, при цьому змінювали такі фактори : концентрацію та дозу сульфатної кислоти, температуру синтезу. Встановлено, що при підвищенні концентрації сульфатної кислоти від 75 до 85 %мас. при її стехіометричній нормі і температурі 300°C вміст водорозчинного алюмінію в готовому продукті досягає 17,2%; збільшення дози кислоти до 1,2 від стехіометрії призводить до зростання вмісту водорозчинного алюмінію лише до 18%.

Експериментально виявлено, що при повільному підвищенні температури від 150 до 300°C за стехіометричної норми 80%-вої сульфатної кислоти вміст водорозчинного алюмінію в порошкоподібному продукті досягає 22,6% мас.

Робота виконана під керівництвом асистента кафедри ТНР та ЗХТ Крилець Г.В.

УДАЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ФЛОТОЭКСТРАКЦИЕЙ

Феденко Ю.Н., Капустина Т.И., Коломиец Е.А.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

03056, Украина, г.Киев, пр.Победы 37 корп. 4

e-mail: fedenkoura@mail.ru

В настоящее время, когда развитие промышленности, транспорта, коммунального хозяйства привело к широкомасштабному загрязнению поверхностных вод неочищенными стоками, очистка воды стала одним из самых востребованных технологических процессов, а вопросы ее усовершенствования приобрели особую актуальность.

Значительную массу загрязняющих веществ в окружающую среду в виде токсичных ионов тяжелых металлов вносит металлообрабатывающая промышленность и гальваническое производство. Оно относится к наиболее экологически небезопасным производствам и поэтому требует постоянного усовершенствования существующих и разработки новых эффективных и более экономичных методов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Наиболее распространенным методом очистки отработанных кислых растворов гальванических ванн является осаждение ионов тяжелых металлов в виде гидроксидов, а воды от промывки деталей после нанесения покрытия – нейтрализацией щелочными реагентами. После такой очистки в воде остается в растворенном состоянии от 5 до 100 мг/дм³ ионов тяжелых металлов. Выбор оптимального, экологически безопасного технологического процесса очистки промышленных сточных вод – достаточно сложная задача.

К числу распространенных методов очистки сточных вод от токсичных металлов относятся флотация и экстракция. Экстракция эффективна, когда концентрация токсичных веществ превышает 1 г/л, а кислотность водной фазы высока. При выделении металлов из более разбавленных растворов применение экстракции нецелесообразно из-за повышенного расхода дорогостоящих экстрагентов. Ионная флотация, в свою очередь, высокопроизводительна и эффективна при переработке низкоконтентированных растворов, однако в этом случае часто наблюдается загрязнение пенного продукта очищаемым раствором и содержащимися в нём примесями. Флотоэкстракция является комбинацией ионной флотации и жидкостной экстракции и сочетает положительные стороны обоих методов. Под флотоэкстракцией понимают такой флотационный процесс, при котором сфлотируемое вещество (сублат) концентрируется в тонком слое органической несмешивающейся с водой жидкости, находящейся на поверхности водной фазы. В отличие от обычной жидкостной экстракции, в данном процессе массопередача из водной в органическую фазу происходит с участием пузырьков газа. Процесс реализуется при небольших расходах газа, не разрушающих верхний слой органической жидкости. Сублат может как растворяться на поверхности жидкости, так и образовывать взвесь, которая удерживается благодаря смачиванию.

В данной работе исследована возможность удаления ионов никеля (II) и меди (II) методом флотоэкстракции с использованием в качестве собирателей калиевых и натриевых мыл жирных кислот, а в качестве флотоэкстрагентов изоамилового спирта и изоамилацетата.

Концентрации ионов никеля и меди в модельных растворах 20–200 мг/дм³. Объём раствора 100 см³. Объём флотоэкстрагента 5 см³.

Установлено оптимальное мольное соотношение Me : ПАВ = 1:1,5; степень извлечения металлов при данном соотношении достигает 99 %.

При удалении металлов из модельных растворов с pH меньше 6, степень извлечения металлов около 50%. При увеличении pH до 6 – 7 степень извлечения увеличивается до 99%. Оптимальная продолжительность процесса флотоэкстракции 15 – 25 минут. Этого времени достаточно для переноса сублата в органический слой.

Работа выполнена под руководством ст. преп. Обушенко Т.И.

ФЛОТОЕКСТРАКЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ ЗАЛІЗА ІЗ СТІЧНИХ ВОД*Ворожцов М.А., Демиденко М.М., Батюк В.О., Банюк К.М.*

Національний технічний інститут України «Київський політехнічний інститут»

03056, Україна, м. Київ, пр. Перемоги 37 корп.4

E-mail: w_max@mail.ru

Важкі метали належать до числа найнебезпечніших у біологічному відношенні забруднювачів навколишнього середовища. 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.

Екологічною проблемою України є шахтні води. Основні домішки, які знаходяться в шахтних водах, це Al, Cu, Fe, Zn, Ni, Ti й ін. У цей час в Україні технологія очищення шахтної води включає тільки попереднє освітлення від механічних домішок і завислих речовин у відстійниках, очищення ж від іонів важких металів не проводиться. Це призводить до їх скидання у водойми в концентраціях, які на порядки перевищують ГДК.

Тому пошук методів, що дозволяють ефективно очищувати стічні води від іонів важких металів - є одним з основних напрямків розвитку технологій водоочистки.

Флотоекстракція – досить новий і маловивчений метод видалення домішок з води. Однією з багатьох особливостей цього методу є можливість багаторазового концентрування іонів металів у невеликих об'ємах органічного розчинника не залежно 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 пальмітату калію, підібрано органічну фазу, в якій сублат «залізо - пальмітат калію» розчинявся. Найкращим виявився ізоаміловий спирт.

Безпосередньо процес флотоекстракції проводився в скляній колонці, виконаній у вигляді циліндра, дном якого служив фільтр Шота. Через пористу перегородку подавався азот під тиском з балону. Щоб уникнути можливих змін об'єму розчину, азот пропускався через склянку Дрекселя з водою для насичення водяною парою. Витрати азоту контролювали ротаметром. Пробу на аналіз залишкових концентрацій іонів заліза відбирали через кран. Процес флотоекстракції проводили до постійних залишкових концентрацій іонів металу.

Досліджено закономірності ступеня вилучення іонів заліза для концентрацій, мг/дм³: 10, 25, 50. Максимальний ступінь вилучення для іонів заліза спостерігається при мольному співвідношенні металу до пальмітату калію 1:2 та становить – 99 %. Найкраще процес проходить при рН 7 – 8, що пояснюється повнотою осадження гідроксиду металу (за даними потенціометричного титрування гідроксид заліза починає утворюватись при рН 6 – 7).

Оптимальний об'єм органічної фази 5 см³. Утворений сублат має невелику щільність і може самочинно підніматися на поверхню флотоекстрагенту, чим полегшує флотацію та скорочує тривалість всього процесу. Оптимальний час проведення процесу з використанням органічного розчинника – ізоамілового спирту – 20 хв.

Робота виконана під керівництвом ст. викладача Обушенко Т.І.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ

Клюєвська К.С., Ащеулова О.В., Непошивайленко Н.О., Корниенко І.М.
Дніпродзержинський державний технічний університет
м. Дніпродзержинськ, вул. Дніпробудівська 2,
[www.dstu_katerina@mail.ru](mailto:katerina@mail.ru)

В процесі ландшафтно-екологічної практики проведена дослідницька робота з оцінки екологічного стану водних об'єктів, розташованих в зоні впливу значного промислового центру чорної, будівельної та хімічної промисловості. Було поставлене завдання визначити хімічні показники (запах, колір, показник кислотності рН, сухий залишок, завислі речовини - за атестованими методиками) окремих водних об'єктів, що розташовані як безпосередньо на території міста Дніпродзержинська, так і за його межами.

Досліджено наступні об'єкти:

А) Гідрологічна мережа р. Дніпро селітебної зони м. Дніпродзержинська: 1 - Єлізаветівський котлован; 2-Курилівський котлован; 3 -дренажний канал (в межах міста); 4-причал; 5 - лодочна станція; 6 - р. Дніпро (територія промислового підприємства «Демос»); 7- затока р. Дніпро.

Б)Меліоративна (дренажна) система зливової каналізації м. Дніпродзержинська (промзона): 8 - тупик трамвая №4; 9 - насосна станція зливової каналізації; 10-річка Коноплянка;

В)Яружно-балкова система: 11-Самишина балка та 12-балка Ясинова (в межах міста); 13-балка Гаврашівська та 14-Римський ставок (30-ти кілометрова зона за містом);

За пробою №8 показник рН дорівнює 6,10, тобто вода містить велику кількість розчинених кислот, що є наслідком близького розташування цілої низки підприємств міста Дніпродзержинська (ВАТ «ДМК», ВАТ «Дніпровагонмаш», ВАТ «ТехноНіколь» та ін.), з яких атмосферні, зливові та стічні води безпосередньо потрапляють до зливової каналізації та акумулюються там. Значення рН у точках № 6,7 має деяке зниження показника, не дивлячись на те, що об'єкти також розташовані у промисловій зоні. Це можна пояснити зниженням концентрації за рахунок збільшення об'ємів води. Оскільки проби 6,7 (р. Дніпро (територія промислового підприємства «Демос»), та затока р. Дніпро) були відібрані в більш великій водоймі.

Відносно сухого залишку в об'єктах №6,9,10 відбувається значне відхилення від встановлених нормативів (не більше 1000 мг/л).

Серед об'єктів гідрологічної мережі р. Дніпро селітебної зони м. Дніпродзержинська лише один відрізняється дуже високою кількістю сухого залишку у воді (№6 - р. Дніпро (територія промислового підприємства «Демос»), № 9 (насосна станція зливової каналізації) та № 10 (річка Коноплянка) через високе техногенне навантаження. За графіком, також видно, що проби № 13 (балка Гаврашівська) та № 14 (Римський ставок) характеризуються найнижчим рівнем кількості сухого залишку.

За даними спостережень, відносно кількості завислих речовин на об'єктах № 4,5,6 спостерігається найбільше відхилення від фону. Який на 2008 рік складає 7мг/л (ГДК 0,25 до фону). Ці об'єкти знаходяться в промисловій зоні міста Дніпродзержинська. Таким чином на їх екологічний стан здійснюється сильний антропогенний вплив.

РОЗРОБКА МЕТОДУ ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ БІОРОЗКЛАДУ АНІОННИХ ТА НЕІОНОГЕННИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ЯК КОМПОНЕНТІВ СИНТЕТИЧНИХ МІЮЧИХ ЗАСОБІВ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Слотюк Т.П.

Національний технічний університет України «КПІ»
Хіміко-технологічний факультет, кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології
03056, м.Київ, пр-т Перемоги,37, корпус 4
e-mail: apocalyptica2006@ukr.net

Велику небезпеку забруднення води становлять аніонні (АПАР) та неіоногенні поверхнево-активні речовини (НПАР), що широко використовуються в якості компонентів миючих засобів. Цільове призначення ПАР як миючих засобів обумовлює потрапляння майже всього об'єму їх виробництва в стічну воду, яка, в свою чергу, забруднює поверхневі водойми, ґрунтові води, ґрунт. Хімічні та фізико-хімічні методи очистки стоків не вирішують проблеми забруднення води поверхнево-активними речовинами, оскільки при використанні цих методів ПАР, як правило, лише концентруються або руйнуються частково, а не повністю розкладаються до води, вуглекислого газу та інших найпростіших продуктів. Повна деструкція детергентів здійснюється мікроорганізмами, на використанні яких базуються всі біологічні методи очистки води.

Метою даної роботи є розробка методики визначення ступеня біологічного розкладу аніонних та неіоногенних ПАР у водному середовищі.

Пропонується метод визначення ступеня біорозкладу ПАР згідно з методикою ДСТУ 2161-93 у відповідності до Директиви №73/405/ЄЕС. За цією методикою в лабораторних умовах здійснюється моделювання біологічного розкладання ПАР на станціях біологічної очистки води. Розчин досліджуваної ПАР змішують з певною кількістю стічної води та активного мулу. Туди ж вносять певну кількість розчину олігоелементів для живлення мікроорганізмів активного мулу. Дану суміш аерують протягом 7 діб з метою визначення ступеня первинного розкладання ПАР.

Окремо для аніонних та неіоногенних ПАР було розроблено та відпрацьовано наступні методики.

Для визначення НПАР було проведено ряд досліджень, які базуються на фотометричному визначенні цих речовин у комплексі з йодом та роданокобальтатом амонію, але результати, одержані за цими методами, не можна вважати адекватними, оскільки в першому випадку утворюється мутний розчин, а в другому — одержана кількість НПАР залежить від тривалості екстракції.

Досить простим та точним виявився метод, що базується на потенціометричному титруванні НПАР стандартним розчином тетрафенілборату натрію в присутності ПАР-селективного електрода як індикатора. В якості електродно-активної речовини індикаторного ПАР-селективного електрода використовувався іонний асоціат додецилсульфату натрію з метиленовим блакитним. Електрод наповнювався водним розчином лаурилсульфату натрію. Зовнішній електрод порівняння – хлорсрібний, заповнений насиченим розчином хлориду калію.

Для визначення АПАР було відпрацьовано дві методики. Перша з них базується на двохфазному титруванні розчину аніонної ПАР у присутності змішаного індикатора ДБС з ДФ (димідіумбромід у дисульфінаті) розчином ЦПХ (хлоридом цетилпіридинію). Друга методика заключається у фотометричному визначенні АПАР, що зв'язана в комплексну сполуку з метиленовим блакитним. Розходження між результатами за цими методами складає 0,2 %.

Робота виконана під керівництвом к.х.н. Маковецької Л.І.; доц. Толстопалової Н.М.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОГО СТАНУ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ

Клюєвська К.С., Ащеулова О.В., Непошивайленко Н.О., Корниєнко І.М.
Дніпродзержинський державний технічний університет
Україна, обл. Дніпропетровська, м. Дніпродзержинськ
www.dstu_katerina@mail.ru

В процесі ландшафтно-екологічної практики проведена дослідницька робота з оцінки екологічного стану водних об'єктів, розташованих в зоні впливу значного промислового центру чорної, будівельної та хімічної промисловості. Було поставлене завдання визначити хімічні показники (запах, колір, показник кислотності рН, сухий залишок, завислі речовини - за атестованими методиками) окремих водних об'єктів, що розташовані як безпосередньо на території міста Дніпродзержинська, так і за його межами.

Досліджено наступні об'єкти:

А) Гідрологічна мережа р. Дніпро селітебної зони м. Дніпродзержинська: 1 - Єлізаветівський котлован; 2-Курилівський котлован; 3 -дренажний канал (в межах міста); 4-причал; 5 - лодочна станція; 6 - р. Дніпро (територія промислового підприємства «Демос»); 7- затока р. Дніпро.

Б)Меліоративна (дренажна) система зливової каналізації м. Дніпродзержинська (промзона): 8 - тупик трамвая №4; 9 - насосна станція зливової каналізації; 10-річка Коноплянка;

В)Яружно-балкова система: 11-Самишина балка та 12-балка Ясинова (в межах міста); 13-балка Гаврашівська та 14-Римський ставок (30-ти кілометрова зона за містом);

Перша – тупик трамвая №4 – показник рН в цій точці дорівнює 6,10, тобто вода містить велику кількість розчинених кислот, що є наслідком близького розташування цілої низки підприємств міста Дніпродзержинська (ВАТ “ДМК”, ВАТ “Дніпровагонмаш”, ВАТ “ТехноНіколь” та ін.), з яких атмосферні, зливові та стічні води безпосередньо потрапляють до зливової каналізації та акумулюються там. Значення рН у точках № 6,7 має деяке зниження показника, не дивлячись на те, що об'єкти також розташовані у промисловій зоні. Це можна пояснити зниженням концентрації за рахунок збільшення об'ємів води. Оскільки проби 6,7 (р. Дніпро (територія промислового підприємства «Демос»), та затока р. Дніпро) були відібрані в більш великій водоймі.

Відносно сухого залишку в об'єктах №6,9,10 відбувається значне відхилення від встановлених нормативів (не більше 1000 мг\л).

Серед об'єктів гідрологічної мережі р. Дніпро селітебної зони м. Дніпродзержинська лише один відрізняється дуже високою кількістю сухого залишку у воді (№6 - р. Дніпро (територія промислового підприємства «Демос»), № 9 (насосна станція зливової каналізації) та № 10 (річка Коноплянка) через високе техногенне навантаження. За графіком, також видно, що проби № 13 (балка Гаврашівська) та № 14 (Римський ставок) характеризуються найнижчим рівнем кількості сухого залишку.

За даними спостережень, відносно кількості завислих речовин на об'єктах № 4,5,6 спостерігається найбільше відхилення від фону. Який на 2008 рік складає 7мг/л (ГДК 0,25 до фону). Ці об'єкти знаходяться в промисловій зоні міста Дніпродзержинська. Таким чином на їх екологічний стан здійснюється сильний антропогенний вплив.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ВУГЛЕВОДНІВ.

Лазаренка В.

НТУУ «КПІ» ОКБ «Шторм» ОНІЛ «Реактор»

Зниження втрат нафтопродуктів займає значне місце при розв'язанні проблеми економії та раціонального використання паливно-енергетичних ресурсів в Україні. За оцінками експертів, незворотні втрати палив та інших нафтопродуктів кожен рік складають більше 180 тис. тонн.

Причиною втрат нафтопродуктів можуть бути як природні фактори, так і порушення правил експлуатації, недосконалість технічних процесів, аварії. Серед цих втрат значна частину складають втрати нафтопродуктів від випаровування. За оцінками спеціалістів, вони складають до 80 %. Дуже важливо є те, що випаровування нафтопродуктів спричинює не тільки кількісні втрати, але і якісні. Оскільки при цьому найбільш інтенсивно випаровуються найбільш цінні леткі фракції нафтопродуктів.

В роботі теоретично на основі першого закону Рауля обґрунтовано метод використання модифікуючих присадок до нафтопродуктів з метою цілеспрямованого впливу на їх фізико-хімічні властивості. Стандартний метод визначення тиску насиченої пари є трудомістким і недостатньо чутливим, не дає можливості швидко визначати вплив домішки на зміну тиску насиченої пари.

Тому з метою дослідження впливу модифікуючої присадки на інтенсивність процесу випаровування палив було розроблено експрес-методику диференціального вимірювання тиску насичених парів. Зміст цієї методики полягає у визначенні різниці тисків насиченої пари двох проб нафтопродукту, в одну з яких введено присадку..

З метою зменшення втрат від випаровування було синтезовано присадку на основі олеату цинку та проведені дослідження її впливу на бензин АІ-95 за експрес-методикою диференціального визначення тиску насичених парів. Також було встановлено зв'язок між поверхневим натягом індивідуальних вуглеводнів та інтенсивністю їх випаровування при введенні цієї присадки. Присадка дозволяє отримати зниження тиску насичених парів та збільшити поверхневий натяг досліджуваних нафтопродуктів, і таким чином запобігти втратам на 35 %.

Нау. кер.: Василькевич О. І., Степанов М. Б..

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛІЗОСЕЛЕКТИВНИХ ГІБРИДНИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ АНІОНІТІВ, ОТРУЄНИХ ГУМІНОВИМИ РЕЧОВИНАМИ

Малецький З.В., Сусь М.О.

Національний технічний університет України

„Київський політехнічний інститут”

Київ, 03056, пр. Перемоги, 37, (044) 241-94-43

mail@zahar.info

Очищення води від різноманітних типів розчинених домішок може бути ефективно реалізовано із застосуванням гібридних сорбентів [1, 2]. Зокрема, у попередніх дослідженнях [3] виявлена характерна для аніонітів, отруєних гуміновими речовинами у процесах демінералізації води, зміна сорбційних властивостей по відношенню до іонів важких металів. Можливість застосування відпрацьованих аніонітів для видалення із води іонів важких металів є також актуальною для обґрунтування шляхів утилізації багатотонних відходів підприємств енергетичної галузі [4].

Зниження експлуатаційних та ємнісних характеристик аніонітів зокрема пов'язано з накопиченням у фазі аніоніту природних гумінових речовин. Це призводить до деградації іонообмінних груп та часткового погіршення фізичних властивостей. Водночас аніоніти, отруєні гуміновими речовинами, можуть проявляти властивості гібридних сорбентів у процесах селективного видалення розчинених сполук заліза, міді та нікелю.

В рамках даної роботи проводилось дослідження сорбції розчинених сполук Fe (II) на свіжих та отруєних гуміновими речовинами аніонітах.

Дослідженню підлягали сім зразків аніонітів на основі стиролдивінілбензолу, з різними типами функціональних груп, будовою та гранулометричним складом. Зразки відповідних отруєних аніонітів отримані на промислових підприємствах України, де застосовувалися в процесах демінералізації та очищення води від органічних речовин. Отруєння аніонітів відбувалося за різних експлуатаційних умов.

Вивчення механізмів отруєння аніонітів гуміновими речовинами, а також сорбційного поглинання розчинених сполук Fe (II) проводили із застосуванням сучасних хімічних та фізичних методів досліджень: стереомікроскопії, інфрачервоної спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії, рентгенофлуорисцентної спектроскопії. Сорбцію сполук Fe (II) вивчали у динамічних умовах з використанням модельного розчину, що містив $6 \text{ мг/дм}^3 \text{ FeSO}_4$.

Встановлено, що в залежності від умов взаємодії аніонітів з гуміновими речовинами можливі два механізми отруєння – поверхневий або об'ємний. Визначено, що сорбція сполук феруму на отруєних аніонітах вища, ніж на свіжих, особливо у випадку поверхневого механізму отруєння. В той же час змінюється характер їх поглинання: присутність гумінових речовин сприяє утворенню пластівців коагулюючого феруму на поверхні аніоніту та збільшує їх адгезивну взаємодію. Це дає підстави розглядати отруєні аніоніти як гібридні сорбенти з властивостями контактних коагулянтів.

Таким чином, гібридні сорбенти на основі аніонітів, отруєних гуміновими речовинами, можуть використовуватись у водопідготовці для очищення води від розчинених сполук заліза.

Дослідження проведено в рамках спільного українсько-німецького гранду "Розробка нових поліфункціональних сорбентів на основі відпрацьованих іонітів".

1. Balley L. et al. Water Research, 2007, 41, p.1603.

2. Mitchenko T. et al. Int. Conf. on Ion Exchange. Japan, 1995, p.503.

3. Makarova N. et al. J. Ion Exchange, 2007, p.412.

4. Makarova N. Int. Workshop on Frontiers and Interfaces of Ion Exchange. Turkey, 2006.

ЗМЕНШЕННЯ ВТРАТ ТЕПЛОТИ В СИСТЕМІ «КАОЛІНІТ-СУЛЬФАТНА КИСЛОТА»

Кривець Г.В., Мурована Л.С.*

Національний технічний університет України

„Київський політехнічний інститут”

м. Київ пр. Перемоги 37 корп 4.

* Інститут технічної теплофізики Національної академії наук України

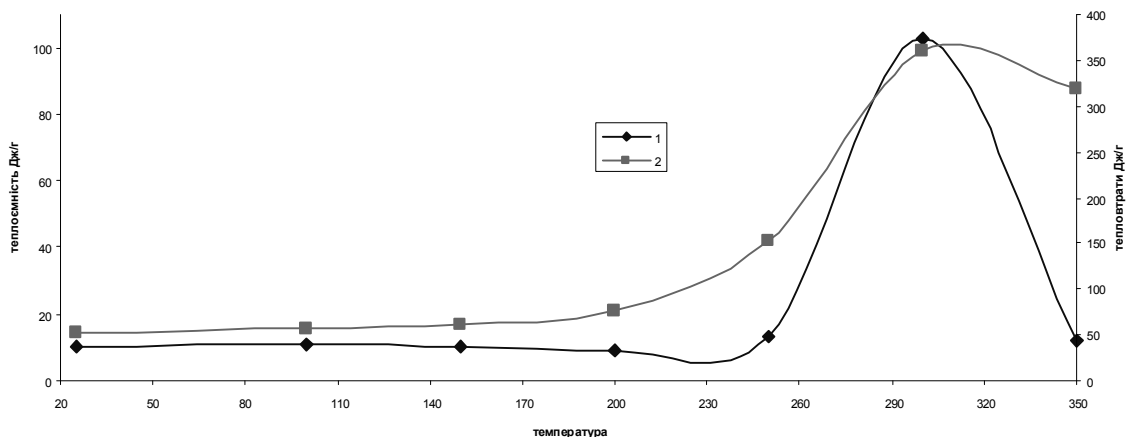
м. Київ вул. Желябова 2а

magistr6xtftnv@rambler.ru, mlyudmila@ukr.net

В промисловій практиці для отримання сульфату алюмінію використовують різні системи алюмінійвмісного компоненту та сульфатної кислоти. В якості алюмінійвмісного компоненту використовують боксити, каоліни, нефеліни тощо. Найбільш розповсюдженими є системи „боксит - сульфатна кислота” та „каолін - сульфатна кислота”. Особливий інтерес представляє система „каолін - сульфатна кислота”, оскільки Україна багата каоліновими глинами. За літературними даними [1] видно, що вилучення алюмінію з системи „каолін - сульфатна кислота” іде за високих температур і тому доцільно дослідити, як можна зменшити тепловтрати.

Досліджувана система: каолін Присянівського родовища та 80%-на сульфатна кислота. Дана система розглядалась в температурному інтервалі 25-350⁰С.

Оскільки рівень температури є порівняно невисоким, то при розгляданні шляхів передавання теплоти можна знехтувати передаванням теплоти шляхом випромінювання, крім того, припускаємо, що теплові втрати через конвективний теплоперенос є нехтовно малими, оскільки процес проходить в псевдооднорідному стані. Отже, основним способом передавання теплоти є теплопередавання. Для розрахунку тепловтрат системи за різних значень температури скористаємось рівнянням теплового балансу, але для розрахунків необхідно знати, як змінюється теплоємність системи зі змінням температури. Залежність теплоємності від температури отримали, користуючись значеннями теплоємностей окремих сполук та правилом адитивності. Дані залежності теплоємності та тепловтрат від температури наведені на рисунку.



1- залежність теплоємності від температури; 2- залежність тепловтрат від температури

Рисунок — Залежність теплоємності та тепловтрат від температури

Як видно з рисунку, недоцільно збільшувати температуру в системі «каолін – сульфатна кислота» вище 225-250⁰С, оскільки це призводить до різкого збільшення тепловтрат і, як наслідок, подорожчання процесу.

Література

1. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. – Л.: Химия, 1987. – 208 с.

СЕКЦІЯ № 6:
ХІМІЧНА КІБЕРНЕТИКА

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПРОМИСЛОВОГО ОБ'ЄКТУ ЯК ДЖЕРЕЛА ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРИ

Мацан В.Ю.

Національний технічний університет України «КПІ»

03056, пр. Перемоги 37, Київ, 241-76-12

Ідентифікація промислового об'єкту як джерела забруднення атмосфери можлива як безпосередня [1,2], так і з використанням методів моделювання. Згідно [2], пропонується підхід, що дозволяє організувати оперативний контроль джерел викидів на основі реалізації ідей функціональної апроксимації і цифрової фільтрації. Рішення даної зворотної задачі представлено у вигляді цифрового фільтру, де коефіцієнти цифрового фільтру $f_{j(i-r)} = G_{ji}$, $i=1, \dots, M+r-1$, G_{ji} - рішення зворотної задачі при $q_{jr}=1$, $q_{jk}=0$, $k \neq r$. Перевагою такого підходу є простота методу, але для цього необхідне встановлення датчиків, а це вимагає грошових витрат.

Для вирішення задачі ідентифікації промислового об'єкту, згідно [1], графічно або аналітично порівнюються профілі концентрації небезпечної речовини, один з яких отриманий в результаті систематичних спостережень на станції контролю, а другий розраховується теоретично для кожного можливого джерела забруднення з використанням співвідношення:

$$C(x, y, z, t') = f(x, y, z, t', MP, I, T')$$

де x, y, z - просторові координати точки; t' - час, що пройшов після аварійного викиду; MP - вектор метеопараметрів; I - вектор характеристик джерела забруднення; T' - топографічні характеристики.

Недоліком такого підходу є великий об'єм обчислень, але розроблені методи в [1] можуть бути використані на різних рівнях прийняття рішень у випадках екстремальних ситуацій на виробництвах.

Розглядається об'єкт - теплоелектростанція, до складу якої входять резервуари, апарати, сховища і т.д. Допускається, що при порушенні регламенту проведення технологічного процесу проходить розгерметизація або руйнування однієї з ємкостей, слідством чого є моментальне попадання в навколишнє середовище великої кількості шкідливої газоподібної речовини. Метою ідентифікації є встановлення точної ємкості, з якої відбулися викиди або координати на місцевості, по яких вона може бути ідентифікована. Для вирішення поставленої задачі розроблений програмний комплекс, що дозволяє визначити для кожного джерела кількість небезпечних хімічних речовин (НХВ), що поступили в атмосферу, при різних аваріях, просторово-часове поле концентрацій НХВ в атмосфері, розміри зон хімічного зараження, а також винуватця забруднення атмосфери. Розрахунки ведуться для точкових джерел.

В якості початкових даних задається метеорологічні параметри, характеристики самого джерела, і топографічні дані.

Література.

1. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В. Управление безопасностью химических производств на основе новых информационных технологий, учеб. пособие для высших учебных заведений, 2006. - 416 с.
2. Идентификация мощности источника загрязнения атмосферы на основе цифрового фильтра Кубанский государственный университет, Чубатов А.А., Кармазин В.Н., Education, Computing, Mathematics, 2007.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ГОРІННЯ ВОДОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА

Цепенда Ю. Я, Шахновський А.М.

Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”, кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів, Київ, Україна,
kxtp@list.ru

Робота присвячена практичним аспектам впровадження у енергетиці нових технологій, пов'язаних із необхідністю використання на теплоелектростанціях непроектного палива, а саме перспективного альтернативного водовугільного палива (ВВП) – водовугільної суспензії високої концентрації. На фоні сучасної енергетичної залежності нашої країни існує широке поле для подальшого розвитку та вдосконалення технологій, що стосуються ВВП.

У роботі досліджено основні аспекти та сучасні схеми приготування ВВП та спалювання цієї дисперсної суміші в циклонній низькотемпературній топці, проаналізована схема процесу горіння краплі водовугільного палива

Підібрано математичний опис, що адекватно характеризує процеси горіння ВВП.

У якості математичного опису обрано математичні залежності підходу Ейлера та Лагранжа (використовувався для моделювання поведінки елементарної частинки палива при спалюванні та золи вздовж траєкторії руху), а також «к-ε» модель турбулентності.

Моделювання виконувалося в пакеті програм ANSYS – FLUENT із застосуванням сіткового препроцесора GAMBIT на обчислювальному кластері *Cyberia* (<http://cyberia.tsu.ru>).

Було розроблено і внесено до програмного комплексу ANSYS – FLUENT додатковий розрахунковий модуль для вирішення стаціонарних просторових рівняння: рівняння руху, рівняння стану, кінетичного рівняння, рівняння перенесу мас та рівняння теплового балансу енергії суміші.

На основі виконаного математичного моделювання із використанням пакету FLUENT встановлено оптимальний розмір часток подрібненого палива та оптимальний час їх перебування у циклонній топці. Оптимальне співвідношення складає 300 мкм. при часі вигорання 3 секунди.

Виконано економічне обґрунтування та запропонована технологічна схема переведення котлоагрегатів ЖКГ 6,5-13 на непроектне водовугільне паливо. Строк окупності переобладнання становить близько трьох років.

На сьогоднішній день водовугільне паливо в Україні з її вугільними потенціалом повинно зайняти передове місце серед альтернативних джерел енергії. Отримані результати дослідження й доповнений розрахунковим модулем пакет FLUENT можуть застосовуватися при проектуванні й реконструкції котельних агрегатів при переведенні їх на ВВП в умовах найкращого використання наявної інфраструктури мазутних котлоагрегатів, мінімальної реконструкції пальників та паливоподавальних систем.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ВИРОБНИЦТВА ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ, ВКРИТИХ ОБОЛОНКОЮ

Сангінова О.В., Дяченко К.В.

Національний Технічний Університет України «КПІ»

03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корп. 4, НТУУ «КПІ»

olga.sanginova@gmail.com

В роботі розглянуто питання моделювання процесу виготовлення пігулок амідопіріну та бутадіону. Процес досить складний і довгий, який вимагає не лише точності і уважності, а також дотримання заходів гігієни, техніки безпеки, чистоти довкілля. Виробництво пігулок включає в себе шість стадій: підготовка сировини (просіювання сировини на віброситі, частота підкидань 2500 об/хв., приготування зволожувача, в якості зволожувача приймають крохмальний клейстер 7,5%), отримання маси для таблетування (змішування сировини та зволожувача, вологе гранулювання на універсальному грануляторі, сушіння грануляту в порційній сушарці при температурі $58 \pm 2^{\circ}\text{C}$, сухе гранулювання), таблетування та обезпилення (таблетки виробляються на роторній таблетковому апараті, середня маса пігулок $0.3 \pm 0.015\text{ г}$, діаметр $10 \pm 3\text{ мм}$, висота $4.2 \pm 0.4\text{ мм}$, обезпилення на ручному ситі), отримання пігулок вкритих оболонкою, фасування пігулок, переробка відходів, які використовуються.

Основною задачею процесу є підтримка необхідної якості продукції, для чого необхідно відшукати та постійно підтримувати оптимальні умови проведення процесу. На першому етапі розраховується матеріальний та (або) тепловий баланс. На цьому етапі широко використовуються програми-симулятори, таких як ChemCad, Hysys, Aspen Plus і т.п. Однак, досвід використання середовища ChemCad показав, що не всі схеми однаково добре піддаються моделюванню, це обумовлено тим, що в бібліотеці присутній лише обмежений набір апаратів та речовин. Аналогічні недоліки присутні і в Hysys, Aspen Plus, Simulink, тому було прийнято рішення виконати матеріальний баланс в MathCad. Фрагмент розрахунку матеріального балансу показано в таблиці.

Завантажено		Завантажено	
Назва сировини і напівфабрикатів	Кількість, кг	Назва сировини і напівфабрикатів	Кількість, кг
Сироп цукровий, в т.ч	2,05	титану двоокис	0,29
		магніюкарбонат	3,7
цукор	1,39	патока крахмальна	4,26
вода очищена	0,66	Кислотний червоний	0,008
Р-н желатину з цукровим сиропом	0,61		
желатин	0,04	вода очищена	8,7
...			
полівінілпірролідон	0,33	сироп цукровий	1,75
аеросил	2,88		
Всього			83,34

На основі виконаного розрахунку матеріального балансу виконується розрахунок теплового балансу, а також пошук оптимальні умови проведення процесу виробництва пігулок амідопіріну та бутадіону по 0,125 г, вкритих оболонкою.

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИСТКИ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ НА РІВНЕНСЬКІЙ СІРНИКОВІЙ ФАБРИЦІ

Агафонова Ю.І., Безносик Ю.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Київ – 56, пр. Перемоги 37, (044)241-76-12

yucik@ukr.net

Сірникова фабрика в м. Березне (ТОВ „Українська сірникова фабрика”, м. Рівне) спеціалізується на випуску сірників, потужність виробництва – 420 млн. коробок в рік. Підприємство відноситься до виробництв глибокої переробки деревини. Виробництво технологічного пару організоване в котельні, як паливо для якої використовується природний газ і відходи деревообробки. Частина виробничих відходів виробництва по деревині підлягають реалізації потенційним споживачам, а решта – організовано спалюється в спеціальній камері. В останній додатково спалюються хімічні відходи технологічного процесу – залишки запалювальної та фосфорної маси. Під знешкодженням газових викидів розуміють відділення від газу або перетворення в нешкідливий стан забруднюючих домішок.

В даній роботі запропонована схема для очистки газових викидів на Рівненській сірниковій фабриці (рис.). Розроблені математичні моделі апаратів очистки.

Для зменшення відходів використовується технологічна схема, в склад якої входять наступні апарати: циліндричний циклон (суха очистка), 3 рукавних фільтра (фільтрація) та насадковий абсорбер (мокра очистка).

В циліндричному циклоні проводиться груба очистка газу від пилу. Уловлювання часток аерозолі в циклонних апаратах засноване на користуванні відцентрових сил.

Далі послідовно розміщені 3 рукавні фільтри, в яких проходить тонка очистка від пилу. Фільтрування полягає в пропущенні аерозолі через фільтрувальні перегородки, які допускають проходження повітря, але затримують аерозольні частки. Пил видаляється в спеціальну коробку для збору виробничого пилу.

Завершальним етапом очистки газу являється насадковий абсорбер. Мокра очистка полягає в поглинанні окремих компонентів газової суміші абсорбентом (поглиначем), у якості якого виступає рідина. В абсорбері проходить відділення домішок від газу. Оскільки діоксид сірки та вуглекислий газ практично не впливають на результат, то розрахунок викидів в абсорбері здійснюється лише для окислів азоту. Отримана в процесі абсорбції слабка кислота використовується для оброблення деревини.

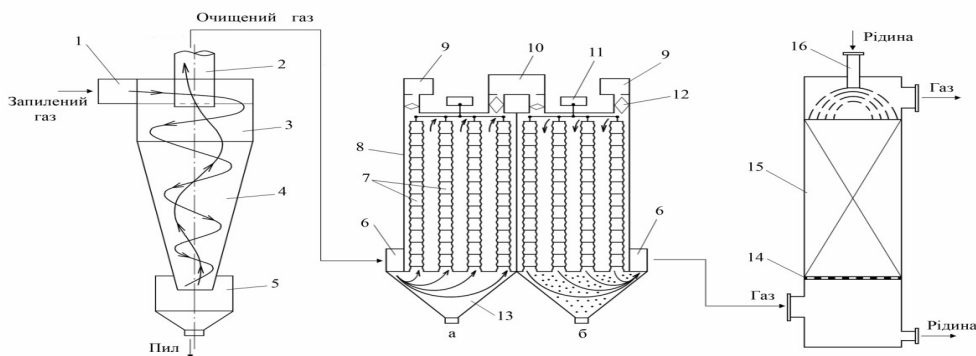


Рис. - Технологічна схема очистки газів

Результати моделювання газових викидів визнані прийнятими, що означає можливість передачі розрахованої технологічної схеми в експлуатацію.

ОЧИСТКА ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗІВ ВІД ДІОКСИДУ СУЛЬФУРУ АДСОРБЦІЄЮ НА ЦЕОЛІТАХ

Меренгер А.М., Безносик Ю.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Київ – 56, пр. Перемоги 37, (044)241-76-12

anna.merenger@gmail.com

В роботі досліджується адсорбція SO_2 на 5А цеолітах. Розглядається математична модель, що описує видалення малих концентрацій SO_2 (менше 1) за допомогою адсорбції на цеолітах. Результати моделювання порівнюються з експериментальними даними, отриманими при різних умовах: температура адсорбції, концентрація SO_2 у вхідному потоці газу, розмір гранул цеоліту. Мета моделювання – визначити оптимальні умови для максимальної адсорбції (довший час поглинання).

Математична модель виведена головним чином для передбачення характеристик поглинання цеолітових матеріалів на нерухомому шарі та встановлення основних управляючих параметрів, що контролюють адсорбційний процес. При теоретичному аналізі моделі взято до уваги дифузію в газовій плівці, дифузію в макро- та мікропорах та адсорбцію/десорбцію на границі розділу в'язуча фаза – кристал.

За допомогою математичної моделі, динамічна адсорбція SO_2 була пояснена взаємним ефектом масообміну в газовій плівці, дифузією в макропорах та дифузією всередині кристалів цеолітових гранул. Цей ефект був математично представлений двома безрозмірними змінними, η та δ в запропонованій моделі.

Модель складається з двох диференціальних рівнянь в частинних похідних першого та другого порядків, залежних від часу та одної просторової змінної. Після переходу до безрозмірних величин система набула вигляду:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_b^*}{\partial t^*} = \gamma \frac{\partial C_b^*}{\partial z^*} + \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_b^*}{\partial z^{*2}} - \eta(C_b^* - \overline{C_p^*}) \\ \frac{\partial \overline{C_p^*}}{\partial t^*} + \delta(C_b^* - \overline{C_p^*}) = 0 \end{cases}$$

де C_b^* – концентрація SO_2 в газовій фазі насадки; $\overline{C_p^*}$ – концентрація SO_2 в макропорах гранул, усереднена в межах гранули.

Система вирішена з допомогою бібліотеки *NAG Fortran Library*. Для цього була написана програма, що використовує функцію *D03RAF* вищезгаданої бібліотеки. Дана функція для зменшення порядку диференціальних рівнянь в часткових похідних до системи звичайних диференціальних рівнянь використовує метод ліній з подальшим застосуванням методу зворотного диференціювання. В результаті отримана система нелінійних рівнянь вирішується модифікованим методом Ньютона. Для підвищення точності рішення використовується локальна регулярна координатна сітка.

Результати розрахунку по моделі були підтверджені експериментальними даними. Максимум адсорбції SO_2 спостерігався за реакційної температури близько 70°C . Зменшення розміру частинки з 1,16 мм (найбільший розмір гранули) до 0,16 мм (найменший розмір) призводить до значного збільшення часу поглинання та адсорбції. Час поглинання значно зменшується приблизно з 3 годин до менш ніж 1 години при збільшенні концентрації з 0,2 до 1%. Також спостерігається, що зменшення часу поглинання та адсорбції відбувається інтенсивніше на вищих рівнях концентрації (0,75 – 1%), ніж на нижчих рівнях (0,2 – 0,75%), що вказує на придатність цеолітів на рівнях концентрації типово менших за 1%.

АВТОМАТИЗАЦІЯ КОМПОНОВКИ ОБЛАДНАННЯ В ЦЕХАХ АНГАРНОГО ТИПУ

Плашихін Є.В., Безносик Ю.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Київ – 56, пр. Перемоги 37, (044)241-76-12

plashihin@rambler.ru

Одним з перспективних напрямків підвищення ефективності функціонування хімічних виробництв, у тому числі виробництв із гнучкою технологією є інтенсифікація використання засобів обчислювальної техніки в процесі проектування. Зокрема це стосується етапу компоновки обладнання. Загальна постановка задачі компоновки може бути сформульована так: визначити з урахуванням всіх правил, вимог і обмежень таке просторове розташування обладнання технологічних систем із заданою структурою технологічних зв'язків і такі габарити виробничого приміщення, при яких витрати на проєктований об'єкт були б мінімальними. Для математичного запису задачі буде потрібно виконати як мінімум три етапи: описати об'єкти компоновки; запропонувати критерій компоновки; розробити математичну модель. Рішення даної задачі залежить від безлічі факторів, що істотно утрудняють автоматизацію пошуку оптимального варіанта розміщення технологічного обладнання. Виконання проєкту компоновки пов'язане з визначенням просторового розташування в цеху всіх елементів технологічних систем, найважливішими з яких є обладнання схеми і сполучні його комунікації. Тому від того, як будуть описані об'єкти компоновки, багато в чому залежить час рішення завдання і якість самих рішень.

Математична модель задачі компоновки формулюється наступним чином:

$$h^* = \operatorname{argmin} \{S(h) | h \in H = m(D)\}, \quad (1)$$

де h - варіант компоновки; H - безліч припустимих варіантів компоновки; D - безліч всіх можливих варіантів компоновки.

Як цільова функція $S(h)$ - запропонований критерій наведених витрат, що включає в себе складові капітальних і експлуатаційних витрат, що залежать від прийнятих рішень по компоновці обладнання:

$$S = SK \cdot E_H + SE = \sum_{i=1}^6 SK_i \cdot E_{H_i} + \sum_{j=1}^3 SE_j, \quad (2)$$

де SK - капітальні витрати, що враховують витрати на: монтаж обладнання, SE - експлуатаційні витрати. Дана задача є задачею змішаного нелінійного програмування.

Алгоритм рішення можна розділити на наступні групи: 1) Алгоритми перестановок, або ітераційні алгоритми послідовного поліпшення розміщення; 2) Алгоритми пошуку оптимуму, які використовуються метод градієнта; 3) Алгоритми по черговій зміні параметрів (алгоритм покоординатного спуска); 4) Алгоритми впорядкованого перебору, що використовують метод дискретного програмування; 5) Алгоритми послідовного розміщення елементів. Для кожного досліджуваного елемента розраховується значення критерію (2) й для розміщення вибирається такий елемент і така позиція, які відповідають оптимальному значенню критерію.

Задача розміщення технологічного устаткування в цехах і алгоритм пошуку оптимального рішення були реалізовані в програмі, написаної в середовищі програмування *Delphi 7* мовою *Object Pascal*. Роботу програми було продемонстровано на прикладі оптимального розміщення обладнання заводу ТОВ «Завод полімерів». Розроблений програмний модуль можна використовувати для знаходження оптимального розміщення обладнання в цехах ангарного типу.

ОЧИСТКА ВИКИДНИХ ГАЗІВ ВІД ОКСИДІВ СІРКИ ТА АЗОТУ

Статюха Р.В., Безносик Ю.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Київ – 56, пр. Перемоги 37, (044)241-76-12

Rusechka@ukr.net

Очищення газів від токсичних компонентів так чи інакше пов'язане або з їх уловлюванням і повторним використанням, або з перетворенням цих газів на корисні або практично нешкідливі речовини. Існує багато методів очистки газів, проте вони мають істотні недоліки. В даний час велику увагу привертає спосіб очищення газів, в якому в якості абсорбенту використовується карбамід. Перевагами використання карбамідів для очищення газів є: абсорбція NO_x та SO_2 розчином карбаміду дозволяє видалити майже весь SO_2 та більше 95% NO_x ; в даному процесі можна отримати такі технологічно корисні та нешкідливі для навколишнього середовища продукти як N_2 , CO_2 , H_2O та $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; значення рН даного абсорбційного розчину не призводить до корозії обладнання; ефективність методу практично не залежить від коливань вхідних концентрацій оксидів сірки та азоту.

На рисунку показано залежність ступеню очищення газів від оксидів сірки та азоту. Як видно сумісна присутність оксидів сірки та азоту сприяє підвищенню ступеня очищення. В області низьких температур мінімум кривої зникає, це пояснюється утворенням сульфамінової кислоти та її подальшим перетворенням. В області високих температур криві зближуються, проте 90-95%-ова ступінь очищення досягається при більш низьких температурах - порядку 70°C . Ступінь окислення оксидів азоту залишається при цьому важливим фактором очищення від NO_x .

Розроблена математична модель процесу очищення газових викидів розчином карбаміду:

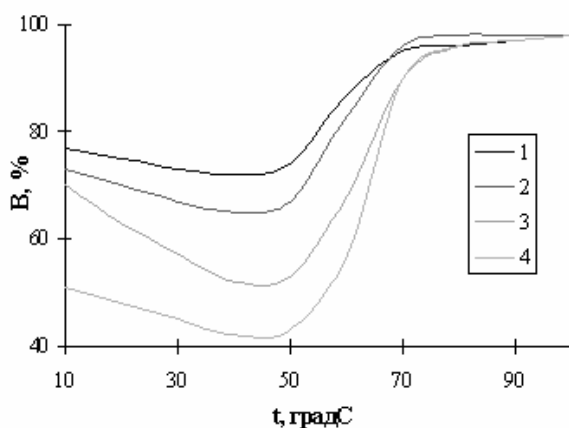


Рис. Залежність ступеню очищення газів від SO_2 та NO_x :
1 – NO_x в присутності SO_2 ($\text{NO}_x:\text{SO}_2 \geq 3$); 2 – SO_2 в присутності NO_x ($\text{SO}_2:\text{NO}_x \geq 3$); 3 – NO_x ; 4 – SO_2 .

$$D_A \frac{\partial^2 A}{\partial y^2} - w_x \frac{\partial A}{\partial y} - r_A AB = 0$$

$$D_C \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - w_x \frac{\partial C}{\partial y} - r_C CB = 0$$

$$D_B \frac{\partial^2 B}{\partial y^2} - w_x \frac{\partial B}{\partial y} - n_A r_A AB - n_C r_C CB = 0$$

де A , C , B – концентрації, D_A , D_C , D_B – коефіцієнти дифузії компонентів A (NO_x), C (SO_2), B (КАРБ) відповідно; w_x – швидкість рідини; n_A та n_C – стехіометричні коефіцієнти компонентів A та C відповідно; k_A та k_C – константи швидкості реакції.

Для отримання чисельного рішення математичної моделі була застосована комбінація методів ітерації та прогонки.

Отримані значення коефіцієнтів прискорення хемосорбції в подальшому застосовуються для розрахунку процесу очистки газів та знаходженню інших параметрів, які характеризують даний процес.

ЗАЛЕЖНІСТЬ МІЖ ЕЛЕКТРОННОЮ БУДОВОЮ НЕНАСИЧЕНОЇ СПОЛУКИ ТА АКТИВНІСТЮ ЇЇ В РЕАКЦІЇ МЕЄРВЕЙНА

С.В. Бондарчук, О.Ю. Фесак, Б.П. Мінаєв

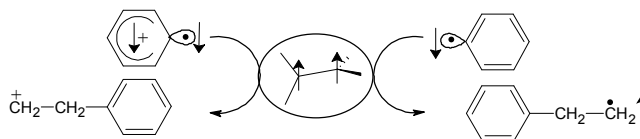
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

18031, м. Черкаси, бульв. Шевченко, 81, 8 (0472) 37-65-76

bfin@rambler.ru

Відомо, що ненасичені сполуки, які містять електронакцепторні групи в молекулі є більш активними, в умовах реакції Меєрвейна, ніж ті, що містять електрондонорні замісники [1]. Крім того, одержання продуктів реакції зі зміненою конфігурацією пояснюється утворенням катіон-радикалу олефіну в каталітичному циклі з можливістю вільного обертання навколо С–С зв'язку [2]. Формування ж катіон-радикального стану ненасиченої сполуки вважається критерієм протікання реакції Меєрвейна. Зрозуміло, що в такому разі має існувати кореляція між енергією вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) та виходом продукту реакції Меєрвейна.

Базуючись на обширних експериментальних даних [1] нами було проведено квантово-хімічні розрахунки різноманітних олефінів, введених в реакцію Меєрвейна, методом функціоналу густини DFT/B3LYP/6-31G(d, p). Розрахунки показують, що залежності між енергією ВЗМО олефіну та виходом продукту реакції не існує. В той же час, нами було встановлено подібну кореляцію з енергією нижчої вакантної молекулярної орбіталі (НВМО) олефіну, що можливо або вразі утворення аніон-радикалу олефіну, або при збудженні останнього в триплетний стан. В умовах реакції утворення аніон-радикалу неможливе, тому ймовірним залишається варіант триплетного збудження ненасиченої сполуки. Наші розрахунки триплетних олефінів дають викривлену геометрію ненасиченого фрагменту симетрія D_{2d} з двогранним кутом $RR^1C=CR^2R^3$ рівним 90° . Тим часом, розрахунки катіон-радикалів олефінів вказують на майже плоску будову фрагменту $RR^1C=CR^2R^3$ і у випадку етилену кут $HCCN$ становить 27.3° , добре співпадаючи з експериментом [3]. Розрахований нами потенціальний бар'єр повороту навколо зв'язку С–С становить для етилену 0.57 еВ, а для акрилової кислоти, що є значно активнішою в реакції Меєрвейна – 1.12 еВ. Таким чином, виходячи з катіон-радикальної моделі є незрозумілим, чому акрилова кислота активніша, ніж етилен. Проведені нами розрахунки електронних спектрів олефінів вказують на те, що першим триплетним збудженням є $\pi \rightarrow \pi^*$ або $n \rightarrow \pi^*$ переходи на НВМО ненасиченої сполуки. Наведена схема ілюструє можливі реакції триплетного етилену з арильним радикалом [2] або арильним триплетним катіоном [4].



У випадку реакції триплетного арильного катіону з триплетним олефіном отриманий аддукт має два неспарені електрони з різнойменними спінами, один з яких делокалізований на крайньому атомі Карбону аліфатичного фрагменту, а інший – знаходиться в бензольному ядрі. Утворення ж карбкатиону, що зображений на схемі відбувається за рахунок переходу електрону з аліфатичного фрагменту на бензольне ядро по системі надспряження. При цьому спіни спарюються і утворюється синглетний карбкатион, що приймає участь в подальших перетвореннях.

ЛІТЕРАТУРА

- [1] Dombrovskii, A. V. *Russ. Chem. Rev.* **1984**, 53, 943–955.
- [2] Obushak, M. D.; Lyakhovych, M. B.; Ganushchak, M. I. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 9567–9570.
- [3] Köppel, H.; Domcke, W.; Cederbaum, L. S.; von Niessen, W. *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 4252–4263.
- [4] Mella, M.; Coppo, P.; Guizzardi, B.; Fagnoni, M.; Freccero, M.; Albini, A. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 6344–6352.

МИНИМИЗАЦИЯ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ КОНСТРУКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОБОРУДОВАНИЯ II-ГО КОНТУРА АЭС С ВВЭР-1000

Ралко А.В.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

03056, г. Киев, пр. Победы, 37, НТУУ «КПИ», корпус №4, тел. 8(044) 241-76-12
qualitative1@gmail.com

Исследован процесс конденсатоочистки турбинного конденсата, осуществляемый блочной обессоливающей установкой (БОУ) на энергоблоках с ВВЭР-1000.

Развитие ядерной энергетики и технических систем большой сложности и мощности, к которым относятся атомные электростанции (АЭС), создают определенную степень риска аварий, опасных для человека и окружающей среды. Одним из основных направлений работы АЭС по обеспечению безопасности является снижение количества и глубины нарушений водно-химического режима (ВХР) II-го контура, который должен обеспечивать предотвращение коррозионных и коррозионно-эрозионных повреждений оборудования и трубопроводов, минимальное количество отложений на их поверхностях, а также минимально достижимый объем сбросов, содержащий вредные для окружающей среды химические примеси. Система моделирования ВХР технологических сред АЭС смогла бы помочь в решении таких проблем, как достижение и ведение оптимального ВХР, позволяющего увеличить надежность работы и число часов установленной мощности – основных экономических показателей качества работы АЭС. Именно поэтому реализация данной системы является перспективной задачей на ближайшее время.

Цель работы – разработка математической модели работы БОУ с целью прогнозирования и управления.

Для описания работы ионитных фильтров смешанного действия (ФСД), входящих в БОУ, в неравновесных условиях, использовалась система из трех уравнений: уравнения баланса, уравнения внешнEDIфузионной кинетики и уравнения статики обмена.

$$\begin{cases} \omega_{\text{эл}} \frac{\partial C_j}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\partial q_j}{\partial t} = 0 \\ \frac{\partial q_j}{\partial t} = \beta (C_j - C_j^*) \\ q_j = f(C_j^*) \end{cases}$$

где $\omega_{\text{эл}}$ – эквивалентная скорость течения жидкости в свободном сечении фильтра, C_j – концентрация иона в растворе, C_j^* – концентрация иона на поверхности ионита, ε – пористость слоя ионита, β – коэффициент массопереноса (пропорциональности).

Результаты показали, что предложенная математическая модель работы ФСД позволяет связать входные концентрации веществ с выходными, а также рассчитать в любой момент времени профили концентраций примесей по длине фильтра.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ВИГОТОВЛЕННЯ ХІМІКО-ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ

Сангінова О.В., Матвєєва І.В.

Національний Технічний Університет України «КПІ»
03056, м. Київ, пр. Перемоги, 37, корп. 4, НТУУ «КПІ»
olga.sanginova@gmail.com

В роботі розглянуті питання моделювання хіміко-фармацевтичного лікарського засобу раунатину по 0.002 грама. Цей препарат вживається для пониження артеріального тиску. Процес виготовлення складається з наступних етапів: зважується і просіюється сировина, готується зволожувач. Після змішування сухих інгредієнтів поступово подають крохмальний клейстер. Вологу масу передають на операцію гранулювання і після чого в сушці (при 58°C) висушують гранулят. Далі здійснюють таблетування. Регулятором маси досягається відповідність таблеток по висоті (2.5мм) і масі (0.08г). На пресі встановлюється щільність таблетки. Потім необхідно приготувати не окрашену та окрашену суспензії. Готують їх в реакторі для приготування суспензії – нагрівають до 90°C, витримують 25 хвилин і охолоджують до 60°C. На наступному етапі готується маса для глянцю. Суміш нагрівають, фільтрують та охолоджують. Покриття таблеток оболонкою виконується в дражировочному барабані. Нагріті таблетки (35°C - 40°C) поливають під тиском суспензіями та висушують.

Підтримка необхідного складу продукції потребує знань оптимальних умов перебігу процесу. З метою пошуку цих умов на першому етапі розраховується матеріальний баланс, для чого дуже зручно застосовувати програми-імітатори, такі як Hysys, PRO/II, Simulink, ChemCad, Aspen Plus та інші. Але досвід застосування імітаційних середовищ показав, що не всі схеми однаково добре піддаються моделюванню. Це обумовлено тим, що в бібліотеці присутній обмежений набір апаратів та речовин. Навіть якщо замінити максимально подібними, похибка даних буде дуже великою. Саме з цих причин було вирішено розрахувати матеріальний баланс в середовищі MathCad. Воно містить дуже багато вбудованих функцій і може вирішувати будь які види рівнянь, зображуючи результати графічно чи таблично. Фрагмент розрахунку матеріального балансу подано в таблиці.

<i>Витрачено</i>		<i>Отримано</i>	
Найменування сировини та напівпродуктів	Кількість	Найменування кінцевого продукта, відходів і втрат	Кількість
Отримання маси для таблетування			
1. Маси регенер. не кондиц. таблеток	2.50	1. Маси для таблетування	44.10 (41.60+2.5)
2. Сировини не просіяної в т.ч.	44.68	Відходів нема	
• раунатин	1.29		
• цукор-пудра	23.74	Втрати в т.ч	15.14
		• волога	14.54
• крохмаль	9.81	• механічні	0.60
картопляний			
Всього:	59.24	Всього:	59.24

На основі виконаного розрахунку виконується розрахунок теплового балансу, а також пошук умов оптимального проведення процесу виготовлення таблеток.

МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ В ПРОГРАМНОМУ СЕРЕДОВИЩІ CHEMCAD

Ткаченко А.А., Безносик Ю.О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Київ – 56, пр. Перемоги 37, (044)241-76-12

moijii@yandex.ru

Розрахунок технологічних параметрів потоків в залежності від складності самої технологічної схеми, працездатний процес. Тому створення спрощеної моделі дозволяє з більшою чи меншою точністю, розрахувати ці параметри. Використання симулятора *ChemCad* дозволяє це зробити за допомогою операційних моделей апаратів з бібліотеки, розміщенням їх на схемі і з'єднанням їх потоками

Програма *ChemCad* дозволяє створити спрощену модель технологічної схеми синтезу метанолу при низькому тиску. Можливості *ChemCad* дозволяють відносно швидко та наглядно відобразити обрану технологічну схему за рахунок доволі великої кількості апаратів в бібліотеці *ChemCad* та параметрів хімічної технології.

Етапи створення моделі технологічної схеми синтезу метанолу:

- 1) вибір компонентів з *Component List*;
- 2) визначення розмірностей параметрів (*Format* → *Engineering Unit*), які приймають участь у процесі;
- 3) використовуючи *Graphics Palette*, з бібліотеки в обираємо апарати, які найбільш точно описують процес синтезу метанолу при низькому тиску: *Mixer* (Змішувач), *Divider* (Дільник), *Heat Exchanger* (Теплообмінник), *Separator* (Сепаратор), *Reactor* (Реактор), *Tank* (Ємкість);
- 4) введення технологічних параметрів апаратів та даних про вхідні потоки проводять в режимі моделювання (*Run Simulation*), після з'єднання апаратів всіма потоками в режимі редагування (*Edit Flowsheet*).

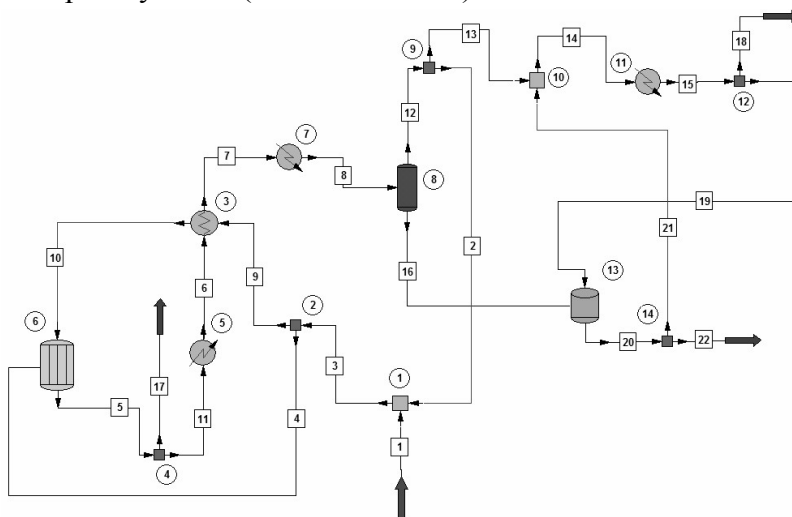


Рис. – Модель технологічної схеми синтезу метанолу при низькому тиску

1, 10 – змішувачі; 2, 4, 9, 12, 14 – подільники потоку; 3, 5, 7 – теплообмінники;
6 – реактор; 8 – сепаратор; 11 – холодильник; 13 – ємкість

Виконання попередніх етапів дозволяє отримати технологічну схему синтезу метанолу при низькому тиску (Рис.), значення всіх компонентів в потоках, технологічних параметрів та матеріальний баланс технологічної схеми.

НЕЙРОНЕЧІТКЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЗАБРУДНЕННЯ ПОВІТРЯ

Ходаківська А.С., Бабін С.О., Бугаєва Л.М.

Національний технічний університет України «Київський Політехнічний Інститут»

Київ-56, пр. Перемоги, 37, (044) 241-76-12

<dimaania@mail.ru>

Запропонована американським вченим Л. Заде теорія нечітких множин лягла в основу нового напрямку науково-прикладних досліджень, який отримав назву – нечітке моделювання, що дозволяє будувати моделі в умовах невизначеності параметрів системи. Нечітке моделювання особливо корисне при описі екологічних процесів, соціальних, технічних або інших систем, яким притаманна невизначеність, що не дозволяє використовувати лише класичні методи моделювання та точні чисельні методи розрахунку.

В загальному випадку нечітка модель може бути побудована на основі нечіткої логіки, що передбачає урахування невизначеності параметрів на етапі фазифікації вхідних та вихідних параметрів процесу. В нечітких системах використовують різні механізми виведення, але використання нечіткої мережі типу Сугено, дозволяє отримувати правила логічної обробки на базі даних моніторингу або експериментальних даних.

В даній роботі було розроблено ряд нечітких моделей які описують стан забруднення повітряного середовища по районах міста Києва із урахуванням таких метеорологічних параметрів, як температура повітря, атмосферний тиск, напрямок та швидкість вітру а також інших атмосферних явищ.

Нейронечіткі мережі типу Сугено були реалізовані за допомогою Fuzzy Logic ToolBox в програмному середовищі MATLAB.

Для навчання та тестування отриманих моделей використовувалися дані моніторингу всіх постів спостереження міста Києва, що були надані Центральною геофізичною обсерваторією, по речовинах, концентрації яких контролювались в березні-квітні 2008 р.

Результати тестування мережі для прогнозування рівня забруднення повітря аміаком представлені на рис. 1.

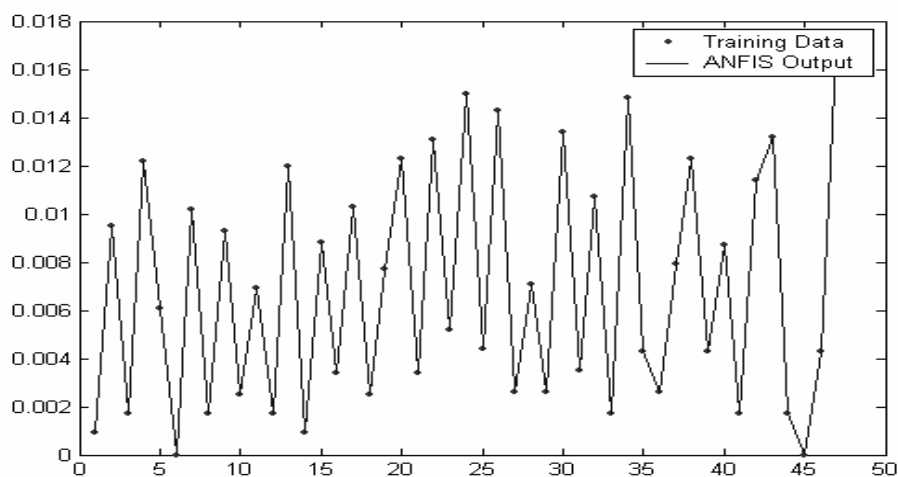


Рис 1. Тестування нейронечіткої мережі для прогнозування рівня забруднення повітря аміаком

Тестування нейронечіткої мережі на контрольній множині показало майже повне співпадіння точок контрольної множини та прогнозованих значень. Отримані результати показали ефективність застосування нейронечітких мереж для оцінювання рівня забруднення повітря в умовах невизначеності вхідних даних.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ВОДОСПОЖИВАННЯ В СЕРЕДОВИЩІ HONEYWELL UNISIM DESIGN

Янишпольський В.В.^{*}, Шахновський А.М.^{**}

^{*} ІП "Хоневелл-Україна", Київ 03680, бульвар І. Лепсе, 4, «Сільвер центр»

^{**} НТУУ "Київський політехнічний інститут", Україна, Київ

Vasiliy.Yanishpolskii@honeywell.com

В останні десятиріччя для вирішення задач проектування і розрахунків хіміко-технологічних систем (ХТС) широко використовуються комп'ютерне моделювання за допомогою програми-симуляторів хімічних виробництв – пакетів універсальних моделюючих програм (УМП).

УМП є програмною оболонкою, що підтримує такі основні режими:

- «зображення процесу» – для графічного представлення технологічної схеми виробництва;
- «розрахунки» – для виконання обчислень моделей.

Функціонування УМП передбачає наявність спеціальних модулів, з використанням яких можна побудувати технологічну схему ХТС і вирішувати комплекс завдань її комп'ютерного моделювання та дослідження.

УМП UniSim Design (USD) від компанії Honeywell [1] широко застосовується в усьому світі для проектування і проведення розрахунків технологічних схем газоперероблення, нафтопереробки, нафтохімії, хімії, і відповідає усім вимогам сучасних УМП.

У даній роботі УМП USD була використана для вивчення надійності технологічних схем промислового водоспоживання, водовідведення і водоочищення (СВС), отриманих раніше за допомогою методу структурних параметрів [2,3].

Вивчення надійності СВС за допомогою УМП USD відбувалося у наступні етапи:

1) В середовищі УМП USD були представлені технологічні одиниці, що складають СВС (специфічні для даної схеми технологічні апарати, що споживають воду, а також трубопроводи, збірники води, насоси тощо).

2) За допомогою модуля UNISIM.DYNAMICS програми USD були промодельовані пуск і робота СВС у нормальному режимі. Було виявлено, що необхідно спочатку запустити СВС у прямоточному режимі, і після цього поступово переходити на режим роботи з рециклами. Такий метод пуску забезпечує виконання нормативів водоспоживання в моменту пуску і під час експлуатації СВС.

3) Вивчення надійності СВС шляхом нанесення випадкових збурень імпульсного і східчастого характеру по різних каналах. Досліджувався, наприклад, вплив зміни наступних параметрів на відповідність води в системі технологічним вимогам: погіршення якості свіжої води зовнішнього джерела; збільшення обсягу втрат води в апаратах; погіршення якості води повторного використання через порушення технологічного режиму в одному з апаратів; виведення з ладу одного або декількох насосів на лінії оборотної води.

З погляду надійності експлуатації були досліджені отримані раніше СВС ділянок нафтопереробного та фармацевтичного виробництв.

1. <http://hpsweb.honeywell.com>

2. Bagajewicz, M., M. Rivas and M. Savelski. A New Approach to the Design of Water Utilization Systems with Multiple Contanants in Process Plant.. // 1999 AnnualAIChE Meeting. Submitted to Computers and Chemical Engineering (2000).

3. Янишпольський В. В., Шахновський А. М., Громова А. А. Моделювання схеми водоспоживання ділянки фармацевтичного виробництва // Збірник тез конференції "Екологія. Людина. Суспільство. 2005"

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ НА ПРИРОДНИХ ЦЕОЛИТАХ

Кукушкіна Н.В.

НТУУ «Київський політехнічний інститут», ХТФ

Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів

03056, м. Київ, пр-т Перемоги, 37, НТУУ «КПІ», корпус №4, тел. 8(044) 241-76-12

n.kukushkina@gmail.com

Досліджено процес видалення іонів важких металів з водних розчинів за допомогою природного клиноптилоліту.

Природні цеоліти мають високі потенційні можливості використання в технологічних процесах очистки і доочистки стічних вод. Їх не розбухання, хімічна стабільність, термостійкість і можливість до регенерації до рівня сорбційної рівноваги дуже вигідні.

Шар цеоліту характеризується фільтрувальними властивостями, завдяки яким затримує колоїдні завислі у воді частинки. Клиноптилоліт забезпечує очистку води від каламутності, колірності, на його частках відбувається адсорбція важких металів та радіонуклідів, поліпшуються мікробіологічні показники води, що очищається [1].

Концентрація поглинених частинок на клиноптилоліті була обчислена за допомогою рівняння масового балансу:

$$q_e M = V(C_0 - C_e)$$

де q_e – кінцева концентрація частинок на сорбенту (мг/г клиноптилоліту), C_0 – початкова концентрація іонів металу, C_e – кінцева концентрація іонів металу в розчині (мг/л), M – маса використаного сорбенту (г), V – об'єм водного розчину.

Для описання рівноваги досліджуваних процесів використовувались рівняння ізотерми сорбції Ленгмюра

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{\theta^0 b} + \frac{C_e}{\theta^0}$$

та ізотерми Френдліха

$$\log Q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

де Q_e – рівноважна кількість видалених іонів металу (мг іонів металу/г клиноптилоліту), C_e – рівноважна концентрація іонів металу в розчині (мг/л), θ^0 (мг/г) та b (л/мг) – константи ізотерми Ленгмюра; K та n – константи ізотерми Френдліха.

Ізотерма Френдліха найчастіше використовується для описання гетерогенної сорбції неорганічних та органічних компонентів з розчинів.

Результати показали перспективність адсорбції важких металів на клиноптилоліті, що підтверджує достатня відповідність їх ізотермі Ленгмюра у більшості випадків. Кінетика сорбції була перевірена для реакцій псевдо-першого порядку та псевдо-другого порядку. Для всіх згаданих кінетичних моделей були розраховані константи швидкості сорбції. Хороші коефіцієнти кореляції отримані для моделі псевдо-другого порядку показують, що процеси поглинання іонів важких металів протікали саме за механізмом реакції псевдо-другого порядку.

1. Sevgi Kocaoba, Yüksel Orhanb, Tanil Akyüz. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. Desalination 214 (2007) 1–10.

ОЦІНКА ТЕХНОГЕННОГО ВПЛИВУ ПОТОКІВ МІСЬКОГО АВТОТРАНСПОРТУ

Антоненко Ю.М.

Національний технічний університет України «КПІ»

Київ, пр. Перемоги, 37

anjulia@bigmir.net

На сьогоднішній день доволі гостро стоїть питання екологічного стану навколишнього середовища великих міст. До переліку об'єктів, що суттєво забруднюють атмосферне повітря у великому місті, належить автотранспорт. За даними офіційної статистики, протягом року в атмосферу Києва потрапляє близько 200 000 тон викидів. Із них – 170 000 тон забруднюючих речовин від автомобільного транспорту та більше 30 000 тон викидів промислових підприємств (теплоелектроцентралі, підприємства хіміко-фармацевтичної, машинобудівної, легкої, харчової промисловості, будівельної індустрії та ін.).

Загалом, можна виділити три рівня впливу автотранспорту на навколишнє середовище та населення: регіональний (вплив транспортних потоків на рівні регіонів, областей та агломерацій), територіальний (забруднення в конкретному місті або населеному пункті), локальний (безпосередній вплив потоків автотранспорту в зоні проживання населення). Для зниження негативного впливу автотранспорту доцільно розробити план заходів на всіх розглянутих рівнях. Розробка цих заходів вимагає інформації про шкідливий вплив транспортних потоків. Автотранспорт забруднює повітряне середовище токсичними компонентами вихлопних газів, парами палива, продуктами зношування шин, гальмівних накладок та іншими речовинами. Достатній рівень інформованості про згадані забруднення передбачає використання як даних безпосередніх вимірів, так і результатів математичного моделювання процесів поширення забруднювачів у атмосфері.

При дослідженні проблеми забруднення повітря шкідливими викидами у рамках даної роботи було поставлено задачу розрахунку концентрацій забруднюючих речовин у атмосферному повітрі відносно точкових джерел.

Для розрахунку концентрації шкідливих речовин на різних відстанях від джерела викиду було обрано модель розсіювання Гаусса.

Значення концентрацій в залежності від ступеня впливу різних факторів (наприклад неоднорідність у ландшафті міста) може змінюватися на декілька порядків величин. Виникають труднощі при побудові просторового поля забруднення, адже для аналізу явищ у повітряному середовищі необхідні фактично синхронні виміри концентрацій шкідливих домішок на всій території, що досліджується. Аналогічна проблема виникає при створенні систем моніторингу повітряного середовища. Розміри плям забруднення від викидів автотранспорту коливаються від десятків до сотень метрів, а середня відстань між пунктами спостережень у більшості випадків перевищує декілька кілометрів.

Якщо взяти до уваги метеорологічні параметри, то дані щодо шкідливих викидів дозволяють встановити рівень забруднення та його джерела, а також провести ранжування території за рівнем небезпеки для здоров'я людини та навколишнього середовища

Розраховані поля концентрацій шкідливих домішок в атмосферному повітрі доволі різноманітні, тому для їх співставлення та аналізу ставилася задача виявлення інтегрального поля, що вказує на найбільш екологічно-проблемні території та в подальшому дає змогу позбутися факторів, що негативно впливають на навколишнє довкілля.

ВИБІР МЕТОДУ ОЧИЩЕННЯ ВИКИДНИХ ГАЗІВ

Плашихін С.В.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

Київ - 56, пр. Перемоги 37, (044)241-76-12

plashihin@rambler.ru

У цей час різко зросла кількість шкідливих газових викидів в атмосферу. У димових газах, що викидають в атмосферу, утримуються наступні шкідливі компоненти: аерозолі, зола, пил, оксиди сірки, оксиди азоту, оксид вуглецю, вуглеводні. Основна увага повинна бути приділена очищенню димових газів від твердих часток і від токсичних оксидів азоту й сірки.

Концентрація шкідливих речовин, що викидають, залежить від виду палива, хімічного складу сміття, що спалюється, і конструкцій топок. Фракційний склад пилу, що викидається, у великому ступені залежить від організації процесу спалювання (спалювання в нерухомому шарі, спалювання в киплячому шарі, спалювання в циркулюючому шарі). При необхідності досягнення високої ефективності знешкодження шкідливих викидів важливого значення набуває правильний вибір методів очищення димових газів.

У цей час існує велика кількість методів очищення газів від пилу, CO_2 , SO_2 й NO_x . Однак методи спільного очищення газів, що відходять, від оксидів азоту й сірки не досить ефективні й лише деякі з них реалізовані в промислових умовах. Для підприємств, які мають невеликі обсяги димових газів, що викидаються, найпоширенішими є методи сухого очищення, засновані на каталітичному перетворенні SO_2 й NO_x або їхньому поглинанні різними сорбентами: каталітичного окислювання; каталітичного відновлення; адсорбційні (з урахуванням протікання хімічної реакції); нетрадиційні.

Технологічна установка очищення газових викидів для розглянутого виробництва повинна бути ступінчата, де в якості першої сходинки очищення використовується знепилення газового потоку.

Сукупність факторів очищення показують область визначення кожного методу й дозволяють прийняти потрібне рішення при виборі методу очищення. Очевидно, що деякі з обраних факторів є істотними тільки для обмеженого числа методів очищення. Таким чином, завдання вибору методу очищення зводиться до завдання багатокритеріальної оптимізації в умовах невизначеності вихідних факторів. Для рішення завдання вибору методу очищення від пилу (перша сходинка очищення) використовується експертна підсистема, що будує дерево рішень. У процесі побудови дерева рішень метод усуває фактори, що не впливають на результат, і впорядковує інші фактори таким чином, що відповідь може бути отримана при меншій кількості питань. У режимі конструювання правил були побудовані основні компоненти бази знань для рішення завдання вибору устаткування очищення від пилу. У режимі консультацій для прийняття рішень на вибір устаткування, показано, що основними апаратами, що забезпечують глибоке очищення димових газів від твердих часток для розглянутих виробництв є електрофільтри й тканинові фільтри. У цей час розроблені бази знань по методах очищення викидних газів від оксиду сірки й від оксидів азоту. Розглянуто широкий клас методів очищення газів, що відходять, від CO_2 , NO_x й SO_2 . На основі проведених досліджень серед методів очищення газів, що відходять, від CO_2 , NO_x й SO_2 нами були відібрані методи, що забезпечують найбільший ступінь очищення.

АЛГОРИТМ ВИЗНАЧЕННЯ ХІМІЧНОГО РИЗИКУ ПРИ НОРМАЛЬНОМУ ФУНКЦІОНУВАННІ ХІМІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИХ ОБ'ЄКТІВ.

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

dynamos@bigmir.net

На сьогодні промислове виробництво сконцентрувало в собі колосальні запаси різноманітних видів енергії, шкідливих речовин та матеріалів, ставши постійним джерелом серйозної техногенної небезпеки та виникнення аварій і катастроф, що супроводжуються надзвичайними ситуаціями. Окремо треба виділити велику техногенну та екологічну небезпеку, яку несуть в собі хімічно небезпечні об'єкти.

Робота присвячена актуальній проблемі забезпечення хімічної безпеки населення, в тому числі персоналу хімічно небезпечних об'єктів. Тема є актуальною тому, що відсутній алгоритм визначення хімічного ризику в умовах нормальної експлуатації об'єктів.

Існує достатня кількість методик визначення наслідків хімічних аварій на промислових об'єктах. Найпоширеніший з них це методика ТОКСІ[4]. Вона призначена для оцінки масштабів враження при промислових аваріях з викидом небезпечних хімічних речовин в атмосферу. Але на жаль жодна не дає можливості визначити рівень хімічного ризику при умові нормальної експлуатації хімічних об'єктів.

Аналіз стану сучасних загроз та небезпеки хімічного характеру; значенням хімічної небезпеки в формуванні екологічного стану і середовища існування людини на території України; проблеми техногенного ризику, зв'язаних з функціонуванням хімічно небезпечних об'єктів; розробляється модель хімічного ризику при нормальному функціонуванні хімічно небезпечних об'єктів. Яка повинна враховувати такі складові:

- характеристика природних та кліматичних умов місцевості;
- встановлення всіх джерел викидів шкідливих хімічних речовин;
- розрахунок концентрацій та дозових навантажень шкідливих речовин, впливаючих на людину та інші об'єкти живої природи;
- кількісне визначення рівнів ризику та порівняння їх з допустимими нормами.

Завершальним етапом є створення програмного комплексу для визначення хімічного ризику при нормальному функціонуванні хімічно небезпечних об'єктів. Теоретичні та практичні результати роботи дозволять досить чітко уявити та оцінити екологічний стан хімічно небезпечних об'єктів України.

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. Статюха Г.О., Бойко Т.В., Бендюг В.І. Розробка методики оцінки небезпечних видів діяльності промислових підприємств // Екологія і ресурси. – 2003. –№7. – С. 46-55.
3. Статюха Г.О., Бойко Т.В., Бендюг В.І., Абрамов І.Б. Алгоритм прийняття рішень при оцінці впливів на навколишнє середовище //Вісник Вінницького політехнічного інституту, Вінниця, 2006, №5, с.119-123.
4. Методика оценки последствий химических аварий (Методика «ТОКСИ». Редакция 3.1) в Сб. документов №2, серия 27. М.- 2001.

ДО ПИТАННЯ ВИБОРУ МЕТОДУ ОПТИМІЗАЦІЇ СТРУКТУРИ ВОДООЧИСНОЇ МЕРЕЖІ ПРОМИСЛОВОГО ПІДПРИЄМСТВА

Берека О.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
м. Київ, пр-т Перемоги, 37, каф. КХТП, тел. +38(044) 241-76-12
tender.post@gmail.com

Одним із найбільш важливих питань при проектуванні промислових виробництв є вибір оптимальної у розумінні вартості схеми очищення. Пошук оптимального варіанту розділення і об'єднання потоків стічних вод при проектуванні системи каналізування підприємства є актуальним питанням, від правильної відповіді на яке залежать кошторисна вартість будівництва і витрати на експлуатацію очисних споруд.

Методика розрахунку системи складається з етапів синтезу і оптимізації схеми водоочищення. Перший етап базується на водному пінч-аналізі (пошук розподілення потоків) і на ексергетичному аналізі (пошук послідовності процесів очистки), другий – на структурній оптимізації узагальненої схеми, технологічні зв'язки якої представлені коефіцієнтами розділення водних потоків. Цільова функція є величиною необхідних сукупних експлуатаційних затрат і капітальних вкладень на очищення стічних вод [1].

Задача пошуку мінімального значення цільової функції представляє собою задачу умовного нелінійного програмування з неперервними змінними. При визначенні найкращого методу оптимізації не має можливості ґрунтуватися на існуючих дослідженнях в області порівняння методів умовної оптимізації, оскільки цільова функція (і обмеження) є досить специфічними, а порівняння методів в основному проводять або для розв'язання окремих проблем, або на основі загальноприйнятого набору контрольних задач.

Було поставлено задачу вибору методу оптимізації структури водоочисної мережі. Відбирання методів для аналізування проводилось на основі літературних даних щодо ефективності методів в задачах умовної нелінійної оптимізації з неопуклою цільовою функцією та обмеженнями. Був проведений порівняльний аналіз наступних методів: CRS – контрольований випадковий пошук, GA – генетичний алгоритм і ACCO – метод «покриття кластерів» з адаптацією [2]. Аналіз проводився на основі порівняння кількості обчислень цільової функції і лівих частин обмежень при досягненні оптимуму. Розрахунки проведені для оптимізації схем очищення стічних вод загальноцитованих прикладів. Наприклад, для нафтопереробного заводу вибрані методи дають наступні результати: $CRS - 6.2 \times 10^4$, $GA - 1.0 \times 10^4$, $ACCO - 3.2 \times 10^3$ кількість обчислень цільової функції.

Як показує аналіз пошуку оптимального значення цільової функції, найкращі результати по кількості обчислень значень цільової функції, безперечно, належать методу «покриття кластерів» з адаптацією, особливо у випадку задач великої розмірності.

1. Kuo W.J. and Smith R. Effluent treatment system design// Chemical Engineering Science. – 1997. – Vol.52, No. 23 – pp. 4273-4290.
2. Solomatine D.P. Two strategies of adaptive cluster covering with descent and their comparison to other algorithms // Journal of Global Optimization. – 1999. – Vol. 14. No. 1 – pp. 55-78.

ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ ОТНОСИТЕЛЬНО МОНОСЛОЯ $2C_nH_{2n+1}$ -МЕЛАМИНА

А. А. Швед, Ю.Б. Высоцкий

Донецкий Национальный Технический Университет,
83015, м.Донецк, пр. Б. Хмельницкого, 106 shvedaa@list.ru

Важнейшим принципом супрамолекулярной химии является принцип молекулярной комплиментарности. Монослои замещенных меламина, образующиеся на границе раздела фаз вода/пар, являются удобными модельными системами для ее изучения.

В предыдущих работах в рамках полуэмпирического метода РМЗ были рассчитаны термодинамические параметры кластеризации замещенных меламина с длиной углеводородного радикала от 9 до 16 атомов углерода на поверхности раздела фаз вода/пар. Было показано, что самопроизвольная кластеризация замещенного меламина начинается при длине углеводородного радикала 10-11 атомов углерода, что соответствует экспериментальным данным. В данной работе как первый шаг исследования образования меламина на поверхности раствора барбитуровой кислоты в воде рассмотрим взаимодействие монослоя меламина с молекулами барбитуровой кислоты. При этом в качестве элементарной ячейки комплекса $2C_nH_{2n+1}$ -меламин/барбитуровая кислота взят димер замещенного меламина «стопочной» структуры, связанный с двумя молекулами барбитуровой кислоты. При этом закономерности, полученные для «стопочных» димеров могут быть распространены на 2D-пленку в целом.

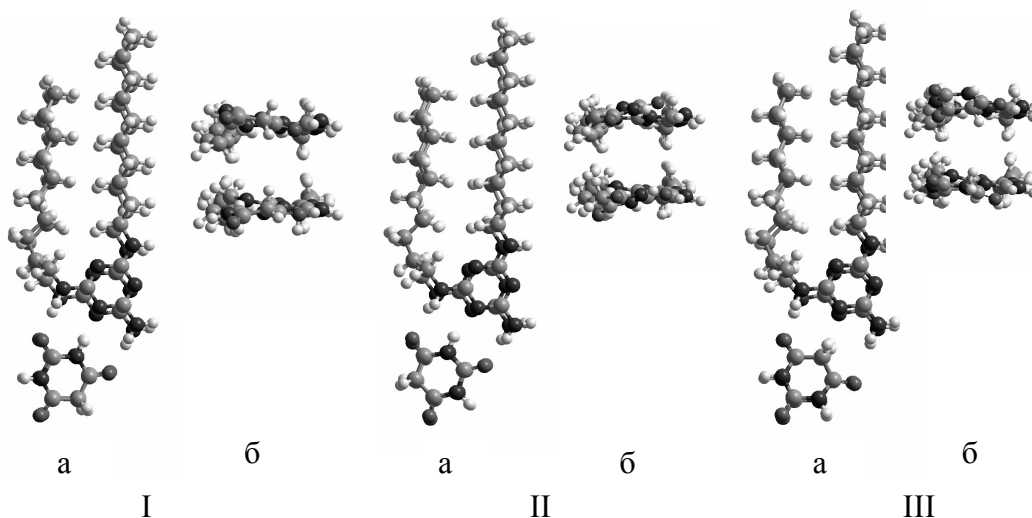


Рис.1. Оптимизированные структуры наиболее энергетически выгодных вариантов ориентации молекул барбитуровых кислот в «стопочных» димерах.

Для представленных на рис.1 тетрамеров найдены наиболее энергетически выгодных ориентации молекул барбитуровых кислот относительно димера меламина и рассчитаны термодинамические параметры их кластеризации. Результаты расчета показали, что энергетически выгодно образование структур типа II (см. рис.1).

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПЛАЗМЕННОЙ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Дидык А.А., Бондаренко С. Г.

Национальный технический университет Украины «КПИ»
Украина, 03056, г. Киев, пр. Победы, 37, ХТФ, тел. 8-044-336-97-96
alexandrdidyk@gmail.com

Проблема переработки отходов - чрезвычайно сложная научно-техническая и социально-экономическая задача. Это связано с тем, что в отходах присутствуют практически все вещества и материалы, встречающиеся в природе и искусственно созданные человеком. Некоторые отходы можно сравнительно безопасно депонировать. Однако многие их виды подлежат обязательной переработке, и в основном их уничтожают термическими методами на специальных установках. Однако при сжигании получают загрязненный воздух, загрязненные воды, загрязненные твердые отходы. В последнее время развивается технология переработки отходов при использовании процессов высокотемпературного пиролиза или газификации на основе низкотемпературной плазмы. Указанный способ обеспечивает переработку отходов практически любого состава, так как в плазменной струе разрываются межмолекулярные связи любых материалов. Эти новейшие технологии позволяют производить в процессе переработки отходов большое количество синтез-газа, который можно использовать для получения энергии. В настоящее время плазменная технология признана как передовая и находящаяся на стадии активного развития для крупнотоннажной переработки отходов. Используют мощные воздушные плазмотроны (сотни киловатт – мегаватты) с добавкой водяного пара. В данном случае речь идет об использовании так называемой «паровой» плазмы (т. е. плазмы, в которой в качестве плазмообразующего газа используется водяной пар), что позволяет решить многие проблемы традиционных технологий плазменной газификации. Следует отметить, что на сегодня отсутствуют какие-либо другие технические средства, кроме плазмотронов, для разогрева водяного пара до плазменного состояния.

При температуре паровой конверсии более 900 °С в системе отсутствует равновесный углерод. Поэтому вопрос полной газификации углерода из всех соединений определяется только кинетикой процесса. Для реализации процесса вторым по важности условием являются достаточно высокие скорости протекания всех реакций.

Для детального исследования процесса плазменной переработки отходов с целью выбора оптимальных, с точки зрения полноты их переработки, рабочих параметров, обеспечения максимально возможной нагрузки при одновременном получении желательного состава синтез-газа, была построена математическая модель, учитывающая основные физико-химические взаимосвязанные процессы, протекающие в реакционном объеме. В основе такой модели лежит кинетика гомогенных и гетерогенных процессов, зависящая как от скорости химических превращений, так и от тепло-массообменных процессов. Учитывая, что плазменная газификация проводится при высокой температуре, физически оправданным является предположение, что реакции "газ - твердое вещество" протекают в диффузионной области.

Найденные значения скоростей реакций, позволили оценить технологические параметры плазмохимического реактора для пароплазменной газификации отходов. В процессе пиролиза лимитирующим является процесс газификации сажистых частиц. Оказалось, что скорость их газификации при температуре пара 1400 – 1600 °С достаточно высока и составляет десятые доли секунды. Это подтвердилось в прямых экспериментах на модельной пароплазменной установке мощностью 1 кВт.

МЕТОДЫ НЕЧЕТКОЙ ЛОГИКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИОРИТЕТНОСТИ МОНИТОРИНГОВЫХ ЗОН

Безносик Ю.А., Бендюг В.И., Годзевич В.И.

Национальный технический университет Украины «КПИ»
03056, м. Київ, пр-т Перемоги, 37, корпус №4, тел/ф (044) 236-97-74
xtfkpi@gmail.com

Современная экологическая ситуация требует немедленной корректировки. Особенно востребованными являются методы, позволяющие оценить степень опасности объекта еще до его фактической установки и эксплуатации [1-2]. Авторы предлагают применить методику нечеткой логики для оценки негативного влияния промышленных объектов на окружающую среду и, в частности, наносимого ущерба от выброса в атмосферу вредных примесей газов и аэрозолей.

Предлагаемая методика позволяет учитывать как вероятность возникновения аварийной ситуации на самом объекте, так и возможные последствия этой ситуации, вызванные заселенностью оцениваемой территории людьми и другими живыми организмами.

Оценивались риски от ненормативных газообразных выбросов CO, NO_x, SO_x и выбросов твердых взвешенных частиц с показателем PM10. Объектом исследования было взято предприятие Северодонецкий «Азот». Основным населенным пунктом, расположенным в зоне потенциального влияния является город Северодонецк. Функция принадлежности для исходных переменных является треугольной и имеет вид:

$$\text{trimf}(x, a, b, c) = \max \left[\min \left(\frac{x-a}{b-a}, \frac{c-x}{c-b} \right) \right] \quad (1)$$

Для получения нечетких выводов авторами использован алгоритм Мамдани с приведением к четкости центроидным методом:

$$Z_0 = \frac{\int_{\Omega} z \mu_{\Sigma}(z) dz}{\int_{\Omega} \mu_{\Sigma}(z) dz} \quad (2)$$

где параметры a , b и c выбираются для каждой переменной отдельно.

Для упрощения работы с методикой была разработана модель на базе системы Fuzzy

В результате применения методики была получена оценка риска для каждого участка разбиения. Наиболее опасными оказались участки в черте города, что можно объяснить с учетом того, что именно на этой территории находится большая часть населения. Соответственно в этих зонах необходимо уделять повышенное внимание своевременному обнаружению вредных выбросов.

Литература

1. Статюха Г.О., Бойко Т.В., Бендюг В.И., Абрамов І.Б. Алгоритм прийняття рішень при оцінці впливів на навколишнє середовище // Вісник Вінницького політехнічного інституту. - Вінниця, 2006. - №5. - С.119-123.
2. Бойко Т.В., Статюха Г.О., Бендюг В.І., Іцишина А.О. Проблеми визначення потенційно небезпечних об'єктів при їх ідентифікації // Вісник Одеської Державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: Зовнішрекламсервіс, 2007. - Вип. №27. – С. 27-36.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ ОБРАТНОГО ОСМОСА

Шоботов С. С.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

03056, г. Киев, пр. Победы 32, тел. 8 (044) 236 97 74

e-mail: troy20@ukr.net

Обратный осмос является наиболее популярной технологией для опреснения морской воды. В рамках этого исследования была разработана имитационная модель, которая была проверена на небольшой системе обратного осмоса (рис. 1).

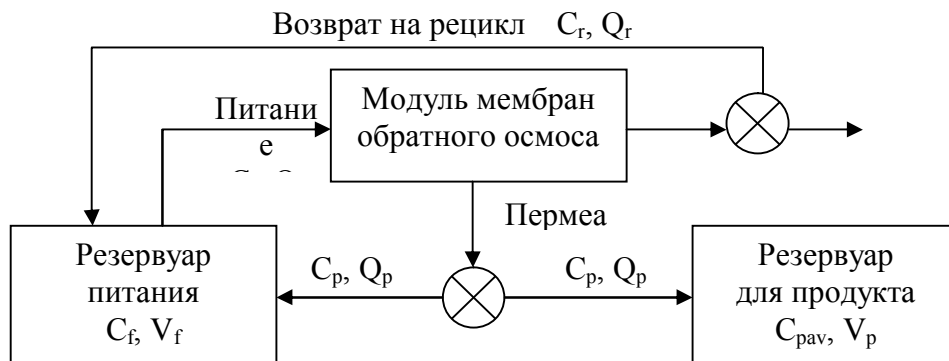


Рисунок 1 – Общий вид системы обратного осмоса

 C_f – Концентрация питающего потока раствора, кг/м³ C_{pav} – Средняя концентрация пермеата, кг/м³ C_p – Концентрация пермеата в растворе, кг/м³ C_r – Концентрация раствора, возвращаемого в рецикл, кг/м³

Общий материальный баланс описывается следующими уравнениями:

$$V_{f0}C_{f0} = (V_{f0} - V_p) \cdot C_f + V_p C_{pav} \quad (1)$$

$$C_{f0} = [C_f \cdot (1 - V_p/V_{f0}) + (V_p/V_{f0}) \cdot C_{pav}] \quad (2)$$

$$V_p/V_{f0} = (C_f - C_{f0}) / (C_f - C_{pav}) \quad (3)$$

Уравнение, описывающее изменение общей концентрации растворенных веществ имеет вид:

$$dC_{pav}/dt = [a_1 - a_2 C_f + a_2 C_{f0} / (a_3 - a_4 C_f)] [C_{f0} / (a_3 - a_4 C_f) - C_{pav}] / [V_{f0} (C_f - C_{f0}) / (C_f - C_{pav})] \quad (4)$$

где a_1 - a_5 промежуточные константы модели.

Для решения уравнения (4) был использован метод Рунге-Кутты четвертого порядка. В качестве начальных условий использованы концентрация питающего потока C_{f0} и его объем V_{f0} . Константами модели являются площадь поверхности мембраны S_a , градиент рабочего давления ΔP , а также концентрация растворителя (воды) C_{wp} . Для дистиллированной воды поток растворителя определяется зависимостью $J_w = A_w \Delta P$. Угол наклона касательной к графику зависимости J_w от ΔP , определяет A_w . Еще одна константа модели B_s находится во время работы системы при нескольких разных концентрациях питающего потока при постоянном давлении из графика зависимости $(J_w C_p / C_{wp})$ от $(C_f - C_p)$. Найдя A_w для чистой воды, по соотношению $[\Delta P - J_w / A_w] = \Psi(C_f - C_p)$ можно построить зависимость для определения последней константы Ψ .

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕССОЛИВАНИЯ ВО ВТОРОМ КОНТУРЕ РЕАКТОРА ВВЕР-1000

Манёва Е.В.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»
Г. Киев, пр-т Победы 37, каф. КХТП, тел +38(044) 241-76-12

LManova@ukr.net

Оборудование современных АЭС эксплуатируется при очень высоких тепловых нагрузках, поэтому обеспечение высокого качества водных теплоносителей является важнейшей задачей.

Система водоподготовки каждой современной электростанции включает: установку химводоочистки и установку, предназначенную для коррекционной обработки конденсата турбин и питательной воды. Химводоочистка (ХВО) состоит из: установки предварительной очистки воды и установки ее последующего химического обессоливания (БОУ).

Осветленная вода после предочистки поступает на цепочку Н-катионитовых фильтров, далее она направляется на цепочку ОН-анионитовых фильтров, затем на 3-ю ступень обессоливания – ФСД, где происходит доочистка до требуемой концентрации. Принципиальная схема процесса обессоливания представлена на рис.1.

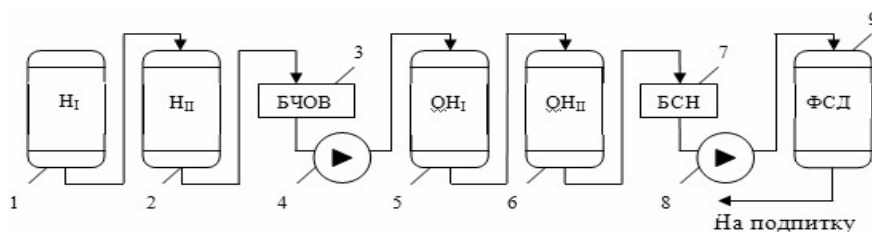


Рис.1. Принципиальная схема обессоливающей части ХВО:

1-Н_I-катионитный фильтр первой ступени; 2-Н_{II}-катионитный фильтр второй ступени; 3-бак частично обессоленной воды; 4-насос частично обессоленной воды; 5-ОН_I-анионитный фильтр первой ступени; 6-ОН_{II}-анионитный фильтр второй ступени; 7-бак собственных нужд (БСН); 8-насос химически обессоленной воды; 9-фильтр смешанного действия (ФСД)

Заданием настоящего исследования было моделирование процесс умягчения воды в катионитовом фильтре. В соответствии с заданием была подобрана математическая модель, состоящая из пяти уравнений (уравнение внутренней диффузии, общее уравнение материального баланса, уравнение изотермы обмена катионов, условие сохранения электронейтральности). В результате

решения данную систему уравнений численными методами, были получены результаты, визуальное представление которых показано на рис.2.

На рис. 2 приведён график изменение концентрации ионов Ca^{2+} по высоте слоя катионита. Как видно

из графика концентрация ионитов в обессоливаемой воде постепенно уменьшается. После сравнения

полученных результатов с экспериментальными данными можно сделать вывод, что подобранная модель адекватно описывает процесс.

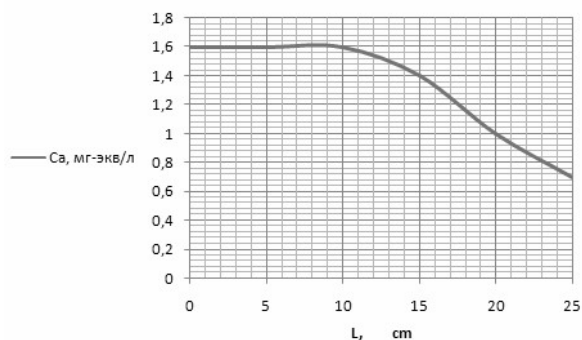


Рис.2. График изменение концентрации ионов Ca^{2+} по высоте слоя катионита

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ АЛГОРИТМ РИСК-АНАЛИЗА ПРИ АВАРИЯХ НА ПОТЕНЦИАЛЬНО-ОПАСНЫХ ПРОИЗВОДСТВАХ

Исаченко О.И.

Национальный Технический Университет Украины «КПИ»

г. Киев, пр-т Победы, 37, каф. КХТП, тел. +38(044)241-76-12, 241-94-43

is_oleg@mail.ru

Ускорение темпов и расширение масштабов производственной деятельности в современных условиях неразрывно связано с возрастающим использованием энергонасыщенных технологий и опасных веществ. В результате возрастает потенциальная угроза для здоровья и жизни людей, окружающей среды. Сегодня для оценки безопасности потенциально-опасных производств используется риск-анализ. Сущность риск-анализа состоит в определении потенциальных угроз для системы и ее компонентов, выяснении их характеристик и потенциального ущерба, а также определении контрмер. В качестве способа выражения опасности чаще всего выбирается экономический ущерб, как наиболее удобный и универсальный способ.

В рамках данной работы рассматриваются основные риски присущие потенциально-опасным производствам, оцениваются степени их влияния на последствия аварий и проводится информационный анализ существующих методик проведения риск-анализа [1-2].

Для полной и объективной оценки потенциальной опасности воздействия технологий на здоровье населения, окружающую среду и экономические ресурсы при разработке универсального алгоритма риск-анализа ОП используется интегральный подход, который включает следующие стадии:

- идентификацию всех возможных источников риска для здоровья населения и природной среды в пределах исследуемого объекта;
- анализ и выделение приоритетных источников риска;
- анализ и оценку приоритетных источников риска по вероятности наступления опасного события и по последствиям реализации возможного опасного события.

В качестве базового при разработке универсального алгоритма риск-анализа выбран алгоритм комплексной оценки опасности химико-технологического объекта анализом техногенного риска[3].

Математической основой составления универсального алгоритма выбран классический логико-вероятностный метод, в котором применяются логические операции И, ИЛИ, что позволяет строить модели надежности и безопасности систем на основе представления их структур с помощью блок-схем, графов связности, деревьев отказов и деревьев событий.

На основе разрабатываемого алгоритма предполагается реализация программного комплекса, который позволил бы давать количественную оценку рисков при авариях на потенциально-опасных производствах. Работоспособность разработанного продукта будет проверена в сравнительном анализе результатов полученных программным комплексом и по методикам[1-2].

1. ГОСТ Р12.3.047-98. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля.
2. Методика оценки последствий химических аварий (Методика «ТОКСИ». Редакция 3.1) в Сб. документов №2, серия 27. М.- 2001.
3. Малков А.В., Тарасова Н.П., Анохина Н.П. Методические аспекты анализа опасности химико-технологических производств // Проблемы безопасности при чрезвычайных ситуациях. — 1996. — Вып. 9. — С. 30-40

ЗАСТОСУВАННЯ ЗАСОБІВ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОГО АНАЛІЗУ ДЛЯ ОБРОБКИ ДАНИХ ПРИ ОБЧИСЛЕННІ ПОКАЗНИКІВ СТАЛОГО РОЗВИТКУ

Самулік Н. В., Бугаєва Л.М.

Національний технічний університет України «КПІ»

Хіміко-технологічний факультет, кафедра КХТП

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

e-mail: samulikn@ukr.net

Аналіз даних є невід'ємною складовою будь-якого дослідження, одним з найважливіших факторів, що визначають якість його результатів. В більшості випадків все зводиться до застосування базових механізмів аналізу: статистична обробка, фільтрація та ін., які є універсальними і застосовуються для будь-якої предметної області. В даній роботі було розглянуто можливість застосування програми Дедуктор, що реалізує цілий перелік методів інтелектуального аналізу даних, при оцінюванні екологічної складової сталого розвитку [1]. Даний програмний продукт, як можна бачити на рисунку 1, надає можливість прогнозувати за допомогою нейронних сіток, моделей користувачів, будувати дерева рішень, здійснювати пошук асоціативних правил, проводити кластеризацію та ін.

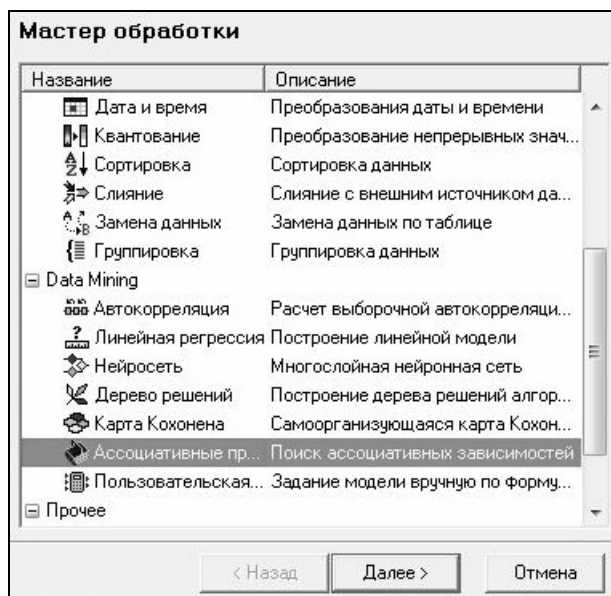


Рис. 1 Вікно мастера обработки програми Дедуктор

Авторами був проведений пошук асоціативних правил, які дозволять виявити закономірності між змінними, що використовуються при оцінюванні показників сталого розвитку. Також аналізується можливість використання карт Кохонена або нейронних мереж для відновлення втрачених або відсутніх даних. Проведені дослідження показали ефективність інтелектуальних засобів програми Дедуктор.

1. 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.: ил.

Byck M.V.	91	Билль В.А.	181
Dral P. O.	56, 57, 58, 59	Білань О.І.	94, 100
Fokin A. A.	57, 58, 58, 81	Білий Я.І.	155, 163
Gaidai O.	84	Біліченко С.П.	127
Geymur S.A.	82	Білоусова Н.А.	124
Kirilchyuk A. A.	56	Богдан О.В.	31
Koso T.V.	81	Богомол Є.В.	208
	84, 56, 82, 83, 85,	Божко О.П.	129
Kushko A.O.	86	Бондалетова В.А.	71
Lebedeva O.S.	83	Бондаренко О.С.	134
Levandovskiy I.	84	Бондаренко С. Г.	254
Osipov V. V.	81	Бондарець Ю.А.	209
Pashenko A.E.	81	Бондарчук С.В.	241
Savelii Inna	173	Борисова І.В.	131
Schreiner P.R.	81	Бочарова О.А.	21
Sharapa D. I.	84, 56	Брем В.В.	20, 21
Shubina T. E.	59, 75, 86	Бубнова А.С.	190
Speka A.S.	81	Бугаєва Л.Н.	248
Tkalenko D.A.	91	Бугаєва Л.М.	233, 245, 259
Tretyakova A.A.	85	Будник А.Ф.	198
Vyshnevskya Yu.P.	91	Будник О.А.	198
Yanenko O.V.	86		109, 110, 111, 112,
Zholudenko N.V.	85	Букет О.І.	113
Zhuk T.S.	57, 81	Буркацька О.А.	175
Абд Мохаммад	68	Бурмистр М.В.	198
Агафонова Ю.І.	237	Буряк О. О.	43
Алексеев Є.В.	162	Бутенко А.М.	159
Андрієвська Я.В.	194	Бутенко О.С.	109
Андрюшина О.С.	138	Бутиріна Т.Є.	102
Анисимов Ю.А.	160	Бутова Е. Д.	74
Антоненко Ю.М.	249	Бутузова Л.Ф.	67, 70
Атаманюк І.В.	224	Бычкова А.А.	66
Афони́на І.А.	95	Васильев Г.С.	117, 103
Ахременко А.В.	204	Васільев О.О.	30
Ащеулова О.В.	227, 229	Ващенко О.М.	109, 110, 111
Бабій В.О.	63	Венгер О.О.	152
Бабін С.О.	245	Власенко Ж.Ю.	206
Бабчук М.М.	40	Водяник О.В.	37
Байрачный Б.И.	95	Волошина Ю.Г	25, 28
Банюк К.М.	226	Воробель В.І.	92
Барабаш А. В.	74	Ворожцов М.А.	226
Барановская Е.И.	199	Высоцкий Ю.Б.	253
Батюк В.О.	226	Гаврилюк А.Н.	36
Безносик Ю.А.	255	Гайдай О.В.	80
	237, 238, 239, 240,	Галаган Н.П.	149
Безносик Ю.О.	244	Галатенко Н.А.	138, 140, 200
Безсмертний М М	192	Галичевская К.В.	172
Безсмертний М П	158	Галіакберова Ф.Н.	72
Безуглий С. О.	186	Галіакберова Ф.Н/	87
Безухова Я.В.	129	Гапеев С.А.	156, 157, 166
Белый Я.И.	151	Гапеев С.О.	182
Бельтюкова С.В.	66	Гвоздецький В.М.	144
Бендюг В.И.	255	Гевусь О.І.	55
Бендюг В.І.	61	Герасименко Ю.С.	103, 117
Берека О.В.	252	Годзевич В.И.	255
Бехта П.А.	148	Годзевич В.І.	61

Годованюк О.В.	184	Картель.М.Т.	221
Головерса Є.В.	110	Каулін В.Ю.	145
Головчук М. Я.	143	Кирик Т.І.	63
Горбунова Н.О.	140	Кирієнко П.І.	52
Гребенюк А.Ф.	204	Кислична Р.І.	155, 163
Гринь Г.І.	34	Кісельова Т.О.	138
Грицай А.В.	169	Кічура Д. Б.	64
Грищук Д.М.	153	Клесовец В.И.	44
Гріпас О.С.	197	Клименко Н.Ю.	149
Громадський Д.Г.	106	Клюєвська К.С.	227, 229
Громова В.А.	108	Кныш Ю.А.	202
Грубський А.А.	186	Князев Ю.В.	41
Губарені Є.В.	41	Коваленко О.В.	78
Гудзенко Н.В.	190	Ковалінський О.О.	53
Даниленко М.А.	160	Ковальов Ю.О.	197
Дашкевич Г.Т.	223	Ковтун Є. В.	224
Дашкова Т.С.	146, 147	Ковтун О.В.	195
Дем`яненко П.В.	187	Кожухар В.Я.	20, 21
Демиденко М.М.	210, 226	Козинська О.І.	146
Денисова Т.І.	196	Козлов П.В.	222
Дзіняк Б.О.	65	Козуб П.А.	34
Дзюрбас Н.А.	104	Колбаса В.О.	145
Дидык А.А.	254	Колбасова И.Г.	105
Дмитренко І.В.	20, 21	Коледа В.В.	162
Домаш Н.В.	128	Коломиец Е.А.	225
Донченко М.І.	124	Коломієць Д.П.	180
Дубіна О.В.	72	Колос А.А.	178
Дуда Т.І.	30	Коновал І.Г.	187
Дуліна І.О.	49	Концевой С.А.	44, 45, 46, 49
Дяденко М.В.	165	Корженевич Д.О.	207
Дяченко К.В.	236	Корниенко І.М.	227
Євтушок І.В.	113	Корниенко О.А.	123, 133
Жердева С.Ю.	34	Корниенко Ю.А.	73
Жмілька А.А.	42	Корниєнко І.М.	229
Заверуха Н.М.	195	Король Л.І.	219
Зайчук А.В.	151	Коропець С.Є.	131
Запорожець Ю.А.	251	Коршунова О.В.	153
Захаренко Т. В.	33	Косогін О.В.	104
Збыковский А.И.	71, 73	Косогіна І.В.	47
Збыковский Е.И.	202	Костенко Т.А.	162
Згурская А. А.	154	Кочетова С.А.	114
Земляной І. В.	170	Красинський В.О.	102
Зиновик Е.В.	19	Кримець Г.В.	232
Знак З.О.	26	Круглова Н.О.	27
Золотарев И.В.	202	Крутько І.Г.	145, 213
Иванченко Л.А.	188	Кублановский В.С.	90
Изварина А.Г.	107	Кублановський В.С.	108
Исаченко О.И.	258	Кузьмяк А.В.	129
Іваненко В.В.	28, 35	Куксін А.М.	140
Ізотов В.Ю.	106	Кукушкіна Н.В.	247
Іньшина О.І.	131	Кулеш Д.В.	200
Калимон Я.А.	94	Купрієнко Н.П.	171
Калініченко О.В.	219	Курташ Ю.А.	65
Каніболоцький В.А.	24, 29	Кухар А.О.	47
Капран Л.А.	80	Кучеренко Є.В.	207
Капустина Т.И.	225	Кушнірук А.М.	88

Лазаренка В.	230	Мурланова Е.В.	214
Лакиза С.М.	126	Мурована Л.С.	232
Лапінська І.А.	207	Назарова В.В.	152
Левандовський І.А.	80	Наливайченко М.Г.	45
Линючева О.В.	116, 105	Наливкина А.О.	67
Лисенко О.Ю.	122	Натина Ю.І.	208
Лисовенко С.О.	22	Науменко С.Ю.	155, 163
Лінючева О.В.	113	Наумчук Т.С.	177
Лобойко В.О.	42	Нго Чунг Хок	79
Лобойко О.Я.	159	Нгуєн Дик Лан Ань	79
Логвинков С.М.	150	Недобій І.Ю.	182
Лоскутова Т.В.	121	Непошивайленко Н.О.	227, 229
Лукашев В.К.	136	Нестеренко М.В.	61
Лукашук О.І.	69	Нехорошева А.А.	209
Лютій П. В.	139	Нижник Т.	211
Ляшок Л.В.	95, 96	Никитенко В.Н.	90
Мазур І.П.	100	Нифантова Л.С.	23
Маковский Р.В.	67, 70	Ніколайчук А.А.	221
Малецький З.В.	231	Новик М.В.	168
Малетін Ю.А.	106	Ноздрачов М.М.	42
Малинка О.В.	223	Овсеец Д. А.	33
Манёва Е.В.	257	Овчаров М.Л.	48
Манжос Ю.В.	72, 87	Олексієнко О.В.	24, 29
Мараховська О.Ю.	27	Олефір З.І.	193
Маркова Н.Б.	159	Орел О.О.	76, 77, 78
Мартиненко Р.В.	51	Орехова Т.В.	95, 96
Маршала В.А.	42	Ортинська Г.Є.	141
Масленнікова Л. Д.	135	Острогруд А. Ю.	135
Матвєєва І.В.	243	Охремчук Є.В.	101
Матвиенко В.Г.	23	Охріменко М.В.	28, 35
Матвієнко О.В.	37	Ошовский В.В.	68
Матвієнко Т.С.	167, 186	Павленко В.М.	197
Мацан В.Ю.	234	Павленко О.В.	27
Мелешевич С.І.	24, 29	Пагер С.М.	117
Мелюк А.В.	61	Пархоменко Н.В.	121
Мельник Е.С.	97	Патриляк К.І.	25, 35
Мельник Л.І.	156, 157, 166, 181	Патриляк Л.К.	28, 35
Мельник Л.І.	164, 167, 183	Пахолкіна Г.О.	112
Мельниченко Т. В.	170	Перекупко Т.В.	212
Мельничук О.В.	50	Петренко Т.І.	195
Менделєва А.А.	36	Пинчук Н.Д.	188
Меренгер А.М.	238	Пінтій О.О.	218
Миндру Н.І.	223	Плашихін Є.В.	239
Миронюк О.В.	174	Плашихін С.В.	250
Миронюк Я.В.	169, 174, 175	Племянніков М.М.	193
Мирошніченко Ю. С.	116	Погребова І.С.	115, 121
Михайлюта О.С.	162	Подболотов К. Б.	154
Мінаєв Б.П.	241	Подплетько Н.О.	155, 163
Мінакова Н.О.	155, 163	Полякова Е.Н.	248
Мішура А.М.	76, 77	Попович Н.О.	52
Міщенко Г.В.	152	Примаченко С.В.	63
Мокрицкая В.К.	150, 179	Проскурня Е.М.	150, 179
Мотронюк Т.І.	123	Проценко В.С.	102
Мудрий О.О.	212	Пряхін С. А.	64
Муконин А.І.	96	Пулькинова Ю.В.	213
Муратов В.Б.	30		

Радченко П.	132, 189	Ставчук А.С.	127
Ралко А.В.	242	Старикова Т.Н.	136
Редько Р.М.	123	Статюха Р.В.	240
Резніченко В.В.	159	Степанова О.П.	216
Репецький І.А.	25, 35	Стрелко В.В.	24, 29
Родіонов В.М.	76, 77, 78, 79	Струнгар А. В.	63
Рожнова Р.А.	138, 140, 200	Субота І.С.	131
Роїк О.С.	22	Субтельний Р.О.	65
Романович І.М.	26	Сударушкіна Т.В.	31
Рондяк І.І.	148	Сумич А. И.	32
Ругаль А. О.	43	Сусь А.О.	126
Руденко К.П.	88, 90	Сусь М.О.	231
Руденко О.О.	39	Сыч Е.Е.	188
Савицкая І.А.	51, 121	Тараненкова В.В.	153
Савичева Е.Ю.	214	Тимик Д.В.	148
Савіч С.Л.	20	Титко Ж.В.	194
Савченко Д.О.	167, 181	Тихончук Е. Ю.	62
Савчук А.В.	114	Тищенко Я.С.	126
Сазонова О.Ю.	224	Тітко Ж.В.	195
Салдан Р. Й.	137	Ткач Н.О.	170, 127, 128, 171
Самулік Н. В.	259	Ткаченко А.А.	244
Сангінова О.В.	236, 243	Ткачук Д.О.	171, 174, 175
Саранчук В.И.	202	Ткачук О.В.	130
Сафин В.А.	70	Тобілко В.Ю.	129, 134, 194
Світлейша О.М.	222	Токарева І.А.	96
Свирский А.В.	156, 157, 166	Токарчук В.В.	176, 177, 180
Свірщук М.В.	180	Топчак Р.В.	101
Семиног В.В.	191	Трунов І.В.	101
Семкина Е.В.	96	Трунова І.А.	97
Семковский С.В.	70	Трусова Е.Е.	161
Сергеенко С.А.	142	Туманова Н.Х.	114
Сергійчук В.С.	130	Урсуляк Л.В.	118, 119, 120
Сидоренко Т.В.	185	Фабуляк Ф. Г.	135
Симоненко О.О.	128	Феденко Ю.Н.	225
Синицька Г.М.	34	Фесак О.Ю.	241
Сисин Г.М.	93	Фокин А.А.	74
Сінкевич Т М	158	Фокін А.А.	77, 78, 76, 79
Сіренко С.М.	205	Фомічова І.С.	164, 169
Скачко С.В.	55, 60	Фроленкова С.В.	122, 124
Скляр О.І.	176	Фролов К.І.	38
Склярова Г.С.	76, 77, 78, 79	Харенко О. В.	99
Скнар І. В.	98	Ходаківська А.С.	245
Скнар Ю. Є.	99	Цапко Н.С.	150, 179
Слабун І.О.	42	Цепенда Ю. Я	235
Сліпець О.О.	41	Чайка Ю.В.	183
Слотюк Т.П.	228	Чекеренда Л.В.	147
Соколовська Т.	201, 211	Чередніченко. А.В.	183
Соколовська Т. М	210	Черенкова О.О.	80
Спасьонова Л.М.	196	Черныш Л. В.	62
Спирина Е. Ю.	172	Черпак Н.В.	46
Співак В.В.	203	Чірков Д. В.	123
Сприх О.С.	219	Чумакова І.С.	213
Сребродольский В.Ю.	215	Шабанова Г.Н.	150, 179
Срібна О.Г.	122	Шадуря О.В.	217
Ставров В.П.	178	Шахновський А.М.	235, 246
		Швед А. А.	253

Швец І.І	68	Югач О. С.	64
Шиманська О.В.	196	Ющенко С.Л.	220
Шмирко В. В.	143	Якуш Є Ю	158
Шоботов С. С.	256	Янишпольський В.В.	246
Шовкопляс Е.В.	151	Янцевич К.В.	115
Шташкевич Т.В.	87	Японцева Ю.С.	108
Шубіна Т.Є.	80	Яценко А.П.	132, 189