

# ***ТЕХНОЛОГІЯ-2018***

**МАТЕРІАЛИ**

**XXI міжнародної науково-технічної конференції**

**частина 1**

**20 - 21 квітня  
2018 року**

**м.Северодонецьк**

**СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ  
БІЛОРУСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ПрАТ „ХІМПРОЕКТ” (м. Сєвєродонецьк)  
ТОВ «НЦИР «РІЗІКОН» (м. Сєвєродонецьк)**

# **ТЕХНОЛОГІЯ-2018**

## **МАТЕРІАЛИ**

XXI міжнародної науково-технічної конференції  
20 - 21 квітня 2018 року  
м. Сєвєродонецьк

Частина 1



Сєвєродонецьк, 2018

Технологія-2018 : XXI матеріали міжнар.наук.-техн. конф., 20-21 квіт. 2018 р., м. Северодонецьк. Ч. I / [укл. : Тарасов В.Ю.]. – Северодонецьк : [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2018. – 197 с.

Редакційна колегія:  
докт.техн.наук Глікін М.А.;  
докт.техн.наук Суворін О.В..

Рекомендовано до друку Вченою радою факультету інженерії Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (Протокол № 8 від 26.04.2018 р.)

|   |    |
|---|----|
| <b>Шмелёв А.С., Смалій В.В</b> ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ СЕТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ: ФОРМИРОВАНИЕ И РАСЧЁТ.....   | 9  |
| <b>Кохан І.</b> ГОМОГЕННИЙ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИЙ КАТАЛІЗ Й КАТАЛІЗАТОРИ ГІДРОФОРМІЛЮВАННЯ (ОКСОСИНТЕЗУ) .....   | 12 |
| <b>Yergaziyeva G.Y., Smagulova S., Ozganbayeva S.</b> CONVERSION OF BIOETHANOL INTO AROMATIC HYDROCARBONS AND ETHYLENE .....  | 13 |
| <b>Yergaziyeva G.Y., Telbayeva M.M., Dossumov K., Myrzahmetova N.O.</b> CATALYTIC CONVERSION OF METHANE.....  | 15 |
| <b>Ягодкина М.В., Касперович А.В., Крутько Э.Т.</b> НОВЫЙ СТАБИЛИЗАТОР НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА ОЛИГОМЕРНОГО ТИПА.....  | 16 |
| <b>Ягодкина М.В., Крутько Э.Т.</b> МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭПОКСИДИАНОВОЙ СМОЛЫ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКОЙ ПОЛИАМИДОКИСЛОТОЙ.....   | 17 |
| <b>Григоров А.Б.</b> ВИКОРИСТАННЯ ВТОРИННИХ ЕНЕРГОРЕСУРСІВ У ВИРОБНИЦТВІ ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ.....   | 18 |
| <b>Михайловская Т.П., Воробьев П.Б.</b> О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА 4-МЕТИЛПИРИДИНА НА ОКСИДНОВАНАДИЕВОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ. .... | 19 |
| <b>Досумов К., Ергазиева Г.Е., Мылтыкбаева Л.К., Тельбаева М.М.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ В РЕАКЦИИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ .....                         | 21 |
| <b>Новгородська К.І.</b> D-МІО-ІНОЗИТО- 1,2,3,4,5,6- ГЕКСАКИСДИГІДРОФОСФАТНА КИСЛОТА ЯК КОНСЕРВАНТ ДЛЯ ЗАСОБІВ ХІМІЧНОГО ПЛІНГУ .....   | 22 |
| <b>Волкова А.А.</b> ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НЕТРАДИЦИОННЫЕ РЕГИОНАЛЬНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ВОСТОЧНОЙ УКРАИНЫ .....  | 23 |
| <b>Глікіна І. М., Зубцов Є. І.</b> ДЕЯКІ ФАКТИ ПРО ГІАЛУРОНОВУ КИСЛОТУ.....   | 25 |
| <b>Глікіна І. М., Захарова О. І.</b> ДЕЯКІ ФАКТИ ПРО ВИКОРИСТАННЯ ХАРЧОВИХ ДОБАВОК В ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ЛЮДИНИ.....  | 27 |
| <b>Зеленский О.И.</b> КОКСОВАНИЕ УГОЛЬНОЙ ШИХТЫ С ОБЪЕМНО-МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ НА АВДЕЕВСКОМ КОКСОХИМИЧЕСКОМ ЗАВОДЕ.....   | 29 |
| <b>Івлєва Д. О., Шаповалова І. М., Петухов О. Г.</b> ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕРОБКИ ВУГІЛЛЯ .....  | 31 |
| <b>Чивиль В. В., Ларионов П. С., Павлюкевич Ю. Г.</b> ПРИМЕНЕНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В СОСТАВАХ МАСС ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА .....                                    | 33 |
| <b>Остапенко Д.Ю., Шаповалова І.М., Петухов О.Г.</b> ДОСЛІДЖЕННЯ ТА АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ І ПОШУК ПЕРСПЕКТИВНИХ МЕТОДІВ ПЕРЕРОБКИ ВУГІЛЛЯ.....  | 35 |
| <b>Сироваткін Д.О., Шаповалова І.М., Петухов О.Г.</b> НЕДОЛІКИ ТА ПЕРЕВАГИ ПЕРСПЕКТИВНИХ МЕТОДІВ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ.....   | 37 |
| <b>Чеботов Є.С., Кіяшко І.С.</b> ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ЗНЕШКОДЖЕННЯ РІДКИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ .....   | 38 |
| <b>Білов В. В.</b> АМІНУВАННЯ ППЕРИДИНОМ ВТОРИННИХ СПИРТІВ .....  | 40 |
| <b>Каменєва Т.М.</b> ІНГІБУВАННЯ ІНЦІЙОВАНОГО ОКИСНЕННЯ ГЕКСАМЕТИЛТРИАМІДОФОСФАТУ ФУЛЕРЕНОМ C <sub>60</sub> .....   | 41 |
| <b>Глікіна І.М., Кудрявцев С.О. Шаповалова І.М., Смалій В.В.</b> АЕРОЗОЛЬНИЙ НАНОКАТАЛІЗ У ЗМІННОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ: МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ БЛОКУ РЕАКТОРУ .....                              | 42 |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Домнин А.О., Шаповалова И.Н., Кудрявцев С.А. ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА ДЛЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША (УГЛЕВОДОРОДОВ C<sub>5+</sub>) И ВОЗМОЖНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ .....</b> | <b>45</b> |
| <b>Зінченко В.В., Асманкіна А.А. УСТАНОВКА ДЛЯ СПРОЩЕННЯ ОТРИМАННЯ БЮДИЗЕЛЯ НАДКРИТИЧНМ СПОСОБОМ.....</b>  | <b>46</b> |
| <b>Король Д.Р., Филлипе Т.С. ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА.....</b>   | <b>47</b> |
| <b>Дяденко М.В., Галючок В.А. РАДИОЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ .....</b>   | <b>48</b> |
| <b>Воробйова В.І., Чигиринець О.Е., Шакун А.С., Міляр Ю.О. ІДЕНТИФІКАЦІЯ КОМПОНЕНТНОГО ВМІСТУ СИЛІКОНОВОГО ЕКСТРАКТУ МАЛИНИ RUBUS IDAEUS L .....</b>   | <b>51</b> |
| <b>Yuliia Miliar, Olena Chyhyrynets INTENSIFICATION OF LUTEIN ESTERS EXTRACTION FROM MARIGOLD (TARGETES ERECTA) FLOWER .....</b>   | <b>53</b> |
| <b>Луговської А.І ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ІНТЕНСИВНОСТІ МЕХАНОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ НА ПРОЦЕС ПАРОВОЇ КОНВЕРСІЇ ВУГІЛЛЯ .....</b>   | <b>54</b> |
| <b>Кузенна А.О. ПРОМИСЛОВІ КАТАЛІЗАТОРИ РИФОРМИНГУ ТА РОЗРОБКА ПОРІВНЯЛЬНОЇ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛІЗАТОРІВ РІЗНИХ ПОКОЛІНЬ.....</b>  | <b>56</b> |
| <b>Кузенна А.О. ОДЕРЖАННЯ ЕФІРНОГО МАСЛА АПЕЛЬСИНУ ІЗ ХАРЧОВИХ ВІДХОДІВ .....</b>  | <b>56</b> |
| <b>Асманкіна А.А., Лорія М.Г., Целіщев О.Б., Жидков А.Б. СТУПІНЧАСТА ТЕПЛОАСОСНА УСТАНОВКА З ГІДРОДИНАМІЧНИМ КАВІТАЦІЙНИМ УЛАШТУВАННЯМ ТА РОЗРОБКА ЇЇ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ .....</b>          | <b>63</b> |
| <b>Шаметько К.Ю., Чепрасова В.И., Залыгина О. С. ВЛИЯНИЕ БЛЕСКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ. ....</b>                 | <b>65</b> |
| <b>Хоружик О.Н., Левицкий И.А. РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЛИНКЕРНОГО КИРПИЧА .....</b>  | <b>69</b> |
| <b>Гончар А.И., Купрацевич Э.Л. СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАЙКИ И ГЕРМЕТИЗАЦИИ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....</b>  | <b>72</b> |
| <b>Чивиль В. В., Климош Ю. А.. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МАСС И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИЦЕВОГО КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА .....</b>  | <b>74</b> |
| <b>Чивиль В. В., Ларионов П. С., Павлюкевич Ю. Г.. ПРИМЕНЕНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В СОСТАВАХ МАСС ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА .....</b>                                      | <b>76</b> |
| <b>Мухлядо В.И. ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ.....</b>   | <b>78</b> |
| <b>Мисюк В.С. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>  | <b>80</b> |
| <b>Хмылко Л.И. КОМБИНИРОВАННЫЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД.....</b>  | <b>81</b> |
| <b>Судакова Д.О., Гром А.А., Іванченко А.В. ОДЕРЖАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНОГО З ВІДХОДІВ ЦУКРОВОГО ВИРОБНИЦТВА З ДОДАВАННЯМ ФЕРМЕНТАТИВНОЇ ДОБАВКИ .....</b>   | <b>82</b> |
| <b>Григоренко Ю.Ю., Шорохов М.М. ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕХНОЛОГІЙ УТИЛІЗАЦІЇ Cr<sup>6+</sup> ВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ НА ОСНОВІ SWOT-АНАЛІЗУ .....</b>                      | <b>83</b> |
| <b>Сергиевич О.А., Дятлова Е.М., Карниевич А.А. ОГНЕУПОРНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА ДЛЯ ОБЖИГА ДЕТАЛЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ .....</b>  | <b>86</b> |
| <b>Пищ И.В., Гвоздева Н.А., Павлова О.А. СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ КОРУНДО-МУЛЛИТОВОЙ СТРУКТУРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ.....</b>   | <b>88</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>Ещенко Л.С., Коробко Е.В., Новик Д.М., Новикова З.А. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ТЕРМООБРАБОТКИ ДИГИДРАТА ОРТОФОСФАТА АЛЮМИНИЯ НА ИХ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ .....</b>                                   | <b>91</b>  |
| <b>Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Новицкая М.С. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ГИДРОАВТОМАТИКИ .....</b> | <b>94</b>  |
| <b>Данельська А.С., Іванченко А.В., Єлатонцев Д.О. ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ АДСОРБЦІЙНОЇ ПЕРЕРОБКИ РІДКИХ ВІДХОДІВ КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ГЛАУКОНІТУ .....</b>                                 | <b>96</b>  |
| <b>Сумич А. И., Ещенко Л. С. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ МОЩИХ СРЕДСТВ НА ИХ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ.....</b>  | <b>97</b>  |
| <b>Клебеко П.А. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСАДКОВ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ .....</b>  | <b>100</b> |
| <b>Куличик Д.М.. СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА ИЗ ОТХОДОВ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ.....</b>  | <b>102</b> |
| <b>Кашинская А.В. НИКЕЛЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР МЕТАНИРОВАНИЯ С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ АКТИВАЦИИ И НИЗКИМ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ СЛОЯ.....</b>  | <b>104</b> |
| <b>Попович А.Н., Климаш А.А., Соловьёв Г.И., Суворин А.В.. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА ВОЛОКНИСТОМ КАТАЛИЗАТОРЕ С ПОМОЩЬЮ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ .....</b>   | <b>107</b> |
| <b>Богдан Е.О., Белугин Д.С. ТЕПЛО- И ЗВУКОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПО ШЛИКЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ .....</b>   | <b>109</b> |
| <b>Антрапцева Н. М., Біла Г. М., Сорока К. В. КЕРОВАНІЙ СИНТЕЗ ГІДРАТОВАНИХ ФОСФАТІВ ЦИНКУ-МАНГАНУ(ІІ) ЗАДАНОГО СКЛАДУ .....</b>  | <b>112</b> |
| <b>Антрапцева Н. М., Коваль Л. Б., Тягній К. В. МАЛОВІДХОДНА ТЕХНОЛОГІЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ ГІДРОГЕНФОСФАТІВ Mn(ІІ) і Со(ІІ) .....</b>   | <b>113</b> |
| <b>Антрапцева Н. М., Домницкий О. В. ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ ОДЕРЖАННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ БЕЗВОДНИХ ФОСФАТІВ ЦИНКУ-КОБАЛЬТУ(ІІ) .....</b>  | <b>114</b> |
| <b>Кичкайло О. В., Левицкий И. А., Кузьбар Л. В ТЕРМОСТОЙКАЯ ЛИТИЕВАЯ КЕРАМИКА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....</b>   | <b>115</b> |
| <b>Шнигир Е.И., Левицкий И.А. АНГОБЫ ДЛЯ ДЕКОРИРОВАНИЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ.....</b>   | <b>117</b> |
| <b>Шиманская А. Н., Попов Р.Ю. СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РАСТВОРОВ .....</b>   | <b>119</b> |
| <b>Апанасенок И.В., Шиманская А. Н. ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМОГРАНИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПИРОФИЛЛИТ-КАОЛИНИТОВОЙ ПОРОДЫ.....</b>  | <b>122</b> |
| <b>Ерш Е.А., Левицкий И.А. ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА С ЭФФЕКТОМ МЕТАЛЛИЗАЦИИ.....</b>  | <b>124</b> |
| <b>Баравскис Ю.И., Левицкий И.А. ПРОЗРАЧНЫЕ БЛЕСТЯЩИЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА .....</b>  | <b>126</b> |
| <b>Рылко Н.Н., Шавко Д.Н., Лихачева А.В. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ МЕТИЗНОГО ЗАВОДА.....</b>   | <b>128</b> |
| <b>Кравченко М.Л., Лихачева А.В.. ВЫБОР СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ.....</b>  | <b>130</b> |
| <b>Стрілець А.С., Бут К.В. ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСУ ПОВНОГО РОЗЧИНЕННЯ КОМПОНЕНТІВ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ КАРБАМІДУ-АМІАЧНИХ СУМІШЕЙ.....</b>   | <b>132</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>Кукота О., Петренко О. ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ШВИДКОСТІ ОСАДЖЕННЯ КАЛЬЦІЙ КАРБОНАТУ ВІД рН РОЗЧИНУ .....</b>   | <b>134</b> |
| <b>Мохонько А.М., Угоднікова О.І., Мошонько В.І. РЕКРЕАЦІЙНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ДЖЕРЕЛ ХАРКІВСЬКОЇ ОБЛАСТІ .....</b>   | <b>136</b> |
| <b>Савченко І.О., Гаврилюк Р.В.. АНАЛІЗ ОСНОВНИХ ЗАБРУДНЮЮЧИХ РЕЧОВИН АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ м. СЕВЕРОДОНЕЦЬК .....</b>                                    | <b>138</b> |
| <b>Атанова Н. М., Лісова А. Є. ПІДХІД ДО НОРМУВАННЯ АНТРОПОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ВОДНІ ОБ'ЄКТИ В КОНТЕКСТІ СТАЛОГО РОЗВИТКУ .....</b>                  | <b>139</b> |
| <b>Лісова А. Є., Атанова Н. М. ПІДХІД ДО НОРМУВАННЯ АНТРОПОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ПОВІТРЯНЕ СЕРЕДОВИЩЕ В КОНТЕКСТІ СТАЛОГО РОЗВИТКУ .....</b>           | <b>141</b> |
| <b>Хондак К.В ЗАБРУДНЕННЯ ЛІТОСФЕРИ ВІДХОДАМИ – ОДНА З НАЙГОЛОВНІШИХ ПРОБЛЕМ СЬОГОДЕННЯ .....</b>  | <b>143</b> |
| <b>Даниленко Л.О. ВПЛИВ ЗАБРУДНЕНОЇ ВОДИ НА ЗДОРОВ'Я ЛЮДИНИ .....</b>  | <b>146</b> |
| <b>Вилкова Д.И., Федотов Р.Н. ПРЕСНОВОДНЫЕ КРЕВЕТКИ РОДА <i>NEOCARIDINA</i> КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ОБЪЕКТ ВОДНОЙ ЭКОТОКСИКОЛОГИИ .....</b>                    | <b>148</b> |
| <b>Усович М.О. ТИПЫ ПОВРЕЖДАЮЩИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ОТ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ НА ГИДРОТЕХНИЧЕСКИЕ СООРУЖЕНИЯ ВОДОЕМОВ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ .....</b>          | <b>151</b> |
| <b>Ленская В.Д. СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АВАРИЙ, ПРОИЗОШЕДШИХ НА ВОДОЕМАХ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....</b>  | <b>154</b> |
| <b>Давидов Д.А. ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДІВ ЗМЕНШЕННЯ ВПЛИВУ МАСТИЛЬНО-ОХОЛОДЖУВАЛЬНИХ РІДИН НА ДОВКІЛЛЯ.....</b>  | <b>157</b> |
| <b>Бородавко В.С., Рєпка М.Ю. АНАЛІЗ ВАЛОВОГО ВИКИДУ ТВЕРДИХ ЧАСТИНОК ТА ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВКАХ .....</b>                              | <b>160</b> |
| <b>Копач А.И, Залыгина О. С. АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМА ХИМИЧЕСКОЙ ВОДООЧИСТКИ ТЭЦ.....</b>  | <b>161</b> |
| <b>Чепрасова В.И. ПРЯМОТОЧНЫЕ И ПРОТИВОТОЧНЫЕ ПРОМЫВКИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ.....</b>                       | <b>163</b> |
| <b>Шибека Л. А.. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ.....</b>  | <b>166</b> |
| <b>Шибека Л. А., Команяк В. А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОРФЯНЫХ И ДРЕВЕСНЫХ ЗОЛЬНЫХ ОСТАТКОВ В ПРОЦЕССАХ ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД.....</b>                            | <b>168</b> |
| <b>Т.А.Zharskaya CONCEPTUAL APPROACHES TO THE SOLUTION OF ENVIRONMENTAL PROTECTION ISSUES .....</b>  | <b>171</b> |
| <b>Кочкодан О.Д., Жила Р.С., Семененко Т.С. ДОСЛІДЖЕННЯ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН З ВИКОРИСТАННЯМ КОНДУКТОМЕТРІЇ.....</b>             | <b>174</b> |
| <b>Кочкодан О.Д., Письменюк А.О. ВПЛИВ ПРИРОДИ СОРБЕНТА НА АДСОРБЦІЮ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ.....</b>                                      | <b>175</b> |
| <b>Кочкодан О.Д., Семененко Т.С. ВИЛУЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ІЗ МОДЕЛЬНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ АДСОРБЦІЙНИМ МЕТОДОМ .....</b>                       | <b>176</b> |
| <b>Чоботар В.В., Кравченко О.О.. ОЦІНКА ГЕНОТОКСИЧНОСТІ НАНОАКВАЦІТРАТИВ СРІБЛА І МІДІ З ДОПОМОГОЮ МІКРОЯДЕРНОГО ТЕСТУ НА КЛІТИНАХ DANIO RERIO .....</b> | <b>177</b> |
| <b>Бондаренко Ю.С., Кравченко О.О.. ОЦІНКА ЕМБРІОТОКСИЧНОСТІ НАНОЧАСТОК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ .....</b>   | <b>178</b> |

---

|  |            |
|--|------------|
| <b>Polivyanchuk A., Pliugin V., Skuridina O., Kaslin O. INNOVATIVE TECHNOLOGIES OF INCREASE ENVIRONMENTAL AND ENERGY SAFETY OF URBAN TRANSPORT AND SYSTEMS COMMUNAL ENERGY .....</b> | <b>179</b> |
| <b>Кісіль К. В. ЄВРОПЕЙСЬКИЙ ДОСВІД УТИЛІЗАЦІЇ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ МІСТА.....</b>   | <b>181</b> |
| <b>Осипенко М.А., Янушевский В.И., Харитонов Д.С., Макарова И.В. ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СПЛАВА АД31 НИТРАТОМ ЦЕРИЯ (III) В КИСЛОЙ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ .....</b>                   | <b>184</b> |
| <b>Нестеренко С.В., Банников Л.П. КОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В ПРОЦЕССЕ ЕЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ .....</b>   | <b>185</b> |
| <b>Банников Л.П., Нестеренко С.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА РАБОЧЕГО РАСТВОРА МЫШЬЯКОВО-СОДОВОЙ СЕРООЧИСТКИ .....</b>                                  | <b>187</b> |
| <b>Загорулько С.Ю., Шмичкова О.Б., Лук'яненко Т.В. МОДИФІКОВАНІ F-РЬО<sub>2</sub> АНОДИ....</b>  | <b>189</b> |
| <b>Грищенко Л.С., Иванова Н.П., Матыс В.Г. ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОСАЖДЁННОГО ЦИНКА В БЕСХРОМОВЫХ РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА .....</b>                                 | <b>190</b> |
| <b>Матыс В. Г., Новикова Л.Н., Ашуйко В.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПАРАМОЛИБДАТА АММОНИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКА ОТ КОРРОЗИИ.....</b>   | <b>192</b> |
| <b>Климош Ю.А., Баранцева С.Е. РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КОКИЛЬНОГО ЛИТЬЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД ЮГА БЕЛАРУСИ. ....</b>                          | <b>194</b> |

## ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ СЕТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ: ФОРМИРОВАНИЕ И РАСЧЁТ

Шмелёв А.С. к.т.н., Смалый В.В.

ООО «НЦИР «РИЗИКОН»»

### Актуальность исследуемого вопроса

Моделирование физико-химических процессов на производствах химической и нефтехимической промышленности является неотъемлемой частью современной науки проектирования энергоэффективных производств. Поскольку любой процесс можно описать с помощью математических выражений, становится очевидным перспективность развития моделирующих систем для обучения, исследований, инженерных расчётов. Однако каждый процесс современной химической технологии является сложной системой с различными зависимыми и независимыми параметрами состояния, что создаёт свои сложности при попытке рассчитать данную систему. На помощь приходят численные методы решения подобных задач, линейная алгебра и линейное программирование. На сегодняшний момент информационные системы, содержащие сотни математических моделей для самых разнообразных физико-химических процессов в химической технологии, продолжают стремительно развиваться.

### Основная часть

$$P_{inp}^j - P_{out}^k = \lambda_i \cdot \rho_i \cdot \frac{u_i^2}{2} \quad (1)$$

Уравнение (1) - это классическая запись в математической форме закона сохранения энергии при движении по горизонтальной трубе потоком плотностью  $\rho_i$  с линейной скоростью  $u_i$ . Здесь  $P_{inp}^j$  и  $P_{out}^k$  - давления на входе и выходе из трубы,  $\lambda_i$  - коэффициент гидравлического сопротивления трубы, который зависит от геометрических размеров и конфигурации самой трубы, характера обработки её внутренней поверхности и режима течения потока. При проектировании нового производства этот параметр рассчитывается по эмпирическим формулам или утверждённым методикам; для создания компьютерных тренажеров он настраивается для каждой трубы по результатам работы реального производства.

В практике расчёта гидравлических сетей уравнение (1) записывается обычно в более удобной форме (1a):

$$P_{inp}^j - P_{out}^k - \mu_i \cdot u_i = 0 \quad (1a)$$

Здесь  $\mu_i = \lambda_i \cdot \rho_i \cdot \frac{abs(u_i)}{2}$  выступает в качестве параметра уравнения (1a), линейного относительно  $u_i$ . Таких уравнений в полной задаче  $N_R$  по числу потоков - «рёбер». Уравнения материального баланса в «узлах», число которых  $N_U$ , позволяют определить ещё  $N_U$  неизвестных - давления в «узлах». Итого  $N_X = N_R + N_U$  переменных.

Материальные балансы в «узлах» представлены уравнением (2):

$$\sum_{k=1}^{k=N_{inp}} F_k - \sum_{k=1}^{k=N_{out}} F_k = 0 \quad (2)$$

Здесь  $F$  - мольный или весовой поток, моль/сек или кг/сек,  $N_{inp}$  - число потоков, входящих в данный узел,  $N_{out}$  - число потоков, выходящих из

узла. Мольный расход - это  $F_i = \varepsilon_i \cdot S_i \cdot \frac{u_i}{v_i}$ , где  $\varepsilon_i$  - степень открытия трубы,  $S_i$  -

площадь её сечения,  $v_i$  - мольный объём потока. Если  $\psi_i = \frac{\varepsilon_i S_i}{v_i}$ , то  $F_i = \psi_i \cdot u_i$  и тогда:

$$\sum_{k=1}^{k=N_{imp}} \psi_k \cdot u_k - \sum_{k=1}^{k=N_{out}} \psi_k \cdot u_k = 0 \quad (2a)$$

Итак, уравнения (1a) совместно с уравнениями (2a) образуют систему  $N_X$  уравнений, линейных относительно переменных  $u_i$ .

На основании вышеизложенного представляется логичным следующий алгоритм автоматического формирования задачи расчёта гидравлической сети в процессе создания экранной формы технологической схемы.

1) Число аппаратов задачи определяется в процессе выбора аппарата из Базы аппаратов. Часть аппаратов, время пребывания в которых технологической среды пренебрежимо мало (по мнению пользователя), считаются «узлами» или безобъёмными аппаратами; остальные аппараты – «вершины», давление в которых определяется их спецификой. К таковым, например, относится окружающая среда или ёмкости для хранения сырья и полупродуктов. «Узлы» и «вершины» нумеруются последовательно от 1 (единицы) в разные группы. Не лишним будет заметить, что бывают двух- и более полостные аппараты (напр. теплообменники), и каждая из полостей взаимодействует с различными средами, никогда не пересекающимися (напр. теплофикационная вода в рубашке). Так что всеобъемлющих рекомендаций дать невозможно. Результатом будет определение чисел  $N_U$  - число узлов и  $N_W$  - число вершин и присвоение номера от 1 и выше каждому узлу и каждой вершине.

2) Число «рёбер» - потоков  $N_R$  определяется в процессе связывания аппаратов потоками. При этом каждому «ребру» - потоку должен быть присвоен его номер в локальной Базе задачи, и определены номера начального и конечного узлов (или вершин), ограничивающих этот поток. Среда, протекающая в этой трубе, определена начальным узлом при «нормальной» работе. Если же давление в приёмнике будет выше чем в источнике, то среда определится конечным узлом, а решением задачи будет отрицательное значение расхода по этой трубе.

3) Всем  $N_R$  неизвестным линейным скоростям всех потоков  $u_i$  присваиваются начальные значения, например, 1 (единица).

4) Заполняется нулями расширенная матрица системы линейных уравнений  $A(N_X, N_{X+1})$ .

5) С использованием численных значений  $u_i$  рассчитываются все коэффициенты уравнений (1a) и (1б)  $\psi_i$  и  $\mu_i$ .

6) Последовательно от 1 до  $N_R$  заполняются строки матрицы  $A$  коэффициентами уравнений (1a):  $A_{i,i} = -\mu_i$ . Если теперь  $j$  - номер начального узла, то  $A_{i,j} = 1$ , если же это вершина, то  $A_{i,N_{X+1}} = -P_j$ . Дальше, если  $k$  - номер конечного узла, то  $A_{i,k} = -1$ , а если вершина, то  $A_{i,N_{X+1}} = P_k$ .

7) Теперь по столбцам от  $N_{R+1}$  и дальше каждый столбец скалярно умножается на вектор  $\psi = (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{N_R})$ , и результат записывается в  $N_{R+1}$ -ю строку матрицы  $A$ .

8) Сформированная таким образом расширенная матрица  $A(N_X, N_{X+1})$  позволяет стандартными методами линейной алгебры получить решение - вектор  $X(N_X)$ , первые  $N_R$  компонент которого ассоциируются с линейными скоростями потоков в каждом из рёбер, а остальные компоненты с давлениями в узлах.

9) Естественно, что полученные значения скоростей потоков  $u_i^{факт}$  не совпадут с используемыми в пункте 5 значениями  $u_i$ , поэтому придётся вернуться к пункту 5 со

скорректированными значениями, напр.:  $u_i = \beta \cdot u_i^{\text{расч}} + (1 - \beta) \cdot u_i$ . Здесь  $\beta$  - параметр, регулирующий сходимость итераций,  $0 \leq \beta \leq 1$ . Если же различие рассчитанных и использованных значений линейных скоростей приемлемо, то задача решена.

### Моделирование гидравлической сети

Для исследования была предоставлена гидросеть, содержащая пять вершин: две с давлением 3 и 4 атм и три с давлением 1, 1,5 и 2 атм, 3 узла – смесителя, 7 рёбер-потоков, схема которой представлена на Рис. 1. Дано также значение коэффициента гидродинамического сопротивления труб  $\lambda = 10$ , диаметр трубопроводов – 50 мм, плотность жидкости, текущей по трубопроводам (воды) –  $1000 \text{ кг/м}^3$ , мольный объём (воды) –  $0,018 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ . Согласно условию, необходимо рассчитать давления в узлах и линейные скорости потоков.

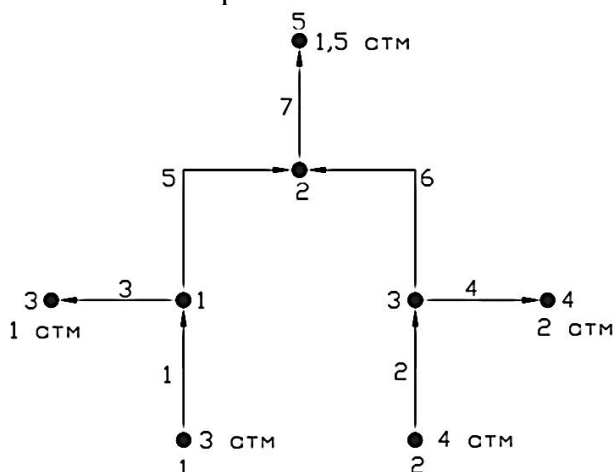


Рис. 1. Схема гидросети

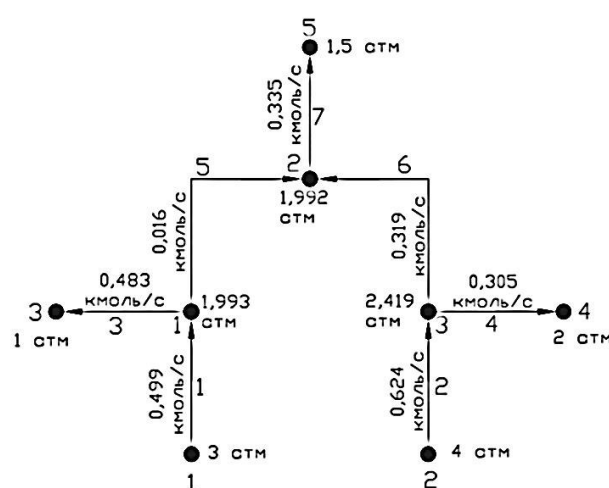


Рис. 2. Результат моделирования

Моделирование производилось в среде MathCad. Результат моделирования гидросети исходя из заданных условий представлен на Рис. 2: на схеме изображены найденные давления в узлах 1, 2, 3 и мольные расходы потоков по трубопроводам 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Наблюдается сходимость балансов по потокам в узлах 1, 2 и 3 гидросети и соответствие направлений потоков перепадам давлений в трубопроводах гидросети. Также в алгоритме была решена задача возможного несоответствия заданных направлений потоков результатам моделирования. Алгоритм автоматически определяет несоответствия и меняет направления необходимых потоков на противоположные, заново выполняет расчёт в соответствии с исправленными исходными данными. В результате выполняется сходимость материальных балансов в узлах и соответствие направлений потоков перепадам давлений в моделируемой гидросети.

### Выводы

В результате выполнения исследования получены такие результаты:

- разработан алгоритм расчёта гидросети, заключающийся в нахождении неизвестных давлений и потоков;
- промоделирована гидросеть и проанализированы полученные результаты. Расчёт материального баланса по найденным данным показал сходимость во всех узлах гидросети, а направления потоков соответствуют рассчитанным давлениям в узлах;
- внесено дополнение к алгоритму, позволяющее корректировать приближения по направлениям потоков, что позволяет значительно упростить работу оператора с программой;
- полученная программа является multifunctionальной и может применяться для моделирования гидросетей любой сложности;

- дальнейшая работа заключается в совершенствовании алгоритма, приближении модели к реальным условиям, воплощение возможности рассчитывать состав и свойства потоков в зависимости от изменения направлений потоков, их смешения, что позволит применить программный модуль для моделирования гидросети, содержащей источники смесей и веществ разных типов и свойств.

## ГОМОГЕННИЙ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИЙ КАТАЛІЗ Й КАТАЛІЗАТОРИ ГІДРОФОРМІЛЮВАННЯ (ОКСОСИНТЕЗУ)

Іван Кохан, AMIChemE

*Східноукраїнський національний університет імені В.Даля*

Гідроформілювання, також відоме як оксосинтез або оксопроцес це індустріальний процес що застосовується для отримання альдегідів з алкенів. Цей процес було розроблено німецьким хіміком Отто Роеленом у 1938 році (Ruhrchemie), який відкрив реакцію, на якій заснований оксопроцес під час виконання досліджень процесу Фішера-Тропша. Відкрита Роеленом хімічна реакція оксосинтезу являє собою додавання формільної групи (СНО) й атома водню до вуглець-вуглецевого подвійного зв'язку. З моменту винаходу, спостерігається постійне зростання обсягів виробництва з використанням цього процесу. Гідроформілювання (або оксосинтез) є настільки важливим тому, що альдегіди є найважливішими проміжними продуктами основного органічного синтезу й мають високу реакційну здатність, що дозволяє легко перетворювати їх в багато інших вторинних продуктів. Наприклад, отримані альдегіди гідруються до спиртів, а останні, в свою чергу, перетворюють у пластифікатори або ПАР. Так само велике значення гідроформілювання має й в тонкому органічному синтезі, де альдегіди й кетони є проміжними продуктами для виробництва різних запашних речовин та лікарських препаратів. Відкриття і подальший розвиток гідроформілювання відбулися під час розвитку німецької вугледобувної та вуглепереробної промисловості й їх можна віднести до одного з головних досягнень промислової хімії ХХ століття.

При гідроформілюванні алкени реагують з монооксидом вуглецю й воднем при підвищеному тиску (в залежності від процесу від 1 до 10 МПа) та при температурі в межах від 40 до 200 °С. Так само важливим фактором, який хотілося б особливо відзначити, є те, що гідроформілювання проводиться із використанням гомогенних металокомплексних каталізаторів, таким чином, що каталізатор розчиняється в реакційному середовищі, тобто гідроформілювання є прикладом використання в промисловості гомогенного каталізу.

Промислові процеси які в даний момент використовуються для проведення оксосинтезу можуть бути класифіковані в залежності від:

- довжини ланцюга олефіну, що підлягає гідроформілюванню,
- каталізатора й лігандів каталізатора,
- способів виділення каталізатора з реакційної маси.

Процес Ruhrchemie, що був історично розроблений першим, продукував пропанол з етану й синтез-газу з використанням тетракарбонілгідриду кобальту. Сьогодні промислові процеси, засновані на кобальтових каталізаторах, головним чином використовуються для отримання олефінів із середньою і великою довжиною карбонового ланцюгу, в той час як родієві каталізатори частіше використовуються для гідроформілювання пропену.

Необхідно відзначити наступні важливі фактори, що впливають на вартість виробництва. Першим фактором є те, що родієві каталізатори значно дорожчі за кобальтові каталізатори. Другим фактором є те, що при гідроформілюванні олефінів з

більш високою молекулярною масою виокремлення каталізатора від отриманих альдегідів стає досить складною задачею.

В даний час використовуються наступні промислові процеси оксосинтезу:

1. BASF-охо process,
2. Exxon process,
3. Shell process,
4. Union Carbide process,
5. Ruhrchemie/Rhone-Poulenc process.

Процеси 1., 2., 3. засновані на використанні кобальтових каталізаторів. У процесах 4. і 5. використовуються родієві каталізатори. При цьому слід зазначити, що використовувані в різних процесах комплекси відрізняються лігандами. Так наприклад у процесі 1. використовуються карбоніли кобальту, а в процесі 3. використовуються комплекси кобальту модифіковані фосфіновими лігандами.

У зв'язку із вищезазначеним, хотілося б відзначити актуальність пошуку та синтезу нових і модифікування існуючих лігандів для металокомплексного каталізу гідроформілювання. Велике значення мають, зокрема ліганди, що містять фосфор. Експериментальні роботи, щодо синтезу таких лігандів проводяться в даний час.

Література:

1. Рачинский Ф.Ю. (ред.) Оксосинтез. Получение методом оксосинтеза альдегидов, спиртов и вторичных продуктов на их основе, Л., 1963.
2. Имянитов Н. С, "Хим. пром-сть", 1983, № 5, с. 19-22. А.Л.Лапидус.

## CONVERSION OF BIOETHANOL INTO AROMATIC HYDROCARBONS AND ETHYLENE

**Yergaziyeva G.Y<sup>1</sup>., Smagulova S<sup>2</sup>., Ozganbayeva S<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup>*Institute of Combustion Problems*

<sup>2</sup>*Kazakh State Women's Teacher Training University*

Recently, environmental problems have become increasingly important in the global chemical industry, the solution of which can be achieved through the creation of new, alternative industries characterized by a minimum amount of harmful waste and based on renewable sources of raw materials [1].

One of such directions is the use as a source for the production of valuable chemical compounds of renewable raw materials of bioethanol.

In the development strategy on a global scale dominate several directions of the transformation of bioethanol into high-value products [2, 3]: the synthesis of aromatic hydrocarbons, the synthesis of ethylene, the production of hydrogen, the synthesis of acetaldehyde, the synthesis syn-gas and the synthesis of divinyl by the Lebedev-Ipatiev method.

Ethylene is the most demanded intermediate of organic synthesis. The petrochemical potential of individual countries is estimated by the volume of production of lower olefins - ethylene and propylene, which are the basic chemical raw materials for the production of polyethylene, polypropylene, plastics, styrene and other products.

According to studies [4-6], the economic profitability of the process of obtaining ethylene from bioethanol can be increased by organizing a joint plant in a two-stage scheme: biomass → bioethanol → ethylene. Sufficient high profitability of the process has already attracted the world's industrial giants. So in Brazil, the factories of the companies DOW Chemical Braskem with the planned capacity of 350 and 250 thousand tons of polyethylene per year, respectively, based on the production of ethylene from bioethanol, were started. An important feature is the purity of the resulting ethylene-the only unsaturated dehydration product, since ethylene derived from oil often contains impurities of other unsaturated hydrocarbons interfering with the production of high-purity polyethylene and high-density polyethylene [7].

Aromatic hydrocarbons are a valuable source for the synthesis of important chemical compounds. For example, benzene is used as a starting material for the preparation of various aromatic compounds - nitrobenzene, chlorobenzene, aniline, phenol, styrene, etc., used in the production of drugs, plastics, dyes, pesticides and many other organic substances. Toluene is used in the manufacture of dyes, medicinal and explosives. Xylene - as a mixture of three isomers (ortho-, meta- and para-xylenes) - technical xylene - is used as a solvent and the starting product for the synthesis of many organic compounds (phthalic anhydride, acid, etc.) [8].

Therefore, research on the catalytic conversion of bioethanol to ethylene and aromatic hydrocarbons is advisable both nationally and internationally scale.

However, in order to create a competitive technology for the production of ethylene and aromatic hydrocarbons from bioethanol, it is necessary to develop an effective catalyst [9].

A catalytic system that converts reagents into products with high conversion and selectivity can reduce waste and reduce energy costs. An important stage for the creation of high-performance catalysts is the search for a carrier, modifying additives and a catalyst preparation method that affect their structure and catalytic properties.

The aim of the work is the development of new highly efficient catalysts and technological regimes for the conversion of renewable raw materials - bioethanol to ethylene and aromatic hydrocarbons.

For the dehydration of ethanol to ethylene developed an optimal catalyst of 0.5mass%CeO<sub>2</sub>+0.5%DC/CaA, the catalyst prepared by the "solution combustion" method. Under effective ( $T_r = 350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $W = 60\text{ h}^{-1}$ ) process conditions the yield of the desired ethylene product is 89,5 vol. %. A set of modern methods found that between the texture characteristics of cerium catalysts and the catalytic activity in the conversion of bioethanol to ethylene is observed a symbiotic relationship. As the specific surface area of the catalysts increases from 335.3 to 382.6 m<sup>2</sup>/g, the ethylene yield rises from 37 to 89.5 vol.%. The TPR data showed that the preparation of 0.5mass%CeO<sub>2</sub>+0.5%DC/CaA by the "solution-combustion" method leads to an increase in the content of cerium oxide on the surface of the carrier, thereby facilitating access for the reaction of bioethanol with the active centers of the catalyst. These changes have a favorable effect on the catalytic activity of 0.5mass%CeO<sub>2</sub>+0.5%DC/CaA catalyst in the conversion of bioethanol to ethylene.

For the production of aromatic hydrocarbons from bioethanol was developed a new composition of 5 mass%CuOCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.5%DC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst synthesized with the addition of a dispersing compound. The 18 vol.% of aromatic hydrocarbons are produced under effective reaction conditions ( $T_r=300\text{ }^\circ\text{C}$  and  $W = 1\text{ h}^{-1}$ ). The relationship between the activity of 5 mass%CuOCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.5%DC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the conversion of ethanol to aromatic hydrocarbons with the physicochemical characteristics of the catalyst was established. It was determined by the IRS method that increasing the number of Lewis acid sites in the catalysts leads to an increase in their catalytic activity in the conversion of ethanol to aromatic hydrocarbons. According to TPR-H<sub>2</sub> data, the preparation of a catalyst with the addition of a dispersing compound leads to an increase in the concentration of active phases and reactive oxygen localized on the surface of the carrier. According to XRF and EM data, the catalyst of 5mass%CuOCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.5%DC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is nanophase, the particle size of the catalyst is 20 - 100 nm. These changes have a positive effect on the activity of the optimal 5mass%CuOCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.5%DC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the conversion of bioethanol to aromatic hydrocarbons.

### References

1 Santacesaria E., Carotenuto G., Tesser R., Serio M.D. Ethanol dehydrogenation to ethyl acetate by using copper and copper chromite catalysts // *Chemical Engineering Journal* – 2012. – Vol.179. – P. 209-220.

2 Barnicki S.D. Synthetic Organic Chemicals // *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. – 2017. – P. 423-530.

3 Minachev Kh.M., Usachev N.Ya., Isakov Ya.I., Rodin A.P. The effect of acidity on the catalytic action of PdCu zeolites in the oxidation of ethylene to acetaldehyde // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. – 1981. – Vol. 30, I. 4. – P. 514-520.

4 <http://www.braskem.com.br>

5 Marina O.S., Pereira D. M. Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: comparison between different biomass pretreatment methods // J. Ind Microbiol Biotechnol. – 2011. – Vol. 38. – P. 955-966.

6 Tret'yakov V.F., Makarfi Yu.I., Tret'yakov K.V., Frantsuzova N.A., Talyshinski M. The catalytic conversion of bioethanol to hydrocarbon fuel: A review and study // Catalysis in Industry. – 2010. – Vol. 2. – P. 402-420.

7 Xia W., Mu X., Wang F., Chen K., Si H., Li Zh. Ethylene and propylene production from ethanol over Sr or Bi modified ZrO<sub>2</sub> catalysts // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2017. – Vol.122. – P. 473-484.

8 <https://studfiles.net>

9 Li T., Qiao T., Hongyi G., Li J., Jia D. Preparation and catalytic performance of mesoporous ceria-base composites CuO/CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> // Journal of Porous Materials. – 2017. – Vol. 24, I.3. – P. 795-803.

### CATALYTIC CONVERSION OF METHANE

Yergaziyeva G.Y<sup>1</sup>., Telbayeva M.M<sup>3</sup>., Dossumov K<sup>1,2</sup>., Myrzahmetova N.O<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>*Institute of Combustion Problems*

<sup>2</sup>*Al-Farabi Kazakh National University, Centre of Physical and Chemical Methods of Investigation & Analysis*

<sup>3</sup>*Kazakh State Women's Teacher Training University*

In terms of natural gas reserves, Kazakhstan ranks 22 nd in the world and 4th in the CIS, therefore development of highly efficient, stable catalysts for the processing of light hydrocarbons with production of industrially important products of petrochemical synthesis is an important practical and strategic task. It is known that methane is the main component of natural gas and one of the main gases, which when released into the atmosphere leads to the development of the greenhouse effect. Reduction of air emissions of this gas can lead to significant positive economic and environmental results. With the use of catalysts from methane can be obtained valuable added-value compounds such as synthesis gas, ethylene, etc.. These substances are the basic raw material for the synthesis of many compounds necessary for the development of the chemical industry. For Kazakhstan the development and implementation of new and modern catalytic technologies for the processing of natural and associated petroleum gases is an urgent task [1, 2].

The main large-tonnage direction of methane conversion is currently oxidizing processes with the production of synthesis gas [3, 4]. Synthesis gas is a reducing agent in metallurgical processes and is a raw material for the production of methanol, dimethyl ether, etc., as well as for the synthesis of liquid and solid hydrocarbons by the Fischer-Tropsch method. Hydrogen, which is a part of synthesis gas, is used in a number of large-scale chemical processes such as ammonia production, hydrotreatment of fuels, hydrocracking of petroleum raw materials, etc. At the same time H<sub>2</sub> can be widely used in the future as an alternative motor fuel [5, 6].

The aim of the work is to develop a nanophase catalyst and an environmentally friendly, one-stage, catalytic methane conversion technology to synthesis gas.

The novelty of the work is the development of a new generation of polyoxide catalytic systems prepared by special methods that regulate the process in the right direction for the oxidative catalytic conversion of methane to synthesis gas. The relationship between the activity of the developed polyoxide catalysts and their physical-chemical characteristics has been determined [7].

Thus, a new composition and method for the preparation of a cobalt-nickel catalyst supported on alumina for the oxidative conversion of methane to synthesis gas was developed. The 10 mas.%Co-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by the capillary impregnation method according to the moisture absorption of the support showed a sufficiently high catalytic activity. Optimal technological conditions for obtaining synthesis gas by oxidation of methane with oxygen on a 10%Co-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst are revealed. The optimum reaction temperature is 800 °C, the space velocity is 1000 h<sup>-1</sup>, the optimum ratio is CH<sub>4</sub>: O<sub>2</sub> = 2:1, under these conditions, the yield of the target products is 53.7 vol. % H<sub>2</sub> and 31.7 vol.% CO.

Physical chemical methods have shown that cobalt in the catalyst composition is mainly in the form of cobalt oxides (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) and spinel CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The specific surface area of the catalyst exhibiting the greatest catalytic activity (10%CoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in the partial oxidation of methane is 150.1 m<sup>2</sup>/g. The introduction of nickel oxide into the 7mas.%Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide catalyst promotes the reduction of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to Co<sup>0</sup>, which participates in the activation of methane. This change favorably affects the activity of the catalyst in the methane oxidation reaction to the synthesis gas.

### References

1 K. Dossumov, G. Yergaziyea, L. Myltykbayeva, M. Telbayeva. Processing of methane over the oxide catalysts// International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing. 2017.-Vol.5 - P.247-250.

2 О. Байдильдинов // Казахстан на пороге газовой независимости // Ежедневная республиканская общественно-политическая газета «Литер».-2016.

3 Xiao-Hui Wang, Yi-Fei Sun Yun-Fei Wang, Nan Li, Chang-Yu Sun, Guang-Jin Chen, Bei Liu, Lan-Ying Yang. Gas production from hydrates by CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> replacement // Applied Energy. - 2017 - Vol. 188 – P. 305–314.

4 E. Karakaya, A. K. Avcı, Z.I. Onsan. Oxidative steam reforming of methane to synthesis gas in microchannel reactors // International Journal of Hydrogen Energy. - 2013. - Vol. 38, I. 2. - P. 870–878.

5 A.B. Shigarov and V.A. Kirillov. Modeling of Membrane Reactor for Steam Methane Reforming: From Granular to Structured Catalysts // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. - 2012. - Vol. 46, № 2. - P. 97 - 107.

6 Матковский П.Е., Седов И.В., Яруллин Р.С. Савченко В.И., Технологии получения и переработки синтез-газа // Газохимия. - 2011. - № 3-4. - С. 77-84.

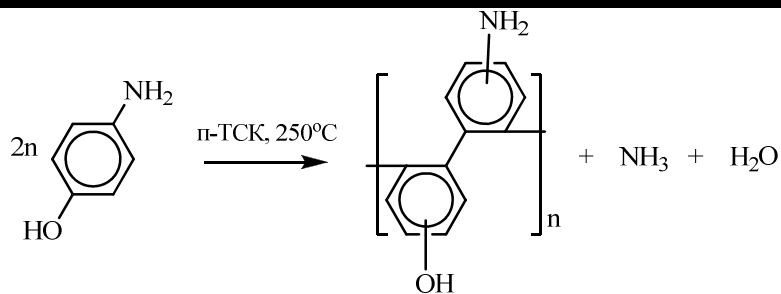
7 K. Dossumov, G.Y. Yergazyieva, Z.A. Mansurov, E. Tulebayev, O.Ahmet. Synthesis of cobalt catalysts by "solution-combustion" method // The 11<sup>th</sup> Natural Gas Conversion Symposium. Iromso, Norway, 5-9 June 2016. –P. 1040.

## НОВЫЙ СТАБИЛИЗАТОР НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА ОЛИГОМЕРНОГО ТИПА

Ягодкина М.В., Касперович А.В. к.т.н.,доц., Крутько Э.Т. д.т.н., проф.

*Белорусский государственный технологический университет*

Целью работы является исследование возможности стабилизации натурального каучука олигомерным продуктом конденсации олигогидроксиаминофенилена с эндиковым ангидридом. Олигогидроксиаминофенилен синтезировали поликонденсацией п-аминофенола при 250°C в присутствии каталитических количеств п-толуолсульфокислоты по схеме:



Затем к полученному 10%-ному раствору олигогидроксиаминофенилена в диметилформамиде при перемешивании прибавляли расчетное количество эндикового ангидрида. Эндиковый ангидрид получали по реакции Дильса-Альдера конденсацией малеинового ангидрида с циклопентадиеном в среде бензола.

Полученный стабилизатор - темноокрашенное вещество, хорошо растворимое в диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне. Продукт обладает парамагнитными свойствами с концентрацией неспаренных спинов –  $4-8 \cdot 10^{18}$  спин/г и высокой термостабильностью. По данным термогравиметрического анализа, полученным на термоаналитической установке модуле ТА-400, фирмы Mettler Toledo (Швейцария) в интервале температур 100-400<sup>o</sup>C олигомер (после выделения воды в процессе циклодегидратации амидокислотных групп олигомерных молекул) устойчив на воздухе до 350<sup>o</sup>C.

Олигомерный стабилизатор испытывали в вулканизатах на основе натурального каучука. Стандартная резиновая смесь имела следующую рецептуру (мас.ч.): натуральный каучук – 100,0, сера - 1,0, алтакс - 0,6, дифенилгуанидин – 1,0, стеариновая кислота – 1,0. Стабилизатор вводили в количестве 0,5, 1,0, 2,0% от массы каучука.

Склонность к подвулканизации резиновых смесей, содержащих вышеуказанные количества синтезированного олигомерного стабилизатора, изучали по изменению вязкости и времени подвулканизации. Результаты исследований показали, что исследуемое олигомерное соединение понижает стойкость к подвулканизации.

Стойкость к тепловому старению изучали на вулканизатах, полученных при удельном давлении 160 кгс/см<sup>2</sup>, температуре 143<sup>o</sup> C, времени вулканизации 20 мин. Эксперименты проводили в воздушном термостате при следующих режимах: 70<sup>o</sup> C – 120 час.; 100<sup>o</sup> C – 72 часа. Анализ полученных данных показал, что исследуемое олигомерное производное олигогидроксиаминофенилена по эффективности превосходит промышленный стабилизатор, применяемый в резинотехнической промышленности.

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭПОКСИДИАНОВОЙ СМОЛЫ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКОЙ ПОЛИАМИДОКИСЛОТОЙ

Ягодкина М.В., Крутько Э.Т. д.т.н., проф.

*Белорусский государственный технологический университет*

Целью работы является исследование возможности модифицирования эпоксидианового олигомера марки ЭД-20 полиамидокислотой циклоалифатического строения. Полиамидокислоту циклоалифатического строения получали путем низкотемпературной поликонденсации предварительно тщательно очищенных диангирида циклогексантадикарбоновой кислоты с 4,4'- диаминодифениловым эфиром в среде обезвоженных и свежеперегнанных в вакууме полярных апротонных растворителей (диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне или в их смесях). Синтез диангирида циклогексантадикарбоновой кислоты осуществляли путем окисления концентрированной азотной кислотой эндикового ангидрида – продукта синтеза Дильса-Альдера, синтезируемого при взаимодействии малеинового ангидрида с

циклопентадиеном в среде ароматических растворителей, и с последующей циклодегидроциклизацией кипячением в хлористом ацетиле или уксусном ангидриде циклогексантетракарбоновой кислоты.

Содержание модификатора составляло 0,1— 0,5 мас. % от массы сухого остатка эпоксидиановой смолы. Приготовление пленкообразующих композиций на основе лака ЭД-20 и циклоалифатической полиамидокислоты осуществлялось прямым введением расчетных количеств раствора полиамидокислоты в полярном апротонном растворителе в эпоксидиановую смолу ЭД-20 с последующим тщательным перемешиванием. В качестве отвердителя использовали полиэтилен полиамин(ТУ 6-02-594-85). Из полученных лаковых растворов методом пневматического распыления формировали покрытия на поверхности металлических пластин из низкосортной стали марки 08кп. с абразивоструйной подготовкой поверхности до ст 2 по ГОСТ 9402-2004(Sa 2,5 ИСО 8502-2:2005), также на стеклянных пластинках. Отверждение пленкообразующего композиционного материала проводили при температуре  $(25,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$  в течение 24 часов. Пластины, со сформированными покрытиями, перед испытаниями выдерживали в течение 7 суток при температуре 20-25° С.

Для полученных покрытий проводилось определение относительной твердости с помощью маятникового прибора по ISO 1522 и ГОСТ 2533-89; прочности покрытия при ударе с помощью прибора «Удар-Тестер» по ISO 6272 и ГОСТ 4765-73, адгезия покрытия к стальной подложке определялась с помощью метода решетчатого надреза с обратным ударом по стандарту ISO 2409.

В результате проведения данного исследования было установлено, что введение в эпоксидиановый олигомер ЭД-20 0,1- 0,3 мас. % полиамидокислоты циклоалифатического строения повышает твердость формируемых покрытий на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, не снижая их прочностных и адгезионных свойств, однако с увеличением содержания модифицирующего олигомера свыше 0,3 мас.% в композиции наблюдалось увеличение хрупкости формируемого покрытия. Это, по-видимому, связано с более эффективным структурированием пленкообразующей системы эпоксидианового олигомера за счет взаимодействия по реакционноспособным функциональным эпокси-, гидроксильным и карбоксильным группам полифункциональных олигомеров.

## **ВИКОРИСТАННЯ ВТОРИННИХ ЕНЕРГОРЕСУРСІВ У ВИРОБНИЦТВІ ПЛАСТИЧНИХ МАСТИЛ**

Григоров А.Б., к.т.н., доцент

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»*

В останні роки у виробництво впроваджується використання вторинних енергоресурсів, що є цінною сировиною для багатьох технологічних процесів, які спрямовані на отримання моторних, пічних, котельних палив та різноманітних будівельних матеріалів. Проте, не менш затребуваною є розробка технологій виробництва пластичних мастил, в яких такі базові компоненти як олива або силікони, складні ефіри та загущувач – металеві мила або органічні загущувачі, можуть бути замінені більш дешевою сировиною з збереженням необхідного рівня якості кінцевого продукту.

Враховуючи це, базову вуглеводневу оливу можна замінити відпрацьованою оливою. Використання відпрацьованих олив має ряд певних позитивних моментів, що неодмінно впливають на якість товарного продукту. Так, наявність у відпрацьованій оливі 1,5-5% (мас.) продуктів окислення вуглеводнів – полярних смолісто-асфальтенових речовин, зумовлює високу адгезію мастила до металевих поверхонь, а

карбонові кислоти є інгібіторами корозії та поліпшують об'ємні властивості мастил. У якості базового компоненту для виробництва пластичних мастил можна також використовувати продукти переробки нафтового шламу, зокрема вуглеводневу фракцію (температура кипіння вище 380°C), що містить у середньому 7-20% (мас.) смол та 6-25% (мас.) асфальтенів [1].

Другим основним компонентом пластичного мастила - загущувачем, можуть виступати різні побутові полімерні відходи: поліетилен високого (ПВТ) та низького (ПНТ) тиску, поліпропілен. Концентрація загущувача у оливі може коливатися у широких границях в залежності від виду самого загущувача, і становить від 4 до 20 % (мас.) [2]. При використанні згущувачів якість кінцевого продукту – пластичного мастила - буде залежати від ступеня подрібнення та диспергування загущувача, температури плавлення загущувача та термооброблення мастила. До складу мастила можуть також додаватися різні наповнювачі: подрібнені автомобільні покриття, гума, картон, азбест.

Для отримання товарних пластичних мастил різного функціонального призначення у них можуть додаватися 0,1-2,0% (мас.) антиоксиданти, 0,5-3,0% (мас.) інгібітори корозії, 0,5-5,0% (мас.) протизадирні і протизносні [3].

Так, наприклад, на базі відпрацьованої дизельної напівсинтетичної моторної оливи SAE10W-40 з додаванням 5% (мас.) подрібнених виробів з ПНТ та 3% присадки ДФ-11 було отримано пластичне мастило, що має наступні показники якості: penetрація –  $286 \text{ мм} \cdot 10^{-1}$ ; температура каплепадіння – 110°C; випаровуваність при 120 °C – 0,43% (мас.); колоїдна стабільність – 3,67% (мас.). Отримане мастило є нерозчинним у воді та має високі адгезійні властивості (витримує на центрифусі 3000 об./хв.).

Отже, пластичні мастила, що отримані на базі промислових та побутових відходів, мають властивості подібні до Солідолу «Ж», але більш дешеві у виробництві та дозволяють частково зменшити екологічне навантаження на довкілля.

Література

1. Тимошин А.Ф. Анализ способов утилизации нефтесодержащих отходов и разработка нового комплексного способа утилизации нефтешламов резервуарного типа / А.Ф. Тимошин, А.П. Николаев, А.М. Нитяговский, Д.А. Ложкина // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 6-2. – С. 209-213.
2. Лиханов В.А. Пластичные смазки / В.А. Лиханов, Р.Р. Девятьяров: уч. пособие. – Киров: Вятская ГСХА. – 2006. – 68с.
3. Полякова О.В. Технологія виробництва мастильних матеріалів: навч. посібник / О.В. Полякова. – К.: НАУ, 2015. – 132 с.

#### **О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА 4-МЕТИЛПИРИДИНА НА ОКСИДНОВАНАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ**

Михайловская Т.П. к.х.н., Воробьев П.Б. д.х.н., доц.

*АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы, Казахстан*

Катализ является в настоящее время основой производства большинства химических и нефтехимических продуктов.

Так, например, реакция окислительного аммонолиза 4-метилпиридина является наиболее целесообразным одностадийным методом синтеза нитрила изоникотиновой кислоты, который может быть использован для получения ряда фармацевтических, в том числе противотуберкулезных препаратов, химических средств защиты растений и других полезных продуктов. В качестве катализаторов широко применяются

многокомпонентные составы на основе оксида ванадия. Процесс окислительного аммонолиза протекает, как правило, при температурах 390-450 °С и больших подачах аммиака.

В АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» (г. Алматы, Республика Казахстан) проводятся исследования в области каталитического окислительного аммонолиза 4-метилпиридина в 4-цианпиридин. Исследования направлены на подбор и совершенствование катализаторов.

Ранее для этого процесса были разработаны V-Ti-O и V-Ti-Sn-O каталитические системы. Отмечалось, что существенное влияние на окислительный аммонолиз 4-метилпиридина на этих катализаторах оказывает вода, способствуя повышению конверсии исходного вещества и селективности образования нитрила изоникотиновой кислоты.

Продолжение исследований в этой области привело к созданию V-Ti-Zr-оксидных катализаторов. Исследование влияния воды на данных катализаторах показало, что при небольшой подаче воды имело место небольшое увеличение конверсии 4-метилпиридина. Например, при температуре 260 °С и подаче 5 молей воды она возросла с 89 до 95 %. При более высокой концентрации воды в контактной зоне конверсия 4-метилпиридина была почти такой же, как и в опытах без воды. Замечено, что введение воды и увеличение ее подачи до 24 молей вызывает уменьшение выхода 4-цианпиридина с 94 до 35 %, а количество CO<sub>2</sub> возрастает примерно в 10 раз. В этих условиях в продуктах реакции присутствовала изоникотиновая кислота, выход которой составлял 20 % мол.

Отмечено, что характер действия воды на процесс окислительного аммонолиза 4-метилпиридина на оксиднованадиевом катализаторе, содержащем ZrO<sub>2</sub>, является своеобразным. По сравнению с действием воды на оксидных ванадийоловотитановых катализаторах здесь наблюдается снижение селективности образования целевого продукта реакции и повышение выхода продуктов состава C<sub>1</sub>. Анализ состава катализатора показал, что добавки воды воздействуют на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в ванадий-титан-цирконийоксидном катализаторе, приводя к понижению содержания пентоксида ванадия за счет его восстановления в VO<sub>2</sub>. Такое действие воды характерно только для ванадий-титан-циркониевого катализатора и обусловлено его химическим составом.

Важно отметить, что окислительный аммонолиз 4-метилпиридина на V-Ti-Zr-O катализаторе протекает при минимальном количестве аммиака и в отсутствие воды, что упрощает технологическое оформление процесса. В связи с возросшими экологическими требованиями к процессам данный катализатор отвечает требованиям зеленой химии и представляет интерес для практического применения. Этот контакт обладает высокой активностью и селективностью образования 4-цианпиридина, позволяя получать целевой продукт с выходом до 90 % при температуре 245-260 °С, что на 100 °С ниже, чем при использовании V-Ti-Sn-O контактов.

Отличительной особенностью оксиднованадиевых катализаторов, содержащих ZrO<sub>2</sub>, является их повышенная поверхностная кислотность, что обеспечивает высокие степень конверсии 4-метилпиридина, выход и селективность образования целевого продукта при низких температурах даже в отсутствие подачи паров воды в зону катализа. Модифицирующее действие диоксидов Ti и Zr на ванадийсодержащий катализатор, очевидно, связано с изменением химического и фазового состава катализатора под воздействием добавок, что приводит к изменению характера его каталитического действия в окислительном аммонолизе 4-метилпиридина.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ НОСИТЕЛЕЙ В РЕАКЦИИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

Досумов К.<sup>1,2</sup>, Ергазиева Г.Е.<sup>1</sup>, Мылтыкбаева Л.К.<sup>1\*</sup>, Тельбаева М.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> РГП «Институт проблем горения», Казахстан, г. Алматы

<sup>2</sup> Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования и анализа

Изменение климата — естественный геологический процесс, однако ученые, исследующие данную проблему, пришли к выводу, что антропогенная его составляющая в современных условиях приобретает все более весомое значение и может привести к чрезвычайно опасным изменениям климата, ставящим под угрозу существование человечества. Поэтому эколого-экономическая проблема изменения климата является важнейшей областью современных научных исследований по стабилизации концентрации парниковых газов в атмосфере на уровне, предотвращающем опасное антропогенное влияние на климатическую систему [1,2]. Основными парниковыми газами являются: углекислый газ (CO<sub>2</sub>), метан (CH<sub>4</sub>), закись азота (N<sub>2</sub>O), тропосферный озон (O<sub>3</sub>) и водяной пар (H<sub>2</sub>O).

Процесс, углекислотная конверсия метана до синтез-газа, представляет особый интерес, поскольку позволяет утилизировать одновременно два парниковых газа – метан и диоксид углерода [3,4].

Синтез-газ используется в химической промышленности в качестве исходного сырья для получения метилового спирта и синтетического жидкого топлива, которое по своим характеристикам ни в чем не уступает традиционному [5].

В настоящей работе было исследовано влияние природы носителя в реакции углекислотной конверсии метана до синтез-газа.

Эксперименты по испытанию эффективности работы носителей проводили на автоматизированной проточной каталитической установке. Управление составом и расходом исходных реагирующих смесей (ИРС), регулирование температуры реактора, испарителя, запуск анализов осуществляется через программное обеспечение.

В реакции углекислотной конверсии метана были исследованы носители (θ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5A, 4A, 3A и 13X). Носители исследовали при объемной скорости реакции, равной 1500 ч<sup>-1</sup>, соотношение метана с диоксида углеродом CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=1:1 в температурном интервале 600-900°C. В таблице приведены данные, полученные при температуре реакции, равной 800°C.

Результаты показали, что среди испытанных носителей наиболее активным является оксид алюминия гамма модификации. На γ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> конверсия метана составляет 20%, концентрация образовавшихся водорода и оксида углерода достигает до 0,6 и 2,9 об. %, соответственно. Среди цеолитов наиболее активным является 13X, где конверсия метана составляет 17 %.

Таблица - Влияние природы носителя на концентрацию продуктов

| № | Носители                           | Продукты реакции                |                                 |                                   |                        |
|---|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------|
|   |                                    | X <sub>CH<sub>4</sub></sub> , % | X <sub>CO<sub>2</sub></sub> , % | C <sub>H<sub>2</sub></sub> , об.% | C <sub>CO</sub> , об.% |
| 1 | γ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20                              | 20                              | 0,6                               | 2,9                    |
| 2 | цеолит 5A                          | 10                              | 9                               | 0,1                               | 2,8                    |
| 3 | цеолит 3A                          | 15                              | 15                              | 0,3                               | 2,5                    |
| 4 | θ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 18                              | 18                              | 0,5                               | 3,1                    |
| 5 | цеолит 4A                          | 9                               | 8                               | 0,1                               | 2,5                    |
| 6 | Цеолит 13X                         | 17                              | 17                              | 0,4                               | 3,6                    |

По активности изученные носители располагаются в следующей последовательности:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20%) >  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18%) > 13X (17%) > 3A (15%) > 5A (10%) > 4A (9%).

Таким образом, определен оптимальный носитель  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для приготовления катализаторов углекислотного риформинга метана. Среди цеолитов в качестве носителя катализаторов сухого риформинга метана можно также рекомендовать 13X.

#### Литература

1. Davide Papurello, Andrea Lanzini, Pierluigi Leone, Massimo Santarelli, Silvia Silvestri. Biogas from the organic fraction of municipal solid waste: Dealing with contaminants for a solid oxide fuel cell energy generator // Waste Management. -2014. –Vol. 34. – P. 2047–2056
2. Ashvin L. Karemore, Prakash D. Vaidya, Renu Sinha, Parivesh Chugh. On the dry and mixed reforming of methane over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Influence of reaction variables on syngas production// International J Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41. – P. 22963-22975
3. Karam Jabbour, Pascale Massiani, Anne Davidson, Sandra Casale, Nissrine El Hassan. Ordered mesoporous “one-pot” synthesized Ni-Mg(Ca)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as effective and remarkably stable catalysts for combined steam and dry reforming of methane// Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – Vol. 201. – P. 527–54
4. Nian Zhang, Xin Chen, Bozhao Chu, Chenxi Cao, Yong Jin, Yi Cheng. Catalytic performance of Ni catalyst for steam methane reforming in a micro-channel reactor at high pressure // Chemical Engineering & Processing: Process Intensification. – 2017. – Vol. 118. – P. 19–25
5. Daegak Kim, JongHyun Jeon, Wonsuk Lee, Jinwon Lee, Kyoung-Su Ha. Effective suppression of deactivation by utilizing Ni-doped ordered mesoporous alumina-supported catalysts for the production of hydrogen and CO gas mixture from methane // International J Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42. – P. 24744-24756

*Робота виконана при фінансовій підтримці МОН РК (проект № AP05132114).*

## **D-МІО-ІНОЗИТО- 1,2,3,4,5,6- ГЕКСАКИСДИГІДРОФОСФАТНА КИСЛОТА ЯК КОНСЕРВАНТ ДЛЯ ЗАСОБІВ ХІМІЧНОГО ПІЛІНГУ**

Новгородська К.І.

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені  
Ігоря Сікорського»*

У сучасній косметичній промисловості основною умовою гарантії якості продукту є його мікробіологічна чистота. Саме тому переважна більшість косметичних виробів потребує введення антимікробних компонентів із захисною дією – консервантів. Основною вимогою кожної консервуючої речовини є її здатність надавати бактериостатичну або бактерицидну дію без впливу на мікрофлору шкіри людини. Вибір оптимального консерванту для певного класу косметичних засобів залежить від його спектру активності, діапазону рН, при якому він діє, допустимої концентрації, а також сумісністю з компонентами рецептури і матеріалом упаковки. В рідких продуктах з низьким значенням рН, таких як засоби для хімічного пілінгу, часто зустрічаються грам-негативні бактерії, гриби і дріжджі. Метою даної роботи є обґрунтування використання фітинової кислоти як консерванту для хімічного пілінгу.

У відповідності з актуальними екологічними тенденціями, у якості антимікробних компонентів доцільно використовувати речовини, що несуть в косметичних засобах поліфункціональне навантаження, щоб відмовитися від введення інших консервуючих агентів. Таку роль може виконувати D-міо-інозито-1,2,3,4,5,6-гексакисдигідрофосфатна або фітинова кислота, що є основним діючим компонентом у фітиновому пілінгу. Дана речовина відома як натуральна харчова добавка E391, що застосовується як

антиоксидант, консервант та регулятор кислотності. Фітинова кислота за своєю будовою є повним естером фосфатної кислоти - одним із стереоізомерів гексагідроксициклогексана – міо-інозитулу (1,2,3,5/4,6-ізомеру). Добувають її шляхом екстракції рисових висівок приготованою на промивних водах мінеральною кислотою і подальшим осадженням із фільтрату сумішшю азотнокислих солей кальцію і магнію у співвідношенні 1:1. Слабка органічна фітинова кислота діє при низьких значеннях рН (<6). Цей антибактеріальний препарат змінює мембрани мікроорганізмів, проникність клітинних стінок і денатурує генетичні матеріали. У натуральній косметиці використовують власне фітинову кислоту, а також її натрієву, кальцієву і цинкову солі, іноді в поєднанні із бензойною кислотою або іншими мембранно активними консервантами.

Поясненням антиоксидантної дії є здатність інгібувати ксантинооксидазу – фермент, що містить міцно зв'язане залізо, не координоване з ядром гему. Крім того, антиоксидантний ефект посилюється за рахунок активації супероксиддисмутази, що сприяє переходу ксантинооксидази в неініційовану ксантиндегідрогеназу. Фітинова кислота стимулює обмінні процеси, регенерацію, синтез колагену і еластину, має виражений ліфтинг-ефект, розгладжує невеликі зморшки, в тому числі мімічні, ефективно освітлює. Також компонент регулює діяльність сальних залоз, глибоко очищає, знімає запалення. Хімічний пілінг фітиноювою кислотою розгладжує свіжі розтяжки і невеликі рубці.

Отже, використання фітинової кислоти як консерванту для засобів хімічного пілінгу є доцільним завдяки її поліфункціональності і можливості відмови від аналогічних агресивних антимікробних агентів.

## **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НЕТРАДИЦИОННЫЕ РЕГИОНАЛЬНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ВОСТОЧНОЙ УКРАИНЫ**

Волкова А.А. ст. гр. ТОР-17ДМ

научный руководитель Мамедов Б.Б.

*Востоchnoукраинский национальный университет им. В. Даля*

В настоящее время огромное внимание в мире уделяется ресурсной регионализации, как основному направлению перехода к энергетической самообеспеченности регионов, которые традиционно были импортерами отдельных энергоносителей. Разработка новых технологий и их быстрое распространение привело к использованию местных энергоресурсов, так называемых нетрадиционных источников энергии и сырья для дальнейших превращений. Это сланцевая нефть, угольный метан в США, битуминозные пески и сланцевый газ в Канаде, тяжелая нефть в Венесуэле, глубоководная нефть в Бразилии, сланцевый газ, угольный метан, технологии «чистого угля» в Китае, вторичные источники энергии (ветрогенерация, солнечная генерация) газовые гидраты в Японии. При этом уменьшается необходимость в строительстве магистральных газо- и нефтепроводов, танкеров для нефти и сжиженного газа, улучшается логистика доставки энергоресурсов в нужный регион, уменьшаются выбросы парниковых газов в атмосферу, улучшается безопасность горных работ. Все это приводит к ускоренному развитию регионов.

Особое место среди энергоносителей занимает так называемый «нетрадиционный газ» - сланцевый газ, газ плотных коллекторов, метан угольных пластов, газовые гидраты, биогаз. Газ является нетрадиционным, если находится в залежке не в свободном состоянии, а в иной форме (сорбированной, гидратной, водорастворенной), а так же если газ находится в низкопроницаемых коллекторах.

Если рассматривать ресурсную базу Украины, в частности Восточной Украины, то необходимо сказать, что будущее развитие этого региона связано с добычей

сланцевого газа и метана угольных пластов , что позволит Украине обрести энергетическую независимость . По сырьевым запасам недр Украина занимает 5% от мировых запасов при том, что по территории она занимает 0,4%. При этом имеется соответствующая инфраструктура 36,7 тысяч км газопроводов, их обслуживает 121 компрессорная станция , 13 подземных хранилищ объемом 43 млрд м<sup>3</sup> . Пропускная способность ГТС 290 млрд<sup>3</sup> на входе в Украину , на выходе – 170 млрд м<sup>3</sup> , в том числе 135 млрд м<sup>3</sup> в европейские страны.

Украина имеет значительные залежи природного газа . На 85% они сконцентрированы на Восточной Украине . Максимальная добыча природного газа наблюдалась в 1976 году- 68 млрд м<sup>3</sup> . Но с тех пор более половины месторождений находится в почечной стадии разработки. 70% газодобычи производится на таких скважинах. Поэтому необходимо обратить внимание на нетрадиционный газ.

Рассмотрим ресурсы угольного метана. Промышленно значимыми ресурсами угольного метана обладает Китай, США, Индия, Австралия, ЮАР, Россия, Индонезия и Польша. На эти страны приходится 90% его мировой добычи. Общие ресурсы угольного метана на Украине составляют 4,8 трлн м<sup>3</sup> , из них извлекаемых запасов – 0,7 трлн м<sup>3</sup> . Средняя плотность от 90-107 млн м<sup>3</sup>/км<sup>2</sup> . На Украине газоносность углей от 8÷10 до 30÷40 м<sup>3</sup>/т (иногда до 100м<sup>3</sup>/т) сухой бензольной массы.

К сожалению при наличии значительных ресурсов на Украине проблема угольного метана до сих пор не решена . Например, «Донецк уголь» получал 2% метана через пробуренные скважины , 18% - через подземную дегазацию, но 80% метана выбрасывалось в атмосферу . В то время как в США работает 8 000 скважин , из которых получают 35 млрд м<sup>3</sup> . Только с действующих шахт добывается 1,8 млрд м<sup>3</sup> . Остальное количество получают посредством применения гидроразрыва пласта. Например в северной части Луганской области расположен новый угленосный район площадью 10 000 Га, так называемый северодонбасский. Запасы угля здесь 2,5-3,0 млрд. т.

Украине следует обратить внимание на политику Китая в области добычи метана угольных пластов . В Китае созданы «Национальный научно-технический центр шахтного газа», заключены около 20 соглашений о сотрудничестве с американскими компаниями Chevron Техасо, Comoco Phillips, BP-Amoco и др. Суммарные зарубежные инвестиции в эти проекты составили 89,47 млн долларов США, пробурено 57 скважин на площади 32 392 кв км. Разработана система стандартов и добычи МУП. Канцелярия Госсовета КНР опубликовала «Рекомендации для ускорения добычи и использования метана угольных пластов (метана угольных шахт)». Уменьшены или освобождены от уплаты налогов предприятия , добывающие МУП , использующие МУП для выработки электроэнергии. По «Плану развития добычи и использования метана угольных пластов и метана угольных шахт в 12 пятилетии» добыча МУП и МУШ достигнет 30 млрд м<sup>3</sup> . Добыча МУП из скважин составит 16 млрд м<sup>3</sup> . Дренаж метана угольных шахт составит 14 млрд м<sup>3</sup> и коэффициент использования достигнет 60%.

Создается инфраструктура добычи и транспортировки газа на небольшие расстояния . Наряду с учетом МУП и МУШ в газовом балансе страны, добыча этого газа играет большую роль в снижении смертности в угольной промышленности , вызванной взрывами метана в шахтах. В Китае в 2010 погибло 593 человек.

Несколько слов о России. Запасы МУП оцениваются в 45-50 трлн м<sup>3</sup> , извлекаемая часть порядка половины . Газоносность от 10 до 45 м<sup>3</sup>/т . При добыче угля выделяется 3млрд м<sup>3</sup> МУП , но лишь 3% используется для дальнейшего газоснабжения. В 2010 газозольный промысел введён в строй и к 2020 г планируется добывать 4млрд м<sup>3</sup> газа.

Обратите внимание на то, что газ добывают и при закрытии шахты, что очень важно для текущего момента на Украине. При закрытии шахт концентрация метана растёт и образуется взрывоопасная газовоздушная смесь над крупными породами и

куполами в практичеськи любом месте. К тому же метан поглощает длинные волновые излучения в 21 раз выше, чем CO<sub>2</sub>. По вкладу в парниковый эффект попадание 1,2 млрд м<sup>3</sup> метана в атмосферу эквивалентно сжиганию 9 млрд м<sup>3</sup> природного газа.

Ресурсы шахтного метана позволяют использовать его для проведения химической переработки, например, для получения жидкого синтетического топлива. В качестве моторного топлива для дизельных двигателей может быть использован диметиловый эфир, который получается в результате энергохимической переработки метана. Промежуточной стадией является стадия получения синтез-газа из которого в дальнейшем можно будет синтезировать метанол, диметиловый эфир и высокооктановый бензин. При этом при производстве метанола на 1,27 м<sup>3</sup> метана вырабатывается 2,5 кВт/час электроэнергии.

Рассмотрим ресурсы сланцевого газа на Украине.

Пионеров в разработке технологии добычи сланцевого газа является в США. Общие ресурсы сланцевого газа составляют 730 трлн м<sup>3</sup> из них 189,7 трлн.м<sup>3</sup> – извлекаемые. В США 106,5 и 26,6 трлн. м<sup>3</sup> соответственно. С 2000 по 2011 год газодобыча увеличилась в 21,5 раз и достигло 190 млрд. м<sup>3</sup>. Следует отметить про некоторую условность этих цифр, вероятно, они завышены и чрезмерно оптимистичны ввиду малой геологической изученности сланцевого газа. Суммарно в развитых странах Европы на конец 2011 года было 16 млрд. м<sup>3</sup>. По данным Минэнерго США на 2015 год запасы сланцевого газа на Украине составляли 1,28 трлн м<sup>3</sup> (4 место в Европе). 4/5 запасов сланцевого газа в Днепровско-Донецком бассейне. Например Юзовское месторождение площадью 7886 кв км, Омское месторождение площадью 6324 кв км и т.д. Начиная бурить на газ на Святогорском, Сохновичинском, Щербенинской глубинной структуре с применением метода гидроразрыва пласта в плотных песчаниках. С 2016-2020 планируется добыть 5,67 млрд м<sup>3</sup> газа.

На карте крупнейших 48 бассейнов сланцевого газа в 32 бассейнах мира на Украине обозначено 2 с проведенной оценкой ресурсного потенциала – на Восточной и Западной Украине (Северо-Карпатский бассейн), Днепровско-Донецкий бассейн.

В странах Европы технические извлекаемые ресурсы сланцевого газа составили в совокупности 10% от общемирового показателя, из которых больше половины – 57% – сосредоточены в Польше и Франции. Лидерами процессы изучения ресурсов сланцевого газа является Польша, Германия. Украине не мешало бы к ним присоединиться.

Таким образом в мире имеются технологии, а на Украине ресурсы нетрадиционного газа, позволяющие полностью удовлетворить потребности в метане, как в качестве энергетического так и химического сырья.

## ДЕЯКІ ФАКТИ ПРО ГІАЛУРОНОВУ КИСЛОТУ

Глікіна І. М. проф., д.т.н., Зубцов Є. І., доц., к.т.н.

*Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля.*

У переважній більшості косметичних засобів основою є гіалуронова кислота. Її можна зустріти в медицині, тому що вона входить до складу багатьох тканин (шкіра, хрящі, склоподібне тіло) і допомагає в лікуванні захворювань, пов'язаних з цими тканинами.

**Історія.** Структуру гіалуронової кислоти встановив Карла Мейера (Karl Meyer) в 1930-х роках. У той же час він дав цю назву речовини, тому що він вперше виділив її з склоподібного тіла ока [1]. З того часу молекулу вважали вуглеводним полімером.

В цілому гіалуронова кислота - це полімер дисахаридів. Її основа складається з D-глюкуронової кислоти і DN-ацетилглюкозамін та чергується β-1,4 і β-1,3 глікозидних зв'язків. Речовина є полімером, тому важливою є його довжина, тобто кількість повторюючихся одиниць, які цілком можуть включати до 25000 дисахаридів. Полімерні

речовини мають свою систему вимірювання довжини Цією одиницею є Дальтон (Да). Вона являє собою атомну одиницю маси (а.е.м.) вуглецевої одиниці і визначається як 1/12 маси вільного атома вуглецю, що покоїться  $^{12}\text{C}$ , який знаходиться в основному стані [2]. Структурна формула гіалуронової кислоти представлена на Рис. 1.

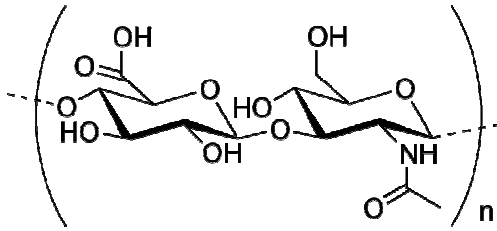


Рис. 1 Структура гіалуронової кислоти (Hyaluronic Acid) – високо гідрофільного полімеру

**Отримання.** Перший і найпоширеніший метод отримання гіалуронової кислоти - це спосіб її видобутку з тваринної сировини. Технологія багатостадійна:

- • знекровлюють сировину етиловим спиртом у співвідношенні 1:2;
- • подрібнюють його;
- • обробляють додатково ультразвуком при 16-20 кГц протягом 5-10 хв;
- • екстрагують водою при 45-50°C протягом 20-25 хв;
- • об'єднують екстракти;
- • відокремлюють водний шар вакуумним фільтруванням;
- • осаджують цільовий продукт – 95% -ним етиловим спиртом у співвідношенні 1:3;
- • фільтрують і сушать препарат [3].

**Властивості.** З точки зору хімії яким чином влаштована гіалуронова кислота. Відзначено, що вторинні водневі зв'язки, які формуються уздовж осі кислоти, забезпечують стабільність та формують гідрофобні ділянки. Це дозволяє кислоті організувати впорядковану структуру. Кожен дисахаридний мономер гіалуронової кислоти містить три можливих ділянки для модифікації: гидроксильну, карбоксильну групи і ацетамідогрупу. Розчин її має високу в'язкоеластичність. Однак при збільшенні швидкості зсуву ланцюга кислоти молекула вибудовується у напрямку руху і при цьому знижується в'язкість розчину. У присутності води її молекули можуть збільшуватися в об'ємі в 1000 разів і формувати слабоупакований гідратований комплекс. Основна роль гіалуронової кислоти створення емульсій, що спрацьовують як заповнювач обсягу, мастильний матеріал, і осмотичний буфер. Детально її структура представлена на Рис. 2, де прописані складові від глюконовою кислоти і ацетілглюкозамінової групи.

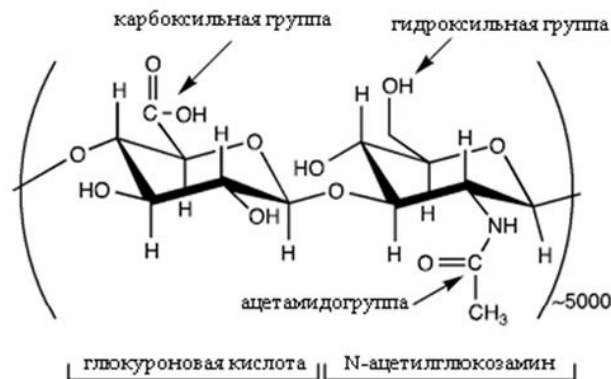


Рис. 2. Структура природного гіалуронової кислоти

Основний вплив гіалуронової кислоти це взаємодія зі шкірою людини. У той час, коли шкіра являє собою колагеновий шар. А колаген - це спіраль з трьох  $\alpha$ -ланцюгів, що містять амінокислотні залишки.

Шкіра людини є деяким механічним бар'єром, що включає в себе кілька шарів:

- епідермісу;
- дерми;
- підшкірно-жирової клітковини (гіподерми).

Всі три складові відіграють основну роль в життєдіяльності людини, а саме вони працюють як сорбент для різних хімічних сполук і впливів.

Згідно властивостями гіалуронової кислоти, її сполучними особливостями, вона проникає в шар дерми, і перетворюється в гелеобразну масу. Ця маса покриває шар шкіри, цим збільшується захисна функція і стабілізується водний баланс шкіри. Відзначено що, чим довше ланцюг полімеру, тим сильніше гелеобразний шар кислоти. Але ланцюг не можна збільшувати до безкінечності. Збільшення концентрації кислоти недоцільно, тому що починає негативно впливати на організм. Можливо надмірний застій такого водного шару може привести до зростання недоброякісних клітин. Тому зловживати застосуванням гіалуронової кислоти не слід.

#### **Література:**

1. K. Meyer and J. W. Palmer (1934). «The polysaccharide of the vitreous humor». J. Biol. Chem. 107: 629-634
2. Non-SI units accepted for use with the SI, and units based on fundamental constants (англ.). SI Brochure: The International System of Units (SI). Международное бюро мер и весов(2014).
3. Антипова Л.В.; Полянских С.В. Способ получения гиалуроновой кислоты. – Патент РФ 2186786, С08В37/08, С12С3/02, № заявки 2001108163/04 от 26.03.2001, опубликован 10.08.2002.

### **ДЕЯКІ ФАКТИ ПРО ВИКОРИСТАННЯ ХАРЧОВИХ ДОБАВОК В ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ ЛЮДИНИ**

Глікіна І. М. проф., д.т.н., Захарова О. І., доц., к.х.н.

*Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля.*

В даний час харчові добавки щільно увійшли в життя і існування людини. Саме поняття харчові добавки включає речовини, що додаються в технологічних цілях в харчові продукти в процесі виробництва, упаковки, транспортування або зберігання для подання їм бажаних властивостей. Часто застосовуються добавки, які нам відомі як ароматизатори для подання певного аромату; барвники для прібанія конкретного кольору; консерванти для подання тривалості зберігання, смаку, консистенції і ін.

**Історичні факти.** Історія харчових добавок йде далеко в минуле, коли люди шукали способи поліпшити смак їжі, її запах і колір. При цьому і використовували найрізноманітніші добавки. В ті часи найпоширенішими добавками були такі речовини як оцет, цукор, сіль і деякі природні барвники. У Стародавньому Римі для стабілізації вина використовували сірчистийкислоту, а в східних країнах різні прянощі. Найдавніший барвник, який прийшов до нас ще з часів біблійних легенд - це кармін (добавка E120). Найпоширенішою в усьому світі була пурпурна фарба, що отримується з комах. Її використовували в Європі, Україні, Азії, Мексиці як кращий вигляд добавки як для забарвлення тканин, так і для подання особливого кольору продуктів. Нешкідливість її довели тільки в ХХ столітті. Переломним моментом в історії харчових добавок був ХІХ століття. У цей період стали приділяти велику увагу збереженню швидкопсувних продуктів при транспортуванні; використанню численних ароматизаторів і барвників. У той час в світі і з'явилося близько 500 різноманітних добавок [1].

**Застосування.** Основне застосування харчових добавок - це стабілізатори. Це речовини, які використовуються в кондитерській, молочній, хлібопекарській і м'ясопереробної промисловості. Вони надають продуктам бажану форму і текстуру;

зберігають необхідну консистенцію тривалий період часу. Часто використовуваними можна вважати наступні:

- ізоаскорбат натрію (E-316) -  $C_6H_7NaO_6$ ,
- цитрат натрію (E-331) -  $Na_3C_6H_5O_7$ ,
- цитрат кальцію (E-333) -  $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$ ,
- тартрат калію (E-336) -  $K_2C_4H_4O_6$ ,
- фосфат натрію (E-339) - (ортофосфат натрію)  $Na_3PO_4$ ,
- фосфат калію (E-340) - (ортофосфат калію)  $K_3PO_4$ ,
- фосфат кальцію (E-341) - (ортофосфат кальцію)  $Ca_3(PO_4)_2$  [2].

Якщо розглянемо, наприклад, хлібобулочну промисловість, на предмет використання харчових добавок, то виявимо їх величезна і постійне застосування. А саме хлібопекарська промисловість використовує такі харчові добавки: антиокислювачі; вологудерживаючі агенти; загусники; захисні гази або суміші газів; інтенсивні підсолоджувачі; консерванти; барвники; наповнювачі; носії, розчинники або розріджувачі; охолоджуючі і заморожують агенти; підкислювачі (кислоти); розпушувачі; цукрозамінники; ферменти; емульгатори та ін. [2, 3].

Які ж властивості надають хлібобулочних виробів харчові добавки, які нам часто зустрічаються. До основних з них можна віднести наступні [4]:

| № | класифікація добавок   | вплив  | приклад добавки   |
|---|--|--|---|
| 1 | модифіковані крохмалі (окислені, набухають, екструзійні)               | покращують структурно-механічні властивості тіста, структуру пористості і колір  | крохмаль E-1422   |
| 2 | ферментні препарати  | регулювати спиртове бродіння в тісті, покращують забарвлення кірки хліба, підвищують водопоглинальну здатність тесту, інтенсифікують дозрівання тесту. | амілаза E-1100 и протеаза E-1101  |
| 3 | поверхнево-активні речовини (емульгатори)                              | стабілізують властивості емульсій, а в якості добавок покращують властивості тіста і якість хліба, сприяють більш тривалому збереженню свіжості хліба  | моно- і дигліцериди жирних кислот (E-472), ефіри моно- і дигліцериди оцтової і жирних кислот (E-472a)                       |
| 4 | органічні кислоти (лимонна, оцтова, молочна, виннокам'яна і інші)      | регулювання кислотності тіста, особливо житнього   | аскорбінова кислота (E-300)   |
| 5 | мінеральні солі, що містять кальцій, магній, фосфор, натрій, марганець | активізують ферменти дріжджової клітини  | L-цістоїн і його калієві і натрієві солі (E-920); стеароїллактілат натрію і олеоїллактілат натрію - лактилат натрію (E-481) |
| 6 | суха пшенична клейковина   | регулює реологічні властивості тіста, його водопоглотительную здатність і якість готових виробів   | глютен  |

#### Література:

1. <http://dobavkam.net/articles/istoriya-pishchevyh-dobavok>, update © Добавкам.нет 2009–2018
2. Сарафанова Л. А. Пищевые добавки: энциклопедия / Л. А. Сарафанова, Изд. 2-е.- СПб.: Изд.-во Гиорд, 2004.- 808 с.
3. Булдаков А. С. «Пищевые добавки. Справочник». — Санкт-Петербург: Издательство «Ut», 1996. с. 45—47.
4. [http://www.medsite.com.ua/gmo\\_news\\_334.html](http://www.medsite.com.ua/gmo_news_334.html), update © MEDsite.com.ua. 2011-2018

## **КОКСОВАНИЕ УГОЛЬНОЙ ШИХТЫ С ОБЪЕМНО-МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ НА АВДЕЕВСКОМ КОКСОХИМИЧЕСКОМ ЗАВОДЕ**

Зеленский О.И., к.т.н.

*ГП «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)»*

Кокс в доменной плавке служит источником тепла и восстановительного газа, а также источником углерода для насыщения чугуна и активации горна. Кокс в столбе шихтовых материалов в доменной печи является своеобразным конструкционным материалом, обеспечивающим проницаемость этого столба и создающим для него опору. Никакой другой компонент доменной шихты не может заменить кокс для выполнении данных функций. Выполнение этих функций кокса зависит от его физико-химических свойств и оказывает значительное влияние на ход доменного процесса [1]. Работа доменных печей с высокой производительностью, большой продолжительностью службы и низким расходом кокса достижима только при использовании высококачественных шихтовых материалов — железорудного сырья с высоким содержанием железа и кокса высокого качества.

Для производства качественного доменного кокса, коксохимические заводы должны использовать высококачественный коксующийся уголь с определенным петрографическим, минеральным составом и очень низким содержанием серы. Большая часть коксующихся углей, добываемых в Украине, имеет большое содержание серы и в среднем позволяет получать кокс с показателями реакционной способности (CRI) и послереакционной прочности (CSR) в пределах 40% [2].

Отсюда возникает интерес к проблеме целенаправленного воздействия на процессы, протекающие на стадии пластического состояния углей при коксовании, обусловленный поисками путей регулирования качества кокса и расширением сырьевой базы коксования в условиях дефицита хорошо спекающихся углей. Одним из решений этой проблемы может послужить воздействие на свойства угольных шихт путем введения в них различных добавок [3].

Целью данной работы являлось исследование возможности повышения качественных показателей кокса с помощью объемно-модифицирующих присадок (кристаллические  $\alpha$ -модификации оксида алюминия и карбида кремния), путем модифицирования его изотропных участков в анизотропные на стадии пластического состояния.

Исследования проводили в промышленных условиях ЧАО «АКХЗ» методом ящичных коксований на бат. № 1. В качестве экспериментальной шихты, т.е. шихты для внесения присадок, была отобрана производственная шихта УПЦ-1 (см. табл.).

В качестве присадок в шихту для улучшения качества кокса использовали кристаллические ( $\alpha$ -модификация) порошки оксида алюминия (корунд) и карбида кремния с разным уровнем измельчения (микронностью). Присадки вносили в шихту в

количество 0,25-0,5 % (по массе) путем механического перемешивания присадки с навеской шихты для ящичного коксования (8 кг).

Таблица

| Шахта, ЦОФ, р-з        | Марка | Доля концентрата в шихте, % |
|------------------------|-------|-----------------------------|
| Толдинская Южная       | Г     | 25,1                        |
| Самсоновская Западная  | Ж     | 38,6                        |
| Юнъягинский р-з        | К     | 22,7                        |
| Суходольская Восточная | К     | 3,6                         |
| Колосниковская         | К     | 4                           |
| Самсоновская           | К     | 3                           |
| Узловская              | К     | 3                           |
| <b>ИТОГО</b>           |       | <b>100</b>                  |

Полученные коксы в ходе ящичных коксований исследовали по основным физико-химическим свойствам для определения оптимального уровня и вида присадки.

Лучшие результаты по улучшению показателей кокса CRI/CSR получены с помощью присадок:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (<80 мкм, 0,25 %);  $\alpha$ -SiC вибромолотый (<12 мкм, 0,125 %) и  $\alpha$ -SiC (<150 мкм, 0,25 %). Добавление остальных присадок показало либо незначительное ухудшение показателей CRI/CSR или на уровне значений эталонного кокса, в пределах погрешности определения этих показателей.

Улучшение показателей CRI/CSR кокса с присадками подтверждается также некоторыми другими анализами физико-химических свойств кокса (структурная прочность по Грязнову, горючесть и пористость).

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Введение неспекающихся добавок в определенной концентрации (0,25 % масс.) позволяет воздействовать на процессы, протекающие на стадии пластического состояния для улучшения прочностных свойств кокса.

2. Установлено, что внесение определенных видов объемно-модифицирующих присадок в шихту для коксования в количестве не более 0,25 % по массе, главным образом, влияет на улучшение показателей CRI/CSR кокса.

Наиболее оптимальные результаты по улучшению качественных показателей кокса из шихты УПЦ-1 ЧАО «АКХЗ» получены на следующих присадках:

-  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (<80 мкм, 0,25 % масс.): снижение CRI на 4,1 % и повышение CSR на 5,5%;  
 -  $\alpha$ -SiC вибромолотый (<12 мкм, 0,125 % масс.): снижение CRI на 3,7 % и повышение CSR на 6,1 %;

-  $\alpha$ -SiC (<150 мкм, 0,25 % масс.): снижение CRI на 5,2 % и повышение CSR на 6,2%.

3. Влияние определенного типа присадки на качество кокса, существенно зависит от марочного состава шихты. Применение данных присадок особенно актуально для шихт с пониженной спекаемостью.

4. Внесение присадок в шихту можно осуществлять с помощью питателя (по типу шнекового или др.), подающего дозированное количество присадки (0,25 %) на ленточный конвейер с шихтой. Питатель должен быть установлен на участке перед дробилкой окончательного дробления шихты (< 3 мм). В таком случае эта дробилка будет исполнять роль смесителя, т.к. одним из условий получения высококачественного кокса с помощью присадок, является их равномерная степень смешения во всем объеме угольной шихты.

Література

1. Антонов А.В. Производство чугуна и требования к качеству кокса в Китае / А.В. Антонов // Новости черной металлургии за рубежом. – 2011. – № 2 (80). – С. 12-15.
2. Рыщенко А.И. Влияние свойств углей на реакционную способность и послереакционную прочность кокса / А.И. Рыщенко, И.В. Шульга, Д.В. Мирошниченко, В.М. Шмалько // Углекимический журнал. – 2009. – № 5–6. – С. 17-22.
3. Зеленский О.И. Современные направления использования неспекающихся добавок в производстве кокса / О.И. Зеленский // Углекимический журнал. – 2013. – № 3. – С. 21-28.

**ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕРОБКИ ВУГІЛЛЯ**

Івлєва Д. О. ст.гр.ТПВ-17дм, к.т.н. доц. Шаповалова І. М., Петухов О. Г.

*Східноукраїнський національний університет імені В. Даля*

Горючі корисні копалини є невідновлюваними ресурсом нашої планети. Використання цих ресурсів рано чи пізно веде до їх виснаження. Охорона невідновлюваних природних ресурсів полягає у:

- раціональному, економному використанні;
- боротьбі з втратами при добуванні, обробці та застосуванні;
- пошуку можливих замінників. [1]

На даний час, у зв'язку з вичерпанням нафтових ресурсів нашої планети, суспільство визнало необхідність пошуку альтернативних джерел енергії і на ряду з цим не менш важливою є тема раціонального використання вугілля, як потенційного джерела енергії та хімічних продуктів (вуглеводнів, водню та ін.) на етапі переходу від вуглеводневого палива до альтернативних енергетичних палив. [2]

**Мета:** інтенсифікація процесів переробки вугілля, та підвищення ефективності використання хімічного та енергетичного потенціалу продуктів його переробки.

**Здачі:**

- Вивчити сучасні технології переробки горючих копалин;
- Проаналізувати, та вибрати найдоцільніший спосіб отримання синтетичного рідкого палива та вуглеводневих сполук;

На сучасному етапі розвитку виникає великий інтерес до проблеми переробки вугілля в синтетичне рідке паливо як альтернативне енергетичне паливо.

Промислового розповсюдження набули наступні технології переробки вугілля: піроліз, гідрогенізація та газифікація. [4]

*Піроліз* – це процес розщеплення органічних речовин вугілля шляхом його нагрівання у відсутності кисню, при цьому проходить перерозподіл водню між газом, рідиною, та твердим вуглецевим залишком, що утворилися. У результаті цього процесу з вугілля утворюються: кокс, напівкокс, воду, гази ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ ), масло та смоли (феноли, гетероциклічні сполуки, антрацен). [5]

Цей процес є досить простим у виконанні, не потребує значних капітальних затрат, однак вихід рідких продуктів порівняно низький, тому піроліз не можна вважати раціональним для виробництва моторних палив з вугілля. Для отримання товарних моторних палив смоли піролізу потребують спеціальних гідрогенізаційних процесів. [5]

*Гідрогенізація* – це термічний розклад вугілля під тиском приблизно 200 - 700 атм. з використанням каталізаторів, в результаті чого відбувається розчинення органічної маси вугілля та насичення її воднем. Існує два способи реалізації процесу гідрогенізації вугілля: термічне розчинення та каталітичне розрідження. [6]

Процес термічного розчинення вугілля полягає в взаємодії вугілля з воднем під впливом температури, в результаті чого, після відділення твердої частини – осаду, утворюється рідка частина, що являє собою екстракт вугілля. [7]

Процес каталітичної гідрогенізації заснований на властивостях каталізаторів, що полягають у покращенні передачі водню від розчинника до вугілля, та активації молекулярного водню. Застосування каталізаторів веде до збільшення ступеня конверсії вугілля та покращення складу отриманих продуктів. [8]

Ці процеси мають свої переваги:

- Температура даного процесу значно нижча ніж у процесі піролізу;
- Можливо отримати продукт необхідної якості варіюючи параметрами процесу.

Недоліки полягають у використанні високого тиску та наявності високомолекулярних сполук, що є побічними продуктами реакції. [7]

Таблиця 1. Вихід продуктів піролізу і гідрогенізації бурого вугілля.[4]

| Продукти:         | Вихід продуктів, % |                |
|-------------------|--------------------|----------------|
|                   | Напівкоксування    | Гідрогенізація |
| Напівкокс         | 51,5               | 6,4            |
| Масло             | 3,4                | 53,0           |
| Смола             | 15,2               | -              |
| Газ               | 18,9               | 26,4           |
| Водень на реакцію | -                  | 6,7            |

*Газифікація* – високотемпературний процес перетворення твердого палива на суміш газів при взаємодії з окисниками. Як окисники зазвичай використовують кисень, водяну пару, та ін. для кращого результату застосовують паро-кисневу суміш. [3]

Газифікація з подальшим синтезом синтетичних рідких палива є найбільш перспективним напрямком переробки вугілля. Даний метод, винайдений німецькими вченими Ф. Фішером і Г. Тропшом, передбачає виробництво дизельного палива і бензину шляхом попередньої газифікації вугільної сировини. Термічний метод газифікації вугілля схожий з явищем піролізу, оскільки здійснюється нагріванням сировини в ємності ззовні і при відсутності кисню. Інша справа, що розкладання твердого палива на гази відбувається при температурі 1200 ° С, а для цього потрібне відповідне обладнання. Позитивна сторона термічного методу полягає в тому, що частина піролізних газів направляється на підігрів вихідної сировини, а інша - на синтез бензину. За рахунок цього знижуються витрати на енергоносії, так як вугілля під час розкладання може підігрівати себе самостійно. [7]

На рис. 1 зображено основні напрямки газифікації вугілля та склад продуктів. [10]

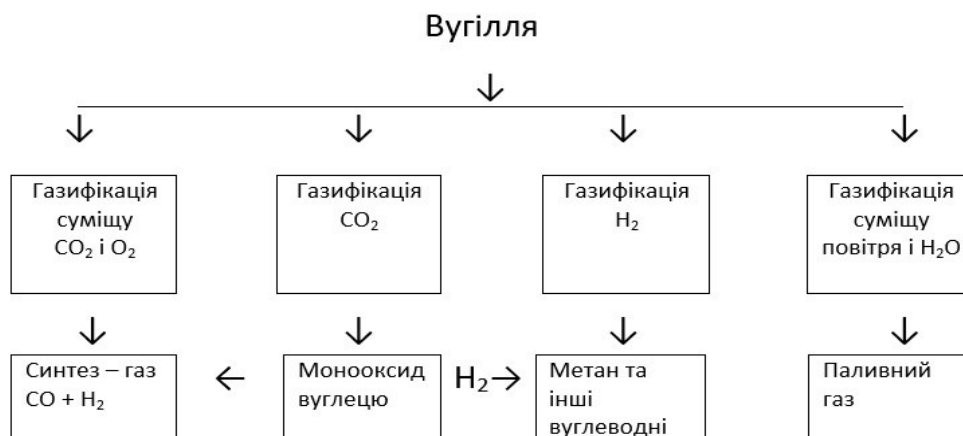


Рис. 1. Напрямки газифікації вугілля

Цей процес доцільно проводити в енерготехнологічних установках комбінованого отримання синтетичного рідкого палива і електроенергії. Інтерес до даної технології визначається високою продуктивністю процесу синтезу

синтетичного рідкого палива, достатньою екологічною чистотою процесу і виробництвом екологічно чистого палива. [9]

#### **Висновки:**

Отже, ми бачимо, що вугілля є досить перспективним джерелом рідкого синтетичного палива та вуглеводневих сполук, що в наш час грає важливу роль, через актуальність проблем швидкоплинного вичерпання нафтових ресурсів планети. Процес газифікації є досить вигідним і перспективним, він обіцяє максимально можливий розпад вугілля на вуглецеві сполуки та газ, з якого потім синтезують моторне паливо. Звичайно вугілля також є вичерпним ресурсом, але на відмінну від нафти вугільні родовища, за сучасних технологій, мають більший коефіцієнт віддачі сировини. На думку багатьох вчених вугілля буде грати провідну роль при переході від ери вуглеводневого палива до альтернативних його видів.

#### **Література:**

- 1) <http://moyaosvita.com.ua>;
- 2) Рахманкулов Д. Л., Миколаєва С. В., Латипова Ф. Н., Башкирський хімічний журнал 2008р.;
- 3) Терентьев Г. О., Тюков В. М., Смаль Ф. В., Моторні палива з альтернативних джерел сировини 1989р.;
- 4) Миколаїв С.В., Латипова Ф. Н., Шавшукова С. Ю., Сучасні процеси переробки вугілля. 2009;
- 5) Лапідус А. Л., Крилова А. Ю., Вугілля та природний газ – джерела для отримання штучного рідкого палива та хімічних продуктів 1986р.;
- 6) <http://dieselloc.ru>;
- 7) <http://cotlix.com/benzin-iz-uglya>;
- 8) [studopedia.org](http://studopedia.org);
- 9) Тюріна Е. О., Скрипніченко О. В., Оптимізаційні енерготехнологічного виробництва синтетичних рідких палив і електроенергії з вугілля та системою очищення продуктів газифікації 2012р.;
- 10) <https://studfiles.net>.

### **ПРИМЕНЕНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В СОСТАВАХ МАСС ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА**

Чивиль В. В., Ларионов П. С., Павлюкевич Ю. Г.. к.т.н, доцент,  
Климош Ю. А.. к.т.н., доцент, Шиманская А. Н.. к.т.н., ассистент  
*Белорусский государственный технологический университет*

Объемно-окрашенный керамический кирпич используется для облицовки фасадов зданий. В отличие от рядового керамического кирпича, он характеризуется точностью геометрических размеров, разнообразием форм и цветовых оттенков. Лицевой кирпич может выпускаться полнотелым и пустотелым.

В производстве керамического кирпича чаще всего используется легкоплавкое глинистое сырье – красножгущиеся глины, суглинки, глинистые сланцы и другие. Такие глины представляют собой полиминеральную смесь, состоящую из минералов группы монтмориллонита и гидрослюд, реже – каолиновой группы.

Следует отметить, что в последнее время для производства керамического кирпича используются бораты (колеманит, улексит и другие), которые служат источником оксидов кальция и одновременно содержат флюсующий компонент –  $B_2O_3$ , что позволяет улучшить физико-химические свойства изделий (повысить механическую прочность и морозостойкость, уменьшить водопоглощение), снизить температуру обжига кирпича, использовав для его производства глинистый компонент низкого

качества. Кроме того, такое сырье обеспечивает отбеливание (осветление) керамических изделий.

В связи с этим цель представленной работы заключается в разработке составов керамических масс для изготовления объемно-окрашенного керамического кирпича, обладающего требуемым комплексом физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик, с использованием борсодержащих минералов.

Задачами исследований являются установление возможности применения молотого улексита и колеманита для получения объемно-окрашенного кирпича светлой цветовой гаммы, а также выявление закономерностей изменения физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик полученных изделий во взаимосвязи с температурно-временными режимами обжига.

Объектом исследования является керамическая масса, используемая в производстве кирпича на двух крупнейших предприятиях Республики Беларусь – ОАО «Радощковичский керамический завод» и ОАО «Керамин». В качестве основного сырьевого материала на указанных предприятиях применяется легкоплавкая глина месторождения «Гайдуковка» (Минская область), отощителями являются кварцевый песок, гранитоидные отсеивы и другие. Однако керамический кирпич, полученный на основе глины «Гайдуковка», отличается недостаточной чистотой тона и наличием контактных пятен.

В настоящей работе для получения объемно-окрашенного керамического кирпича светлых тонов в керамическую массу дополнительно вводились следующие компоненты: Eticol Ceramic, колеманит и молотый улексит. Ввиду того, что используемое борсодержащее сырье является дорогостоящим, его содержание в керамической массе ограничено до 0,5–1,0 мас. % (сверх 100 %).

Улексит молотый  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$  (ООО «Этипродактс», Турция) имеет триклинную кристаллическую структуру. Насыпная плотность – 1955 кг/м<sup>3</sup>. Размер частиц – 45 или 75 мкм. Молотый улексит плохо растворим в воде (при 40 °С растворяется 32,25 %). Температура плавления чистого улексита составляет 870 °С.

Колеманит молотый  $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ООО «Этипродактс», Турция) кристаллизуется в моноклинной сингонии. Обладает твердостью по шкале Мооса, равной 4,5, и насыпной плотностью – 2420 кг/м<sup>3</sup>. Колеманит содержит 40,00±0,50 %  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Плохо растворяется в воде (при 40 °С растворяется 10,30 %). Плавление колеманита начинается при температурах более 950 °С.

Eticol Ceramic  $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ООО «Этипродактс», Турция) – продукт класса колеманита. Отличается от колеманита более высоким содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  (в среднем на 1,5–2 %) и меньшей летучестью  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Гранулометрический состав Eticol Ceramic: частицы размером менее 75 мкм – более 82 %.

Синтез керамических материалов осуществляли методом пластического формования с сухим способом подготовки сырья и шихты. Обжиг образцов проводился в электрической печи (Nabertherm, Германия) при температурах 950, 1000 и 1050 °С с выдержкой 1 ч, а также в туннельной печи в производственных условиях ОАО «Радощковичский керамический завод», выдержка при максимальной температуре (995 °С) в которой составляла 14,4 ч.

Установлено, что использование указанных добавок способствует осветлению черепка изделий. Так, при введении в состав керамической массы Eticol Ceramic синтезированы образцы объемно-окрашенного кирпича кремового и розовато-бежевого цветов. Керамические изделия, содержащие 0,5–2,0 мас. % (сверх 100 %) улексита-75 и улексита-45 отличаются светлой кремовой и розовато-бежевой цветовой гаммой. Добавка 0,5–2,0 мас. % (сверх 100 %) колеманита способствует получению кирпича светлых кремовых, розовато-бежевых и желтовато-кремовых тонов. Следует отметить,

что с целью исключения возможности образования контактных пятен рекомендуется осуществлять садку изделий «на постель» после формования с помощью кантователя, а также оптимизировать режимы сушки и обжига.

При введении в состав керамической массы сверх 100 % 0,5 мас. % Eticol Ceramic; 0,5–2,0 мас. % молотого улексита; 0,5–1,0 мас. % колеманита получены образцы керамического кирпича, обладающие требуемым комплексом физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик: общая усадка составляет 2,72–7,25 %; водопоглощение – 9,8–17,3 %; пористость – 19,1–32,1 %; кажущаяся плотность – 1704–1950 кг/м<sup>3</sup>; механическая прочность при изгибе – 6,3–15,4 МПа; механическая прочность при сжатии – 18,9–46,2 МПа; марка кирпича по прочности – М175–М250. Это обеспечивается за счет формирования в процессе термообработки плотного, однородного материала, в структуре которого равномерно распределены поры преимущественно округлой, реже продолговатой формы.

Термический анализ керамических масс показал, что при нагревании в них протекают процессы разложения и фазообразования, закономерные для керамических масс, содержащих легкоплавкие полиминеральные глины. Кроме того, в интервале температур от 300 до 400 °С, а в случае использования улексита, до 700 °С наблюдается удаление химически связанной воды из структуры кальцийсодержащих добавок, что необходимо учитывать при обжиге кирпича. Следовательно, в зоне подогрева туннельной печи необходимо обеспечить медленное и равномерное удаление воды из кристаллической решетки улексита и колеманита.

Микроструктура образцов представлена агрегатами аморфизированного глинистого компонента сложного состава, стекловидной фазой и различными по размерам и форме порами.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о возможности применения борсодержащих компонентов Eticol Ceramic, молотого улексита и колеманита для производства объемно-окрашенного кирпича светлых оттенков, соответствующего требованиям нормативно-технической документации по физико-химическим свойствам и эксплуатационным характеристикам, а также внешнему виду.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТА АНАЛІЗ ІСНУЮЧИХ І ПОШУК ПЕРСПЕКТИВНИХ МЕТОДІВ ПЕРЕРОБКИ ВУГІЛЛЯ

Остапенко Д.Ю. ст. гр. ТПВ–17ДМ, к.т.н., доцент Шаповалова І.М., Петухов О.Г.

*Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля*

У сучасному світі нафта хоч і є основною органічною сировиною, але в зв'язку з наближенням вичерпування цього ресурсу і постійного зростання вартості її видобутку, виникла необхідність пошуку нових альтернативних джерел палива. Цим джерелом, яке заслуговує особливої уваги, стало вугілля, світові запаси якого істотно вище.

*Мета моєї роботи:* провести аналіз існуючих методів переробки вугілля, виявити їх переваги і недоліки.

Основним завданням є дослідження альтернативних та більш перспективних способів переробки вугілля.

В даний час промислове поширення набули такі технології переробки вугілля: піроліз, гідрогенізація і газифікація.

Піроліз – це розкладання органічної речовини вугілля шляхом його нагрівання у відсутності повітря, яке супроводжується перерозподілом водню між газоподібними і рідкими продуктами, що утворюються, і вуглецевим твердим залишком.

Переваги – низький тиск, відсутність додаткових джерел водню і хімічних реагентів, порівняна простота обладнання.

Недоліки – порівняно низький вихід рідких продуктів. У смолах піролізу зазвичай міститься близько 35% мас. фенолів і значні кількості асфальтенов і речовин, що осмолюються. Тому піроліз не можна вважати доцільним для виробництва моторних палив з вугілля.

Гідрогенізація – термічне розкладання вугілля під тиском 200–700 атм з застосуванням каталізаторів на основі заліза, вольфраму і молібдену. Цим методом можна практично повністю перетворити вугілля в рідкі і газоподібні продукти.

Переваги – більш низька робоча температура і варіювання параметрів процесу.

Недоліки – високий тиск процесу і наявність у складі продуктів високомолекулярних сполук.[1]

Газифікація – процес перетворення твердого палива в суміш газів за допомогою газифікуючих агентів (повітря, кисня, пара і їх сумішей).

Переваги – можливість корисного використання низькоякісного бурого вугілля, виробництво широкого спектру супутніх продуктів (сірки, азоту, скраплених вуглеводнів).

Недоліки – відносно невелика теплота горіння газу в умовах використання.[2]

Існує ще один недолік, який об'єднує всі ці технології переробки – це шкода навколишньому середовищу, так як при спалюванні і переробці вугілля утворюються шкідливі побічні продукти, які йдуть в атмосферу і отруюють повітря.

Зниження шкоди навколишньому середовищу від вугільної енергетики може бути досягнуто шляхом переходу до більш нової і екологічно чистої технології, яка називається плазмохімічною технологією переробки вугілля.

Технічним результатом, на досягнення якого спрямована запропонована технологія, є створення такого способу плазмохімічної переробки вугілля, яка здешевить технологічний процес і збільшить вихід рідких продуктів за допомогою поділу продуктів плазмохімічної переробки вугілля на фракції з подальшим відбором цільових фракцій, відділенням відходів і поверненням решти фракцій в початкову стадію переробки.

Пристрій, який запропонований в патенті, забезпечує переробку вугілля, як в безперервному, так і в імпульсно-періодичному режимі підтримки плазми в плазмохімічному реакторі. [3]

У ньому відбувається вплив на переробляему сировину продуктами низькотемпературної плазми електричного розряду, а завдяки вузлу сорбційної очистки газів можливо здійснення знесірчення продукту, отриманого з вугілля.

Запропоноване пристрій дозволить: здійснювати зміну режимів обробки вугілля, використовувати вузол поділу вуглеводневих фракцій і зменшити зольність продуктів переробки вугілля.

Використання для переробки органічної сировини низькотемпературної плазми, створюваної прикладеним зовнішнім електричним полем, не тільки здійснить дешевший альтернативний підхід до вирішення проблеми переробки вугілля, зокрема, скраплення вугілля, але і дозволить цілеспрямовано впливати на склад одержуваної синтетичної нафти. Так, наприклад, повернення очищених сорбцією газоподібних компонентів і очищених від шлаків твердих компонентів, що прореагували, назад в зону плазми може істотно підвищити вихід рідких цільових продуктів в загальному балансі речовин.[4]

Висновок: перспективна технологія плазмохімічної переробки вугілля виведе процес переробки вугілля за рамки існуючих і використовуваних в даний час технологій, дозволить підвищити енергетичну ефективність і здешевить технологію переробки, а так само значно знизить збиток, що наноситься навколишньому середовищу.

Література:

1. С.В. Николаєва, Ф.Н. Латипова, С.Ю. Шавшукова. Наукова стаття «Сучасні процеси переробки вугілля»

2. <http://www.mining-enc.ru/g/gazifikaciya-uglej/>
3. Патент RU2538252C2, Певгов В.Г., 2015 р.
4. Патент WO2013039417A1, Певгов В.Г., 2013 р.

## НЕДОЛКИ ТА ПЕРЕВАГИ ПЕРСПЕКТИВНИХ МЕТОДІВ ПЕРЕРОБКИ НАФТИ

Сироваткін Д.О. гр. ТПВ – 17дм, к.т.н., доцент Шаповалова І.М., Петухов О.Г.

*Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля.*

В даний час нафта є цінним ресурсом для отримання величезної кількості продуктів що використовуються в різних галузях. Основним же з них є отримання моторних палив і мастильних матеріалів. У промисловості для їх отримання використовують вторинні способи переробки нафти, такі як каталітичний крекінг, гідрокрекінг, риформінг, ізомеризацію, алкілування і ін., але при цьому ведуться пошуки нових перспективних методів переробки.

Метою моєї роботи є аналіз патентів щодо отримання моторних палив і мастильних матеріалів, їх переваг і недоліків.

Традиційні способи переробки, що передбачають дві основні стадії:

1 - попереднє розділення знесоленої сирової нафти на прямогонні фракції (бензинову, газову, дизельну та мазут), кожна з яких є вихідною сировиною для отримання готових продуктів (моторних палив або хімічних продуктів);

2 – подальша переробка отриманих фракцій на готові продукти на основі багатоступеневої технології [1].

Загальним недоліком традиційних способів є те, що і перша, і друга ступені переробки вимагають використання великої кількості апаратів, значних матеріальних і енергетичних витрат, великий обсяг різних каталізаторів гідроочищення, риформінгу, каталітичного крекінгу, а також призводять до утворення значних кількостей залишкових нафтопродуктів, які важко піддаються переробці.

Запропоновано метод переробки нафти шляхом термокаталітичної обробки знесоленої вихідної сировини в присутності алюмонікель- або алюмокобальтмолібденового каталізатора в середовищі водню при підвищеній температурі і тиску, що відрізняється тим, що перед термокаталітичної обробці вихідна сировина попередньо нагрівають до 40-50°C і змішують з нижчим алифатичним спиртом, узятим в кількості 1-7 % (об.) і обробку проводять в присутності каталізаторів, завантажених в суміші з елементарною сіркою при 330-410°C, та 20-150 атм. з подальшим фракціонуванням отриманого продукту [2].

Недоліком запропонованого методу є многостадійність процесу, великі енергетичні витрати, необхідність попереднього підігріву сировини, регенерації каталізатора і додаткове використання спирту.

Відомий спосіб переробки нафти, який включає нагрів і поділ нафти на фракції: газову, широку нафтову з кінцем кипіння не вище 350°C і важку, з наступним гідрокрекінгом останньої, з отриманням широкої фракції і кінцем кипіння не вище 350°C і важкої фракції гідрокрекінгу. Широку нафтову фракцію і широку фракцію гідрокрекінгу подають в реактор з нерухомим шаром цеолітвмісного каталізатора, отримані знесірчені фракції фракціонують з отриманням газу, пропан-бутанової, бензинової і дизельної фракцій - компонентів моторних палив [3].

Недоліками способу є низький вихід дизельної фракції (до 20% мас. на сировину), а також високий вихід малоцінних залишкових продуктів (залишку гідрокрекінгу) - до 26%

Відомі способи глибокої переробки нафти, що дозволяють збільшити вихід дизельного палива, що включають фракціонування нафти з отриманням в тому числі дизельної фракції, вакуумного (важкого) газойля і гудрону, наступний роздільний

гідрокрекінг важкого газойля і гудрону з отриманням додаткової кількості дизельних фракцій і подальшу переробку суми дизельних фракцій відомими методами з отриманням 50-55% дизельного палива. [4].

Недоліком відомих способів є невисокий вихід дизельного палива.

Найбільш близьким аналогом винаходу, прийнятим в якості прототипу, є спосіб комплексної безвідходної переробки вуглеводневої сировини включає фракціонування нафти на газ, бензино-дизельні дистиляти, вакуумний (важкий) газойль і гудрон, легкий гідрокрекінг важкого газойля з отриманням додаткової кількості бензино-дизельних дистилятів і важкого газойля, каталітичний крекінг важкого газойля з отриманням додаткової кількості газу (пропан-пропіленової і бутан-бутиленової фракцій), бензинових фракцій і, легкого газойля, рециркулюємого на стадію гідроконверсії, і важкого газойля (залишку) каталітичного крекінгу, що виводиться в якості продукту, гідроконверсії гудрону в суміші з легким газойлем з отриманням газу, бензино-дизельних дистилятів, важкого газойля, а також золи ванадію і нікелю, а також переробку отриманих бензино-дизельних фракцій відомими способами з отриманням бензину і дизельного палива [5].

Недоліком відомого способу є те, що він не дозволяє отримувати дизельне паливо з високим виходом.

Висновок: було розглянуто лише декілька патентів із багатьох та знайдено їх недоліки. Тому можна сказати, що зараз ще ведеться пошук вдосконалень, які поліпшать процес переробки нафти та збільшать вихід кінцевих продуктів.

*Література:*

1. Патент РФ 2050401. От 20.12.1995. С10G11/16.
2. Патент РФ 2074882. От 10.03.1997. С10G45/08.
3. Патент RU 2208626, опубл. 20.07.2003 г., МПК С10G 69/02.
4. Альбом технологічних схем процесів переробки нафти і газу. Під редакцією Б.І. Бондаренко, М.: Изд-во РГУ, 2003 г. - 201 с.
5. Х. Кадіїв, Дж. Заркешев. Нова технологія комплексної безвідходної переробки вуглеводневої сировини. 5-я конференція і виставка Росії і країн СНД по технологіям переробки нафтових залишків, Москва, 23-24.04.2010, с.21.

## **ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ЗНЕШКОДЖЕННЯ РІДКИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ**

Чеботов Є.С., ст.гр. ПЕО-17дм, Кіяшко І.С., ст.гр. ПЕО-17зм

*Науковий керівник Зубцов Є.І., доцент, к.т.н.*

*Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля.*

Кращим промисловим способом виробництва оцтової кислоти є карбонілювання метанолу. За цим способом виробляється приблизно 70% всього обсягу оцтової кислоти. На даний момент найбільш переважними методами карбонілювання метанолу є процес «МОНСАНТО» на родієвому каталізаторі і процес «КАТІВ» на іридієвому каталізаторі. В обох технологіях промотором каталітичної системи є сполуки йоду [1].

Продуктом цих процесів є оцтова кислота чистотою 99,85% (мінімум). Побічними продуктами є пропіонова кислота, водень, діоксид вуглецю, сполуки йоду. До складу рідких відходів входять пропіонова і оцтова кислоти, йодистий метил, висококиплячі вуглеводні і іони калію. Іони калію (гідроокис калію) вводяться в трубопровід колони видалення важких фракцій для зниження концентрації йодистого водню, який в суміші з оцтовою кислотою утворює корозійну суміш. Утворений при цьому йодид калію виводиться з кубовим залишком колони. Відходи виробництва складають близько 2 кг на тонну продукту. Склад відходів представлений в таблиці [2].

В даний час в промисловості відходи спалюються, при цьому в атмосферу викидаються токсичні сполуки, такі як монооксид вуглецю, оксиди азоту, сполуки йоду. Також залишається твердий залишок, який підлягає захороненню.

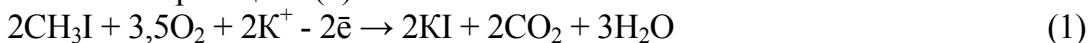
Таблиця. Склад відходів (за даними цеху П - 1 ПрАТ СО "Азот")

| Компонент відходу  | Вміст, % мас. | Витрата, кг/год |
|--------------------|---------------|-----------------|
| Пропіонова кислота | 75,1          | 26,8            |
| Оцтова кислота     | 12,4          | 4,4             |
| Октан              | 12,4          | 4,4             |
| Йодистий метил     | 0,1           | 0,04            |
| K <sup>+</sup>     | 0,09          | 0,04            |
| Г                  | 0,03          | 0,01            |

В інших хімічних процесах зараз повсюдно для підвищення рівня знешкодження токсичних відходів технологія спалювання замінюється на каталітичний процес. Але в даному процесі застосування стандартних каталітичних систем неможливо через присутність у відходах з'єднань, що легко коксується, вони знижують активність каталізатора.

У даній роботі пропонується замінити технологію спалювання на окислення відходів за технологією аерозольного каталізу. У цій технології закоксування каталізатора не відбувається, за рахунок постійної механохімічної активації каталізатора.

Окислення карбонових кислот і парафінів протікає до утворення діоксиду, монооксиду вуглецю і води. При окисленні йодистого метилу буде утворюватися йодистоводнева кислота або молекулярний йод, монооксид або діоксид вуглецю, вода. Всі ці реакції мають високі значення константи рівноваги в інтервалі температур 100 - 600<sup>0</sup>С, і в даних умовах є незворотними. Так як в вихідних відходах вже містяться іони калію, припускається, що весь йод, що виділяється при окисленні буде зв'язуватися в йодистий калій за реакцією (1):



Отриманий йодистий калій пропонується окисляти повітрям з отриманням молекулярного йоду, який повертається в процес отримання оцтової кислоти за реакцією:



В результаті очікується, що процес каталітичного окислення відходів виробництва оцтової кислоти буде протікати з високою швидкістю і максимально глибокою конверсією. Окислення проводиться на каталізаторі, що дозволяє управляти селективністю процесу, при температурі 600<sup>0</sup>С: NO<sub>x</sub> практично не утворюються, а концентрацію СО на виході з реактора можна забезпечити нижче ГДК робочої зони (нижче 20 мг/м<sup>3</sup>). В умовах процесу весь йод зв'язується в KI, при окисленні якого повітрям виділяється молекулярний йод і повертається в процес отримання оцтової кислоти [3].

#### Література

1. Ластовьяк Я.В. и др. Уксусная кислота. Свойства, использование, производство. – Львов: Львовская политехника, 2004. – 166с.
2. Постоянный технологический регламент № 129 производства уксусной кислоты из метанола и оксида углерода. - Северодонецк: ЧАО «Северодонецкое объединение Азот», 2005. - 181 с.
3. Гликин М.А., Зубцов Е.И., Гликина И.М. Окисление йодсодержащих отходов производства уксусной кислоты по технологии аэрозольного катализа // Вісник СНУ ім. В. Даля. Луганськ. 2010. Ч. 2, № 6. с.4–8.

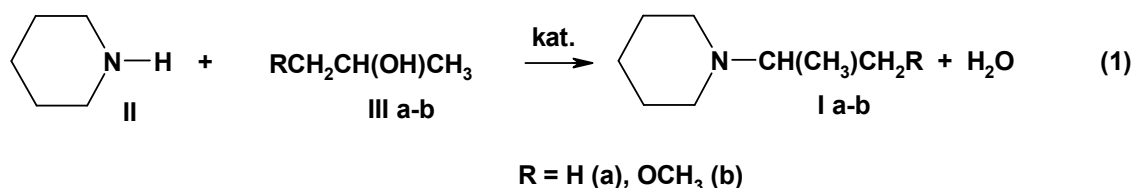
## АМІНУВАННЯ ПІПЕРИДИНОМ ВТОРИННИХ СПИРТІВ

Білов В. В., к.х.н., доц. каф. ТОРФП

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»*

Для синтезу N-похідних піперидину, що використовуються як напівпродукти для отримання активних фармацевтичних інгредієнтів та агрохімічних препаратів, інгібіторів корозії та в емульгаторах, в останній час удосконалюється один з методів «зеленої» хімії - каталітичне амінування кисеньвмісних сполук піперидином [1].

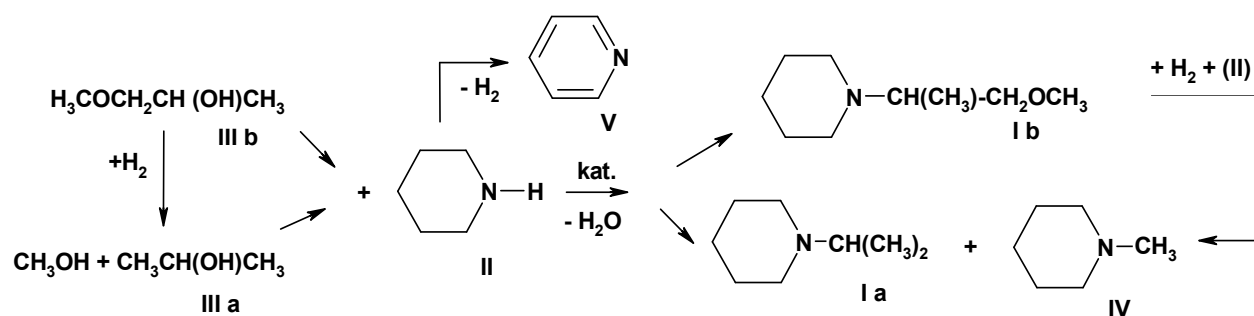
Відомості про потенціал даної реакції за участю вторинних спиртів в літературі практично відсутні. Метою даної роботи є вивчення особливостей перебігу реакції (1) - амінування окисполук (III a-b) піперидином (II) у парофазних умовах на нікельалюмокальцієвих катализаторах:



Синтез цільових амінів (I a-b) досліджено на лабораторній установці з реактором проточного типу при молярному співвідношенні реагентів (III a-b):II:H<sub>2</sub> = 1,0:1,0:7,8, навантаженні еквімолярної суміші (III a-b):II, рівному 0,33-0,40 год<sup>-1</sup>, та температурах 190–240°C. В експерименті використано промисловий нікельалюмокальцієвий катализатор іншого призначення з вмістом NiO до 31,0%.

Встановлено, що в реакції (1) спирти (III a-b) суттєво відрізняються за показниками: так, при 210°C конверсія пропанолу-2 перевищує конверсію 1-метокси-пропанолу-2 більше ніж в 2 рази, ступінь перетворення піперидину та вихід (I a) по відношенню до виходу (I b) зростають подібним чином.

В залежності від температури процесу при синтезі (I b) має місце перебіг ряду небажаних реакцій, які можна узагальнити наступною схемою:



Виходи основних побічних продуктів - N-ізопропілпіперидину (I a), пропанолу-2 (III a) та піридину (V) досягають при 240°C приблизно 5,0, 8,0 та 20,0%, відповідно. Також з виходом до 2,0% утворюється N-метилпіперидин.

1-Метокси-пропанол-2, в якого гідроксильна група знаходиться у вторинного С-атому, конвертується приблизно в 1,5 рази гірше у порівнянні з 2-етоксиетанолом.

### Література

1. Парофазный синтез N-алкилпиперидинов на алюмокальциевых катализаторах, содержащих медь и никель / Белов, В.В.; Марков, В.И.; Сова, С.Б.; Прогулова, Н.Б.; Голосман, Е.З.; Нечуговский, А.И.; Круглова, М.А.; Ефремов, О.Н.; Трошина, В.А. // Химическая технология. - 2012. - № 9. - С. 534-542.

## ІНГІБУВАННЯ ІНІЦІЙОВАНОГО ОКИСНЕННЯ ГЕКСАМЕТИЛТРИАМІДОФОСФАТУ ФУЛЕРЕНОМ C<sub>60</sub>

Каменєва Т.М.,

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України (м. Київ)

Жила Р.С., Бабіюк Ю.Ю.

Національний університет біоресурсів і природокористування України (м. Київ)

Нами при окисненні гексаметилтриамідофосфату (ГМАФ) експериментально виявлено обрив ланцюгів окиснення вільним фулереном C<sub>60</sub>, що веде до гальмування процесів окиснення.

Експериментально показано, що початкова швидкість ініційованого окиснення досліджуваних субстратів у розчинах хлорбензолу (W), що визначена за поглинанням молекулярного кисню при парціальному тиску P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,02 МПа, обернено пропорційна початковій концентрації фулерену C<sub>60</sub> і прямо пропорційна швидкості ініціювання ланцюгів окиснення 2,2-азо-біс-ізобутиронітрилом (W<sub>i</sub>), тобто описується кінетичним рівнянням [1, 2]:

$$W = \text{const } W_i / [C_{60}]_0$$

Залежності швидкості W від парціального тиску кисню та від початкової концентрації ГМАФ нелінійні. Спостережувані кінетичні закономірності стабілізованого окиснення RH – наслідок різної реакційної здатності фулерена C<sub>60</sub> в актах обриву ланцюгів з носіями ланцюгів окиснення – алкільними R<sup>\*</sup> і пероксильними радикалами ROO<sup>\*</sup>, де R=(O)P[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>.

Механізм обриву ланцюгів окиснення RH обґрунтовано за даними кінетики, складу проміжних та кінцевих продуктів наступними реакціями:

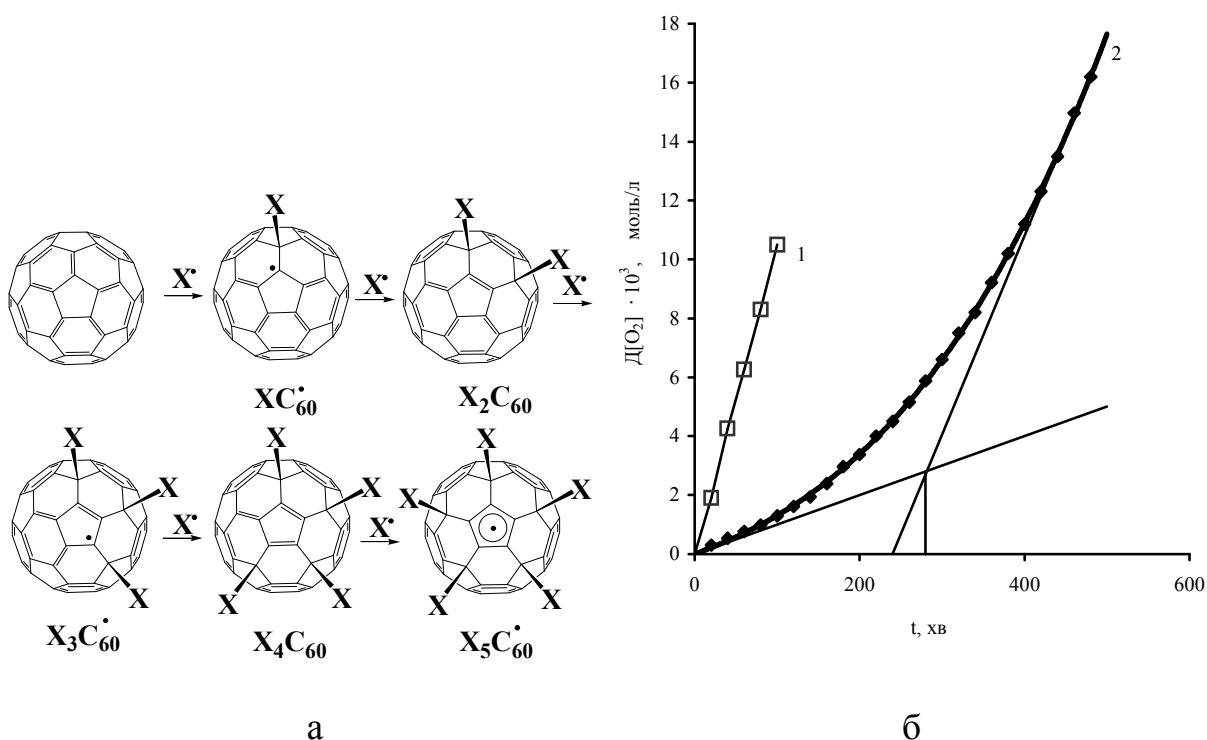


Рис. 1 а - механізм поліприєднання радикалів по корануленовій частині фулерену; б - визначення періоду індукції  $\tau$  на кінетичній кривій поглинання кисню ГМАФ при  $[C_{60}]_0 = 5,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л,  $W_{1,i} = 1,0 \cdot 10^{-8}$  моль/(л · с) та P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,02 МПа (323 К).

1 – швидкість поглинання кисню без інгібітора;

2 –  $[C_{60}]_0 = 5,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л

Для того, щоб визначити скільки вільних радикалів взаємодіє з молекулою  $C_{60}$  та продуктами його перетворення в умовах інгібованого окиснення RH за період  $\Delta t$ , необхідно оцінити відповідний кінетичний параметр – брутто-стехіометричний

коефіцієнт інгібування  $f$  за рівнянням  $f = \frac{W_i \Delta t}{\Delta[C_{60}]}$ , при  $W_i \approx \text{const}$ .

Згідно з рис. 1 б період інгібування  $\tau = 270$  хв і підставивши його в рівняння одержуємо  $f = 5,4 \pm 0,4$ . Отже, поліприєднання радикалів по корануленовій частині фулерену завершується утворенням стабільного циклопентадієнільного радикалу  $X_5C_{60}^\bullet$  (рис. 1а) Таким чином, отримані результати свідчать про існування нової перспективної області дослідження вільних, екзо- та ендомодифікованих фулеренів – як перспективних інгібіторів окиснення органічних сполук і практично важливих матеріалів на їхній основі (нафтопродуктів: олив, пластичних мастил, технологічних рідин; полімерів, ліпідів тощо).

#### Література

1. Ковтун Г. А., Химия ингибиторов окисления органических соединений / Г. А. Ковтун, В.А. Плужников. – К.: Наук. думка, 1995. – 296 с.
2. Денисов Е.Т. Ингибирование цепных реакций / Е.Т. Денисов, В.В. Азатян. – Черноголовка: РАН, 1997. – 267 с.

### АЕРОЗОЛЬНИЙ НАНОКАТАЛІЗ У ЗМІННОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ: МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ БЛОКУ РЕАКТОРУ

Глікіна І.М., Кудрявцев С.О. Шаповалова І.М., Смалій В.В.

*Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля*

#### **Актуальність досліджуваного питання**

Аерозольний нанокаталіз є потужною технологією з необмеженим потенціалом у хімічній та нафтохімічній промисловості. Однак основною проблемою є низька енергоефективність устаткування, нестабільність роботи, ненадійність актуальних механічних систем. Для вирішення цього питання було запропоновано застосування технології аерозольного нанокаталізу у змінному магнітному полі, для чого необхідно розробити принципово новий реактор на базі сучасних потужних електромагнітів, що здатні генерувати високоградієнтне магнітне поле. Постало питання оптимізації конструкції блоку реактору з урахуванням усіх особливостей технології і можливостей реалізації конструкції апарату.

#### **Основна частина**

Відомо, що технологія аерозольного нанокаталізу потребує високоінтенсивних коливань каталітичної системи з метою приведення у рух часток-подрібнювачів і каталізатору, їх подальшого зштовхування, що спричинює процес механохімактивациї. Саме завдяки механохімактивациї каталізатору та надзвичайно тонкому його подрібненню (10-100 нм), частинки каталізатору стають суперактивними та завдяки їх малим розмірам не коксується і не втрачають реакційну здатність впродовж хімічного перетворення. Старі варіанти установок оснащені механічними системами, що призводять до руху весь реактор цілком. Однак у реальному виробництві такого досягнути практично неможливо через надто великі руйнівні сили, що виникають під час руху масивних деталей установки. Енергоефективність даного процесу також різко падає, адже замість руху винятково часток-подрібнювачів з каталізатором, також рухається і реактор.

Для вирішення поставлених питань було запропоновано застосувати електромагнітне поле для приведення в рух винятково часток-подрібнювачів, виготовлених з феромагнітного матеріалу. Відомо, що магнітне поле діє на магнітний

диполь із силою, пропорційною градієнту даного поля та значенням магнітного поля і магнітного диполя, розміщеного у зоні дії даного магнітного поля. У якості джерела такого поля пропонується застосувати соленоїд з якорем-концентратором ліній магнітного поля в реакційному об'ємі.

Саме тому постає питання в початковому оцінюванні математичної моделі даної реакторної установки з урахуванням законів електромагнетизму.

#### **Моделювання впливу магнітного поля на частинку феромагнетику**

Для математичного моделювання реакторного блоку було обрано систему, що складається з соленоїда, сердечника, розміщеного в середині соленоїда, призначення якого підсилити магнітне поле електромагніту, частинки феромагнетику відомої геометрії, яка знаходиться в ємності, матеріал стінок даної ємності не впливає на магнітне поле. Метою задачі є виявлення функції опису сили, що діє на частинку феромагнетику в залежності від координати частинки, що дозволить спроектувати конструкцію електромагніту.

Установимо початкові умови задачі: діаметр феромагнітної частинки-подрібнювача 1,5 мм, матеріал даної частинки-подрібнювача – ферум, реакційний об'єм  $V = 50 \text{ см}^3$ , висота реакційної камери  $h = 20 \text{ мм}$ . Максимальна частота коливань частинок-подрібнювачів має складати 100 Гц (проектowana). Отже, період коливань  $T = \frac{1}{100 \text{ Гц}} = 0,01 \text{ с}$ . Це такий час  $T$ , за який феромагнітна частинка має подолати шлях, довжиною 40 мм, згідно з геометрією реакційної камери.

Обчислимо мінімальну силу, яка має діяти на феромагнітну частинку, для забезпечення частоти коливань 100 Гц при амплітуді коливань 20 мм. Для цього спершу розглянемо граничну умову, коли частинка вже досягла необхідної кінетичної енергії і коливається поміж стінками реакційної камери з частотою 100 Гц. При зштовхуванні частинки і стінки камери, частина кінетичної енергії буде перетворюватися в теплову енергію та енергію деформації тіла. Отже, необхідно ввести величину, яка пов'язує нормальну швидкість сталевго тіла після зштовхування зі сталевго стінкою та швидкість до зштовхування – коефіцієнт відновлення для зштовхування сталевго шару та сталевго поверхні, що складає  $k = 0,56$ . Таким чином після кожного зштовхування частинка втрачає більше 44% своєї початкової швидкості. Необхідно встановити середовище, у якому знаходитиметься феромагнітна частинка. Даним модельним середовищем може слугувати водяна пара, в'язкість якої при 370 °С (температура ймовірної реакції) складає  $\mu = 33,75 \cdot 10^{-6} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

Приймемо рух частинки в магнітному полі рівноприскореним. Для рівноприскореного руху можна записати кінетичне рівняння:

$$v = v_0 + a \cdot t; \quad (1)$$

де  $v$  – миттєва швидкість у даний момент часу  $t$ ,  $a$  – прискорення руху частинки під дією зовнішнього магнітного поля.

На частинку в ідеальному випадку діють тільки дві сили: сила з боку магнітного поля та сила опору руху з боку середовища. Згідно з 2 законом Ньютона можна записати:

$$m \cdot a = F - F_R; \quad (2)$$

де  $m$  – маса феромагнітної частинки,  $F$  – сила, що діє з боку магнітного поля на феромагнітну частинку,  $F_R$  – сила опору руху з боку середовища.

Згідно з законом Стокса:

$$F_R = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \mu \cdot v; \quad (3)$$

де  $r$  – радіус сферичної частинки,  $\mu$  – динамічна в'язкість середовища,  $v$  – швидкість руху частинки в середовищі.

Перед зштовхуванням частинки зі стінкою реакційної камери, швидкість руху частинки досягає свого максимального значення  $v_{max}$ . У момент після відштовхування частинки від стінки швидкість складає  $v_0 = k \cdot v_{max}$ , згідно з коефіцієнтом відновлення для сталі. Приймемо, що швидкість частинки змінюється лінійно. Визначимо  $v_{max}$ . Для цього необхідно розрахувати середню швидкість руху  $\bar{v}$  частинки у реакційній камері за формулою:

$$\bar{v} = \frac{h}{0,5 \cdot T} = \frac{0,02 \text{ м}}{0,5 \cdot 0,01 \text{ с}} = 4 \text{ м/с}; \quad (4)$$

Визначимо  $v_{max}$  з рівняння:

$$\bar{v} = \frac{v_{max} + k \cdot v_{max}}{2}; \Rightarrow v_{max} = 5,128 \text{ м/с.}$$

Розрахуємо градієнт швидкості частинки. Маємо:

$$\nabla_v = \frac{v_{max} - k \cdot v_{max}}{h}, \quad (5)$$

Отримаємо функцію залежності миттєвої швидкості від координати  $x$  положення частинки:

$$v = k \cdot v_{max} + \frac{v_{max} - k \cdot v_{max}}{h} \cdot x; \quad (6)$$

Розрахуємо зміну кінетичної енергії частинки в результаті зштовхування зі стінкою реакційної камери:

$$\Delta E_k = \frac{m \cdot v_{max}^2}{2} - \frac{m \cdot (k \cdot v_{max})^2}{2}, \quad (7)$$

З іншого боку зміна кінетичної енергії компенсується роботою, що виконує результуюча сила над частинкою проти сил опору, переміщуючи її з крайньої позиції, у якій частинка має мінімум кінетичної енергії в позицію, в якій частинка набуває максимуму кінетичної енергії:

$$\Delta E_k = \int_0^l (F_{rez}(x)) dx; \quad (8)$$

Згідно з другим законом Ньютона:

$$m \cdot a = F_{rez}; \quad (9)$$

Підставимо (9) у (2), отримаємо:

$$F_{rez} = F - F_R = F - 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \mu \cdot v; \quad (10)$$

З урахуванням (6), маємо:

$$F_{rez} = F - 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \mu \cdot (k \cdot v_{max} + \frac{v_{max} - k \cdot v_{max}}{h} \cdot x); \quad (11)$$

З урахуванням рівнянь (7), (8) і (11), маємо:

$$\Delta E_k = \frac{m \cdot v_{max}^2}{2} - \frac{m \cdot (k \cdot v_{max})^2}{2} = \int_0^l (F - 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \mu \cdot (k \cdot v_{max} + \frac{v_{max} - k \cdot v_{max}}{h} \cdot x)) dx \quad (12)$$

Вирішуючи рівняння (12) відносно  $F$ , і підставляючи рівняння (4), отримуємо таку залежність сили від вхідних визначальних параметрів:

$$F = 2,564 \cdot \frac{h}{T} \cdot (0,879 \frac{m}{T} + 4,58\pi \cdot r \cdot \mu); \quad (13)$$

Таким чином, значення сили, що діє на сферичну феромагнітну частинку заданих в умові задачі характеристик складає:

$$F = 6,281 \cdot 10^{-3} \text{ Н.}$$

Розглянемо феромагнітну частинку як магнітний диполь. Сила, що діє з боку магнітного поля на диполь виражається формулою:

$$\vec{F} = \nabla(\vec{m} \cdot \vec{B}); \quad (14)$$

де  $\nabla$  – градієнт магнітного поля,  $\vec{m}$  – магнітний дипольний момент частинки, на яку діє зовнішнє магнітне поле,  $\vec{B}$  – вектор індукції зовнішнього магнітного поля.

Прийнявши, що вектор магнітного диполя є паралельним і однаково спрямованим з силовими лініями прикладеного поля, а розміри частинки є достатньо малими, маємо:

$$\vec{F} = m \cdot \nabla \cdot \mathbf{B}. \quad (15)$$

З іншого боку:

$$m = M \cdot V; \quad (16)$$

Де  $M$  – намагніченість частинки,  $V$  – об'єм частинки (вважається, сферичної).

$$M = H_k \cdot \chi; \quad (17)$$

де  $H_k$  – максимальне значення прикладеного поля для насичення частинки,  $\chi$  – магнітна чутливість матеріалу частинки.

Враховуючи (15), (16), (17), отримуємо:

$$\vec{F} = H_k \cdot \chi \cdot V \cdot \nabla \cdot \mathbf{B}; \quad (18)$$

Отримані рівняння (13) і (18) є базовими для виконання всього циклу подальшого моделювання, визначення характеристик магнітного поля і на підставі цього проектування устаткування реакторного блоку, а саме електромагніту, його геометрії та параметрів обмотки, просторової конфігурації реакційної камери.

### **Висновки**

У результаті виконаного дослідження були отримані наближення, що дають змогу змоделювати роботу реакторного блоку для технології аерозольного нанокаталізу у змінному магнітному полі, що дає можливість виконати проектування силового блоку установки – електромагніту, для забезпечення всіх необхідних параметрів технології.

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНОЛОГИИ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА ДЛЯ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША (УГЛЕВОДОРОДОВ C<sub>5+</sub>) И ВОЗМОЖНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ**

Домнин А.О., Шаповалова И.Н., Кудрявцев С.А.

*Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля*

Современные условия на рынке топлива постоянно стимулируют промышленность к модернизации своего оборудования для производства более качественных продуктов (высокоселективный синтез) и снижению вредных выбросов парниковых газов (в т.ч. CO<sub>2</sub>), а также внедрению прогрессивных технологий и их совершенствованию.

Актуальной альтернативой получению топлива из нефтепродуктов являются технологии по переработке угля или природного газа в жидкое топливо - CTL (coal to liquids) или GTL (gas to liquids), в основе которых лежит синтез Фишера-Тропша (СФТ) [1].

Перспективный и современный способ осуществления СФТ по технологии аерозольного нанокатализа (AnC) [2] в широком диапазоне давлений, температур и частот на железо-медь-калиевом катализаторе и промышленном катализаторе синтеза аммиака «СА-С» рассмотрен в работах [1,3]. Эксперименты проводились в условиях AnC в виброожигенном слое на лабораторной установке под давлением (до 15 атм.). Сравнительный анализ возможных вариантов конструкций показал, что применимы для условий данной технологии может быть реактор, обеспечивающий непрерывную механохимическую активацию каталитической системы в псевдо, вибро или во вращающемся слое диспергирующего материала. Для обеспечения эффективного теплоотвода такой реактор должен быть снабжен развитой теплообменной поверхностью. Серия экспериментов подтвердила возможность осуществления высокоселективного СФТ по технологии AnC по углеводородам фракции C<sub>5+</sub>, низкой селективности по CO<sub>2</sub>.

Оценка технологии [1,2,3], энергетических и иных затрат позволят сделать вывод об актуальности и перспективности данной технологии при соответствующих

благоприятных условиях – таких как доступность сырья (угля и газа), высокоселективный синтез и снижение затрат на обезвреживание парниковых газов (CO<sub>2</sub>). Внедрение AnCVB в промышленность позволит повысить селективность и снизить затраты.

Литература:

1. Домнин А.О. Получение углеводородов C<sub>5+</sub> по технологии аэрозольного нанокатализа в виброожиженном слое. Влияние давления. / Домнин А.О., Шершнёв С.А., Гликина И.М., Гликин М.А. // Вісник НТУ «ХП»: – 2013. № 56(1029). – С. 185-192.
2. Гликин М.А. Аэрозольный катализ / М.А. Гликин // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Т. 30, № 4. – С. 430-435.
3. Domnin A.O., Glikina I.M., Shershnev S.A. Synthesis of hydrocarbons under pressure on industrial ammonia synthesis catalyst «CA-C». Assesment of stationary layer and aerosol nanocatalysis. / Международная научно-практическая конференция Технология: – 2014. №1. – С. 12-14.

## УСТАНОВКА ДЛЯ СПРОЩЕННЯ ОТРИМАННЯ БІОДИЗЕЛЯ НАДКРИТИЧНИМ СПОСОБОМ

Зінченко В.В., Асманкіна А.А.аспірант.

*Східноукраїнський національний університет імені В. Даля*

Біопаливні технології останнім часом є перспективним напрямом для різноманітних досліджень та технологічних впроваджень зв'язаних з оптимізацією та раціоналізацією виробництва різних видів біопалива.Одне з перших місць у розвитку альтернативних джерел енергії посідає біодизельне паливо(БП).

Поки відомі лише дві технології виготовлення БП:традиційна та технологія надкритичного стану метанолу.

Перша технологія простіша,однак виникає обов'язкова необхідність в очищенні кінцевого продукту від каталізатора.

Друга технологія дещо складніша,але витрати на очищення значно менші.

Останнє десятиліття активно розробляються методи некаталітичної переетерифікації тригліцеридів за участі метанолу в умовах критичних і надкритичних параметрів. Це виключає витрати на каталізатор, до складу якого, як правило, входять рідкоземельні елементи. Технічний результат, що може бути отриманий при запропонованому технічному рішенні, - спрощення надкритичного способу здобуття БП,що оптимізує процес здобуття БП і гліцерину за рахунок оснащення установки пристроями, що стабілізують реакцію переетерифікації масел надкритичним метанолом.

Поставлена мета досягається тим, що процес стабілізації реакції відбувається в гідродинамічному реакторі кавітації, в якому кавітатор є циліндром, внутрішня поверхня якого складається з «n-ї» кількості зворотних усічених конусів так, що похилі і горизонтальні поверхні створюють «каверни» схлопування перед звужуючим соплом, яке пов'язує потік кавітації з розсікачем, що має криволінійну поверхню, а розділення БП з гліцерином і відмивання відбувається в диференційно-контактному тепломасообмінному апараті (ДКТМА), що є апаратом колонного типу, що складається з циліндрової частини, верхньої і нижньої відстійних зон. Подальше очищення продуктів розділення здійснюється в пристроях молекулярних сит (як альтернатива титано-керамічним фільтрам).

Сприятливими умовами вживання ДКТМА є фізико-хімічні характеристики продуктів, що беруть участь, зокрема, їх щільності:

$$P_{\text{рапс.м.}} = 908 \div 915 \text{ кг/м}^3, P_{\text{метил.еф}} = 860 \div 900 \text{ кг/м}^3, P_{\text{гліц}} = 1261 \text{ кг/м}^3, P_{\text{метан}} = 792 \text{ кг/м}^3.$$

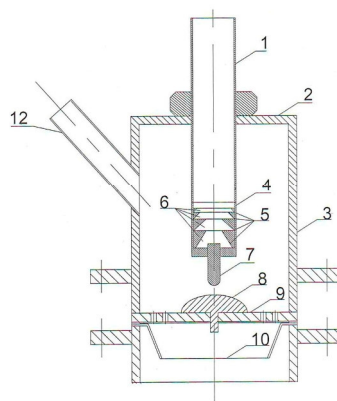


Рис.1 - Гідродинамічний реактор кавітації.

Рис.1: патрубок введення(1), кришка(2), проточна камера(3), циліндр(4), зворотні усічені конуси(5), каверни схлопування (6), сопло(7), розсікач(8), розділова перегородка(що слугує опорою для розсікача)(9), дифузор(10), патрубок виведення сумарного потоку(11), тангенціальне введення другого потоку (12)

Здобуття біодизеля без каталізатора засноване на використанні надкритичного (СК) метанолу. Надкритична обробка при різних температурах і тиску, при різних молярних співвідношеннях вживається в запропонованій установці і пристроях за рахунок: дії кавітації і утворення кумулятивних мікроструктур при схлопуванні каверн, розпилення рідини, збільшення

контактної поверхні.

Перевага такого здобуття БП в тому, що в надкритичному метанолі присутні в маслі неетерифіковані жирні кислоти миттєво етерифікуються, що дуже істотно впливає на масоперенесення і проведення економічно передбаченої реакції за здобуттям високоякісного продукту з його високими характеристиками.

## ОКИСЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ АЭРОЗОЛЬНОГО НАНОКАТАЛИЗА

Король Д.Р., Филлипс Т.С.

Научные руководители: Шаповалова И.Н, д.т.н., профессор Гликينا И.М.

*Восточноукраинский национальный университет имени В.Даля*

**Цель работы:** исследование каталитического обезвреживания (окисления) кислородсодержащих соединений.

**Задачи работы:** подбор оптимальных условий окисления кислородсодержащих веществ.

У нефтехимической промышленности Украины одна из основных проблем – проблема обезвреживания и утилизации отходов. К примеру, на установке каталитического крекинга (Кременчугский НПЗ, Лисичанский НПЗ) есть достаточное количество вредных веществ, которые не утилизируются, а просто выбрасываются в атмосферу, загрязняя её. В данной работе планируется исследование грамотного обезвреживания кислородсодержащих веществ с помощью технологии аэрозольного нанокатализа.

Аэрозольный нанокатализ в виброожигенном слое каталитической системы развивается как направление в гетерогенном катализе. Отличительными чертами по сравнению с существующими технологиями являются: отказ от носителя, равный доступ к каталитической поверхности, высокая постоянная активность катализатора, малые его количества и низкая стоимость. Катализатор процесса –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , давление в системе – 1 атм, температура  $\sim 400^\circ\text{C}$ . В качестве исходного сырья был взят изопропиловый спирт как представитель класса кислородсодержащих органических соединений.

Были проведены 3 опыта при одинаковой температуре и давлении. В пробах первого и второго опытов количество углекислого газа было незначительным (рис.1, рис.2). Это свидетельствует о том, что исходное сырьё окислилось не полностью. Наибольший интерес представляет третий опыт (рис.3), из которого видно, что

спустя~52мин количество  $\text{CO}_2$  в пробе больше, чем за все проведенные эксперименты. Из этого можно сделать вывод, что в данных условиях происходит более глубокое окисление кислородсодержащего соединения (спирта).

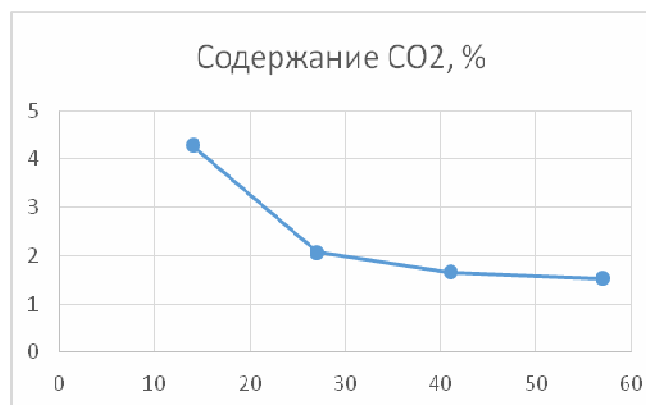


Рис.1 – окисление при пустом реакторе

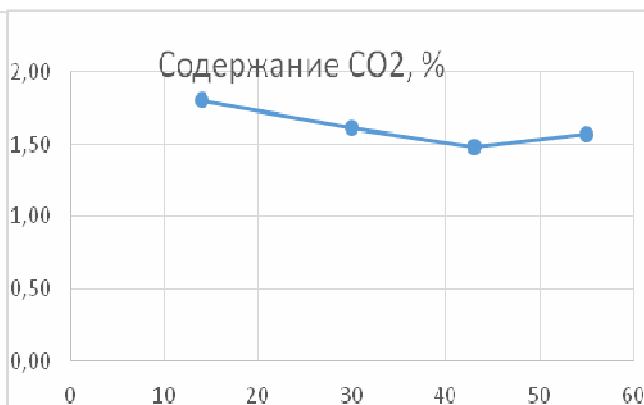


Рис.2 – окисление при наличии диспергирующего материала в реакторе

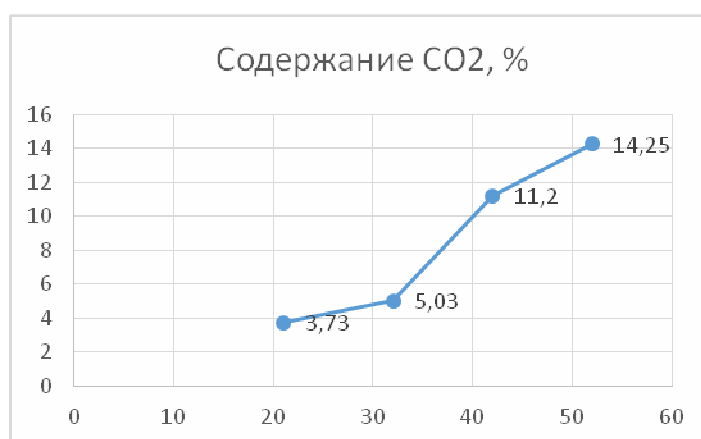


Рис.3 – окисление в условиях аэрозольного нанокатализа.

Но называть данные условия оптимальными ещё рано. В дальнейшем планируется поиск оптимальных условий для полного окисления кислородсодержащих соединений ( в данном случае – спиртов).

## РАДИОЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Дяденко М.В. к.т.н., доцент, Галючок В.А. студентка 4 курса 8 группы,  
Маскевич В.В. магистрант

*УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)*

Полимеры представляют собой соединения, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся одинаковых или различных по строению атомных группировок, соединенных между собой химическими или координационными связями в длинные линейные или разветвленные цепи. К числу неорганических полимеров наряду с силиконами, полисиланами относят и стекла.

С точки зрения экологии, электромагнитное излучение (ЭМИ) – один из видов энергетического загрязнения окружающей среды и Всемирная организация здравоохранения уже определила электромагнитный смог как одну из четырех главных составляющих при загрязнении окружающей среды. Задачи защиты от электромагнитного излучения искусственного и природного происхождения сформулированы в различных областях применения техники, что явилось стимулом к развитию средств защиты от электромагнитных полей.

Любое устройство, которое вырабатывает или использует электрическую энергию, является источником электромагнитного излучения. К основным источникам ЭМИ можно отнести электротранспорт, линии электропередач, бытовые электроприборы, теле- и радиостанции, спутниковую и сотовую связь, радары, персональные компьютеры. Для человека мощным источником излучений стала мобильная связь. Мобильные аппараты абонентов сотовой системы связи являются дуплексными приемопередатчиками, поэтому диапазоны частот, выделенные для сотовых систем подвижной связи, делятся на две части. Например, для стандарта GSM 900 диапазон излучаемых частот для мобильных аппаратов составляет 876–915 МГц, для стандарта GSM 1800 диапазон излучаемых частот для мобильных аппаратов – 1,710–1,785 ГГц, для стандарта CDMA – 824–848 МГц, а для стандарта WCDMA – 1,920–1,980 ГГц.

Основными механизмами защиты от СВЧ-излучения является отражение, поглощение и многократное его отражение. Первичным механизмом защиты является отражение ЭМИ, для чего нужны подвижные носители заряда (электроны или вакансии), взаимодействующие с внешними полями. В результате защита сводится к появлению электропроводности материала, используемого как радиозащитный [1].

В настоящее время все более важную роль приобретают стекла с особым комплексом радиофизических характеристик, предназначенные для высокоэффективного поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ). Отличительной чертой радиозащитных стекол является их способность отражать или поглощать СВЧ-излучение. Взаимодействие стекол с электромагнитным полем предопределяет комплекс особых требований к ним: требуемое значение диэлектрической проницаемости, величина поглощения (отражения) электромагнитного излучения радиочастотного диапазона не менее 75 %.

В связи с этим целью работы является разработка составов радиозащитных стекол, обладающих низкой кристаллизационной способностью, требуемым показателем ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона, величиной температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) порядка  $(40-50) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Ослабление электромагнитного излучения зависит главным образом от уровня диэлектрических потерь, основными из которых являются релаксационные и деформационные потери. Величина деформационных потерь определяется природой оксида-модификатора (однозарядный или двухзарядный), а также его содержанием в составе опытных стекол.

В качестве основы для изучения выбрана система  $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , что обусловлено возможностью синтеза радиозащитных стекол с высокой устойчивостью стеклообразного состояния и требуемым комплексом физико-химических и электрофизических свойств.

Для оценки кристаллизационной способности синтезированных стекол проведена их градиентная термообработка, по результатам которой установлено, что максимальная склонность к кристаллизации характерна для стекол, включающих 45–50 мол. %  $\text{SiO}_2$  и 10 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Следует отметить, что для стекол с постоянным содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$ , равным 10 мол. %, наблюдается уменьшение кристаллизационной способности с ростом содержания оксида алюминия. Высокая устойчивость стеклообразного состояния характерна для стекол с постоянным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , равным 10 мол. %

Энергия радиоволны при ее распространении в веществе преобразуется в другие виды энергии, в частности в электрическую и тепловую. В связи с этим разрабатываемый материал должен быть диэлектриком и иметь высокую термостойкость.

Термостойкость характеризует способность опытных стекол выдерживать резкие перепады температур без разрушения и зависит в первую очередь от температурного коэффициента линейного расширения, определение которого осуществляли

дилатометрическим методом [2]. По результатам исследований установлено, что ТКЛР опытных стекол изменяется в пределах от  $41,0 \cdot 10^{-7}$  до  $54,5 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ . При этом минимальный показатель ТКЛР характерен для стекол с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , равным 15–20 мол. %.

Показатель ослабления опытных стекол оценивался в диапазонах 8–11,3 ГГц и 26–35 ГГц. На его величину, главным образом, оказывают влияние релаксационные и деформационные потери [3].

Одним из источников релаксационных потерь в неорганических диэлектриках являются слабо связанные ионы щелочных либо щелочно-земельных металлов. Приложение электрического поля вызывает асимметрию в распределении зарядов, в результате чего в диэлектрике возникает электрический момент.

Деформационные потери обусловлены образованием слабых участков в структуре стекла за счет роста доли иона-модификатора  $\text{RO}$ , характеризующегося слабой связью с кислородом [3, 4].

Графическая зависимость показателя ослабления опытных стекол от частоты в диапазоне 8–11,3 ГГц при разном содержании  $\text{B}_2\text{O}_3$  приведена на рисунке 1.

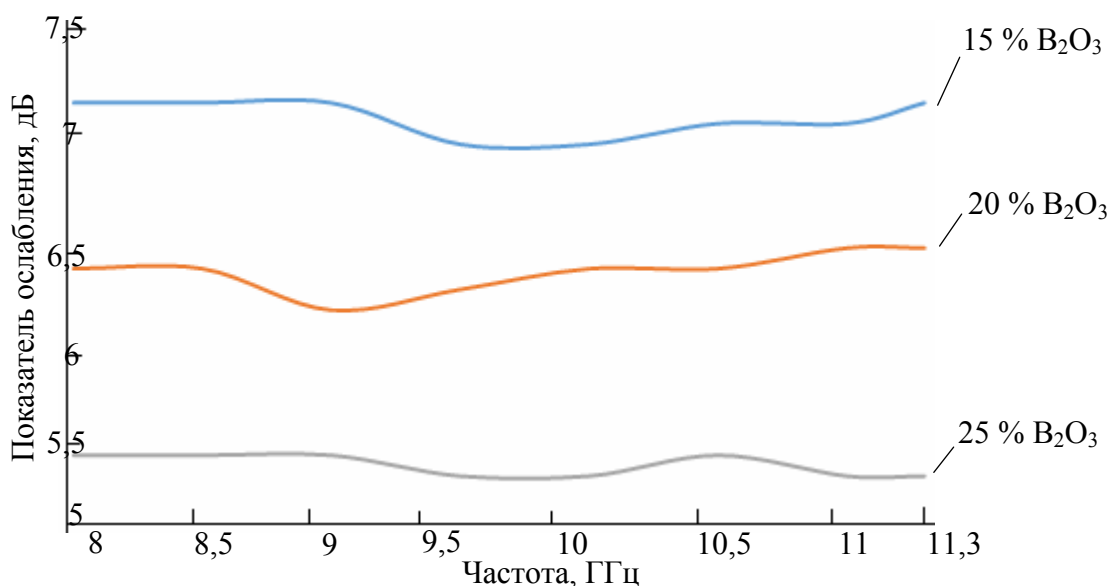


Рисунок 1 – Зависимость показателя ослабления опытных стекол от частоты в диапазоне 8–11,3 ГГц при различном содержании  $\text{B}_2\text{O}_3$

Как видно из рисунка 1, с увеличением содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  от 15 до 25 %, вводимого взамен оксида алюминия, показатель ослабления будет уменьшаться. Это обусловлено преобладанием доли групп  $[\text{AlO}_4]$  и  $[\text{BO}_4]$  над группировками  $[\text{AlO}_6]$  и  $[\text{BO}_3]$  и усиливающей степень связности алюмоборокремнекислородного каркаса.

Для стекол, включающих 15–25 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  характер изменения показателя ослабления от содержания данного оксида сохраняется постоянным в области частот 8–11,3 ГГц.

Графическая зависимость показателя ослабления опытных стекол от частоты в диапазоне 26–35 ГГц при разном содержании  $\text{B}_2\text{O}_3$  приведена на рисунке 2.

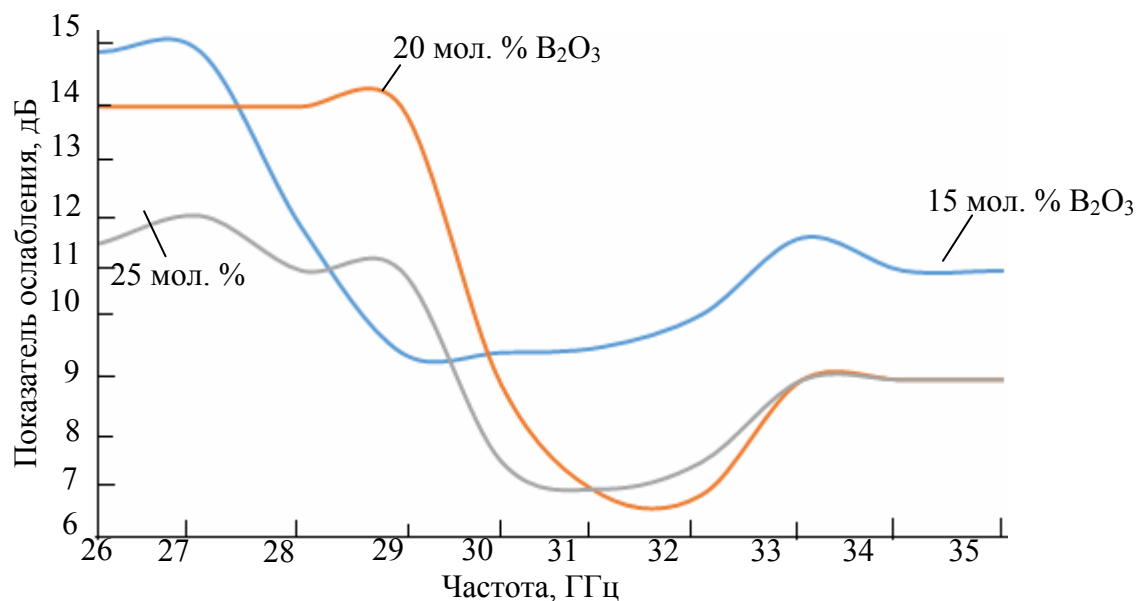


Рисунок 2 – Залежність показателя ослаблення опытных стекол от частоты в диапазоне 26–35 ГГц при различном содержании В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>

Как видно из рисунка 2, для стекол, включающих 15–25 мол. % В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> характер изменения показателя ослабления электромагнитного излучения СВЧ-диапазона от содержания данного оксида сохраняется постоянным как в области частот 26–27 ГГц, так и в области 33–35 ГГц: с уменьшением содержания В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> от 25 до 15 мол. %, показатель ослабления повышается.

По результатам исследований определена область составов стекол, которые в максимальной степени отвечают предъявляемым к ним требованиям и могут быть использованы в качестве радиозащитных.

Литература:

1. Машкович В.П. Защита от ионизирующих излучений. – Минск: Энергоатомиздат, 1995. – 440 с.
2. Бобкова Н. М., Папко Л.Ф. Химическая технология стекла и ситаллов. – Минск: БГТУ, 2005. – 196 с.
3. Павлушкин Н. М. Химическая технология стекла и ситаллов. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.
4. Сивко А. П. Технология электролампового стекла. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2015. – 624 с.

### ІДЕНТИФІКАЦІЯ КОМПОНЕНТНОГО ВМІСТУ СИЛІКОНОВОГО ЕКСТРАКТУ МАЛИНИ *RUBUS IDAEUS L*

Воробйова В.І., к.т.н, старший викладач, Чигиринець О.Е., д.т.н., професор,  
Шакун А.С. студент, Міляр Ю.О., аспірант

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*

Сучасна органічна косметична продукція на основі натуральних компонентів набуває інтегральний попит на споживчому ринку. Тому при розробці нових косметичних композицій більшість виробників намагаються замінити синтетичні компоненти натуральними. Комплексна переробка рослинних відходів є однією з передових технологій для отримання окремих цінних продуктів - біологічно активних сполук. Одним з видів рослинної сировини, що має промислове значення, є відходи

переробки культур представників сімейства Rosaceae, що є широко вирощувані на території України, а саме Малини звичайної (*Rubus idaeus* L.). Відходи малини становлять близько 20% урожаю, тому вони можуть виступати в якості вторинної сировини при отриманні косметичної продукції, що містить у своєму складі компоненти природного походження, біологічно активні речовини. При отриманні косметичних продуктів, що містять в своєму складі компоненти природного походження, біологічно активні речовини найчастіше додають в формі екстрактів. Зазвичай рослинні екстракти, які використовують у косметичній галузі, отримують мацерацією або з допомогою апарату Сокслета водними та спиртовими екстрагентами, водно-спиртовими і іншими органічними розчинниками. Але перед безпосереднім введенням отриманого екстракту до косметичного засобу треба ретельно позбутися екстрагенту, одним з найпоширеніших методів видалення розчинника є дистиляція, в ході якої при дії на екстракт інтенсивного нагрівання відбувається зниження біологічно активної здатності екстракту. Тому задля збереження повної цінності вилучених компонентів екстракту було б доцільно використовувати такий екстрагент, який є одним з складових самого косметичного засобу. Метою даної роботи є дослідження компонентного вмісту силіконового екстракту і доцільність його використання у косметичній продукції.

Хімічний склад водного або етального екстракту плодів малини добре відомий в літературних джерелах, в основному він представлений вмістом цукрів, полісахаридів, органічних кислот і комплексом вітамінів. А компонентний склад екстрактів малини, отриманого розчинниками іншої природи, вивчений в малому ступені і потребує більш глибокого хімічного аналізу для використання даної сировини, як потенційного цінного джерела біологічно активних сполук. Для проведення екстрагування в якості сировини використовували жмих малини, який перед екстрагуванням ретельно подрібнювали для покращення ефективності масопереносу активних компонентів з рослинної сировини в екстрагент. В якості екстрагента брали циклопентасилоксан, який є поширеним інгредієнтом більшої частини косметичних засобів, а саме змивної і незмивної косметики. Екстракцію проводили протягом 2 діб з найбільш ефективним гідромодулем 1:2 (рослинної сировини до розчинника відповідно). Компонентний склад отриманого екстракту досліджували методом хромато-мас-спектрометрії з газовим хроматографом.

Згідно з отриманими даними спектрального аналізу складу силіконового екстракту малини містить 27 індивідуальних компонента присутніх в кількості більше 0,29%. Основними компонентами є жирні кислоти, такі як стеаринова (5,02%), лінолева (3,6%), гексадеканова (5,9%),  $\alpha$ -ліноленова кислота (1,45%), ароматичні кислоти - 2,5-дигідроксибензойна кислота (4,52%), синапінова кислота (1,35%), глікозиди - 3-O-галактазід (2,73%), рутин (6,72%), альдегіди: гексаналь (1,32%), (E) - 2-гексаналь (3,10%), кетони: 2-гексанон (1,03%), 3-гексанон (0,54%), спирти - (Z) -3-гексенол (0,36%), (E) -2-гексенол (1,59%), гексанол (4,63%).

Присутність в екстракті функціональних груп вищевказаних органічних сполук підтверджується аналізом екстракту ІК-спектроскопії (рис. 1). При характерній частоті -  $3335 \text{ cm}^{-1}$  коливання відноситься до валентної групи = C-H, 2969, 2936, 2877  $\text{cm}^{-1}$  - симетричні валентні коливання  $\text{CH}_3$ , при частоті 1635 відповідає наявності кетонів, інтенсивні смуги, частота 1468 відповідає асиметричним деформаційним коливанням  $-\text{CH}_3$  похідним алкілбензолів, 1388, 1378 – симетричні деформаційні коливання  $-\text{CH}_3$  ізопропільної групи та метильованих похідних бензолу відповідно, при 1129, 948, 815 спостерігаються симетричні коливання кільця.

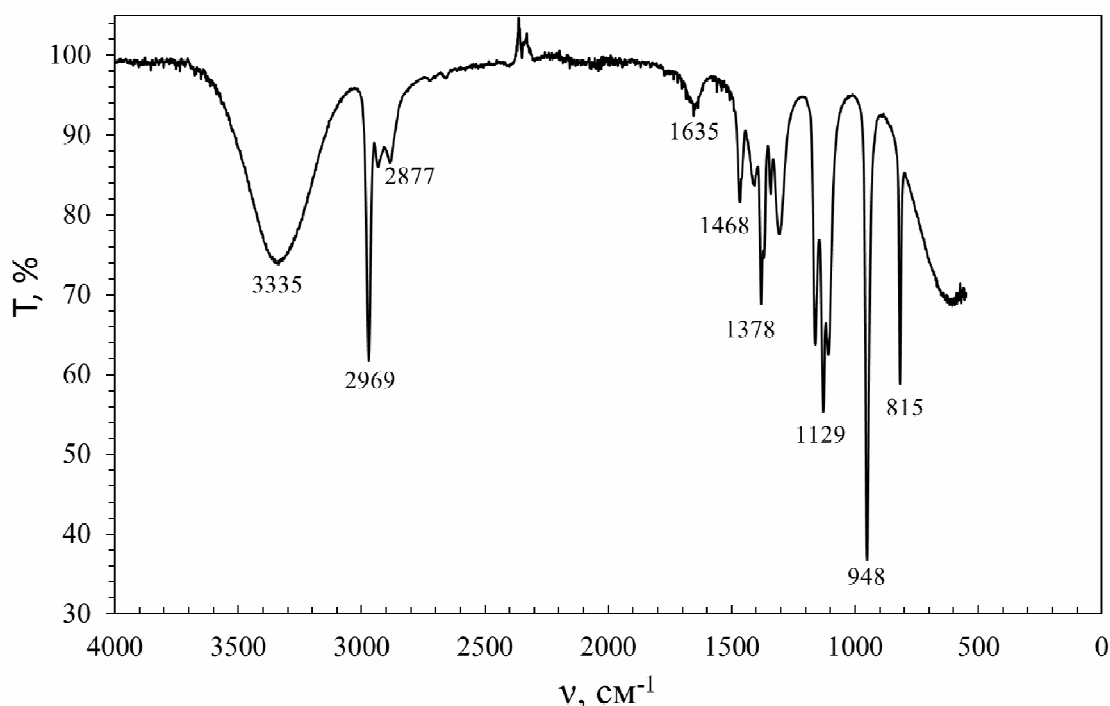


Рисунок 1. ІЧ-спектральний аналіз екстракту жмиху малини

Більшість ідентифікованих сполук у досліджуваних екстрактах мають свої специфічні властивості, які використовуються у процесі виготовлення косметичних продуктів. Так, встановлені альдегіди мають виражену ароматичну дію і широко використовуються в парфумерії [9–12]. Знайдені альдегіди (цитраль, капроальдегід, гептаналь, нональ, фенілацетальдегід, коричний альдегід) застосовуються для створення запашних композицій, оскільки кожен з них має свій характерний запах. Як антиоксиданти використовують бутаналь, лінолеву кислоту [2; 6]. Насичені та ненасичені жирні кислоти – це сполуки, які використовуються в декоративній косметиці, парфумерії, виробництві шампунів, туалетного мила, а також і в некосметичних продуктах, таких як побутові миючі засоби.

Прості спирти широко використовуються як антисептики, а також в різній косметичній продукції, такої як тонери, освіжувачі, ароматизатори, лосьйони для засмаги та дезодоранти. Крім застосування в якості розчинника, спирти використовуються, як концентратори або текстурайзери спільно з іншими інгредієнтами.

Отже, можна стверджувати що використання силіконів в якості екстрагента є доцільним у косметичній галузі з вилученням найбільш цінних активних сполук та задля збереження природньої біологічної активності. Також силіконові естракти забезпечують більш високу стабільність при зберіганні, на відміну від швидко летких органічних розчинників

## INTENSIFICATION OF LUTEIN ESTERS EXTRACTION FROM MARIGOLD (TAGETES ERECTA) FLOWER

Yuliia Miliar, Olena Chyhyrynets, Doctor of Technical Science, Professor  
National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

Marigold flower (*Tagetes Erecta*) is an important source of lutein. Lutein in plants are esterified mainly with lauric, myristic, palmitic and stearic acids in different proportions. Dried marigold flowers contain 0.1–0.2% dry matter (DM) of carotenoids, out of which 80% are lutein diesters. By the extraction of dried and ground flowers the mixture of

carotenoids is obtained. Lutein ester is acquired by purification of the extract and further saponification leads to the isolation of free lutein [1].

In early studies was shown that carotenoids have ability to scavenge peroxy radicals. In general, most of them have a high antioxidant activity in comparing with  $\alpha$ -tocopherol and synthetic antioxidants in the assay methods[2].

In this way marigold flower is a potential source of natural antioxidants like lutein. In our research for lutein extraction, we used methods proposed earlier for the obtaining of carotenoids from plant material. The main goal of the work is to compare the effectiveness of these methods and intensify the process of extraction lutein esters from plant raw materials.

The marigold flowers (*Tagetes Erecta*), that were grown and collected in Kyiv region, were used in the experiment. The plant extract was obtained by extraction of dry natural raw material with an organic solvent in a Soxhlet extractor. Previously dried and crushed flowers boiled in the same volumes of solvent for 24 hours without access of light. The following solvents were chosen as the extracting agent: hexane, ethyl acetate, chloroform and isopropyl alcohol. The solvent was removed using a vacuum evaporator. Then, the dry extract was dried from the solvent residues. The gravimetric analysis of the extracts was carried out. The largest mass has a dry residue obtained by extraction with isopropyl alcohol, while the extract obtained with hexane has the smallest mass. Determination the composition of plant extracts was carried out by chromatographic methods of analysis. Alcohol extract of marigold has a high content of polyphenols. This extract showed the essential antioxidant activity in an aqueous solution. Whereas the chloroform and hexane extracts include mostly carotenoid mixture. The greatest amount of carotenoids, mainly the esters of lutein and zeaxanthin, contain the extract is obtained with using of hexane. Additionally, this extract contained the smallest number of impurities.

Thus, based on analysis of the extracts obtained from marigold flowers, we can consider that under the same process conditions the best result was obtained with using hexane as an extractant.

#### References:

1. Šivel, M., Kráčmar, S., Fišera, M., Klejdus B., Kubáň V. (2014): Lutein Content in Marigold Flower (*Tagetes erecta* L). Concentrates used for Production of Food Supplements: Czech J. Food Sci. Vol. 32, No. 6 (521–525).

2. Lars, M., Fröhlich, K., Böhm, V. (2011): Comparative antioxidant activities of carotenoids measured by ferric reducing antioxidant power, ABTS bleaching assay, DPPH assay and peroxy radical scavenging assay. Food Chem. 129 (139–148).

## **ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ІНТЕНСИВНОСТІ МЕХАНОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ НА ПРОЦЕС ПАРОВОЇ КОНВЕРСІЇ ВУГІЛЛЯ**

Луговської А.І., асп. каф. ХІ та Е

*Східноукраїнський національний університет імені В. Даля*

Перспективним для розвитку промисловості країни є створення установки переробки вугілля в продукт, необхідний для хімічної промисловості. Синтез-газ – це суміш газів, яка є вихідною сировиною для більшості процесів хімічної і нафтохімічної промисловості. Найбільш поширений спосіб отримання синтез-газу – парова конверсія метану. Процес проходить в печі риформінгу. Основна реакція парової конверсії метану відбувається на каталізаторі Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, іноді використовують каталізатор Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Важливим фактором є високорозвинена поверхня носія. Незважаючи на освоєність і широке застосування даного процесу, він має певні недоліки. До яких можна віднести:

- перепад температур по висоті і перетину шару каталізатора в печі риформінгу;
- різниця опору шару каталізатора в різних трубах печі;
- руйнування каталізатора через недостатню міцність носіїв [1].

Пропонується новий спосіб отримання синтез-газу – процес парової конверсії вугілля за технологією аерозольного нанокаталізу в реакторі, який обертається. Даний спосіб дозволить вирішити проблеми, які зустрічаються в існуючих технологіях. Конверсія кам'яного вугілля в умовах технології аерозольного нанокаталізу призводить до зменшення опору та перепаду температур в шарі каталізатора. Застосування аерозолі тільки каталізатора у реакторі дозволяє знизити його концентрацію приблизно в  $10^6$  раз і зняти механічні і термічні обмеження, пов'язані з його використанням.

Відсутність градієнту концентрацій та температур в реакторі аерозольного нанокаталізу дозволяє дотримуватись рівномірної швидкості реакції. Це призводить до рівномірного процесу газифікації частинок вугілля і до максимально повного ступеню перетворення вугільної сировини в продукти конверсії.

Мета: Визначення впливу інтенсивності механохімічної активації на перебіг процесу парової конверсії кам'яного вугілля в умовах технології аерозольного нанокаталізу в реакторі, що обертається.

Для досягнення мети необхідно вирішити наступні завдання:

1. Провести дослідження впливу інтенсивності механохімічної активації на перебіг процесу парової конверсії вугілля;
2. Дослідити змінення виходу продуктів реакції від інтенсивності механохімічної активації;
3. Зробити висновок щодо оптимальної інтенсивності механохімічної активації.

Методика проведення експерименту. Досліджувана сировина – кам'яне вугілля (м. Лисичанськ) наступного складу, % мас.: С – 86; Н – 4,5; N – 1,5; О – 3,1; S – 3,2. Експеримент починається з завантаження в реактор каталітичної системи та досліджуваної маси кам'яного вугілля. Вихідна вугільна маса була подрібнена до фракції 1,2–0,3125 мм. Досліджувана маса вугілля становила 19 г та 1 г. Щільність пилової фракції вугілля становила  $633 \text{ кг/м}^3$ . Каталітична система складається з диспергуючого матеріалу (скляні кульки діаметром 0,8–1,2 мм) і каталізатора – оксиду хрому (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Температура проведення процесу становила  $750^\circ\text{C}$ . Дослідження проводили без обертання реактора та при швидкості обертання від 1 до 7 об/с. Обертання реактора сприяє створенню та активації наночастинок аерозолі каталізатора. При досягненні температури  $750^\circ\text{C}$  до реактора подавали воду зі швидкістю 3,43 мл/хв і 1,15 мл/хв згідно з планом експерименту. Газову пробу відбирали для подальшого аналізу. Аналітичний контроль проводився за допомогою хроматографа «ЛХМ-8» [1].

В процесі дослідження були змодельовані два режими: із великим надлишком вугілля в реакторі та з відносно невеликою кількістю вугілля. Пропорції вуглецю і води в цих двох режимах становили 5,5:1 і 0,87:1 відповідно.

На рис. 1 розглянуто вплив швидкості обертання на вихід безпосередньо синтез-газу при різному співвідношенні С:Н<sub>2</sub>О.

При відсутності обертання реактора спостерігався більш низький вихід продуктів конверсії. Тобто, обертання реактора має позитивний ефект на перебіг процесу. Завдяки механічній дії збільшується кількість зіткнень каталізатора і сировини. Шляхом обертання реактора не тільки збільшується ефективність використання каталізатора, але і відбувається перемішування вугільного порошку.

Частинки вугілля додатково подрібнюються, фракція вугілля доводиться до пилоподібного стану.

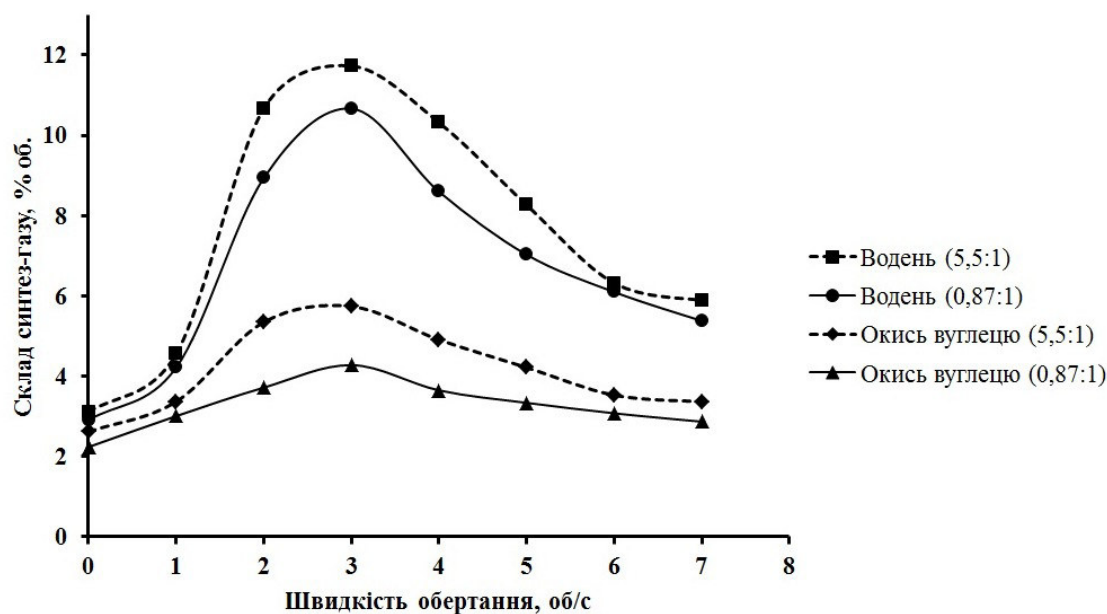


Рис. 1. Залежність виходу синтез-газу від швидкості обертання при різних співвідношеннях ( $C:H_2O=5,5:1$ ) і ( $C:H_2O=0,87:1$ )

З рис. 1 видно, що виходи  $CO$  і  $H_2$  зростають при збільшенні швидкості обертання реактора до 3 об/с, а потім спостерігається спад. Це пояснюється наступним. Збільшення швидкості обертання призводить до притиснення каталітичної системи та сировини до стінок циліндричного реактора відцентровою силою і обертання втрачає сенс.

Так, при 3 об/с спостерігається найбільші виходи  $CO$  і  $H_2$ . Наприклад, в режимі із надлишком вугілля вихід водню при 1 об/с склав 4,56%, а при 3 об/с збільшився до 11,73% (рис. 1). Тобто зріс на 7,17 процентних пунктів або у 2,57 рази. Аналогічним чином повівся і вихід  $CO$ . При 1 об/с його вихід склав 3,37%, а при 3 об/с зріс до 5,74% (збільшення на 2,37 процентних пункта або на 70,33%).

При подальшому збільшенні інтенсивності механохімічної активації ми бачимо очікуване зниження: вихід водню до 5,89% і монооксиду вуглецю до 3,36%. Тобто зменшення на 49,79% і на 41,46% відповідно. Ту саму тенденцію можна побачити і при режимі із нестачею вугілля. Звідси можна зробити висновок, що процес доцільно вести при швидкості обертання реактора в інтервалі від 2 до 4 об/с (оптимально – 3 об/с).

Література

1. A. Luhovskoi. Obtaining synthesis-gas by the stone coal steam conversion using technology of aerosol nanocatalysis / A. Luhovskoi, M. Glikin, S. Kudryavtsev, I. Glikina // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. — 2017. — № 6/6 (90). — С. 53—58.

## ПРОМИСЛОВІ КАТАЛІЗАТОРИ РИФОРМИНГУ ТА РОЗРОБКА ПОРІВНЯЛЬНОЇ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛІЗАТОРІВ РІЗНИХ ПОКОЛІНЬ

Кузенна А.О., група ХТ – 14д

Науковий керівник: доц., к.т.н. Тарасов В.Ю.

Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля

**Актуальність проблеми.** В даний час в промисловості виробляється понад 85% цільових продуктів за допомогою різних каталітичних систем, що використовують тверді, рідкі та газоподібні каталізатори [1]. Широке їх застосування викликано наступними унікальними властивостями: 1) регулювання швидкості хімічних реакцій; 2) регулювання селективності процесу; 3) оптимізація технологічних параметрів тощо.

Одним з важливих каталітичних процесів в нафтопереробці є каталітичний риформінг. Процес дозволяє отримувати у великих кількостях високооктанові бензини або БТК, і більш ніж наполовину задовольняє потреби газонафтопереробки в водні для гідрогенізаційних процесів. Близько 54% загального обсягу бензинового фонду в Україні є бензин риформінгу [2].

У зв'язку з цим одним з актуальних завдань є вивчення сучасних тенденцій в розробці нових каталізаторів для даного процесу з урахуванням ретроспективи.

#### **Мета роботи**

1. Розглянути і вивчити каталізатори риформінгу різних поколінь.
2. Скласти порівняльну характеристику цих каталізаторів.
3. Зробити висновки щодо тенденції розвитку каталізаторів за роки їх існування.
4. Визначити які з них є перспективнішими і найчастіше застосовуються у наш час.

**Теоретичні відомості.** Реакції риформінгу: дегідрування, ізомеризація, дегідроциклізація і гідрокрекінг. При цьому побічними процесами є коксоутворення на поверхні каталізатора і газоутворення з отриманням легких вуглеводнів  $C_1-C_4$ . Інтенсивність реакцій кожної групи залежить від якості вихідної сировини, технологічних параметрів процесу і типу каталізатора. Реакція дегідрування нафтенів промотується металевими центрами каталізатора. Їй сприяють висока температура і низький тиск. Реакція ізомеризації парафінів і нафтенів промотується кислотними центрами каталізатора; робоча температури установки. Реакція дегідроциклізації конкурує одночасно з ізомеризацією і гідрокрекінгом. Промотується будь-яким з наведених активних центрів. Їй сприяють низький тиск і висока температура. Гідрокрекінг парафінів каталізується кислотними центрами. Висока температура і тиск сприяють процесу.

Каталізатори риформінгу являють собою системи, що складаються із носія – оксиду алюмінію, переважно  $\gamma$  – модифікації, промотованого фтором або хлором, і активного компоненту – платини або платини з металевими промоторами (реній, олово та інші), які рівномірно розподіляються по всьому об'єму носія.

#### **Ретроспектива вдосконалення каталізаторів риформінгу.**

Протягом останніх 75 років розробка і вдосконалення каталізаторів риформінгу проходила в три етапи:

- виробництво та застосування оксидних каталізаторів ( $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$  і  $Cr_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ )
- застосування монометалевих каталізаторів ( $Pt/\gamma-Al_2O_3$ )
- розробка і застосування високостабільних бі- і поліметалічних каталізаторів.

#### **Основна частина**

Розробкою каталізаторів риформінгу в СРСР аж до кінця 1980-х років займався виключно «ВНИИнефтехим» ( пізніше НПО «Леннефтехим»). [3] На першому етапі розвитку процесу (1960 – ті роки) використовували монометалеві каталізатори типу АП-56 та АП-64. Каталізатор АП-56 на основі фторованого оксиду алюмінію призначався для перших установок типу Л-35-5 (робочій тиск 4,6 МПа), працюючих без гідроочистки сировини. В цих умовах основною реакцією, що забезпечувала підвищення октанового числа (до 80), є дегідрування нафтенів до ароматичних вуглеводнів. З переходом до переробки гідроочищеної сировини (вміст сірки приблизно 20-50 мг/кг) вдалося підвищити октанове число до 85-87 (ДМ – дослідницький метод). Подальше зниження вмісту сірки в прямогонній сировини (до 5-10 мг/кг), а також нормування концентрації водяних парів та подача хлорорганічних речовин в зону реакції дали змогу використовувати каталізатор АП-64 на основі хлорованого  $\gamma-Al_2O_3$ . Катаізатор АП-64 при тиску процесу 2,5-3,5 МПа значно інтенсифікує реакцію ароматизації парафінів –

октанове число досягає 90-95 (ДМ). Однак значним недоліком цього каталізатора є низька стабільність, особливо при експлуатації в жорстких умовах.

Другий етап розвитку процесу каталітичного риформінгу пов'язаний із застосуванням високостабільних поліметалевих каталізаторів серії КР та РБ, розроблених в 1970-80-ті роки. Каталізатори даного типу мають підвищену стабільність, що обумовлено модифікуванням другим металом – ренієм. Введення ренію дозволяє в 1,5-1,7 разів знизити вміст платини, а також зменшити робочий тиск на блоці риформінгу до 1,5-2,5 МПа, при цьому вихід реформату у порівнянні з процесом на каталізаторі АП-64 збільшується на 6-8% (мас.) при інших рівних жорстких умовах процесу. Істотним обмеженням застосування поліметалевих каталізаторів є необхідність більш глибокої очистки сировини від домішок ( вміст сірки і азоту має бути менш 1 мг/кг).

Сучасні каталізатори риформінгу ( вітчизняні та імпортовані, експлуатуються на НПЗ України та Росії) містять платину у кількості 0,25-0,30 % (мас.) та реній 0,25-0,40 % (мас.). Крім додавання ренію в якості промотора для модифікації каталізаторів використовують і інші допоміжні прийоми ( добавка допоміжного промотора – третього металу, оптимізація пористої структури, зниження домішок натрію та заліза), що забезпечують більш високу термостабільність, а також підвищують селективність та кокостійкість каталізаторів риформінгу.

### **Таблиці порівняльних характеристик каталізаторів різних поколінь.**

Таблиця 1 – Основні характеристики монометалевих каталізаторів.

| Характеристика | Питома поверхня, (м <sup>2</sup> /г) | Насипна щільність, кг/м <sup>3</sup> | Загальний об'єм пор, (см <sup>3</sup> /г) | Діаметр пор, (нм) | Вміст ренію (% (мас.)) | Вміст хлору, (%(мас.)) | Вміст Pt, (% (мас.)) | Діаметр гранул, (мм) |
|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|-------------------|------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| Значення       | 150 - 250                            | 0,62 – 0,7                           | 0,5 – 0,8                                 | 8 - 10            | -                      | 0,5 - 1,1              | 0,2 – 0,6            | 1,2 – 2,2            |

Таблиця 2 – Основні характеристики біметалевих каталізаторів.

| Характеристика | Питома поверхня, (м <sup>2</sup> /г) | Насипна щільність, г/см <sup>3</sup> | Загальний об'єм пор, (см <sup>3</sup> /г) | Діаметр пор, (нм) | Вміст Re (% (мас.)) | Вміст хлору, (%(мас.)) | Вміст Pt, (% (мас.)) | Діаметр гранул, (мм) |
|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|-------------------|---------------------|------------------------|----------------------|----------------------|
| Значення       | 210 - 270                            | 0,63 – 0,65                          | 0,61 – 0,69                               | 9-12              | 0,2 – 0,36          | 1,2 – 1,75             | 0,36 – 0,6           | 2,6 – 3,0            |

Для сучасних каталізаторів риформінгу дамо більш детальну характеристику до кожної із марок, адже на даний момент вони використовуються на більшості НПЗ України та Росії.

Таблиця 3 – Основні характеристики сучасних каталізаторів риформінгу.

| Марка каталізатора | Вміст, (% (мас.)) |      | Питома поверхня, (м <sup>2</sup> /г) | Діаметр гранул, (мм) | Насипна щільність, (кг/м <sup>3</sup> ) |
|--------------------|-------------------|------|--------------------------------------|----------------------|---|
|                    | Re                | Pt   |                                      |                      |   |
| РБ – 33У           | 0,3               | 0,30 | 250                                  | 1,6                  | 750                                     |
| РБ – 44У           | 0,26              | 0,40 | 250                                  | 1,6                  | 750                                     |
| ПР – 71            | 0,25              | 0,30 | 250                                  | 1,6                  | 640                                     |
| ПР – 51            | 0,25              | 0,30 | 220                                  | 2,8                  | 670                                     |
| ТНК – 23Б          | 0,25              | 0,40 | 250                                  | 1,8                  | 650                                     |
| ТНК – 23А          | 0,30              | 0,30 | 250                                  | 1,8                  | 650                                     |
| Р – 86             | 0,25              | 0,40 | 180                                  | 1,6                  | 720                                     |
| Р – 56             | 0,25              | 0,40 | 180                                  | 1,6                  | 838                                     |
| RG – 682           | 0,30              | 0,40 | 210                                  | 1,2                  | 690                                     |
| RG – 582           | 0,30              | 0,30 | 210                                  | 1,2                  | 690                                     |
| PR – 9             | 0,25              | 0,25 | 200                                  | 1,6                  | 740                                     |

Тож, виконавши порівняльну характеристику каталізаторів риформінгу, ми бачимо, що, з метою поліпшення властивостей каталізаторів, технології їх синтезу

постійно оптимізуються. Завдяки розробці вдосконалених рецептур і хімічних складів нові катализатори риформінгу відрізняються підвищеними коефіцієнтами міцності, високою стабільністю і активністю при збереженні селективності на рівні попередників. Для підтримки довгострокового циклу катализатори потребують ретельної підготовки сировини і його очищення від азотистих, сірчистих, кисневмісних сполук.

До найбільш поширених промислових катализаторів риформінгу у даний момент відносяться типи КР, REF, ПР, РБ, R (марки ЮОП), RG (марки Прокаталіз) і продукція компаній ФИН, Акзо-Нобель, Крітеріон та інші.

#### **Висновки.**

1. В ході наукової роботи були розглянуті та досліджені катализатори риформінгу різних поколінь.
2. Були зібрані дані та побудовані таблиці порівняльних характеристик катализаторів.
3. Визначено які з катализаторів у наш час є найпоширенішими.
4. З наведених вище таблиць можна побачити тенденцію розвитку катализаторів, як змінювався їх склад з часом та за якими характеристиками вони покращувались.

#### **Список літератури**

1. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов - М.: «Техника», 2004.
2. Попов А.Ю., Зотов Ю.Л. Метод интенсификации процесса риформинга - использование эффективных российских каталитических систем - Волгоградский государственный технический университет. - 2010.
3. Маслянский Г. Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов – Л.: Химия, 1985.
4. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник - С.-П.: «Профессия», 2011. – с.944.

## **ОДЕРЖАННЯ ЕФІРНОГО МАСЛА АПЕЛЬСИНУ ІЗ ХАРЧОВИХ ВІДХОДІВ**

Кузенна А.О., група ХТ – 14д

Науковий керівник: Корчуганова О.М., к.т.н., доцент

*Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля*

#### **Актуальність проблеми**

Одним з важливих інгредієнтів багатьох харчових, парфюмерно-косметичних та деяких інших товарів, що виконують роль ароматизаторів і частково стабілізаторів, служать ефірні масла.

У великій мірі наша країна відчуває дефіцит в цитрусових ефірних маслах, які є важливими інгредієнтами багатьох товарних продуктів. Разом з тим Україна належить до великих споживачів цих фруктів, шкірка яких багата ефірними маслами. Зараз, як правило, корисно використовуються лише самі фрукти, а некондиційні плоди і шкірка розглядаються як відходи, від яких необхідно позбутися. Для зниження дефіциту сировини доцільною буде їх переробка з отриманням ефірного масла. Організація комплексної переробки всієї біомаси цитрусових плодів допоможе знизити імпорتنу залежність для парфюмерно-косметичної та харчової промисловості, підвищити конкурентоспроможність товарів і звільнитися від частини харчових відходів.

Також в останні роки з'явилося дуже багато ефірних масел, які використовуються у виробництві парфумів і ароматерапії. Але чи всі вони являюся екологічно чистими? Чи не завдають вони шкоди здоров'ю? За яких умов їх виробляють? Ці питання цікавлять багатьох з нас.

Зважаючи на ці фактори у нас постало завдання спробувати самім отримати ефірне масло апельсину із тих самих відходів.

**Мета роботи** . Розглянути і вивчити способи отримання ефірних масел. Вибрати найбільш доступні способи отримання. Отримання ефірного масла із апельсинових шкірок.

### **Теоретичні відомості**

Ефірні масла – це запашні, легко летючі речовини, що містяться в різних частинах рослин, головним чином у квітах, листах, плодах, коренях. Ефірні масла легко переганяються з рослинної сировини парою. В даний час відомо більше 2000 ефіроолійних рослин. Зміст ефірних масел в рослинах залежить від ряду причин і коливається від 4% до 0,1%. Ефірна олія апельсинів (іноді його також називають «солодким апельсиновим маслом») виробляється із шкірки плодів апельсинового дерева *Citrus sinensis*. Апельсинове масло – це жовта або безбарвна рідина з запахом плодів апельсина і не гірким смаком, при охолодженні каламутніє. Це ефірне масло протягом століть користувалося великим попитом завдяки його імуномодулюючим властивостям. Ефірна олія апельсина додається в косметичні засоби, такі як лосьйони, шампуні, засоби від акне і прищів, і засоби для полоскання рота, оскільки воно володіє антибактеріальними властивостями і сильним освіжаючим ароматом.

Склад апельсинового масла та його корисні властивості:

1. D-лімонен. Він обумовлює дезінфікуючі властивості, є потужним антиоксидантом, завдяки чому відбувається відбілювання шкіри і позбавлення пігментних плям.

2. Вітамін С. Також є антиоксидантом, виводить токсини та інші шкідливі речовини. Зберігає пружність і еластичність шкіри.

3. Органічні кислоти. Діють як м'який очищаючий засіб. розчиняють верхній ороговілий шар дерми, дозволяють їй дихати і насичуватися корисними речовинами.

4. Вітамін А. Відповідає за регенерацію клітин. Допомогає шкірі відновитися після травм, стати гладкою і пружною.

5. Вітаміни групи В. Усувають запалення і заспокоюють шкіру.

### **Способи одержання ефірного масла**

Спосіб вилучення масла з ефіроносів диктується характером сировини і властивостями ефірних масел. Методи отримання ефірних масел:

1. **Механічний (відтиск при охолодженні)**. Полягає в пресуванні плодів або шкірки, відокремленої від м'якоті, і подальшому відділенні ефірного масла від соку або натирання плодів і їх зіскаблювання. Такий метод використовується при добуванні ефірної олії з плодів апельсина, лимона, мандарина, бергамота;

2. **Перегонка під дією водяної пари**. Суть його полягає в тому, що при обробці ефіроносів ефірне масло переходить в парову фазу і в суміші з парами води конденсується, а потім відділяється від води. Цей метод є найбільш поширеним в нашій країні, хоча при такій обробці ефіроолійних сировини цінні пахучі речовини беруться неповністю (не всі запашні речовини летючі з парами води);

3. **Мацерація (настоювання)**. Це метод вилучення ефірних масел за допомогою жирів і інших нелетких розчинників. Він широко використовується для вилучення ефірних масел з квіткової сировини: троянди, фіалки, жасмину, акації, конвалії, азалії і ін.;

4. **Екстракція**. Метод отримання ефірних масел летючими розчинниками. Використовується для вилучення ефірних масел з рослин: азалії, дубового моху, гвоздичної дерева, ірису, рясту, мускатного шавлії, троянди та ін. Спосіб екстракції дозволяє отримати всі розчинні запашні речовини з рослини з домішкою воску, смол і т. д. Тому ароматичні продукти, отримані способом екстракції, мають найбільш

повний, цілісний і тонкий запах, найбільш близький до запаху вихідного рослинної речовини.

### Основна частина

На основі викладеного та вивченого вище матеріалу, для виконання роботи обираємо один із способів отримання ефірного масла - отримання ефірних масел методом перегонки з водяною парою.

Дослідження було проведено на лабораторній установці, зображеній на рис. 1.

Обладнання та сировина: Колба місткістю 1,0 л – 1 шт., колба круглодонна 0,5 л – 1 шт., холодильник Лібіха, скляні трубки, електроплитка, ділильна воронка, термометр, приймальник конденсату, шкірка апельсина.

Згідно рис.1. було зібрано лабораторну установку. Вона складалась з колби-пароутворювача 1, колби-екстрактора 5, холодильника 3, приймальник конденсату 4, термометра 2, електроплитки 6.

В колбу 5 завантажувалися подрібнені шкірки, заливалися екстрагентом, колба 1 нагрівалась на електроплитці 4, пара надходила в колбу 5, де відбувалась екстракція масла водяною парою. Колбу 5 було оздоблено термометром 2 для контролю температури. Для складання матеріального балансу установки перед початком експерименту заміряли об'єми води в колбах 1 та 5, зважували шкірки. Після експерименту конденсат розділювали в воронці та зважували.

**Дослід 1.** Було взято шкірку одного іспанського апельсину. Подрібнено її. Перед тим як покласти її в колбу – зважено. У нашому випадку  $m = 40,27$  гр. Потім помістили в колбу і додали 200 мл води. Першу колбу заповнили водою  $V = 500$  мл. Нагріли воду до кипіння за допомогою електроплитки. Одночасно нагрівалася и друга колба в якій було становлено термометр. Перегонку з водяною парою ведемо близько 3,5 годин, з моменту випадіння перших крапель у приймальник. Зафіксували температуру у момент випадіння перших крапель, вона складала  $93^\circ$ . Масло і водний конденсат збирався на виході в приймальник конденсату. Після цього вилили конденсат у ділильну воронку. Чітко бачимо як вода збирається внизу близько 100 мл, а на поверхні її плавають безбарвні каламутні краплі олії. Воду відокремлюємо від масла. На виході маємо продукт - ефірне масло апельсину масою 1,31 гр.

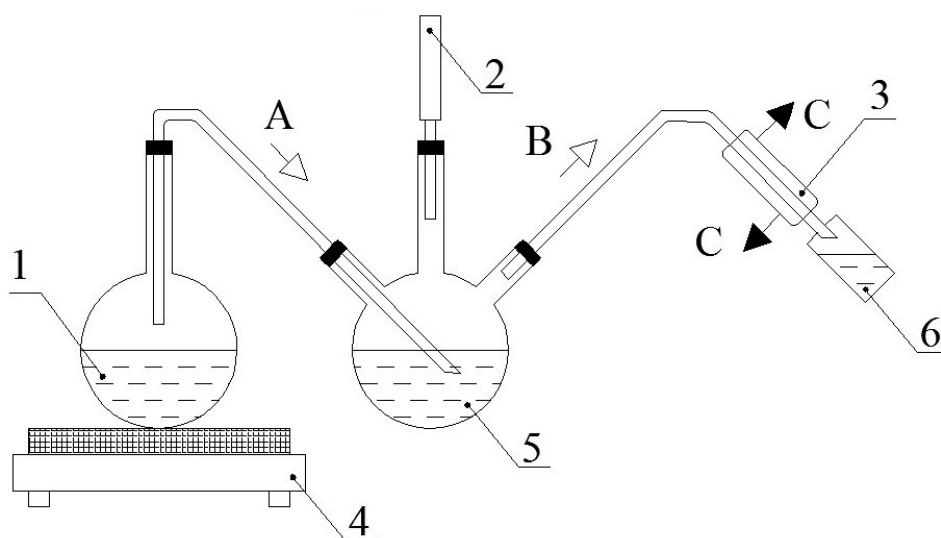


Рисунок 1 – Лабораторна установка

**Дослід 2.** З метою зниження температури кипіння, у колбу 5 було залито 200 мл 44% етилового спирту. Далі хід експерименту повторювався як в досліді 1. Об'єм

води для першої колби залишається таким же - 500 мл. Маса подрібнених шкірок апельсину складає 87,1 гр. Температура протягом експерименту змінювалася від 78 до 94°C. Що пояснюється відгоном спирту.

В результаті було отримано два продукти дистиляції – 1-й продукт прозора рідина зі специфічним запахом  $V=125$  мл, густина  $\rho= 0,89$  г/см<sup>3</sup>. 2-й продукт опалесцентна рідина  $V=66$  мл, густина  $\rho= 0,98$  г/см<sup>3</sup>

**Дослід 3.** З метою інтенсифікації кипіння, колбу 5 було занурено у водяну баню. Далі хід експерименту повторювався як в досліді 1. Маса подрібнених шкірок апельсину складає 41,14 гр. Температура складала 95°C. В результаті було отримано 1,1 г масла.

Отримані ефірні масла не залишають плям на папері, а це вказує на хорошу якість масел.

**Висновки.** В ході роботи було вивчено та обрано найдоступніші методи отримання ефірних масел. Підтверджено, що шкірки апельсинів можна утилізувати вигідним чином.

Було отримано ефірне масло гарної якості. Ефірні масла було отримано з природної сировини, їх можна використовувати для створення ароматів, прийняття ванн, щоб поліпшити стан організму.

Подальшим кроком досліджень є вивчення якісних характеристик масел згідно стандартів. Планується також отримання ефірних масел з лимону, змішане ефірне масло апельсина з лимоном, та отримання ефірних масел з рослин (наприклад: конвалії, бузка, м'яти, соснових голок).

#### **Список літератури**

1. [Кэррол Мак-Гилвери](#), [Джими Рид](#). Основы ароматерапии. Изд: Росмен, 1998 – 96 с.
2. Б.Д.Степин, А.Ю.Алиуберова. Занимательные задания и эффектные опыты по химии. М.: Дрофа, 2002. - 432с.
3. Э.Гроссе, Х.Вайсмантель. Химия для любознательных. Основы химии и занимательные опыты. 2-е русское изд. - Л.: Химия, 1985
4. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии; Справ. изд. – М: Химия – 1994 – 256 с.

**СТУПІНЧАСТА ТЕПЛОНАСОСНА УСТАНОВКА З ГІДРОДИНАМІЧНИМ КАВІТАЦІЙНИМ УЛАШТУВАННЯМ ТА РОЗРОБКА ЇЇ МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ**Асманкіна А.А.<sup>1</sup>, Лорія М.Г.<sup>1</sup>, Целіщев О.Б.<sup>1</sup>, Жидков А.Б.<sup>2</sup><sup>1</sup>Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля<sup>2</sup>«Науково-дослідний інститут «Іскра»

Основними споживачами всіх видів енергії та енергоносіїв є підприємства, а неодмінна частина будь-якого підприємства - його енергогосподарство. Енергогосподарство підприємства є не тільки допоміжним і обслуговуючим виробництвом, а й основою, що забезпечує нормальне функціонування підприємства. Наявність споживачів (малих міст, селищ), які перебувають в районах, ізольованих від існуючих енергомереж, або ж постачає електроенергією, з різних причин, з перебоями, вимагають організації автономного енергозабезпечення. Обмеженість запасів викопних джерел енергії, а також що склалася в даний час ситуація з ростом цін на вуглеводневе паливо, поряд із загостренням екологічної обстановки, є факторами, що стимулюють впровадження і використання поновлюваних природних ресурсів в сфері виробництва електричної енергії. Актуальність проблем автономного енергозабезпечення в нашій країні і її розвиненість за кордоном визначають необхідність досліджень і розробок щодо систем, що забезпечують незалежне енергопостачання з використанням ефективних засобів отримання, накопичення і перетворення електроенергії.

У даній роботі пропонується поєднати кілька видів систем, з подальшим дистанційним контролем. Розглянемо системи в диференційованому вигляді. Першою є система обігріву житлового приміщення. Система обігріву та охолодження житлового приміщення - саме та галузь інженерного забезпечення будівель, в якій вперше стали впроваджуватися принципи «intelligent building» або «розумного будинку», так як це головна стаття витрат експлуатації будівель. Обігрівальна система з вбудованим інтелектом дозволить суттєво економити кошти. У даній системі пропонується застосування теплового насоса. Фізика процесу роботи теплового насоса заснована на відомому циклі Карно. З точки зору термодинаміки тепловий насос працює за аналогією зі звичайними холодильниками, тільки навпаки: відбирає тепло і передає його в будинок, попередньо підігрів його. Завданням, на вирішення якого спрямовано винахід, є розробка теплообмінної установки з тепловим насосом, що забезпечує підвищений тепловий коефіцієнт за рахунок зменшення витрат потужності на стиск робочого тіла в робочих порожнинах теплового насоса, а також за рахунок застосування на другому ступені гідродинамічного пристрою.

Для проведення лабораторних випробувань була розроблена установка, яка складається з компресора К, батареї, дроселя Др, системи датчиків температури ТІ і датчиків тиску РІ. Для руху рідини по трубах передбачений насос на вході лабораторної установки. Вода, що надходить в установку проходячи через компресор, де відбувається стиснення і переміщення парів холодоагенту, як в холодильних установках. Далі була поставлена задача на розробку математичної моделі, введені початкові параметри. Дослідженні середні температури та зведені у таблицю. Математична модель являла собою масив ґрунту з розміщеними усередині трубами. Висота масиву Н була прийнята 10 м, що дозволило задати температуру землі на нижній межі. На верхній межі були задані зазначені атмосферні умови. Ширина масиву s змінювалася залежно від кроку розміщення труб. Глибина залягання h також була змінним параметром. Внутрішній діаметр труби дорівнював  $d_{вн}=35$  мм. Температурне поле ґрунту знаходилось шляхом рішення нестационарної крайової задачі теплопровідності (1) з граничними умовами першого і третього роду. В якості

початкових умов приймалося рівномірний розподіл температури в елементі ґрунту, при цьому початкова температура задавалася рівної середньорічній температурі зовнішнього повітря с.р. 0 з.п.  $t = t$ . Для того, щоб виключити вплив на результати розрахунку невизначеності початкових умов, розрахунок охоплював період у три роки. Причому для аналізу використовувалися данні тільки останнього року розрахунку. Були прийняті наступні граничні умови: – на границі 1 задавалася умова III роду (2) Індекс «з.п.» вказує на температуру зовнішнього повітря, яка в даних розрахунках змінювалась у часі; індекс «гр» – на температуру ґрунту. Коефіцієнт тепловіддачі від поверхні ґрунту к зовнішньому повітрю  $\alpha$  задавалася  $23 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$  згідно [1, 2]; – на границі 2 також задавалася умова III роду (3) де індекс «с» вказує на температуру стінки труби; індекс «р» – на температуру розсолу (холодоносія) у ГТ.  $136 \alpha_{\text{ГТ}}$  – коефіцієнт тепловіддачі від внутрішньої стінки труби до хладагента,  $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ . Для розрахунку  $\alpha_{\text{ГТ}}$  використовували відомі рівняння для вимушеного течії рідини в трубах [3]; – на границі 3 задана умова I роду с.р. з.п.  $t = t$ ; – границя 4 в наслідок симетрії вважалась теплоізолюваною.

Поставлена мета досягається тим, що для зниження енергетичного навантаження на компресор і зменшення дросельних втрат робочого тіла установка забезпечена гідродинамічним кавітаційним пристроєм, в якому кавітатор представляє циліндр, внутрішня поверхня якого складається з «n» усічених конусів так, що похилі і горизонтальні поверхні створюють «каверни» схлопування перед пристроєм звуження соплом, яке пов'язує кавітаційний потік з розсікачем, які мають криволінійну поверхню.

Крім того, крок між отворами конусів варіюються, а як робоче тіло використовується негорюча суміш. А на практиці це виглядає так: під землею є ґрунтові води. Температура такої води стабільно висока - близько  $10^\circ \text{C}$ . Після того, як тепловий насос зробить свою роботу (стиснення), температура води на виході в системі опалення буде вже  $60^\circ \text{C}$ . Слід зауважити, що безпосередньо сама вода не піддається стисненню.

Стискається посередник - хладон, який чутливий до температури. Він легко забере тепло у ґрунтовій воді через випарник (з  $10^\circ \text{C}$  через фреоновий контур буде відібрано близько  $4^\circ \text{C}$ ) і також добре віддає отримане тепло опалювального контуру через конденсатор.

Другою системою є система автономного електропостачання. Додавання в систему декількох автономних джерел енергії (наприклад, сонячних панелей, вітряків) і акумулятора збільшує стабільність роботи системи. Сонце — екологічно чисте джерело енергії, яке не забруднює довкілля. Експлуатація сонячних панелей не приводить до викидів парникових газів або утворення відходів, сонячна енергія невичерпна, на відміну від традиційних видів палива, сонячні батареї після установки вимагають мінімального обслуговування і виробляють енергію без участі людини, так само серед інших достоїнств батарей на сонячній енергії варто відзначити тривалий термін служби. Він складає — 25 років і більш без погіршення експлуатаційних характеристик. Потреба встановити вітряк біля приватного будинку може виникнути в двох випадках - якщо централізованого електропостачання немає зовсім або воно залишає бажати кращого або ж ви вирішили істотно заощадити на оплаті за електроенергію. В середньому за рік малопотужний вітрогенератор (до 5 кВт) здатний виробляти 12000 кВт. Даною енергією, отриманою від такого вітряка, вистачить для забезпечення невеликого виробництва, середнього житлового будинку, станції технічного обслуговування, ферми, магазину.

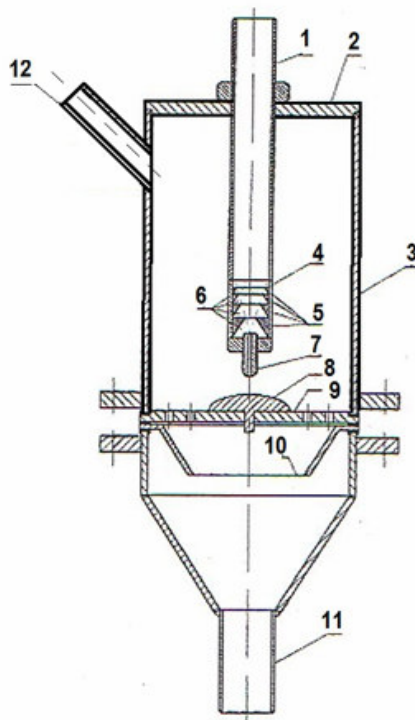


Рисунок 3 - Гідродинамічний реактор кавітації

Реактор містить: патрубок введення 1 другого потоку теплоносія; кришку 2; проточну камеру 3; циліндр 4; зворотні усечені конуси 5; каверни схлопвання 6; сопло 7; розсікач 8; разделительную перфоровану перегородку 9, яка служить опорою для розсікача; дифузор 10; патрубок виведення сумарного потоку теплоносія 11, що складається з першого і другого потоків; патрубок введення першого потоку теплоносія 12.

При стисненні парів відбувається підвищення не тільки тиску, а й температури. Після компресора стиснене холодильний агент поступає в конденсатор, де стиснений газ охолоджується і перетворюється в рідину, рідину потім через дросельний пристрій надходить у випарник (при цьому її тиск і температура знижується), де вона кипить, переходить в стан газу, тим самим забираючи тепло з навколишнього простору.

Після цього пари холодоагенту надходять знову в компресор для повторення циклу. Таким чином, на виході вода буде мати температуру багато вище, ніж на вході, що і забезпечує нагрівання радіатора. Далі використана і знизилася температура рідини проходить через дросель, для створення гідравлічного опору потоку рідини. Додатковий гідравлічний опір створюється за рахунок зміни прохідного перетину потоку рідини. Зміною гідравлічного опору створюється необхідний перепад тисків, що призводить до ще більшого зниження температури потоку.

### **ВЛИЯНИЕ БЛЕСКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ**

Шаметько К.Ю., Чепрасова В.И., Залыгина О. С. к.т.н., доц.

*Белорусский государственный технологический университет (г. Минск)*

Целью работы является получение пигментов из отработанных электролитов никелирования и изучение влияния на их свойства и структуру примесей блескообразователей.

По площади покрываемых деталей никелевые покрытия занимают второе место, уступая только цинковым покрытиям. Сброс отработанных электролитов никелирования на очистные сооружения приводит к нарушению их работы и попаданию ионов никеля в окружающую среду. Вместе с тем, никель характеризуется высокими канцерогенными свойствами и имеет низкие значения ПДК – 34 мкг/л в воде поверхностных водных объектов [1]. Поэтому особенно актуальным является поиск способов переработки отработанных электролитов никелирования (ОЭН) с получением товарных продуктов.

Высокая концентрация хромофорных ионов никеля в отработанных электролитах никелирования позволила предположить возможность их использования для получения пигментов. В предыдущих исследованиях были получены пигменты различной цветовой гаммы из отработанных электролитов сернокислого никелирования ряда белорусских предприятий [2].

Выбор реагентов для осаждения ионов никеля из ОЭН проводили с учетом состава известных никельсодержащих пигментов, а также возможности наиболее полного извлечения  $Ni^{2+}$ . В настоящее время в качестве никельсодержащих пигментов широко применяются гидроксид никеля  $Ni(OH)_2$  зеленого цвета, оксид никеля (II)  $NiO$ , цвет которого варьируется от зеленого до черного в зависимости от способа получения, фосфат никеля  $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  зеленого цвета и  $Ni_3(PO_4)_2$  желтого цвета, карбонат никеля  $NiCO_3$  (желтые или зеленые кристаллы), тетрагидроксид-карбонат триникеля  $Ni_3(OH)_4CO_3 \cdot 4H_2O$  изумрудно-зеленого цвета, титанат никеля  $NiTiO_3$  желтого цвета, хромовая шпинель  $NiO \cdot Cr_2O_3$  ярко-зеленого цвета и др. [3]. Наиболее востребованными в керамической, стекольной и лакокрасочной промышленности являются гидроксид и оксид никеля. Они широко используются как пигменты для стекла, глазурей и керамики. Оксид никеля обладает высокими защитными свойствами, как при высоких температурах в агрессивных газовых средах, так и при умеренных температурах в водных растворах. В связи с этим, в качестве осадителя ионов никеля из ОЭН был выбран гидроксид натрия.

Во всех случаях после осаждения  $Ni^{2+}$  из ОЭН одним из выбранных осадителей полученные осадки отделяли от раствора фильтрованием, отмывали от водорастворимых солей дистиллированной водой, высушивали при температуре  $80^\circ C$ . В полученных фильтрах контролировали содержание ионов никеля методом титрования с мурексидом.

Как свидетельствуют проведенные ранее исследования [2] при использовании в качестве осадителя гидроксида натрия никель осаждается из ОЭН в виде смеси гидроксидов никеля  $3Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ;  $Ni_{1,945}O_3H_{0,815}$  и  $Ni_2O_2(OH)_4$ . Это подтверждается рентгенофазовым анализом, который проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия), детектор – сцинтилляционный счетчик. Запись производилась в диапазоне углов  $2\theta$   $10-80^\circ$  с шагом  $0,1-0,2^\circ$  и накоплением импульсов в течение 2с. Идентификация полученных рентгенограмм проводилась с применением специализированного программного обеспечения Match1.10.1.446 и базы данных ICDDPDF-2. При обжиге полученного материала при температуре  $350^\circ C$  образуется оксид никеля  $NiO$ , что также подтверждается данными рентгенофазового анализа.

При использовании в качестве осадителя фосфата натрия при  $pH < 7,5$  происходит образование октагидрата фосфата никеля  $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ . Это хорошо согласуется с литературными данными, в соответствии с которыми процесс кристаллизации безводного фосфата никеля происходит только после удаления из твердой фазы последних количеств воды при  $780^\circ C$ . При термообработке полученного материала при температуре  $1000^\circ C$  образуется безводный ортофосфат

никеля  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  с примесью пирофосфата никеля, что также подтверждается данными рентгенофазового анализа.

При  $\text{pH} \geq 7,5$  в образцах появляется Na (от 1,6 до 6,4 мас.%), что может быть связано со встраиванием ионов натрия в кристаллическую решетку фосфата никеля при избытке осадителя. При этом, кроме октагидрата фосфата никеля  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  возможно образование натрий-никель фосфатов с различным соотношением натрия и никеля:  $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{NaNiPO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{Ni}(\text{PO}_4)_2$  и др. Наличие натрия в полученных образцах подтверждается элементным анализом, который проводился на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 (JEOL, Япония). Поскольку хроматическими свойствами обладает только никель, уменьшение его содержания приводит к снижению яркости получаемого пигмента. Это свидетельствует о нецелесообразности осаждения  $\text{Ni}^{2+}$  избытком фосфата натрия. При этом степень извлечения ионов никеля из ОЭН фосфатом натрия невелика даже при использовании значительного избытка осадителя.

Полученные образцы характеризуются хромофорными свойствами и могут быть использованы в качестве пигментов (таблица 1). При этом наибольшая степень извлечения ионов никеля из ОЭН наблюдается при использовании в качестве осадителя гидроксида натрия.

Таблица 1 – Характеристика полученных пигментов и степени извлечения  $\text{Ni}^{2+}$  из отработанных растворов никелирования

| Осадитель        | Температура термообработки, °С | Фазовый состав   | Цвет    | Концентрация $\text{Ni}^{2+}$ в фильтрате, г/л | Степень извлечения $\text{Ni}^{2+}$ , % |
|------------------|--------------------------------|--|---------|--|---|
| Гидроксид натрия | 80                             | $3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,<br>$\text{Ni}_{1,945}\text{O}_3\text{H}_{0,815}$ ,<br>$\text{Ni}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ | зеленый | Не обнаружено                                  | Более 99,9                              |
|                  | 350                            | NiO  | черный  | -  | -                                       |
| Фосфат натрия    | 80                             | $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$<br>(при $\text{pH} < 7,5$ )   | зеленый | Более 1  | Менее 95                                |
|                  | 1000                           | $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ,<br>$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$  | желтый  | -  | -                                       |

Для получения блестящих никелевых покрытий в электролиты никелирования вводят блескообразующие добавки (Macrolux, Correction solution, RADO-57M, RADO-2, RADO-11 и др.), которые могут оставаться в отработанных электролитах. Поэтому было проведено исследование влияния блескообразователей на получение и свойства никельсодержащих пигментов. Для этого, исходя из заводских составов, были приготовлены модельные отработанные электролиты никелирования (таблица 2).

Таблица 2 – Составы модельных отработанных электролитов никелирования

| Обозначение | Концентрация, г/л |                         |      |          |
|-------------|-------------------|-------------------------|------|----------|
|             | $\text{NiSO}_4$   | $\text{H}_3\text{BO}_3$ | NaCl | Macrolux |
| МОЭН-0      | 75                | 30                      | 10   | –        |
| МОЭН-ML     | 75                | 30                      | 10   | 1,5 мл/л |

Осаждение ионов никеля из МОЭН-0 и МОЭН-ML проводили растворами гидроксида и фосфата натрия. Результаты эксперимента показали, что присутствие

блескообразователя не влияет на химический состав и степень извлечения ионов никеля из МОЭН-0 и МОЭН-ML (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние блескообразователей на химический состав и степень извлечения ионов никеля из МОЭН-0 и МОЭН-ML

| Обозначение                  | Выход осадка, г на 1 л МОЭН | Концентрация Ni <sup>2+</sup> в фильтрате, г/л | Степень извлечения Ni <sup>2+</sup> из МОЭН, % | Элементный состав, масс. % |      |       |      |
|------------------------------|-----------------------------|--|--|----------------------------|------|-------|------|
|                              |                             |  |  | Ni                         | P    | O     | C    |
| Осадитель – гидроксид натрия |                             |  |  |                            |      |       |      |
| МОЭН-0                       | 61,7                        | не обнаружено                                  | более 99,9                                     | 79,89                      | –    | 21,11 | –    |
| МОЭН-ML                      | 61,5                        | не обнаружено                                  |  | 78,11                      |      | 16,44 | 5,45 |
| Осадитель – фосфат натрия    |                             |  |  |                            |      |       |      |
| МОЭН-0                       | 81,2                        | 1,45   | 94,9   | 70,79                      | 9,59 | 19,62 | –    |
| МОЭН-ML                      | 80,9                        | 1,46   |  | 68,57                      | 9,48 | 17,21 | 4,74 |

С целью изучения влияния присутствия блескообразователя на размер частиц осадка был проведен анализ распределения частиц по фракциям на лазерном анализаторе размеров частиц Analizette 22 MicroTec (Fritsch GmbH, Германия) (таблица 4).

Таблица 4 – Распределение частиц образцов по фракциям

| Наименование раствора        | Содержание частиц фракции, % |         |         |         |         |          |           |           |
|------------------------------|------------------------------|---------|---------|---------|---------|----------|-----------|-----------|
|                              | 0,05-1 мкм                   | 1-2 мкм | 2-3 мкм | 3-4 мкм | 4-5 мкм | 5-10 мкм | 10-20 мкм | 20-50 мкм |
| Осадитель – гидроксид натрия |                              |         |         |         |         |          |           |           |
| МОЭН-0                       | 1,94                         | 2,95    | 0,78    | 1,36    | 0,72    | 29,69    | 52,45     | 10,11     |
| МОЭН-ML                      | 1,48                         | 2,57    | 0,39    | 1,37    | 1,92    | 11,14    | 16,82     | 64,31     |
| Осадитель – фосфат натрия    |                              |         |         |         |         |          |           |           |
| МОЭН-0                       | 1,36                         | 3,81    | 4,68    | 3,75    | 4,51    | 19,16    | 52,04     | 10,69     |
| МОЭН-ML                      | 2,22                         | 1,98    | 3,17    | 2,56    | 2,15    | 11,21    | 25,67     | 51,04     |

Результаты анализа свидетельствуют о том, что присутствие блескообразователя в МОЭН приводит к увеличению размера частиц. При использовании в качестве осадителя гидроксида натрия происходит увеличения доли фракции 20-50 мкм до 64,31%, фосфата натрия – до 51,04%.

Таким образом, отработанные электролиты никелирования являются перспективным сырьем для получения пигментов зеленого, желтого и черного цвета.

#### Литература

1. Об установлении нормативов качества воды поверхностных водных объектов: постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь от 30 марта 2015 г. №13. // Нац. реестр правовых актов Респ. Беларусь. – 2015. – №8/29808
2. Чепрасова В.И. Отработанные электролиты никелирования как вторичный материальный ресурс для получения никельсодержащих пигментов / В.И. Чепрасова, О.С. Залыгина // Природные ресурсы. – 2017. – №2. – С. 126-133
3. Беленький Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – Л.: Химия. – 1974. – 656 с

## РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЛИНКЕРНОГО КИРПИЧА

Хоружик О.Н., Левицкий И.А. проф., д-р техн. наук  
Белорусский государственный технологический университет

Целью исследования является разработка составом масс и ресурсосберегающей технологии получения клинкерного кирпича с комплексом требуемых физико-химических свойств и применением в качестве основных компонентов местного минерального сырья.

Клинкерный кирпич согласно требованиям стандартов (СТБ 1787–2007 и ГОСТ 530–2012) должен отвечать ряду требований и в зависимости от класса изделия обладать следующими свойствами: иметь низкое водопоглощение (не более 4–6 %), обладать высокими значениями морозостойкости (не менее 100–150 циклов) и механической прочности (не менее 20–30 МПа). Клинкерный кирпич, благодаря высоким эксплуатационным свойствам, обладает широким спектром применения и может использоваться для кладки фундаментов, стен, кладки и облицовки стен в гидротехнических сооружениях, для тротуаров и отмосток.

Следует отметить, что в современном строительстве потребность в клинкерных материалах резко возросла. В настоящее время на белорусском рынке строительных материалов доминирует клинкерная керамика (кирпич и фасонные изделия), импортируемая из Польши и Германии. За последние три года объем ввезенного в Беларусь клинкера вырос в более чем в 3 раза. В этой связи интенсивно проводится поиск источников сырьевых материалов для производства этого вида изделий.

Минералогический и гранулометрический состав глин, а также их количественное соотношение оказывает непосредственное влияние на физико-химические свойства образцов. В связи с этим, в основу исследований принята система, состоящая из смеси полиминеральных глин и суглинка. В качестве непластичного сырья в состав масс вводили гранитоидные отсеvy фракции менее 1 мм, которые имеют двойное свойство – как отощитель на первоначальном этапе и как плавень при обжиге. В интервале температур 750–900 °С сказывается влияние преобладающего количества в составе масс суглинка и тонкозернистого гранитоидного отсева, имеющих повышенное содержание оксидов железа и титана, а также щелочных и щелочноземельных металлов. Они обеспечивают в данной сложной системе образование значительного количества жидкой фазы.

Содержание компонентов в исследованной системе сырьевых материалов составляло, <sup>1</sup>: глина «Городное» – 5–20; суглинок «Фаниполь» – 40–55; гранитоидные отсеvy – 20–40 и глина БК – 0 вводилась в постоянном количестве, составляющем 10.

Химический состав сырьевых компонентов, используемых в работе, приведен в таблице.

Таблица – Усредненный химический состав исходных материалов

| Наименование сырья            | Оксиды и их содержание, % |                                |                                |                   |                  |      |      |                  |        |
|-------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------|------|------------------|--------|
|                               | SiO <sub>2</sub>          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MgO  | CaO  | TiO <sub>2</sub> | п.п.п. |
| Глина «Городное»              | 64,78                     | 17,97                          | 5,65                           | 0,17              | 1,07             | 0,92 | 1,28 | 0,96             | 7,20   |
| Гранитоидные отсеvy           | 61,64                     | 14,86                          | 8,94                           | 3,41              | 2,52             | 3,32 | 4,38 | 0,93             | –      |
| Суглинки «Фаниполь»           | 79,58                     | 9,32                           | 2,45                           | 0,74              | 1,56             | 1,30 | 1,32 | 0,61             | 3,12   |
| Глина «Большая Карповка» БК–0 | 69,84                     | 17,40                          | 3,89                           | 0,09              | 0,43             | 0,09 | 0,14 | 1,53             | 6,59   |

При изучении химического и минералогического состава глин установлено, что тугоплавкая глина месторождения «Городное» (Брестская область) – порода от

<sup>1</sup> Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, мас. %

желтовато-серого, серого до черного цвета. Основными минералами, входящими в ее состав, являются каолинит, монтмориллонит, иллит, а также смешанослойные образования.

Суглинки «Фаниполь» (Минская область) представляют собой желто-серую, местами светло-серую породу, рыхлую, комковатую. Глинистое вещество имеет полиминеральный состав и является неоднородной смесью гидрослюды и каолинита.

Отсевы камнедробления Микашевичского ГОК (Брестская область), используемые в работе, характеризуются следующим гранулометрическим составом (остатки на ситах в %): № 09 – 3,2; № 063 – 7,2; № 0,25 – 2,8; № 0,1 – 26,2; прошедший через 0,1 – 40,6. Главным породообразующими минералами гранитов Микашевичского месторождения РУП «Гранит» являются плагиоклаз (олигоклаз-андезит), щелочной полевой шпат, кварц, небольшие включения биотита и каолинита, единичные зерна эпидота и амфибола.

Глина месторождения «Большая Карповка» марки БК-0 (Липецкая область, Российская Федерация) относится к легкоплавкой, светло-коричневого цвета, отличительной особенностью и критерием при выборе данного сырья являлись низкие значения усадки при сушке. Для всех составов исследуемой системы данное сырье использовалось в одинаковом количестве как постоянная составляющая.

Область исследуемых составов изображена в виде трехкомпонентной системы на рисунке 1.

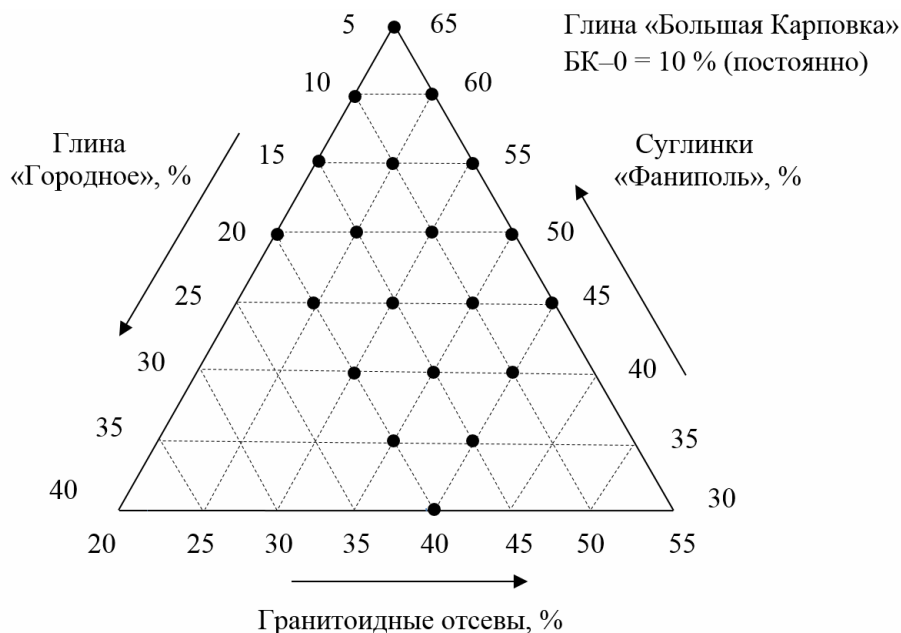


Рисунок 1 – Область исследуемых составов в системе: глина «Городное» – суглинки «Фаниполь» – гранитоидные отсева (содержание глины БК-0 постоянно)

В результате выбора компонентов изучаемой системы и области исследования, произведен синтез керамических образцов. Все сырьевые составляющие предварительно высушивали и просеивали через сито № 1. Образцы готовили из пластических масс при влажности 17–20 % с последующей сушкой в сушильном шкафу при температуре 110–120 °С. Обжиг производили в интервале температур 1050–1120 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1–2 ч.

Расчеты химического состава показали, содержание  $\text{SiO}_2$  в опытных массах составляет 70–76 %, а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в количестве 12–14 %. Повышение температуры обжига до 1000 °С стимулирует образование муллита, количество которого прямо пропорционально увеличению прочностных характеристик образцов. Вместе с тем, соединения кремнезема, щелочных и щелочноземельных металлов образуют стекловидную фазу, которая оказывает скрепляющее действие между частицами и позволяет формировать прочный каркас.

Готовые образцы характеризуются усадкой 3,6–5,2 %, она варьируется в зависимости от температуры обжига, и увеличивается с повышением температуры.

Можно сделать закономерный вывод, что с увеличением температуры обжига этот показатель повышается вследствие более полного спекания черепка и сближения частиц под действием сил поверхностного натяжения расплава. В процессе обжига, по мере повышения температуры, происходит постепенное нарастание количества жидкой фазы, образование которой в материале обусловлено присутствием оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, оксидов железа, а также аморфной кварцевой составляющей. По мере растворения вещества в зонах контакта частиц происходит перенос вещества через расплав, при этом укрупняются кристаллы, сглаживаются их поверхности, что обеспечивает уплотнение материала и увеличение усадки с ростом температуры обжига.

Водопоглощение керамических образцов изменяется от 2,4 до 0,06 %, а их механическая прочность образцов находится в пределах 43,9–57,8 МПа. Износостойкость составляет 0,03–0,07 г/см<sup>2</sup>, морозостойкость – 150 циклов. ТКЛР синтезированных масс имеет значение  $(76,4–83,2) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ . Образцы имеют шоколадный и темно-коричневый насыщенный цвет.

Столь высокие показатели основных физико-механических свойств достигаются в результате протекания высокотемпературных процессов, обеспечивающих формирование плотной структуры. Следует отметить, что повышение температуры обжига значительно влияет на пористость изделий, снижение которой прямо пропорционально уменьшению значения водопоглощения и уплотнению черепка изделия.

Рентгенофазовым анализом образцов, выполненном на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (Германия), установлено наличие муллита, анортита, кварца при незначительном содержании гематита.

С целью изучения тепловых эффектов, происходящих при термообработке масс, проведена дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) на приборе DSC 404 F3 Regasus фирмы Netzsch (Германия). Эндоеффект в интервале температур 50–155 °С обусловлен удалением остаточной физической влаги из глинистых составляющих при температурах 495 и 573 °С наблюдаются эндотермические эффекты, связанные соответственно с разрушением кристаллической решетки каолинита и модификационным переходом кварца. При 725 °С эндоеффект обусловлен разложением магнезита, содержащегося в доломитовой составляющей глинистого сырья. Разложение кальцита фиксируется эндоеффектом при температуре 875 °С. Образование анортита и муллита может быть связано с экзотермическими эффектами, наблюдаемыми при 880 и 1105 °С соответственно.

Структура образцов керамического черепка характеризуется наличием пор небольшого размера, составляющего от 20 до 80 мкм, образованные вследствие выгорания органических примесей и разложения карбонатсодержащих составляющих, а также переходом в расплав зерен полевых шпатов. Микроструктура образцов представлена различными кристаллическими образованиями с четко различимыми зернами кварца различной дисперсности, а также оплавленными зернами полевых шпатов. Границы зерен полевых шпатов и кварца трещиноваты, что свидетельствует об их изменении под действием образующегося расплава.

Таким образом, анализируя опытные значения, можно заключить о возможности выпуска изделий клинкерного кирпича классов А и Б, соответствующих требованиям стандарта СТБ 1787-2007, обладающих повышенными эксплуатационными свойствами (пониженным водопоглощением, высокой механической прочностью и истираемостью), из местного минерального сырья Республики Беларусь.

## СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПАЙКИ И ГЕРМЕТИЗАЦИИ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Гончар А.И., Купрацевич Э.Л.

*Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)*

Широкое использование стекловидных материалов для получения герметичных спаев с металлами и керамикой обусловлено их высокими диэлектрическими характеристиками, химической устойчивостью, прочностью, возможностью эксплуатации при повышенных температурах. Показатели температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) стекловидных материалов могут изменяться в широком диапазоне, что обеспечивает согласование спаев по ТКЛР со спаиваемыми материалами и, как следствие, их термомеханическую прочность. Известные стекловидные материалы для герметизации и спаивания, как правило, имеют достаточно низкую температуру пайки – свинецсодержащие 410–470 °С, бессвинцовые 520–680 °С. Однако в ряде случаев требуются материалы для высокотемпературной пайки – до 1100 °С. К ним относятся герметики для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), имеющие широкий спектр применения – высокоэффективные и экологичные энергетические установки, авионавтика, портативные электронные устройства и др. [1].

Стеклогерметики для ТОТЭ должны обеспечивать согласование по ТКЛР со спаиваемыми материалами: циркониевой керамикой и металлом. Стеклогерметик должен сохранять стабильность состава и свойств в процессе длительной работы при температуре до 900 °С, должно отсутствовать его химическое взаимодействие с материалами конструктивных элементов ТОТЭ. Чтобы обеспечить достаточный срок службы ТОТЭ при высоких температурах (до 900 °С), в качестве герметика предпочтительно использовать стеклокристаллические материалы.

На основе анализа литературных данных в области разработки стеклогерметиков в качестве базовых выбраны системы  $\text{MgO-SrO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-MgO(CaO)-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [2, 3].

Стекла на основе указанных систем синтезированы при температуре 1450 °С в газовой печи периодического действия. Кристаллизационная способность стекол оценивалась по результатам градиентной термообработки в интервале температур 550–1050 °С с выдержкой 15, 30, 45 и 60 мин. В стеклах системы  $\text{MgO-SrO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  кристаллизационная способность возрастает с ростом содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что проявляется в переходе от поверхностной к объемной кристаллизации. С увеличением времени выдержки температурный интервал кристаллизации расширяется.

Стекла системы  $\text{Na}_2\text{O-MgO(CaO)-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  проявляют склонность к объемной кристаллизации в температурном интервале 650–1050 °С. Более широким температурным интервалом кристаллизации обладает стекло с содержанием  $\text{MgO}$  20 мол. %.

Стекла системы  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  характеризуются низкой склонностью к кристаллизации монолитных образцов. Только образцы с повышенным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , составляющим 15–20 мол. %, проявляют склонность к поверхностной кристаллизации при выдержке в течение 45–60 мин.

ТКЛР опытных стекол изменяется от  $40,5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  до  $77,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Более высокие показатели имеют стекла системы  $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ( $69,2\text{--}77,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ), что связано с наличием в их составе оксида щелочного металла.

Для герметизации ТОТЭ стекло используют в порошкообразном состоянии с введением связующего. Обжиг порошкообразных образцов стекол проводился при температуре 1050–1100 °С в течение 30 мин, при этом определены составы стекол, на основе которых формируются плотные стеклокристаллические материалы.

На основе стекол системы  $\text{MgO-SrO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не более 10 мол.% получены плотные стеклокристаллические материалы при температурах обжига 1050–1100 °С. С повышением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  возрастает вязкость стеклофазы, повышается объем кристаллической фазы, поэтому в процессе обжига формируется пористая структура стеклокристаллических материалов.

На основе стекол системы  $\text{Na}_2\text{O-MgO(CaO)-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  получены стеклокристаллические материалы с плотной структурой. При объемном характере кристаллизации данных стекол хорошая растекаемость стеклопорошков обусловлена низкой вязкостью стеклофазы, содержащей оксид натрия.

Структура материалов, полученных на основе стекол системы  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  при обжиге порошкообразных образцов стекол при температуре 1050–1100 °С, является пористой. Это связано, очевидно, с повышенными показателями вязкости и поверхностного натяжения стекол, содержащих до 20 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Показатели ТКЛР являются определяющими при выборе составов стекол для стеклокристаллических материалов, используемых для пайки и герметизации топливных элементов. По данным дилатометрии ТКЛР стеклокристаллических материалов изменяются в диапазоне  $(61-114,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Определены составы стеклокристаллических материалов, которые характеризуются высокими значениями ТКЛР (не менее  $100 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ), что является условием согласования по термическим свойствам материалов ТОТЭ.

Исследование микроструктуры стеклокристаллических материалов проводилось с помощью настольного сканирующего микроскопа с системой химического микроанализа Phenom XL компании PhenomWorld при увеличении  $\times 2000$ . По данным электронной микроскопии в структуре стеклокристаллических материалов имеются призматические и таблитчатые кристаллы. Согласно данным рентгенофазового анализа, проводимого с помощью установки ДРОН-3, основными фазами, выделяющимися в синтезированных стеклокристаллических материалах, являются геленит  $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{SiAlO}_7]$ , диопсид  $\text{MgCa}[\text{Si}_2\text{O}_6]$  и нефелин  $\text{Na}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$ .

По результатам лазерного дисперсионного анализа гранулометрического состава порошков стекол, проводимого с помощью прибора «Analysette 22» фирмы FRITZSCH, размер частиц изменяется от 4 до 40 мкм, при этом преобладает фракция 10–20 мкм. При данном гранулометрическом составе обеспечивается формирование вакуумплотного спая.

Таким образом, по результатам синтеза и исследования стекол систем  $\text{MgO-SrO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-MgO(CaO)-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  установлено, что на основе системы  $\text{Na}_2\text{O-MgO(CaO)-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  могут быть получены стеклокристаллические материалы для формирования высокотемпературных спаев с металлом и керамикой. По технологическим и термическим свойствам синтезированные стеклокристаллические материалы могут быть использованы в качестве стеклогерметика твердооксидных топливных элементов, на основе которых создаются эффективные энергоустановки.

#### Литература

1. Höland W. Glass-ceramic technology / W. Höland, H.B. George. – Hoboken, New Jersey, 2012. – 414 p.
2. Gurbinder K. Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals. – Springer International Publishing Switzerland, 2016. – 408 p.

## РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МАСС И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИЦЕВОГО КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА

Чивиль В. В., Климош Ю. А., к.т.н., доцент

*Белорусский государственный технологический университет*

В настоящее время в строительной отрасли Республики Беларусь большое внимание уделяется решению задач импортозамещения строительных материалов, снижению себестоимости изделий, повышению их долговечности. В связи с этим все большее внимание на рынке строительных материалов уделяется лицевому керамическому кирпичу, который наряду с хорошими прочностными характеристиками и морозостойкостью, обладает эстетическими качествами.

Лицевой керамический кирпич используется для облицовки фасадов зданий. В отличие от рядового керамического кирпича, он характеризуется точностью геометрических размеров, разнообразием форм и цветовых оттенков. Лицевой кирпич может выпускаться полнотелым и пустотелым [1]. Кроме того, лицевой керамический кирпич объемного окрашивания широко используется для реставрационных работ различных зданий и сооружений, в т. ч. памятников архитектуры.

В настоящее время в Республике Беларусь стоит проблема получения качественного лицевого керамического кирпича, основным недостатком которого является наличие дефектов (вкраплений, пятен, недостаточная чистота тона и других). У кирпича, получаемого методом двухслойного формования, главным недостатком является отслоение лицевого слоя в течение непродолжительного периода эксплуатации. Лицевой слой готовят на основе импортируемых огнеупорных глин и добавок.

Целью настоящей работы является получение лицевого керамического кирпича объемного окрашивания на основе белорусского глинистого сырья.

В работе изучены составы керамических масс, полученные на основе тугоплавких и легкоплавких глин месторождений «Городное» (Брестская область), «Городок» (Гомельская область), «Туровское» (Брестская область), «Заполье» (Витебская область), «Гайдуковка» (Минская область), каждая из которых вводилась в количестве от 10 до 70 мас. %. Суммарное содержание глин составляло 80–90 мас. %. Варьирование глин нескольких месторождений осуществляли с целью получения кирпича конкретной цветовой гаммы, т. к. имеется устойчивый спрос на керамический кирпич объемного окрашивания для выполнения реставрационных работ.

Использование тугоплавких глин месторождений «Туровское», «Городок» и «Городное» в сочетании с легкоплавкими глинами способствует расширению интервала спекания керамических масс. Для снижения усадки, повышения термомеханических характеристик, а также улучшения формовочных свойств вводилось 10–20 мас. % отощающих добавок – кварцевый песок, дегидратированная глина, отходы керамзитового производства, бой (брак) керамического кирпича.

Синтез керамических материалов осуществлялся методом пластического формования с сухим способом подготовки масс. Обжиг образцов проводился в электрической печи при температурах 950–1050 °С с выдержкой 1 ч.

В зависимости от сочетания глин синтезированные материалы характеризовались кремовыми, коричнево-оранжевыми и красно-оранжевыми оттенками. Интенсивность окраски образцов усиливается при повышении температуры обжига от 950 до 1050 °С.

При сочетании глин «Заполье» и «Городок» получены керамические материалы, которые характеризуются наименьшей насыщенностью цвета, в основном кремовых и све-тло-оранжевых тонов. Увеличение максимальной температуры обжига от 950 °С до

1050 °С способствует усилению интенсивности цвета лицевого керамического кирпича до коричневатого-оранжевого.

Повышение температуры обжига до 1050 °С способствует уплотнению структуры образцов лицевого керамического кирпича. Так, на основании проведенных исследований установлено, что при комбинации глин «Заполье» и «Городное», а также при использовании сочетаний глин «Заполье» и «Туровское» при температуре обжига 1050 °С возможно получение бездефектных материалов насыщенных коричневатого-оранжевых тонов с наиболее высокими физико-механическими свойствами: кажущаяся плотность – 1797–1917 кг/м<sup>3</sup>, водопоглощение – 11–13 %, прочность при изгибе – 8,6–16,5 МПа, морозостойкость – более 35 циклов.

Также нами изучено влияние на цветовые характеристики керамического кирпича такого окрашивающего компонента, как желтая охра.

Охра (от др. греч. бледно-желтый) – природный железосодержащий пигмент (от светло-желтого, золотистого до красного цвета). Эти пигменты обладают высоким качеством: укрывистость 60–80 г/м<sup>2</sup>, маслосмолемкость 25–35 г/100 г, рН водной вытяжки 7–8, устойчивы к действию щелочей, кислот, органических растворителей, отличаются высокой свето- и атмосферостойкостью.

Образцы керамических материалов получали методом пластического формования с сухим способом подготовки шихты. Обжиг полученных керамических материалов проводили в электрической печи при температуре от 950, 1000 и 1050 °С с выдержкой в течение 1 ч.

Установлено, что синтезированные образцы лицевого кирпича при введении охры в количестве 2–5 мас. % (сверх 100 %) характеризовались желтовато-кремовыми и кремово-оранжевыми оттенками. Также, изделия характеризовались чистотой тона, равномерной окраской, отсутствием дефектов лицевой поверхности.

Установлено, что введение охры в количестве 10–15 мас. % и обжиге при температуре 950–1000 °С усиливает интенсивность окраски керамического кирпича до оранжевого и оранжево-красного оттенков.

Физико-химические свойства полученных образцов следующие: кажущаяся плотность – 1848–1916 кг/м<sup>3</sup>, водопоглощение – 13–16 %, прочность при изгибе – 3,2–15,3 МПа, морозостойкость – более 35 циклов.

Фазовый состав синтезированных образцов лицевого керамического кирпича представлен  $\alpha$ -кварцем, анортитом, гематитом. Наибольшая интенсивность дифракционных максимумов принадлежит  $\alpha$ -кварцу, что вполне закономерно, так как местные глины, как правило, содержат значительное количество свободного кварца.

Изучение структуры образцов с помощью оптической микроскопии показало, что текстура материалов однородная и мелкозернистая, в структуре преобладает аморфизированное глинистое вещество, имеются мелкие равномерные распределенные поры.

По результатам проведенных испытаний установлено, что наиболее важными факторами, влияющими на процессы формирования цветовых характеристик и свойств изделий, являются сочетания глинистых компонентов и условия спекания керамических материалов (температурно-временные условия обжига), химико-минералогический состав опытных масс.

Проведенные расчеты показали, что опытные керамические массы содержат SiO<sub>2</sub> в количестве 63–72 % и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количестве 11–16 %.

Варьирование глин различного химико-минералогического состава, использование охры в количестве 2–5 мас. % (сверх 100 %) позволяет получать объемно-

окрашенный керамический кирпич широкой цветовой гаммы, высокой чистоты тона. Такой кирпич в настоящее время востребован при реставрации зданий.

Литература

1. ГОСТ 530–2012 Кирпич и камень керамические. Общие технические условия.

## **ПРИМЕНЕНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В СОСТАВАХ МАСС ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА**

Чивиль В. В., Ларионов П. С., Павлюкевич Ю. Г. к.т.н, доцент,

Климош Ю. А. к.т.н., доцент, Шиманская А. Н. к.т.н., ассистент

*Белорусский государственный технологический университет*

Объемно-окрашенный керамический кирпич используется для облицовки фасадов зданий. В отличие от рядового керамического кирпича, он характеризуется точностью геометрических размеров, разнообразием форм и цветовых оттенков. Лицевой кирпич может выпускаться полнотелым и пустотелым.

В производстве керамического кирпича чаще всего используется легкоплавкое глинистое сырье – красножгущиеся глины, суглинки, глинистые сланцы и другие. Такие глины представляют собой полиминеральную смесь, состоящую из минералов группы монтмориллонита и гидрослюд, реже – каолиновой группы.

Следует отметить, что в последнее время для производства керамического кирпича используются бораты (колеманит, улексит и другие), которые служат источником оксидов кальция и одновременно содержат флюсующий компонент –  $B_2O_3$ , что позволяет улучшить физико-химические свойства изделий (повысить механическую прочность и морозостойкость, уменьшить водопоглощение), снизить температуру обжига кирпича, используя для его производства глинистый компонент низкого качества. Кроме того, такое сырье обеспечивает отбеливание (осветление) керамических изделий.

В связи с этим цель представленной работы заключается в разработке составов керамических масс для изготовления объемно-окрашенного керамического кирпича, обладающего требуемым комплексом физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик, с использованием борсодержащих минералов.

Задачами исследований являются установление возможности применения молотого улексита и колеманита для получения объемно-окрашенного кирпича светлой цветовой гаммы, а также выявление закономерностей изменения физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик полученных изделий во взаимосвязи с температурно-временными режимами обжига.

Объектом исследования является керамическая масса, используемая в производстве кирпича на двух крупнейших предприятиях Республики Беларусь – ОАО «Радошковичский керамический завод» и ОАО «Керамин». В качестве основного сырьевого материала на указанных предприятиях применяется легкоплавкая глина месторождения «Гайдуковка» (Минская область), отощителями являются кварцевый песок, гранитоидные отсева и другие. Однако керамический кирпич, полученный на основе глины «Гайдуковка», отличается недостаточной чистотой тона и наличием контактных пятен.

В настоящей работе для получения объемно-окрашенного керамического кирпича светлых тонов в керамическую массу дополнительно вводились следующие компоненты: Eticol Ceramic, колеманит и молотый улексит. Ввиду того, что используемое борсодержащее сырье является дорогостоящим, его содержание в керамической массе ограничено до 0,5–1,0 мас. % (сверх 100 %).

Улексит молотый  $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$  (ООО «Этипродактс», Турция) имеет триклинную кристаллическую структуру. Насыпная плотность – 1955 кг/м<sup>3</sup>. Размер

частиц – 45 или 75 мкм. Молотый улексит плохо растворим в воде (при 40 °С растворяется 32,25 %). Температура плавления чистого улексита составляет 870 °С.

Колеманит молотый  $2\text{CaO}\cdot 3\text{V}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ООО «Этипродактс», Турция) кристаллизуется в моноклинной сингонии. Обладает твердостью по шкале Мооса, равной 4,5, и насыпной плотностью – 2420 кг/м<sup>3</sup>. Колеманит содержит  $40,00\pm 0,50$  %  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Плохо растворяется в воде (при 40 °С растворяется 10,30 %). Плавление колеманита начинается при температурах более 950 °С.

Eticol Ceramic  $2\text{CaO}\cdot 3\text{V}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ООО «Этипродактс», Турция) – продукт класса колеманита. Отличается от колеманита более высоким содержанием  $\text{V}_2\text{O}_3$  (в среднем на 1,5–2 %) и меньшей летучестью  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Гранулометрический состав Eticol Ceramic: частицы размером менее 75 мкм – более 82 %.

Синтез керамических материалов осуществляли методом пластического формования с сухим способом подготовки сырья и шихты. Обжиг образцов проводился в электрической печи (Nabertherm, Германия) при температурах 950, 1000 и 1050 °С с выдержкой 1 ч, а также в туннельной печи в производственных условиях ОАО «Радощковичский керамический завод», выдержка при максимальной температуре (995 °С) в которой составляла 14,4 ч.

Установлено, что использование указанных добавок способствует осветлению черепка изделий. Так, при введении в состав керамической массы Eticol Ceramic синтезированы образцы объемно-окрашенного кирпича кремового и розовато-бежевого цветов. Керамические изделия, содержащие 0,5–2,0 мас. % (сверх 100 %) улексита-75 и улексита-45 отличаются светлой кремовой и розовато-бежевой цветовой гаммой. Добавка 0,5–2,0 мас. % (сверх 100 %) колеманита способствует получению кирпича светлых кремовых, розовато-бежевых и желтовато-кремовых тонов. Следует отметить, что с целью исключения возможности образования контактных пятен рекомендуется осуществлять садку изделий «на постель» после формования с помощью кантователя, а также оптимизировать режимы сушки и обжига.

При введении в состав керамической массы сверх 100 % 0,5 мас. % Eticol Ceramic; 0,5–2,0 мас. % молотого улексита; 0,5–1,0 мас. % колеманита получены образцы керамического кирпича, обладающие требуемым комплексом физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик: общая усадка составляет 2,72–7,25 %; водопоглощение – 9,8–17,3 %; пористость – 19,1–32,1 %; кажущаяся плотность – 1704–1950 кг/м<sup>3</sup>; механическая прочность при изгибе – 6,3–15,4 МПа; механическая прочность при сжатии – 18,9–46,2 МПа; марка кирпича по прочности – М175–М250. Это обеспечивается за счет формирования в процессе термообработки плотного, однородного материала, в структуре которого равномерно распределены поры преимущественно округлой, реже продолговатой формы.

Термический анализ керамических масс показал, что при нагревании в них протекают процессы разложения и фазообразования, закономерные для керамических масс, содержащих легкоплавкие полиминеральные глины. Кроме того, в интервале температур от 300 до 400 °С, а в случае использования улексита, до 700 °С наблюдается удаление химически связанной воды из структуры кальцийсодержащих добавок, что необходимо учитывать при обжиге кирпича. Следовательно, в зоне подогрева туннельной печи необходимо обеспечить медленное и равномерное удаление воды из кристаллической решетки улексита и колеманита.

Микроструктура образцов представлена агрегатами аморфизированного глинистого компонента сложного состава, стекловидной фазой и различными по размерам и форме порами.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о возможности применения борсодержащих компонентов Eticol Ceramic, молотого

улексита и колеманита для производства объемно-окрашенного кирпича светлых оттенков, соответствующего требованиям нормативно-технической документации по физико-химическим свойствам и эксплуатационным характеристикам, а также внешнему виду.

## **ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

Мухлядо В.И., ст. гр. ХТиТ-9,

Научный руководитель ст. препод., к.т.н. Попов Р.Ю.

*УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)*

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) – экзотермический химический процесс горения, протекающий в автоволновом режиме в смесях порошков и приводящий к образованию полезных конденсированных продуктов, материалов и изделий. СВС представляет собой режим протекания экзотермической реакции, в котором тепловыделение локализовано в узком слое и передается от слоя к слою путём теплопередачи.

Понятие самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) подразумевает процесс реализации экзотермической реакции в смесях химических элементов и соединений, в ходе которой практически отсутствует газовыделение и образуются ценные конденсированные продукты [1-6]. Достоинство технологии СВС заложено в самом принципе – использование выделяющегося тепла химических реакций вместо нагрева вещества от внешнего источника, поэтому СВ – процессы успешно конкурируют с традиционными энергоёмкими технологиями. Порошковую смесь (шихту) помещают в реактор и в газовой среде производят локальное инициирование процесса (зажигание). Затем происходит самопроизвольное распространение волны горения, охватывающую всю смесь, завершение реакции и остывание синтезированного продукта.

Огнеупорные покрытия, получаемые в режиме СВС, предназначены для защиты от коррозионного влияния различных сред и от воздействия к термическому удару огнеупорных керамических материалов тепловых агрегатов.

Причинами применения СВ – технологии для получения покрытий являются: простота получения защитного слоя; повышение прочности футеровки; увеличение срока службы тепловых агрегатов; возможность ремонта тепловых агрегатов без полной замены футеровки; использование для материалов футеровки более дешевых огнеупоров, за счет их защиты при нанесении СВС покрытия; использование выделяющегося тепла химических реакций вместо нагрева вещества от внешнего источника. Достоинством данного метода является способность синтезировать огнеупорную керамику при незначительных энергетических затратах, необходимых только для инициализации процесса горения.

Для большинства составов эта температура составляет 600 – 900 °С. Обеспечение данного процесса предусматривает использования металлического алюминия или магния – металлов, способных поддерживать горение смеси при естественных условиях. Недостатками такого метода являются сложность и быстрота протекания процесса, что не всегда позволяет достигать необходимых результатов. Существенная скорость процесса осложняет возможность его регулирования, а образующиеся при синтезе материала соединения в следствие развития высоких температур, достигающих порой 2000 °С, а также быстроты их образования, зачастую, приводит к нарушению целостности изделий или образованию дефектов в их структуре.

Для приготовления экспериментальных композиций использовались следующие сырьевые материалы: алюминиевая пудра марки ПАП-1 или ПАП-2 (ГОСТ 5494 – 95),

глина месторождения «Лукомль-1», натрий кремнефтористый (ГОСТ 87 – 77), оксид железа (III), электрокорунд (ГОСТ 28818 – 90), каолин месторождения «Просьяновский» природный, гранитоидные отсе́вы (ГОСТ 8267-93), нефелин-сиенит, бутылочный стеклобой (ГОСТ Р 52233-2004), кроме того в состав вводился отход глазурей, образующийся на ОАО «Керамин». Отмечается, что введение его способствует не только спеканию покрытия, но и насыщению материала  $ZrO_2$ , который может обеспечивать кристаллизацию полезных для прочностных свойств фаз, например, муллита.

Важной составляющей массы является кремнефтористый натрий – являющийся активным компонентом смеси, обеспечивающий интенсивное формирование стекловидной фазы совместно с другими компонентами шихты (например, оксидом железа).

Сырьевые смеси готовились путём смешения в сухом виде исходных сырьевых компонентов, предварительно взвешенных на весах согласно рецептуре. Перемешивание смесей проводилось в валковой мельнице в течение 15 – 20 мин с использованием фарфоровых мелющих тел. Процесс смешивания производился до получения однородной массы, которая затем просеивается через сито с размерами ячейки 0,1 мм для повышения однородности. В подготовленную массу добавляли связующее, в качестве которого выступало жидкое стекло, а также добавлялась вода. Полученную суспензию с помощью кисти наносили на поверхность очищенного и увлажненного образца огнеупора. Толщина нанесенного покрытия составляла 1 – 2 мм. После сушки в естественных условиях, осуществлялся обжиг в электрических муфельных печах, скорость подъема температуры составляла 150 – 200 °С/ч.

Образцы оптимального состава, полученные по указанной технологии и обожженные при температуре 1150 °С, характеризовались следующим набором свойств: водопоглощение – 16,0 %; открытая пористость – 21,0 %; кажущаяся плотность – 1348 кг/м<sup>3</sup>; твердость по шкале Мооса 8, теплопроводность (Т=200 °С) находится в интервале 0,400-0,548 Вт/м·К. Анализ данных рентгенофазового исследования большинства образцов составов свидетельствует о том, что основными кристаллическими фазами покрытий являются  $\alpha$ -кварц (или его разновидности), корунд, гематит, а также целый ряд твердых растворов криптокристаллической структуры (алюмосиликаты кальция и натрия) по своему химическому составу близкому к плагиоклазу.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / А.Г. Мержанов. – Москва: Химия, 1983. – 144 с.

2 Петюшик, Е.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / Е.Е. Петюшин, В.Е. Романенков, С.М. Ушеренко. – Минск: МИПК при БГПА, 2000. – 66 с.

3 Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская. – М.: Химия, 1984. – 402 с.

4 Мержанов, А.Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса / А.Г. Мержанов, А.М. Столин. – Москва: ИСМАН, 2003. – 367 с.

5 Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие. / Под научной редакцией В. Н. Анциферова. – М.: Машиностроение, 2007.

6 Шихта для изготовления защитно-упрочняющего композиционного керамического покрытия: пат. 12972 С 1 РБ, МПК (2009) С 04В 41/87 С 04В 35/65 / А.Т. Волочко, К.Б. Подболотов, Е.М. Дятлова; Заявитель: Государственное научное учреждение «Физико-технический инсти-тут Национальной академии наук

Беларуси». – а 20081342; заявл. 2008.10.24; опубл. 2009.04.30 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://byrpatents.com>. – Дата доступа: 21.12.2017.

## РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мисюк В.С., магистрант кафедры ТСиК,

Научный руководитель доц., к.т.н. Дятлова Е.М., ст. препод., к.т.н. Попов Р.Ю.

*Белорусский государственный технологический университет*

Керамические изоляционные материалы являются наиболее массовым видом технической керамики. Широкое распространение данные материалы получили, благодаря своим хорошим диэлектрическими и механическими свойствам. Все электрокерамические материалы негигроскопичны, стойки к атмосферным воздействиям, устойчивы к электрическому и тепловому старению. Многие из них имеют малый тангенс угла диэлектрических потерь, высокую термические и химическую устойчивость, высокую механическую прочность. Целью настоящей научно-исследовательской работы является разработка составов масс керамических высокотемпературных электроизоляционных изделий, обладающих комплексом свойств (высокие значения удельного объемного сопротивления при нагревании, нулевым водопоглощением, низким значением температурного коэффициента линейного расширения, высокой химической устойчивостью) для использования в качестве изолирующего материала в местах с высокими температурами.

Для получения высокотемпературных керамических изоляторов была использована высокоглиноземистая область системы  $Al_2O_3-SiO_2$ , с добавлением минерализаторов в виде оксидов  $MgO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $B_2O_3$  и  $CaF_2$ . В качестве сырьевых материалов для изготовления опытных образцов использовались: глина «Веско-Гранитик», технический глинозём, карбонат бария, карбонат стронция, карбонат магния, борная кислота, фтористый кальций. Минерализующие добавки использовались в количестве 2–5 %. Отмечается, что минимальный показатель водопоглощения образцов керамики достигался при использовании комплекса добавок  $SrO$ ,  $CaF_2$  и  $BaCO_3$  и приближался практически к нулю. Дилатометрические исследования показали, что ТКЛР керамики находится в пределах допустимых значений, соответствующих требованиям, предъявляемым к высокотемпературным керамическим изоляторам и составляют  $5,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  (при температуре 300 °C), существенных отклонений ТКЛР для всех образцов исследуемых составов не наблюдалось. Данные рентгенофазового анализа позволили определить фазовый состав синтезированной керамики в которой присутствуют преимущественно  $\alpha$ -корунд и в ничтожном количестве муллит. Преобладающее количество  $\alpha$ -корунда благотворно влияет на огнеупорность изделий, обеспечивает более высокую температуру плавления и эксплуатации керамики и, кроме того, увеличивают значения электрического сопротивления.

По результатам исследований установлено, что совместное ведение комплекса минерализаторов таких как  $SrO$ ,  $CaF_2$  и  $BaCO_3$  снижает водопоглощения, практически до нуля при температуре синтеза 1350 °C, синтезированные материалы имеют довольно высокие значения электросопротивления ( $0,8 \cdot 10^{11}$  при 300 °C и  $0,2 \cdot 10^7$  Ом·м при 500 °C), что сравнимо со значениями электрофарфора ( $5-7 \cdot 10^{11}-10^{12}$  Ом·м) и допустимые показатели температурного коэффициента линейного расширения.

**КОМБИНИРОВАННЫЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

Хмылко Л.И., к. х. н.; доцент

*Белорусский государственный технологический университет (г. Минск)*

Одновременно с усиливающимся загрязнением водных объектов при сбросе промышленных сточных вод происходит безвозвратная потеря больших количеств ценных компонентов, которые могут использоваться в повторных циклах [1]. Прежде всего, это касается химико-гальванических производств, где интенсивность водопотребления и токсичность сбросов, содержащих тяжелые и цветные металлы, стоят на одном из первых мест. Основной причиной, затрудняющей внедрение в производство эффективных методов извлечения загрязняющих компонентов из сточных вод таких производств, является их высокая стоимость, энерго- и материалоемкость. Наиболее перспективным с точки зрения экономики и экологии является использование комбинированных технологий очистки, в частности, прямого электролиза для регенерации, утилизации, очистки концентрированных металлосодержащих стоков, и последующего применения различных способов очистки разбавленных растворов (сорбции, электродиализа, ионного обмена, электро-, гальванокоагуляции) с целью снижения содержания металлов в растворах до экологически безопасной концентрации.

Наиболее эффективными методами очистки разбавленных растворов электролитов являются сорбционные методы с использованием композиционных материалов [2]. К ним можно отнести волокнистые материалы, модифицированные веществами с высокими ионообменными свойствами, например, древесина и другие целлюлозосодержащие материалы, лигнин, а также глины различного состава. Такие материалы хорошо сочетают фильтрационные, адсорбционные и ионообменные свойства и имеют преимущество перед гранулированными сорбентами. Они имеют развитую внешнюю поверхность, удобную для использования форму, подобную частицам ионообменных смол, большое количество функциональных поверхностных групп, низкую стоимость.

В данной работе представлены результаты, полученные при изучении условий очистки медьсодержащих растворов гальванических производств. Весь процесс состоит из трех стадий:

- электрохимическое выделение катионов меди из концентрированных растворов и снижение концентраций ионов меди (II) до 1-0,8 моль/л;
- очистка полученных разбавленных растворов сорбентами на основе фосфорилированной древесины;
- конечная очистка разбавленных растворов в интервале концентраций 0,05-0,01 моль/л глинистыми материалами вплоть до полного удаления меди (II).

Для изучения возможности применения электрохимического метода для очистки концентрированных стоков от ионов  $\text{Cu}^{2+}$  был использован метод прямого электролиза. В качестве катода использовали титан с гладкой поверхностью, который обеспечивает легкость съема катодного осадка, обладает высокой коррозионной стойкостью и длительным ресурсом работы. Объектами исследования являлись сернокислые электролиты меднения с максимальным содержанием ионов меди 30,0 г/дм<sup>3</sup>.

Проведенные исследования показали, что процесс катодного извлечения меди из концентрированных стоков химико-гальванических производств целесообразно проводить при температуре 18-20 °С и плотности тока 0,5-2,5 А/дм<sup>2</sup>. При этом минимальное содержание ионов меди в растворе может достигать 0,1 г/дм<sup>3</sup>. Однако более экономически обосновано проводить электрохимическую очистку исследуемых электролитов от ионов меди до концентраций 1,0-1,5 г/дм<sup>3</sup>. Это существенно

позволяет снизить энергозатраты и выделить медь в виде компактных катодных осадков с достаточно высоким выходом по току.

Очистку разбавленных растворов до концентрации ионов меди, не превышающей ПДК, проводили с использованием сорбционных методов. Были получены сорбенты на основе древесины и целлюлозы, предназначенные для поглощения ряда катионов металлов в водных растворах электролитов [3]. Основными стадиями процесса получения сорбента являются: пропитка древесины, лигнина и целлюлозы в фосфорилирующем растворе (состав: мочевины и фосфорная кислота при определенном их соотношении) и термообработка сорбента при 150-160°C в течение 60 мин.

Изучена сорбционная способность исследуемых материалов по отношению к катионам  $\text{Cu}^{2+}$ . Поглотительная способность сорбентов исследовалась в статических и динамических условиях. Сорбционные свойства синтезированных материалов по отношению к ионам меди изучались в водных растворах, содержащих 1,5-0,5 г/дм<sup>3</sup> ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Установлено, что сорбционная емкость полученных материалов достаточно высока и близка к емкости промышленных катионообменников (2,0-3,5 мэкв/г) в зависимости от концентрации растворов. При этом содержание ионов  $\text{Cu}^{2+}$  снижается до 0,01-0,001 г/дм<sup>3</sup>.

На завершающем этапе очистки полученных очень разбавленных растворов с целью практически полного удаления катионов меди (II) проводилась сорбция модифицированными глинистыми материалами с высоким содержанием поверхностных кислородсодержащих функциональных групп.

Результаты исследований позволяют сделать вывод, что электрохимический метод целесообразно использовать для извлечения ионов меди (II) до содержания 1,0-1,5 г/дм<sup>3</sup>, а последующую очистку проводить с использованием сорбентов, полученных модифицированием природных материалов.

Проведенные исследования могут быть теоретической основой для разработки экологически безопасных комплексных комбинированных технологий очистки концентрированных и разбавленных вод химико-гальванических производств от ионов цветных металлов.

#### Литература

1. Смирнов Д.Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Д.Н. Смирнов, В.Е. Бенкин. – М.: Металлургия, 2000. – 306 с.
2. Способ очистки сточных вод: пат. 10334 ВУ, МПК (2006) С 02 F 1/28, В 01 J 20/22, С 02 F 1/62/ И.Л. Жукова, С.Е. Орехова, В.А. Ашуйко, Л.И. Хмылко; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. - № а20050654; заявл. 30.06.2005; опубл. 22.11.2007.
3. Жукова И.Л., Орехова С.Е., Хмылко Л.И. Сорбенты на основе целлюлозосодержащих материалов и их утилизация // Экология и промышленность России. М., 2009. №6. С. 30-34.

## **ОДЕРЖАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНОГО З ВІДХОДІВ ЦУКРОВОГО ВИРОБНИЦТВА З ДОДАВАННЯМ ФЕРМЕНТАТИВНОЇ ДОБАВКИ**

Судакова Д.О. ХТНР-14-1д, Гром А.А.ХТІ-17-1д,Іванченко А.В.

Іванченко А. В., доцент, к.т.н.

*Дніпровський державний технічний університет, Кам'янське*

Актуальність вибраної теми полягає розробці наукових основ технології переробки вторинної сировинна установці анаеробного зброджування в мезофільному режимі (при температурі 33 °С) з додаванням ферментативної добавки. В подальшому утворюється зброжений осад, який можна використовувати як біомінеральне добриво. Перевагою біомінерального добрива, в порівнянні зі

звичайними мінеральними, є те, що мінеральні добрива чинять негативний вплив на здоров'я людини і ґрунт. Мінеральні добрива у вигляді гранул або розчинів засвоюються тільки на 35–50%, решта відкладається у вигляді нітратів в продуктах і ґрунтах. У свою чергу, вирощені продукти погано впливають на організм людини.

Метою роботи є переробка вторинної сировини у біомінеральне добриво на установці анаеробного зброджування, а саме бурякового жому – відходу цукрового виробництва, з використанням ферментативної добавки (молочної сироватки).

Після одержання кінцевого продукту в цукровій промисловості залишається велика кількість органічних відходів у вигляді жому. Після переробки на цукровому заводі утворюється жом, який в більшості випадків відправляється на звалища або полігони захоронення промислових відходів і завдає непоправної шкоди навколишньому середовищу, оскільки при тривалому зберіганні жому утворюється велика кількість масляної кислоти. Деякі цукрові заводи спільно з сільгоспвиробниками ініціюють внесення жому в ґрунт в якості угноувального кошти.

Одним з найбільш простих способів переробки органічних відходів є їх ферментація анаеробним способом.

В Україні вже кілька років застосовується нова енергозберігаюча технологія переробки органічних відходів в біомінеральне добриво. Ця технологія дозволяє отримати за допомогою анаеробного зброджування натуральне біомінеральне добриво, яке містить у великій кількості біологічно активні речовини, велику кількість мікроелементів.

Щоб отримати якісне біомінеральне добриво і біогаз необхідно побудувати реактор анаеробного зброджування, обов'язковою умовою є підтримка постійної температури, а також герметичності, далі потрібно установити мішалку, а також нагрівальний елемент.

За підтримки університету на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин, створено лабораторну установку, на ній одержали біогаз і біомінеральне добриво зі співвідношенням вихідних компонентів «цукровий буряк : сироватка» 1:1. Визначено вологість цукрового буряка й сироватки до бродіння, вона становила 84,17%, після зброджування показник складав 89,51%. Визначено зольність добрива перед зброджуванням, що становить 22,15%. Варто зазначити, що після анаеробного зброджування цей показник збільшився майже у три рази (65,76%). Після 21 доби зброджування одержали 295,5 мл біогазу з 0,5 кг сировини.

На завершення хотілося сказати, що одержане добриво можна використовувати як для власних цілей, так і продажу. У багатьох країнах це дуже вигідний бізнес, оскільки собівартість виробництва одного літра добрив становить максимум 10–15 центів за наявності лінії сушки і комплектації (якщо не фасувати, собівартість дорівнює нулю), а оптова ціна на внутрішньому ринку – \$ 1–1,5.

## **ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕХНОЛОГІЙ УТИЛІЗАЦІЇ $\text{Cr}^{6+}$ ВМІСНИХ СТИЧНИХ ВОД ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ НА ОСНОВІ SWOT-АНАЛІЗУ**

Григоренко Ю.Ю. студентка гр.ПЕО-14Д, Шорохов М.М. аспірант,

Суворін О.В. д.т.н., професор, Заїка Р.Г., к.т.н, доц.

*Східноукраїнський національний університет імені В.Дала*

З'єднання шестивалентного хрому широко використовуються в сучасних шкіряних, хімічних, радіотехнічних виробництвах та гальванічних виробництвах. Всі ці виробництва є потужними джерелами утворення  $\text{Cr}^{6+}$ -вмісних стоків різних за складом

компонентів та концентрацією (від декількох сотень г/л – для відпрацьованих електролітів до декількох десятків г/л – для промивних вод).

Переважає більшість з'єднань  $\text{Cr}^{6+}$ , за винятком малорозчинних сполук, наприклад, хроматів барію, свинцю і т.ін, мають яскраво виражену токсикологічну та канцерогенну дію, що зумовлює жорсткі обмеження їхньої присутності в навколишньому природному середовищі. В повітрі ГДК  $\text{Cr}^{6+}$  в перерахунку на  $\text{CrO}_3$  становить від 0,01 до 5 мг/м<sup>3</sup> в залежності від хромвмісної речовини [1]. Лімітуючий показник шкідливості для хрому - санітарно-токсикологічний, клас небезпеки - 3.

Для очищення водних розчинів від сполук  $\text{Cr}^{6+}$  пропонується використовувати велику кількість методів. До них відносять хімічні, фізико-хімічні, механічні та біологічні. Хімічні методи поділяються на нейтралізацію, окислення, відновлення та реагентні методи; фізико-хімічні поділяються на коагуляцію, флокуляцію, сорбцію, іонний обмін, екстракцію, мембранні методи (зворотний осмос, ультрафільтрацію), методи перетворення (деструкцію, електрокоагуляцію), методи поділу (електродіаліз, електрофлотацію) та комбіновані.

На сьогодні для порівняння ефективності очищення і чіткого уявлення про наслідки очищення виробничих стічних вод запропоновано використовувати SWOT-аналіз [2]. Він являє собою метод стратегічного планування, що полягає у виявленні факторів впливу внутрішнього і зовнішнього середовища організації і поділі їх на категорії, які складають матрицю SWOT-аналізу.

Матриця SWOT-аналізу зазвичай складається з 4 основних полів: Strengths (сильні сторони), Weaknesses (слабкі сторони), Opportunities (можливості) і Threats (загрози). Сильні (S) і слабкі (W) сторони є факторами впливу внутрішнього середовища об'єкта аналізу (на що сам об'єкт здатний реагувати); можливості (O) і загрози (T) є факторами зовнішнього впливу середовища (які можуть впливати ззовні і при цьому не можуть контролюватися самим об'єктом).

На основі SWOT-аналізу нами здійснено оцінку декілька методів очищення виробничих стічних вод від  $\text{Cr}^{6+}$ , а саме, методи іонного обміну, адсорбції та електродіалізу. Кожен із методів має свої переваги, недоліки, загрози, що виникають у зовнішньому середовищі та можливості процесу, використання яких створює нові переваги.

Електродіаліз - процес сепарації іонів солей, здійснюваний в мембранному апараті під дією постійного електричного поля. Рухомою силою цього процесу є градієнт електричного потенціалу. Під дією електричного поля катіони переміщуються у напрямку до негативного електроду (катода), аніони рухаються у напрямку до позитивно зарядженого електроду (анода). При правильній комбінації мембран обох типів спостерігається поділ іонів розчину, який увійшов, при цьому утворюється знесолений потік (ділуат), і потік концентрований (концентрат). Метод електродіалізу доцільно застосовувати для очищення стоків після процесів гальванічних покриттів. Це дає можливість не тільки повторно використовувати очищену воду і регенеровані кислоти, але і утилізувати сконцентровані речовини [3]. Результати SWOT-аналізу очищення промислових стічних вод від  $\text{Cr}^{6+}$  методом електродіалізу наведені в таблиці 1.

Метод іонного обміну заснований на обміні між іонами, що знаходяться в розчині, і іонами, присутніми на поверхні іонообмінної смоли. Процес іонного обміну є періодичним і складається з декількох стадій: очищення води або розчину, промивка іоніта, регенерація іоніта, остаточне відмивання іонообмінника. Оскільки  $\text{Cr}^{6+}$  знаходиться в розчиненому стані, іони зв'язуються зі смолою і витісняють раніше пов'язані іони (зазвичай  $\text{Cl}^-$  або  $\text{OH}^-$  іони).

Таблиця 1. Аналіз очищення промислових стічних вод від  $\text{Cr}^{6+}$  методом електродіалізу

| Сильні сторони (переваги процесу)   | Слабкі сторони (недоліки процесу)  |
|---|--|
| очищення до вимог ГДК;<br>повернення очищеної води до 60% в оборотний цикл;<br>простота конструкції апаратури;  | дорожнеча і дефіцитність мембран;<br>складність експлуатації;<br>відсутність селективності (захисту);<br>значні витрати електроенергії;                              |
| Можливості процесу  | Загрози  |
| відсутність фазових переходів при відділенні домішок, що дозволяють вести процес при невеликій витраті енергії;<br>можливість проведення процесу при кімнатних температурах без застосування або з невеликими добавками хімічних реагентів. | чутливість до зміни параметрів вод, які проходять очистку;<br>необхідність попереднього очищення стічних вод від масел, ПАР, розчинників, органіки, зважених часток; |

Після того, як смоли акумулювали хром в достатній кількості обмінних реакцій, відбувається прорив порогового значення зв'язків і його відновлення до  $\text{Cr}^{3+}$  [4]. Результати SWOT-аналізу очищення промислових стічних вод від  $\text{Cr}^{6+}$  методом іонного обміну наведені в таблиці 2.

Таблиця 2. Аналіз очищення промислових стічних вод від  $\text{Cr}^{6+}$  методом іонного обміну

| Сильні сторони (переваги процесу)   | Слабкі сторони (недоліки процесу)   |
|---|---|
| очищення до вимог ГДК;<br>повернення очищеної води до 95% в оборот.                             | велика витрата реагентів для регенерації іонітів та обробки смол;<br>періодичність процесу;<br>громіздкість обладнання.   |
| Можливості процесу  | Загрози   |
| можливість утилізації важких металів;<br>можливість очищення в присутності ефективних лігандів. | утворення вторинних відходів - елюатів, що вимагають додаткової переробки;<br>необхідність попереднього очищення стічних вод від масел, ПАР, розчинників, органіки, зважених часток;<br>необхідність попереднього поділу промивних вод від концентратів;<br>висока вартість смол. |

Метод адсорбції полягає в поглинанні речовини поверхневим шаром сорбенту, в якості яких використовують синтетичні сорбенти, деякі відходи виробництва (золу, шлаки), мінеральні сорбенти (глини, силікагелі, алюмогелі, гідрати оксидів) та активоване вугілля. Процес адсорбційного вилучення  $\text{Cr}^{6+}$  проводиться при інтенсивному перемішуванні адсорбенту з розчином, відстоюванні і подальшій фільтрації розчину. Шестивалентний хром адсорбується на активованому вугіллі у вигляді аніонів, таких як  $\text{HCrO}_4^-$  і  $\text{CrO}_4^{2-}$  [5]. Результати SWOT-аналізу очищення промислових стічних вод від  $\text{Cr}^{6+}$  адсорбційним методом наведені в таблиці 3.

Склавши матрицю SWOT-аналізу, маємо чітке уявлення про кожен із методів очищення виробничих стічних вод від  $\text{Cr}^{6+}$ . Можемо зробити висновок, що серед розглянутих методів обмежену придатність через проблеми в полях «Недоліки процесу» і «Загрози» мають методи електродіалізу та іонообміну.

Таблиця 3. Аналіз очищення промислових стічних вод від  $\text{Cr}^{6+}$  методом адсорбційного очищення

| Сильні сторони (переваги процесу)   | Слабкі сторони (недоліки процесу)  |
|---|--|
| очищення до вимог ГДК;<br>відсутність вторинного забруднення вод, які пройшли очищення;<br>можливість використання як адсорбентів відходів виробництв | висока вартість і дефіцитність сорбентів;<br>велика витрата реагентів для регенерації сорбентів;<br>короткий період експлуатації сорбентів.    |
| Можливості процесу  | Загрози  |
| можливість спільного видалення різних за своєю природою домішок;<br>можливість рекуперації (повернення) сорбованих речовин.                           | утворення вторинних відходів, що потребують додаткової переробки;<br>неможливість здійснення процесу обробки забруднених вод без їх вилучення. |

Приведений аналіз свідчить, що жоден метод, навіть адсорбційний, не можна вважати універсальним, тобто одночасно ефективним і дешевим. Виходячи з цього, найбільш доцільно застосовувати комбіновані методи, наприклад, поєднувати іонообмін або сорбцію з електродіалізом.

Для глобального вирішення проблеми необхідно розробити план для перетворення слабких сторін в сильні та знизити їх вплив на процес до мінімуму.

#### Література

1. Беспаятов Г.П. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник / Г.П. Беспаятов, Ю.А. Кротов // Л.: Химия – 1985. – 528 с.
2. Discover New Opportunities, Manage and Eliminate Threats. Интернет-ресурс, режим доступа: <https://www.swotanalysis.com>
3. Николаев Н.И. Основные пути развития электрохимических процессов с использованием ионообменных мембран / Николаев Н.И., Курганова Е.В., Чувилова Г.Г. // Хим. промышленность. - 1980. - № 4. - С. 245 - 248.
4. Зубакова Л.Б. Синтетические ионообменные материалы / Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. - М.: Химия, 1978. 184 с.
5. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. / Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. Изд. 2-е, перераб. и доп. // М.: Глобус. М., 2002. — 352 с.

## ОГНЕУПОРНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА ДЛЯ ОБЖИГА ДЕТАЛЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Сергиевич О.А. к.т.н., Дятлова Е.М. к.т.н., доц., Карниевич А.А.

*Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»*

В работе представлены результаты и закономерности синтеза огнеупорных керамических материалов с повышенными термомеханическими характеристиками на основе системы  $\text{CaO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  с использованием различных модификаторов. Синтез опытных образцов проведен в температурном интервале 1400–1500 °С. Изучены структура, фазовый состав, а также основные физико-химические характеристики синтезированных опытных образцов. Получены новые научные сведения в области синтеза малорасширяющихся керамических огнеупорных материалов технического назначения и стабилизации структуры цирконийсодержащей керамики.

Актуальным направлением современных исследований является сочетание различных систем, синтез и изучение новых материалов, полученных на их основе. В настоящее время огнеупорные подставки для обжига деталей электронной техники

(конденсаторов, интегральных схем, пьезоэлементов) являются предметом импорта и в основном представляют собой цирконийсодержащую керамику, отличающуюся химической инертностью к указанным деталям. Следует отметить, что керамика на основе  $ZrO_2$  кроме высокой стоимости обладает ещё рядом недостатков – высокая температура обжига, высокое термическое расширение, сложный полиморфизм, что обуславливает недостаточный срок их службы в условиях переменных термических нагрузок [1].

Целью представленных исследований являлась разработка составов и технологических параметров получения огнеупорных материалов на основе оксидной цирконийсодержащей системы с улучшенными эксплуатационными характеристиками и более низкой температурой спекания.

Синтез материалов проводился в обширной области трёхкомпонентной системы  $CaO-TiO_2-ZrO_2$ , характеризующий содержанием  $CaO$  15–35 мас.%,  $TiO_2$  15–30 мас.%,  $ZrO_2$  50–60 мас.%. Теоретический химический состав опытных смесей представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав опытных смесей для получения керамических подложек

| Индекс состава | Содержание оксидов, мас. % |         |       |
|----------------|----------------------------|---------|-------|
|                | $TiO_2$                    | $ZrO_2$ | $CaO$ |
| 1              | 15                         | 50      | 35    |
| 2              | 20                         | 50      | 30    |
| 3              | 25                         | 50      | 25    |
| 4              | 30                         | 50      | 20    |
| 5              | 15                         | 55      | 30    |
| 6              | 20                         | 55      | 25    |
| 7              | 25                         | 55      | 20    |
| 8              | 30                         | 55      | 15    |
| 9              | 15                         | 60      | 25    |
| 10             | 20                         | 60      | 20    |

При минимальном содержании  $TiO_2$  (15 мас.%, состав 5–9) и максимальном  $ZrO_2$  (55–60 мас.%) процессы фазовых превращений преобладают над процессами спекания, поэтому наблюдается рост объема образцов. Известно, что при обратимом переходе моноклинной формы  $ZrO_2$  в тетрагональную, изменение объема составляет  $\pm 7,7\%$  [2].

В данной системе не образуются тройные соединения, но она представляет интерес с точки зрения получения твердых растворов титаната-цирконата кальция, применяемых в производстве различных компонентов электронной техники. Сведения о фазообразовании в данной системе в научной литературе крайне ограничены.

В соответствии с законами химического взаимодействия химические реакции в системе  $CaO-TiO_2-ZrO_2$  могут проходить между  $CaO$  и  $TiO_2$ ,  $CaO$  и  $ZrO_2$  с образованием  $CaTiO_3$  и  $CaZrO_3$ . Кроме того в системе имеют место однокомпонентные кристаллические фазы – рутил ( $TiO_2$ ), бадделеит ( $ZrO_2$ ), и известь ( $CaO$ ).

Фазовый состав синтезированных образцов представлен кристаллами  $ZrO_2$  в тетрагональной модификации, титанатом кальция ( $CaTiO_3$ ) и небольшим количеством рутила ( $TiO_2$ ). С увеличением количества  $TiO_2$  (от состава 1 к 4) наблюдается изменение фазового состава образцов с увеличением интенсивности дифракционных максимумов  $CaTiO_3$  и уменьшением максимумов  $ZrO_2$ , что свидетельствует об изменении их количественного соотношения. Качественный фазовый состав опытных образцов составов 5, 6, 8 после обжига при 1500 °С представлен аналогичными кристаллическими фазами. Следует отметить более высокую интенсивность дифракционных максимумов  $ZrO_2$  по сравнению с максимумами  $CaTiO_3$  и увеличение количества непрореагировавшего  $TiO_2$  (от состава 5 и 8), о чем свидетельствуют более ярко выраженные пики рутила. Изменение интенсивности дифракционных максимумов  $ZrO_2$  и  $CaTiO_3$  соответственно представлены на рисунке 1.

Таким образом, все синтезированные образцы характеризуются наличием значительного количества  $ZrO_2$  в тетрагональной модификации, титаната кальция

(CaTiO<sub>3</sub>) и небольшим содержанием рутила (TiO<sub>2</sub>). Низкотемпературной моноклинной модификации ZrO<sub>2</sub> не обнаружено нив одном образце.

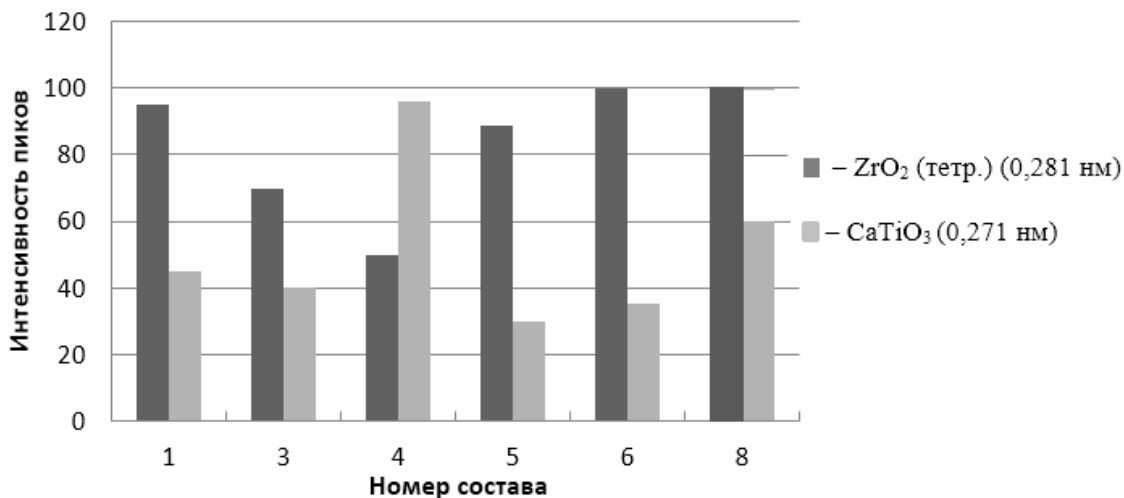


Рисунок 1. Интенсивность дифракционных максимумов фаз ZrO<sub>2</sub> и CaTiO<sub>3</sub> опытных образцов

Изучено влияние добавок минерализаторов CaO, MgO, CaF<sub>2</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на структуру и свойства состава № 6. На основании полученных данных был выбран оптимальный состав, содержащий в качестве стабилизатора MgO и изучены его основные свойства: водопоглощение составляет – 5 %; прочность при сжатии – 223 МПа; термостойкость (нагрев 800 °С – вода) – 17 циклов; ТКЛР –  $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . При исследовании структуры и фазового состава установлено что, поверхность зернистая, зёрна округлой формы, поры распределены равномерно и имеют небольшой размер. Фазовый состав представлен твёрдыми растворами тетрагонального ZrO<sub>2</sub> и MgO, кристаллами ZrO<sub>2</sub> в тетрагональной модификации, титанатом кальция (CaTiO<sub>3</sub>) и небольшим количеством рутила (TiO<sub>2</sub>).

Таким образом, разработаны составы керамических масс импортозамещающих огнеупорных огнеупорных материалов, обладающих высокой механической прочностью и термостойкостью, которые могут быть использованы в качестве огнеупорного припаса при обжиге деталей и компонентов электронной техники, по отношению к которым синтезированные материалы проявляют химическую инертность.

#### Литература

1. Балкевич, В. Л. Техническая керамика: учеб. пособие для вузов / В. Л. Балкевич. – 2-е изд. – М.: Стройздат, 1984. – 256 с.
2. Логвиненко, А.Т. Физико-химическое исследование алюмосиликатных и цирконийсодержащих систем и материалов / А.Т. Логвиненко. – М.: Издательство Наука, 1972. – 225 с.

### СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ КОРУНДО-МУЛЛИТОВОЙ СТРУКТУРЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ

Пищ И.В. д.т.н., проф., Гвоздева Н.А., к.т.н., доц. Павлова О.А.

УО «Белорусский государственный технологический университет»

В настоящее время возрастает потребность в пигментах для окрашивания керамических масс, глазурей, флюсов, ангобов. Для расширения палитры керамических пигментов и снижения температуры их синтеза в качестве исходных компонентов нашли применение природные силикатные сырьевые материалы. Недостатком применения природных кристаллических структур является их

ограниченная способность усваивать красящие ионы, и, как следствие, недостаточно высокая яркость пигментов.

В связи с этим актуальной задачей является исследование возможности более полного внедрения в кристаллическую структуру муллита, корунда, шпинелей красящих ионов и получение на их основе твердых растворов. Достигается это путем изоморфного замещения ионов, входящих в кристаллическую решетку, на ионы переходных металлов. Условием полного замещения является близость значений ионных радиусов и их зарядов. Известно, что формирование структуры шпинелей, муллита, корунда протекает при температуре выше 1200-1300 °С [1].

Снизить температуру синтеза можно за счет введения в состав масс минерализующих добавок. Минерализаторы оказывают существенное влияние, как на кристаллическую решетку синтезируемого материала, так и на цвет пигментов. Действие минерализаторов направлено на формирование жидкой фазы, которая расшатывает кристаллическую решетку, приводя ее в активное состояние. В качестве минерализаторов используются бораты, фториды. Известно [1], что реакционная способность расплава резко возрастает при введении легкополяризуемых компонентов. При этом создаются условия для насыщения валентных связей  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  за счет экранирования подвижными ионами кислорода, связанными с легко поляризуемыми катионами  $\text{B}^{3+}$  и снижением вязкости стекловидной фазы. Она становится более подвижной и способствует более раннему завершению процесса не только фазообразования, но и возникновению новых цветонесущих фаз. Введение минерализаторов увеличивает количество цветонесущей фазы, за счет которых реализуется процесс получения более ярких пигментов. При введении минерализатора в количестве 2,5-5 мас.%\* сверх 100% температура синтеза пигментов снижается на 50-100°С [2].

Особую значимость приобретает действие минерализаторов при синтезе керамических пигментов на основе природного минерального сырья, в частности каолина, огнеупорной глины, а также глинозема.

Целью данной работы явилось изучение особенностей синтеза пигментов на основе каолина месторождения «Просьяновское» при его пропитке растворами солей металлов переходных 3d-элементов, а также выявление влияния минерализаторов на процессы фазообразования пигментов.

Для синтеза керамических пигментов основными сырьевыми компонентами были каолин месторождения «Просьяновское», технический глинозем, обогащенный кварцевый песок Гомельского ГОКа. В качестве хромофоров использовались растворимые соли ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), количество которых было пересчитано на заданное содержание оксидов  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . С целью снижения температуры синтеза и сохранения высоких хромофорных свойств в качестве минерализаторов в состав масс вводились  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{LiF}$ , содержание которых составляло 2,5-5%. Технический глинозем и кварцевый песок вводили в состав масс для подшихтовки в соответствии со стехиометрическим составом муллита.

Исходные компоненты тонко измельчали, просеивали через сито №0056 (остаток на сите 0,5-1,0 %), тщательно перемешивали до однородного состояния, затем осуществляли гидротермальную пропитку полученных порошков растворами солей ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) с последующей сушкой суспензий при температуре 100-160°С в течение 3 часов и последующим обжигом в интервале температур 1000–1100–1200°С с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

По минералогическому составу каолин представлен в основном каолинитом  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , примесью кварца, гидрослюда и других минералов. Химический

состав каолина представлен следующими оксидами, мас. %:  $\text{SiO}_2$ –65,7;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –22,7,  $\text{TiO}_2$ –0,46;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ –0,39;  $\text{CaO}$ –0,3;  $\text{MgO}$ –0,2;  $\text{Na}_2\text{O}$ –0,5;  $\text{K}_2\text{O}$ –0,24; п.п.п.–9,51.

Технический глинозем представляет собой белый однородный порошок, состоящий из зерен сферической формы. Технический глинозем – это смесь  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Технический глинозем, используемый в керамическом производстве, должен соответствовать ГОСТ 30559-98 и содержать не менее 90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Кварцевый песок Гомельского ГОКа представлен частицами, размер зерен которых составляет 0,01–2 мм, минеральный состав его представлен в основном  $\alpha$ -кварцем и примесями полевого шпата, слюды и других минералов.

Установлено, что изменение окраски синтезированных пигментов обусловлено температурой синтеза и содержанием минерализаторов. С увеличением температуры синтеза и количества вводимых минерализаторов наблюдается усиление окраски пигментов, что, очевидно, связано с видом и количеством формирующихся цветонесущих фаз.

Для изучения хромофорных свойств синтезированных пигментов были получены кривые спектрального отражения на спектрофотометре СФ–18 с автоматической записью спектров отражения в области длин волн 400–750 нм. В ходе проведения эксперимента были определены коэффициент отражения и цветовые характеристики синтезированных пигментов оптимальных составов. Цвет синтезированных пигментов оценивался визуально с использованием криминалистического атласа цветов.

Установлено, что пигменты, обожженные при температуре 1000°C, обладают невысокими хромофорными свойствами, что свидетельствует об образовании недостаточного количества цветонесущих фаз. Выявлено, что температура 1200°C является оптимальной, при которой получены пигменты средней плотности, имеющие насыщенную окраску светло-зеленого, желто-зеленого, зеленого, салатного, серого, голубого, темно-синего, бирюзового цвета.

Пигменты, синтезированные с использованием иона-хромофора  $\text{Ni}^{2+}$ , характеризуются интенсивной окраской от светло-зеленого цвета, который при увеличении температуры синтеза переходит в насыщенный салатный. Данная окраска синтезированных никельсодержащих пигментов, вероятно, обусловлена тетраэдрической координацией иона  $\text{Ni}^{2+}$  и объясняется поглощением, связанным с переносом заряда.

Окраска кобальтсодержащих пигментов изменялась от бледно-голубого до темно-синего цвета, что, вероятно, связано с типом координации иона  $\text{Co}^{2+}$ . Синий и голубой цвет синтезированных кобальтсодержащих пигментов обусловлен присутствием ионов кобальта, находящимися в тетраэдрическом поле ионов кислорода.

Окраска хромсодержащих пигментов меняется от серо-сине-зеленого цвета до зелено-синего темного. Это зависит от величины расстояния между ионами хрома и кислорода, чем больше это расстояние, тем слабее связи и тем меньше поляризация иона хрома и максимум поглощения сдвинут в красную часть спектра и пигменты окрашены в зеленые тона.

Кристаллическая структура образцов была исследована при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD,  $\text{CuK}\alpha$  излучение ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ )). По данным рентгенофазового анализа при термообработке происходит перестройка структуры каолина с образованием кристаллической решетки муллита. Фазовый состав термообработанного каолина представлен в основном  $\alpha$ -кварцем, муллитом.

По данным рентгенофазового анализа, кристаллическая фаза синтезированных пигментов представлена шпинелью состава  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , муллитом,  $\alpha$ -кварцем,

также присутствуют оксиды кобальта, хрома и никеля. Как следует из рентгенограмм пигментов, окрашенных ионами-хромофорами, предположительно происходит встраивание иона-хромофора  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллическую решетку муллита (дифракционные максимумы при 0,1694, 0,255, 0,269 нм) и формирование твердого раствора типа  $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ . Это обусловлено близкими значениями радиуса иона  $\text{Cr}^{3+}$  к радиусу ионов  $\text{Al}^{3+}$ , входящих в кристаллическую решетку муллита, и приводит к получению устойчивых пигментов с высокими хромофорными свойствами. Обнаружена так же ограниченная вместимость кристаллической решетки муллита, которая подтверждается наличием красящих оксидов хрома, никеля и кобальта в виде самостоятельных фаз. По мере увеличения температуры синтеза наблюдается увеличение интенсивности дифракционных максимумов шпинели, муллита и снижение интенсивности пиков, принадлежащих  $\alpha$ -кварцу, оксидам кобальта и никеля, что связано с протеканием процессов фазообразования. На основании проведенных исследований установлено положительное влияние ортоборной кислоты на процесс формирования муллита, шпинели при более низких температурах.

Таким образом, на основе проведенных исследований разработаны составы, способы направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования при синтезе пигментов муллитоподобной структуры на основе каолина месторождения «Просьяновское», установлена взаимосвязь температурно-временных параметров синтеза, состава с типом и количеством формирующихся цветонесущих фаз, обеспечивающих получение пигментов широкой цветовой гаммы.

Пигменты разработанных составов прошли успешную апробацию в условиях ОАО «Керамин» (Республика Беларусь) при объемном окрашивании керамических масс плиток «грес». Установлено, что предложенные пигменты по своим характеристикам не уступают импортируемым аналогам.

Разработанные керамические пигменты могут быть рекомендованы для объемного окрашивания санитарно-керамических изделий, керамических плиток, фарфорофаянсовых изделий, глазурей, они также могут быть успешно использованы взамен импортируемых пигментов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пищ И.В. Керамические пигменты: учеб. / И.В. Пищ, Г. Н. Масленникова. – Минск: Вышэйшая школа, 2005. – 235 с.
2. Туманов С. Г. Синтез керамических красок // Стекло и керамика. – 1984. – №5. – С. 237–262.

#### **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ТЕРМООБРАБОТКИ ДИГИДРАТА ОРТОФОСФАТА АЛЮМИНИЯ НА ИХ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ**

<sup>1</sup>Ещенко Л.С. д.т.н., профессор, <sup>2</sup>Коробко Е.В. д.т.н., профессор, <sup>1</sup>Новик Д.М. к.т.н., доцент, <sup>2</sup>Новикова З.А.

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь;

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова, Минск, Беларусь

Электрореологические суспензии (ЭРС) — это композиционные материалы, обратимо изменяющие реологические свойства под воздействием электрического поля, что позволяет легко управлять их физическим состоянием (от жидкого до твердого) и использовать в различных устройствах и технологиях. Ответственными за проявление электрореологического эффекта (ЭР-эффекта) являются частицы дисперсной фазы, в качестве которой могут использоваться как органические, так и неорганические тонкодисперсные материалы. Среди неорганических соединений особый интерес представляют гидратированные оксиды, ортофосфаты поливалентных металлов,

характеризующиеся химической, термической устойчивостью, полиморфизмом, разнообразием форм связи воды и структур. Имеются данные [1,2] о проявлении ЭР-эффекта электрореологическими суспензиями на основе гидратированных оксидов металлов, в частности хрома, алюминия, и других металлов. Сведения об электрореологической активности ортофосфатов, как гидратированных так и безводных крайне ограничены, несмотря на актуальность и важность данной проблемы на современном этапе.

Целью данной работы явились исследования влияния режимов термообработки дигидрата ортофосфата алюминия  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с моноклинной структурой (минералогическое название – метаварисцит) на ЭР-эффект алюмофосфатсодержащих электрореологических суспензий.

Ортофосфат алюминия получали гидротермальной кристаллизацией из алюмофосфорсодержащего раствора, содержащего 380 г/л  $\text{P}_2\text{O}_5$ , как описано ранее [3]. Отмывку осадка фосфата алюминия осуществляли дистиллированной  $\text{H}_2\text{O}$  с температурой 70–80 °С с последующей его сушкой при 50–60 °С. Согласно экспериментальным данным, установлено, что ортофосфат алюминия, полученный из концентрированного по  $\text{P}_2\text{O}_5$  (380 г/л) раствора, имеет состав  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и моноклинную структуру метаварисцита. Известно, что структура метаварисцита слоистая и молекулы воды, как и в цеолитах волокнистого типа, располагаются между параллельными слоями кристалла. ИК– спектроскопические исследования, показали, что спектр метаварисцита в области валентных ОН–колебаний характеризуется широкой интенсивной полосой с тремя максимумами (3130, 3380, 3460  $\text{cm}^{-1}$ ), смещенными в низкочастотную область, что может свидетельствовать об образовании молекулами воды в структуре метаварисцита прочной водородной связи в группах  $\text{Al}^{3+} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{OPO}_3$  и сильной поляризации связи ОН—Н за счёт влияния катиона. Вследствие специфичности свойств молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в структуре метаварисцита, особенностью процесса его обезвоживания является образование безводных продуктов, сложных по составу и строению. Как следует из результатов дериватографического анализа, процесс дегидратации метаварисцита характеризуется двумя эндотермическими эффектами с минимумами при 115 и 180 °С. Потеря массы метаварисцита при 115 °С, согласно ТГ-кривой, соответствует 0,2 молям  $\text{H}_2\text{O}$  и не связана с разрушением его структуры. Выделение остального количества гидратной воды протекает в интервале температур 140–240 °С.

Характерно, что при обезвоживании  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  отмечена полимеризация ортофосфатного аниона, независимо от условий дегидратации, что свидетельствует о внутримолекулярных процессах сильного взаимодействия катиона и аниона с кристаллизационной водой. Однако, степень превращения ортофосфорного аниона в конденсированную форму не превышает 5%.

Согласно экспериментальным данным, в изотермических условиях уже при температуре 100 °С наблюдается отщепление двух молей  $\text{H}_2\text{O}$ . Причиной низкой термической стабильности фосфата алюминия скорее всего, является слабое взаимодействие катион-вода, на которое влияют поляризация и электроноакцепторные свойства катиона, т.е. его заряд, размер, строение внешних электронных оболочек.

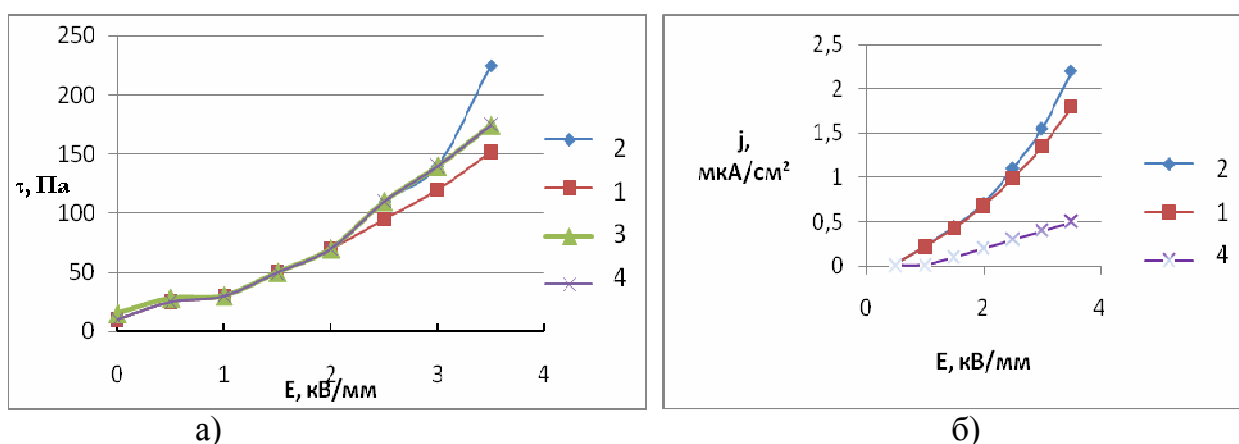
Наполнители для ЭРС получали термической обработкой синтезированного ортофосфата алюминия в изотермических условиях при температурах 100, 200, 400, 700 °С. Исходя из кинетических кривых обезвоживания, продолжительность нагревания исследуемых образцов составила: при 100 °С — 6 часов; 200, 400 — 0,5 часа; 700 °С — 0,2 часа.

Согласно гравиметрическому анализу, все образцы наполнителей являются безводным фосфатом алюминия состава  $\text{AlPO}_4$ , структура которого определяется

температурой термической обработки. Анализ рентгенограмм полученных образцов показал, что образец, полученный при  $100^{\circ}\text{C}$ , имеет структуру исходного метаварисцита  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Термообработка  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при 200,  $400^{\circ}\text{C}$  приводит к формированию кремнеземоподобных каркасных гетеровалентных структур, аналогичных кварцу, а также тридимиту, последний проявляется на рентгенограммах малоинтенсивными полосами с дифракционными максимумами 4,12; 3,97; 2,86; 1,95 и другими. Рентгенограмма образца, полученного при  $700^{\circ}\text{C}$ , отличается от предыдущей лишь некоторым перераспределением интенсивностей пиков, характерных для тридимитоподобной фазы.

На основе продуктов термообработки  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  были приготовлены ЭР-суспензии, содержащие 15 мас.% ортофосфатного наполнителя и 85 мас.% минерального масла. ЭР-эффект, ЭР-активность наполнителя, ЭР-чувствительность суспензии оценивается по величине напряжения сдвига суспензии, содержащей наполнитель, в электрическом поле при скорости сдвига  $\gamma = 17,2 \text{ c}^{-1}$ . Напряжение сдвига и плотность тока определяли с использованием вискозиметра «Rheotest 2.1» с соосноцилиндрической ячейкой, модифицированной для подачи электрического поля (высоквольтный источник тока TREK 610E, универсальный вольтметр GWInstekGDM-78341).

На рисунке представлены зависимости напряжения сдвига (а) и плотности тока (б) ЭР-суспензий от напряжённости электрического поля.



1, 2, 3, 4 – наполнители на основе  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , термообработанного при 100, 200, 400,  $700^{\circ}\text{C}$ , соответственно.

Рис. – Зависимости напряжения сдвига и плотности тока ЭРС, содержащих 15 мас.% наполнителя, от напряженности электрического поля, скорость сдвига  $17,2 \text{ см}^{-1}$ .

Как следует из представленных данных, ЭР-активность всех исследуемых наполнителей близка. В тоже время, следует отметить, более резкое увеличение напряжения сдвига ЭР-суспензии, содержащей наполнитель на основе  $\text{AlPO}_4$ , полученного при  $200^{\circ}\text{C}$ , с увеличением напряжённости электрического поля до 3,5 кВ/мм. Обращает на себя внимание и тот факт, что несмотря на близкие значения напряжения сдвига ЭР-суспензий, плотность тока зависит не только от напряжённости электрического поля, но и температуры получения наполнителя. Согласно рисунку, плотность тока для ЭР-суспензий на основе наполнителей 1,2 при  $E = 3,5$  кВ/мм составляет 2,25–1,8 мкА/см<sup>2</sup>, для наполнителя 4 — 0,5 мкА/см<sup>2</sup>. Такое различие может быть связано с особенностями структуры безводных фосфатов алюминия, полученных термообработкой  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в интервале температур 100– $700^{\circ}\text{C}$  вследствие перестройки структуры за счёт отщепления молекул воды, образующих внутримолекулярные водородные связи.

Продукты дегидратации  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , имеют, скорее всего, несовершенную разрыхлённую искажённую кристаллическую решётку, в которой имеется ряд

дефектов в результате теплового колебания образующих её частиц (молекул, атомов, ионов). Как известно, для реальных кристаллов характерно наличие атомных, электронных и геометрических (ориентационных) дефектов, количество каждого из них является функцией температуры, при которой образуется и формируется структура.

ЭР-эффект исследуемых суспензий, содержащих безводный ортофосфат алюминия, характеризующий степень структурирования частиц дисперсной фазы в электрическом поле, можно объяснить, предполагая, что поляризация частиц обусловлена наличием точечных дефектов – катионные вакансии или междоузлия в решётке данного соединения. Согласно литературным данным [4], в ионной решётке внедрившиеся атомы становятся донорами (металлы) или акцепторами (неметаллы) электронов. Перемещение электронов приводит к появлению в структуре кристалла точек с избыточным положительным и отрицательным зарядами. Атомы с избыточным положительным зарядом, т.е. с дефицитом электронов, называют дырками [5].

Исходя из анализа известных данных можно полагать, что кремнеземопоподобный безводный фосфат алюминия в целом сохраняет электронейтральность, несмотря на то, что дефекты могут иметь эффективный заряд, отличающийся от нулевого.

Обобщение результатов исследования показывает, что ортофосфаты алюминия, а также других поливалентных металлов, представляют несомненный интерес для создания «интеллектуальных» композиционных материалов.

Литература.

1. Коробко, Е.В. Исследование электрореологической чувствительности суспензий на основе гидратированных оксидов алюминия / Е.В. Коробко, Л.С. Ещенко, Н.А. Бедик, Г.М. Жук // Коллоидный журнал. – 2007. – Том 69 - №2. – С. 201-205.
2. Ещенко, Л.С. Исследование влияния состава гидратированных оксидов хрома на их электрореологическую активность / Л.С. Ещенко, Е.В. Лаевская, Е.В. Коробко, Н.А. Бедик // Коллоидный журнал. – Москва, 2014. – Т. 77. №3. – С. 1–7.
3. Ещенко Л.С. Получение наполнителей для ЭРС на основе гидратированного ортофосфата алюминия / Л.С. Ещенко, Е.В. Лаевская, Е.В. Коробко, З.А. Новикова // Труды БГТУ, Сер. Хим.–2015 – №3.
4. Ярославцев А.Б. Химия твердого тела. – М: Научный мир. –2009. – 328 с.
5. Позин М.Е., Зинюк Р.Ю, Физико-химические основы неорганической технологии: Учеб. пособие для вузов. – Л.: Химия, 1985. – 384 с.

### **ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ГИДРОАВТОМАТИКИ**

Мурашкевич А.Н., д. т. н., профессор, Алисиенок О.А., к.х.н., Новицкая М.С.

*Белорусский государственный технологический университет*

Диоксид титана уже несколько десятков лет изучают в качестве потенциального эффективного наполнителя электрореологических дисперсий (ЭРД). В силу не очень высокой активности индивидуального диоксида титана показана принципиальная возможность усиления электрореологических свойств дисперсий на его основе путем модифицирования состава за счет введения редкоземельных, переходных и некоторых других элементов [1–3].

В большинстве литературных источников описаны методики синтеза наполнителей электрореологических дисперсий на основе диоксида титана с использованием в качестве титансодержащего источника алкоксидов титана.

Разработанная нами золь-гель технология синтеза нанодисперсного диоксида титана предполагает использование для этих целей неорганических соединений (в качестве титаносодержащего источника используется тетрахлорид титана, в качестве растворителя – вода), что позволяет не только заметно снизить себестоимость конечного продукта, но и увеличить степень чистоты получаемого продукта.

Золь-гель технология ультра- и нанодисперсного наполнителя электрореологических дисперсий для устройств гидроавтоматики включает:

осаждение диоксида титана путем введения 20 % карбоната аммония в раствор частично гидролизованного тетрахлорида титана в воде;

пептизацию полученного осадка в присутствии азотной кислоты (концентрация золя 3–6 мас.%  $\text{TiO}_2$ );

введение модифицирующих (источник алюминия –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , источник фосфора –  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и структурирующего ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) компонентов в полученный золь в заданной последовательности и соотношении в условиях ультразвуковой обработки;

СВЧ-сушку и измельчение в планетарной мельнице;

прокалку высушенного промежуточного продукта в условиях неподвижного слоя [4,5].

Измельчение в планетарной мельнице высушенного порошка позволяет уменьшить насыпную плотность конечного продукта в 1,5–2 раза за счет протекания в процессе диспергирования механохимической активации. Данная характеристика оказывает существенное влияние на седиментационную устойчивость полученного наполнителя в составе электрореологических дисперсий.

На стадии прокалики происходят процессы структурно-фазовых превращений основного, структурирующего компонентов и модификаторов с образованием модифицированного нанодисперсного продукта. На основании данных рентгенофазового анализа и результатов исследования образцов методом глубинного профилирования с использованием технологии поверхностного травления показано, что около 40–50% введенных алюминия и фосфора не образуют самостоятельных соединений, а создают дефекты в анатазной структуре диоксида титана, способные активно участвовать в протекании процессов поляризации и электротранспорта при воздействии внешнего электрического поля.

Получаемый по данной технологии продукт обладает удельной поверхностью 80–130  $\text{m}^2/\text{г}$  и насыпной плотностью 0,6–0,7  $\text{m}^2/\text{г}$ , имеет структуру преимущественно анатаза с размером кристаллитов 10–15 нм и обеспечивает в составе 30–60 % по наполнителю ЭРД 80–200 кратное возрастание величины напряжения сдвига и плотности токов утечки 10–30  $\text{мкА}/\text{см}^2$ .

#### Литература

1. Enhanced electrorheology of suspensions containing sea-urchin-like hierarchical Cr-doped titania particles / J. Yin, X. Zhao, L. Xiang, X. Xia, ZH. Zhang. *The Royal Society of Chemistry*. – 2009. – V. 5. – P. 4687 – 4697.
2. Facile fabrication of core/shell structured  $\text{SiO}_2$ /polypyrrole nanoparticles with surface modification and their electrorheology / M.W. Kim, I.J. Moon, H.J. Choi, Y. Seo. *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – P. 56495 – 56502.
3. Enhanced electrorheological performance and antisedimentation property of mesoporous anatase  $\text{TiO}_2$  shell prepared by hydrothermal process / J. Wang, G. Chen, J. Yin, Ch. Luo, X. Zhao. *Smart Material Structure*. – 2017. – V. 26. – P. 1 – 8.
4. Физико-химические и электрореологические свойства диоксида титана, модифицированного оксидами металлов / Мурашкевич А. Н., Алисиенок О. А., Жарский И. М., Коробко Е. В., Журавский Н. А., Новикова З. А. *Коллоид. журнал*. 2014. Т.76. № 4. С. 506–512

5. Влияние условий получения наноразмерного диоксида титана, модифицированного алюминием, на эффективность его применения в электрореологических дисперсиях / Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Жарский И.М., Коробко Е.В., Новикова З.А. Коллоид. журнал. 2017. Т.79. №1. С. 65–72.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ АДСОРБЦІЙНОЇ ПЕРЕРОБКИ РІДКИХ ВІДХОДІВ КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ГЛАУКОНІТУ

Данельська А.С. ХТНР-14-1д, Іванченко А.В., Єлатонцев Д.О. аспірант кафедри Іванченко А. В., доцент, к.т.н.

*Дніпровський державний технічний університет*

Основними джерелами утворення фенольних стічних вод є підприємства термічної обробки палива. Це коксохімічні, коксогазові заводи, газогенераторні станції, підприємства термічної обробки дерева, штучного рідкого палива. Також вони утворюються на металургійних, нафтопереробних підприємствах, підприємствах регенерації гуми, фенолфталеїну, саліцилової кислоти.

Залежно від джерел утворення фенольні стічні води мають чітке фарбування. Так, стічні води коксохімічних заводів жовті або сірі, з різними відтінками.

Стічні води нафтохімічних виробництв містять значну кількість органічних домішок (нафта і нафтопродукти, феноли, ПАР) та інші сполуки. Вони характеризуються підвищеним хімічним споживанням кисню (ХПК), токсичністю внаслідок наявності ПАР і фенольних сполук. Тому перед скиданням таких вод на загальні очисні споруди потрібно їх попереднє очищення. Фенол, вловлений зі стічних вод хімічної промисловості, може служити вихідною сировиною для заводів з виготовлення виробів із пластмас. На підставі літературного аналізу, зроблено висновок про те, що використання фенольних стічних вод для тушіння коксу не несе за собою помітне забруднення атмосферного повітря за межами заводської території і може бути допущено при попередньому очищенні цих вод від масел і смол.

Феноли – це похідні ароматичних вуглеводнів, в яких окремі атоми водню замінені гідроксильною групою. До фенолів відносяться: власне феноли  $C_6H_5OH$ ; менш отруйні крезолі  $CH_3-C_6H_4OH$ ; нерозчинні в воді ксиленоли –  $(CH_3)_2-C_6H_4OH$ ; найбільш м'який антисептик тимол –  $C_{10}H_{14}OH$ .

В даний час феноли в основному використовують для отримання фенолформальдегідних смол і капролактаму, а також у зв'язку з їх високими піноутворювальними властивостями, вони широко застосовуються при флотації руд.

Існують різні методи очищення фенольних стічних вод коксохімічного виробництва, але дана проблема не вважається вирішеною. Методи очищення води розглядають для кожного типу домішок коксохімічних стоків окремо: мінеральних речовин, органічних продуктів, розчинених колоїдних розчинів і газів. Ці методи умовно діляться на дві групи: деструктивні та регенеративні.

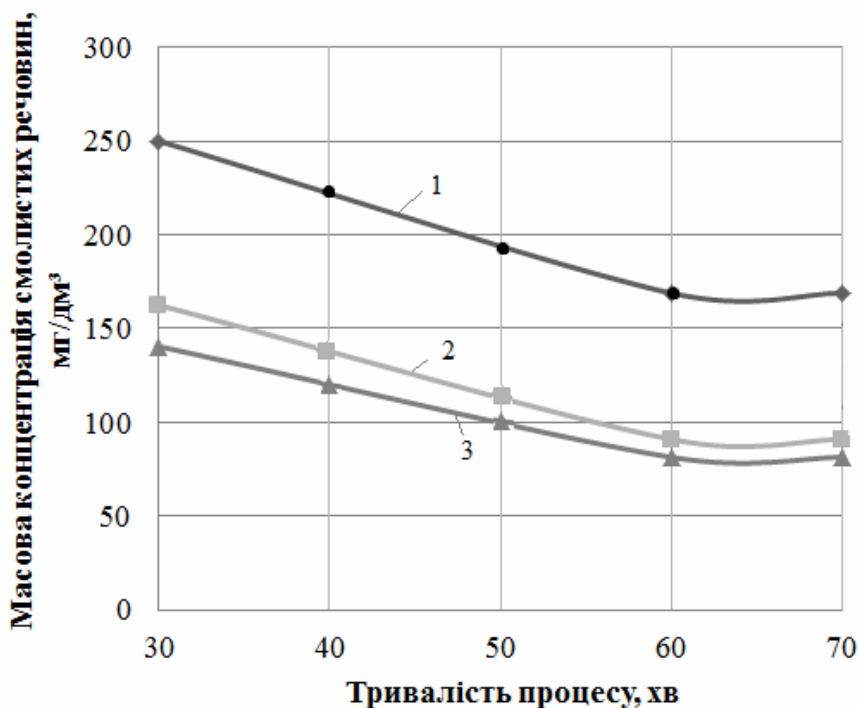
Адсорбція є універсальним методом очищення води, що дозволяє майже повністю вилучати забруднюючі речовини з рідкої фази. Цей метод заснований на адсорбції молекул забруднень під впливом силового поля в порах адсорбенту.

Останнім часом, значну увагу дослідників привертають адсорбційні методи очищення газових та рідинних середовищ від забруднювачів, зокрема із застосуванням природних дисперсних сорбентів – глауконітів.

Застосування глауконіту дозволяє видалити із забруднених вод радіоактивні ізотопи (на 65–98%), важкі метали  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$  (94,8–100%),  $As^{3+}$  (33,6–33,8%), ефективно очищувати промислові стоки також від завислих речовин, фенолів, ПАР, гербіцидів, пестицидів тощо. Ще однією особливістю

застосування глауконіту є його пролонгована дія та максимально низький відсоток десорбції (2–8%), тобто відпадає потреба в утилізації продукту очищення. Дослідження, пов'язані з використанням глауконіту для вилучення смолистих речовин коксохімічного виробництва відсутні і представляють науковий інтерес.

Нами досліджено вплив дози глауконіту на очистку фенольної води від смолистих речовин (рис. 1).



1 – 1; 2 – 1,5; 3 – 2

Рисунок 1 – Залежність концентрації смолистих речовин при вихідному вмісті 300 мг/дм<sup>3</sup> від тривалості адсорбції для різних доз глауконіту, г/дм<sup>3</sup>

Проби відбирались у 6 етапів: через 10, 30, 40, 50, 60 та 70 хвилин активної адсорбції. Проведення подальшої адсорбції вже через 10 хвилин після відібрання останньої проби не дали бажаних результатів, адже концентрація смол та масел не зменшилась. Як показали досліди, найвищою ефективністю видалення смолистих речовин із фенольної води володіє глауконіт з найбільшою дозою (2 г/дм<sup>3</sup>). Початкова концентрація смол у воді становила 300 мг/дм<sup>3</sup>, а після очищення зменшилась у декілька разів до 81,5 мг/дм<sup>3</sup>. Слід зазначити, що процес вівся у температурному режимі 323 К, що ідентичний промисловим умовам.

Експериментально підтверджено, що даний метод очищення фенольної води глауконітом є ефективним. Глауконіт є економічно вигідним адсорбентом, адже не потребує додаткової утилізації, а сам мінерал коштує не дорого, а його поклади у великій кількості знаходяться на заході України.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ МОЩИХ СРЕДСТВ НА ИХ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Сумич А. И., к.т.н., асс., Ещенко Л. С., д.т.н., проф.

*Белорусский государственный технологический университет*

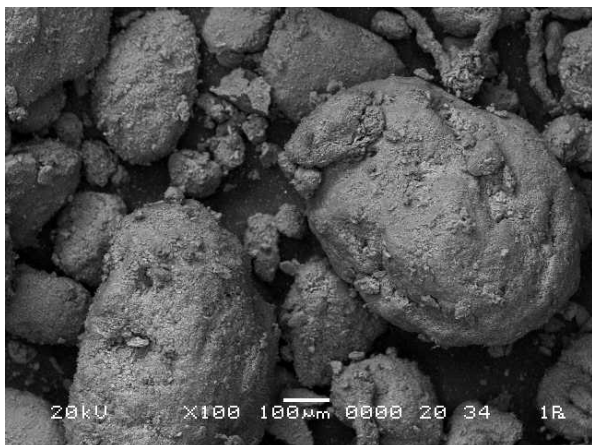
Синтетические моющие средства (СМС) представляют собой сложную по составу смесь, включающую свыше 10–15 компонентов, значительная доля которых (около 90 мас.%) представлена солями неорганических (сульфаты, хлориды,

силикаты, карбонаты, фосфаты щелочных металлов) и органических кислот (цитраты, ацетаты, сукцинаты, глюконаты щелочных металлов и др.). Для получения порошкообразных СМС с размером гранул 0,1–1,0 мм длительное время использовали распылительную сушку. Однако, ввиду высокой энергоемкости данного способа, в конце двадцатого столетия в странах Западной Европы, США, Японии наблюдается постепенный переход на безбашенные способы, основанные на гранулировании частиц в кипящем слое, путем прессования (компактирования), экструзии пасты [1]. Особую значимость приобретает агломерационный способ, заключающийся в агрегации частиц в присутствии связующего [1], образующегося в процессе получения моющих средств при взаимодействии кислот и щелочных сырьевых компонентов. В литературе имеются сведения [2–3] по кинетике агрегации частиц солевых композиций, получаемых «сухой» нейтрализацией алкилбензолсульфоновой кислоты карбонатом натрия. Литературные данные о закономерностях гранулообразования при использовании других органических и неорганических кислот, натриевые соли которых традиционно используются в составах СМС (цитраты, сульфаты, фосфаты натрия и др.), крайне ограничены.

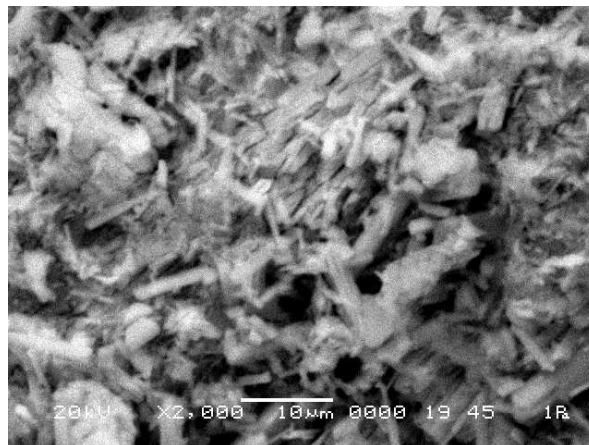
Целью данной работы явилось исследование гранулометрического состава солевых композиций, образующихся при «сухой» нейтрализации кислот ( $H_xAn$ ) в системе  $Na_2CO_3 - H_xAn - H_2O$ , где  $H_xAn - H_3PO_4, H_2SO_4, H_3C_6H_5O_7, CH_3COOH$ . В качестве нейтрализующего вещества использовали карбонат натрия с размером частиц менее 0,1 мм. Синтез солевых композиций осуществляли в лабораторном блендере (мощность 700 Вт) согласно методике, описанной ранее [4]. Фазовый состав полученных порошкообразных продуктов устанавливали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (Германия), гранулометрический состав – ситовым анализом на рассеивающей машине Retsch AS 200 (Германия, размер ячеек, мкм: 20, 50, 63, 106, 500, 1000). Обоснование молярных соотношений  $Na_2CO_3/H_xAn$  и  $H_2O/Na_2CO_3$  представлено в работе [4].

Как было показано в [4], по мере напыления на поверхность частиц карбоната натрия раствора кислоты, наблюдается разогрев реакционной массы до 40–45°C, вызванный гидратацией  $Na_2CO_3$  и нейтрализацией кислоты [4]. Продукты синтеза представляют смесь преимущественно (50–80 мас.%) карбонатсодержащих соединений  $Na_2CO_3 \cdot nH_2O$  ( $n=1, 7$ ),  $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$  и гидратированных солей кислот  $Na_2HPO_4 \cdot nH_2O$  ( $n=7, 12$ ),  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ ,  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ ,  $Na_3(C_6H_5O_7) \cdot 2H_2O$ . Влияние условий получения на фазовый состав продуктов синтеза обсуждалось ранее [4]. Установлено, что независимо от типа  $H_xAn$  с увеличением содержания солей кислот, являющихся связующим, доля гранул с размером 0,106–1,0 мм закономерно увеличивается с 80 до 99% для ортофосфорной и серной кислот, с 55 до 70% для лимонной кислоты и с 70 до 82% для уксусной кислоты. Солевые композиции, полученные «сухой» нейтрализацией растворов  $H_3C_6H_5O_7$ , характеризуются наличием высокой доли (12–26%) гранул с размером выше 1,0 мм. Вероятно, это связано как с более высокой вязкостью данной кислоты и растворов ее солей, так и с более высоким содержанием цитрата натрия в системе. Как отмечают авторы [1], чем выше вязкость, тем больше в агломерируемой системе образуется крупных гранул. В соответствии со справочными данными вязкость применяемого раствора  $H_3C_6H_5O_7$  при 25°C составляет 3,5 мПа·с, в то время как растворов серной, ортофосфорной и уксусной кислот – 1,6, 2,0 и 1,7 мПа·с, соответственно. Содержание цитратов натрия в составе полученных солевых композиций в пересчете на безводную соль, как было показано ранее [4], находится на уровне 25–31 мас.%, а массовая доля фосфатов, ацетатов и сульфатов натрия – 10–20, 19–23, 15–20 мас.%, соответственно.

На рисунке представлены электронные микрофотографии карбонатфосфатсодержащих солевых композиций, из которых видно, что гранулы имеют сферическую эллипсоидную форму.



а – увеличение  $\times 100$



б – увеличение  $\times 2000$

Рисунок – Электронные микрофотографии карбонатфосфатсодержащих солевых композиций, полученных при  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4=6,0$  и  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3=4,0$

Согласно результатам рентгеноспектрального анализа поверхностный слой гранул состоит, преимущественно, из солей применяемых кислот. Так, поверхность агломератов карбонатфосфатсодержащих солевых композиций включает 10,0–15,0 мас.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 1,0–1,5 мас.%  $\text{CO}_2$  и 40,0–45,0 мас.%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Преобладание фосфатов натрия свидетельствует о том, что ядром гранул являются карбонатсодержащие соединения.

Таким образом гранулированные солевые композиции с преобладающим размером гранул 0,1–1,0 мм могут быть получены «сухой» нейтрализацией не только алкилбензолсульфоновой кислотой, но и рядом других неорганических, в частности, ортофосфорной, серной, и органических водорастворимых кислот. Наличие фосфатов, цитратов, карбонатов натрия, способствующих умягчению воды, а также наполнителей – сульфата, ацетата натрия, повышающих ионную силу моющих растворов, в составе данных композиций позволяет на их основе создавать новые виды мало- и бесфосфатных синтетических моющих средств.

Литература.

1. Handbook of detergents / editor-in-chief Uri Zoller. – Boca Raton: CRC Press. – Vol. 142, Part F: Production / edited by Uri Zoller, co-editor Paul Sosis. – 2009. – 580 p.
2. LAS acid reactive binder: Wettability and adhesion behavior in detergent granulation / S. Germana [et. al.] // Powder Technology. – 2009. – Vol. 189. – P. 385–393.
3. Kinetics of dry neutralization of dodecyl-benzenesulfonic acid with respect to detergent granulation / M. Shöngut [et. al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2011. – Vol. 50. – P. 11576–11584.
4. Сумич, А.И. Исследование состава и свойств продуктов, образующихся при взаимодействии  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с протонсодержащими реагентами / А.И. Сумич, Л.С. Ещенко // ЖПХ, Т. 88, вып. 12. – 2015. С. 130–134.

## ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСАДКОВ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ

Клебеко П.А., аспирант

Научные руководители к.т.н., ст. преп. Романовский В.И., к.х.н., асс.

Романовская Е.В.

*УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)*

В воде подземных источников наиболее частым показателем, по которому наблюдаются превышения, является железо. В Республике Беларусь содержание железа в межпластовых водах колеблется в среднем от 3 до 10 мг/л. При водоподготовке на станциях обезжелезивания и очистке промывных сточных вод образуются осадки. Данные осадки обычно складываются на площадках принадлежащих водоканалам.

Целью данной работы является проведение технико-экономического анализа направлений использования железосодержащих осадков станций обезжелезивания. Для достижения поставленной был проведен анализ движения и использования железосодержащих осадков в стране. Далее было выбрано пять направлений использования осадков станций обезжелезивания: производство сферозолы, пигмента, катализаторов, вяжущего вещества и коагулянта. Для каждого направления был составлен материальный и энергетический балансы, на основе которых было проведено технико-экономический анализ направлений использования отходов станции обезжелезивания по таким показателям как:

– технические: перечень основного и вспомогательного оборудования, потребность в реагентах, материалах, энергоносителях, воде, безопасность в эксплуатации (возможные аварийные ситуации);

– экономические: капитальные и текущие затраты, индекс рентабельности, простой и динамический срок окупаемости, внутренняя норма доходности, а также стоимость жизненного цикла технологий с горизонтом расчета в 30 лет.

В расчетах были приняты следующие допущения:

– ставка дисконтирования равная 10%;

– амортизация – 10% от стоимости капитальных затрат;

– текущий ремонт – 3% от капитальных затрат;

– содержание рабочих помещений – 2% от капитальных затрат.

– транспортные затраты были приняты в одинаковом размере, в расчёте на среднее расстояние перевозки в 100 км.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты расчета стоимости жизненного цикла проектов на 30 лет, а также значения внутренней нормы доходности и динамический срок окупаемости рассматриваемых технологий.

Анализируя полученную информацию видно, что по стоимости жизненного цикла наиболее дешевым является технология получения сферозолы. Сферозола является отличным средством для очистки нефтезагрязнённых почв и воды, отсюда можно сделать вывод, что данный материал будет пользоваться довольно высоким спросом. Однако наиболее интересным с точки зрения вложения инвестиций будет вариант получения коагулянтов, так как данный вариант характеризуется минимальным сроком окупаемости и наиболее высокой внутренней нормой доходности.

Использование железосодержащих осадков при производстве пигмента является тоже одним из эффективных и экономически обоснованных мероприятий. Из железосодержащих осадков можно выделить сурик, который будет являться хорошей альтернативой другим дорогостоящим пигментам. Полученный пигмент не

будет уступать по характеристикам аналогам и при этом его стоимость будет значительно ниже.

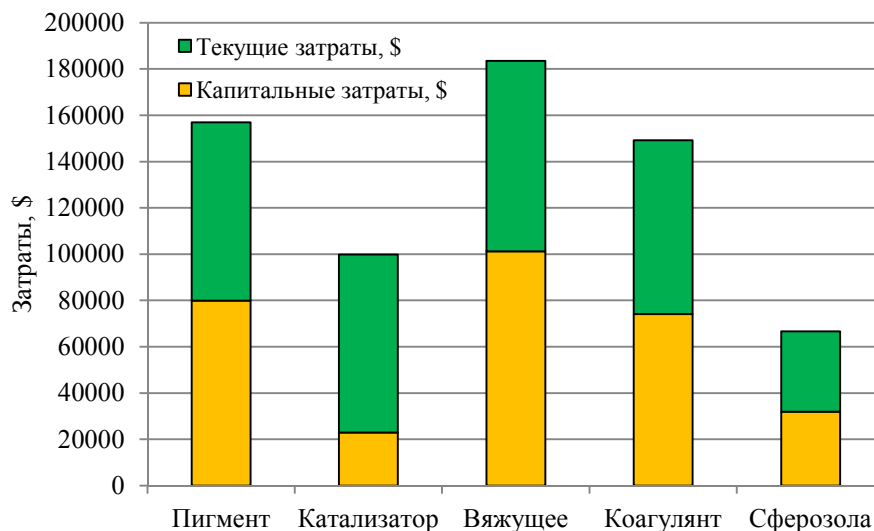


Рисунок 1 – Стоимость жизненного цикла проектов на 30 лет

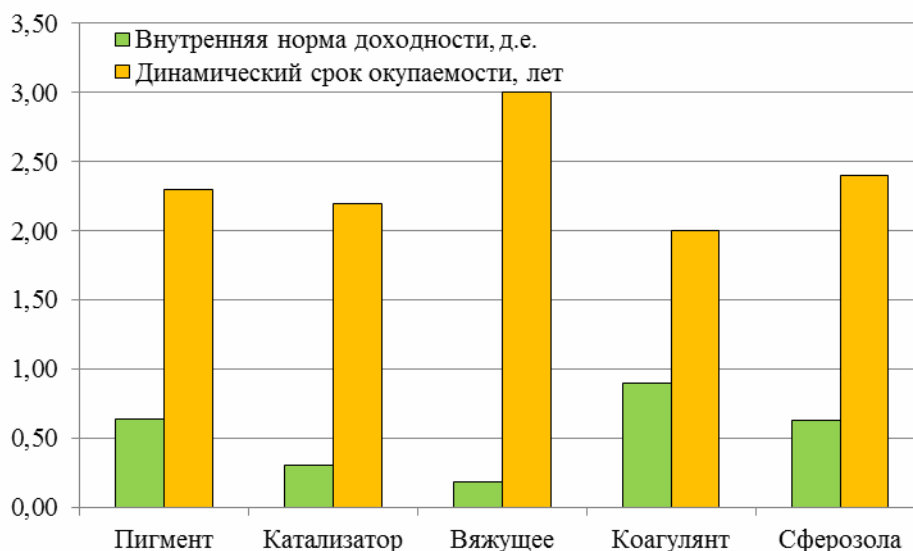


Рисунок 2 – Внутренняя норма доходности и динамический срок окупаемости рассматриваемых технологий

Отдельно следует отметить технологию получения каталитических материалов из осадков станций обезжелезивания. Данное мероприятие характеризуется самыми низкими капитальными затратами. Рассматриваемая технология является достаточно простой в реализации, новой и ранее ещё никем не предлагалась. Получаемые каталитические материалы могут использоваться в технологиях водоподготовки, очистки сточных вод от органических веществ, получении синтез-газа и др.

Конечно, при условии вовлечения в хозяйственный оборот рассматриваемых отходов можно выбрать близкие по аппаратурному оформлению технологии, чтобы была возможность получать не один, а несколько видов продукции. Данные технологии могут быть внедрены как на предприятии их образования (необходима заинтересованность руководства, а также поддержка со стороны соответствующих министерств и ведомств в целях организации сбора данных отходов с других близлежащих станций обезжелезивания и доставки их на предприятие по

переработке), так и на базе отдельного предприятия. Все это позволит уменьшить нагрузку на окружающую среду и вовлечь отходы в хозяйственный оборот.

## СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА ИЗ ОТХОДОВ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ

Куличик Д.М. маг.

Научные руководители к.т.н., ст. преп. Романовский В.И., к.х.н., асс.

Романовская Е.В.

*УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)*

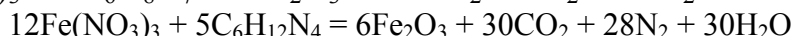
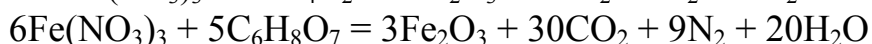
При водоподготовке хозяйственно-питьевой воды из подземных источников образуются осадки обезжелезивания. Содержание железа в них может достигать 70% масс. Так же в состав входят такие примеси, как Са, Al, Mn суммарно не более 2% масс. Сегодня разработаны различные направления использования железосодержащих осадков, однако, на данный момент они практически нигде не используются.

Состав осадков обезжелезивания характеризуется относительно постоянным элементным составом, поэтому в качестве направления использования было выбрано получение каталитических материалов.

В качестве метода получения высокодисперсных каталитизаторов из осадков обезжелезивания был выбран метод экзотермического горения из растворов. Данный метод характеризуется дешевизной, простотой, быстротой, получением высокодисперсных и однородных порошков, не высокими энергозатратами.

Синтез каталитических материалов методом экзотермического горения из раствора представляет собой окислительно-восстановительную реакцию в ходе которой происходит образование наноразмерных оксидов металлов.

Ниже приведены реакции синтеза оксида железа с различными восстановителями с соотношением окислитель – топливо 1.



В качестве реагентов используются нитраты металлов (или другие хорошо растворимые соли) и восстановитель – органические вещества, такие как глицин, мочеви́на, лимонная кислота, уротропин и др. Они хорошо подходят, так как эти вещества могут выступать в роли комплексообразователя металлов в водных растворах, так же служат восстановителем.

На первом этапе проводили выщелачивание железа азотной кислотой. Затем отфильтровывали нерастворенные примеси (оксид кремния). Далее к полученному раствору нитрата железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  добавляли растворенный ранее восстановитель с определенным молярным соотношением к окислителю (0,8, 1, 1,2, 5), затем тигель с полученным раствором помещали в муфельную печь. В результате экзотермической реакции получают наноразмерные оксиды железа.

Данным методом были получены порошки составов  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ , в качестве восстановителей были использованы глицин, мочеви́на, лимонная кислота, уротропин в молярном соотношении окислитель-восстановитель – 0,8, 1, 1,2, 5. Полученные порошки были протестированы в процессе деструкции красителей.

Для анализа каталитической активности окисления органических веществ использовались водные растворы красителей с концентрацией 10 мг/л, в которые помещались навески катализатора (доза 500 мг/л), затем стеклянный стакан с полученным раствором ставился на магнитную мешалку и обрабатывался

ультрафіолетовим излучением в течении 45 минут. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутно-кварцевая лампа ДРТ-400, излучающая в диапазоне 240–320 нм и мощностью лучистой энергии 36 Вт.

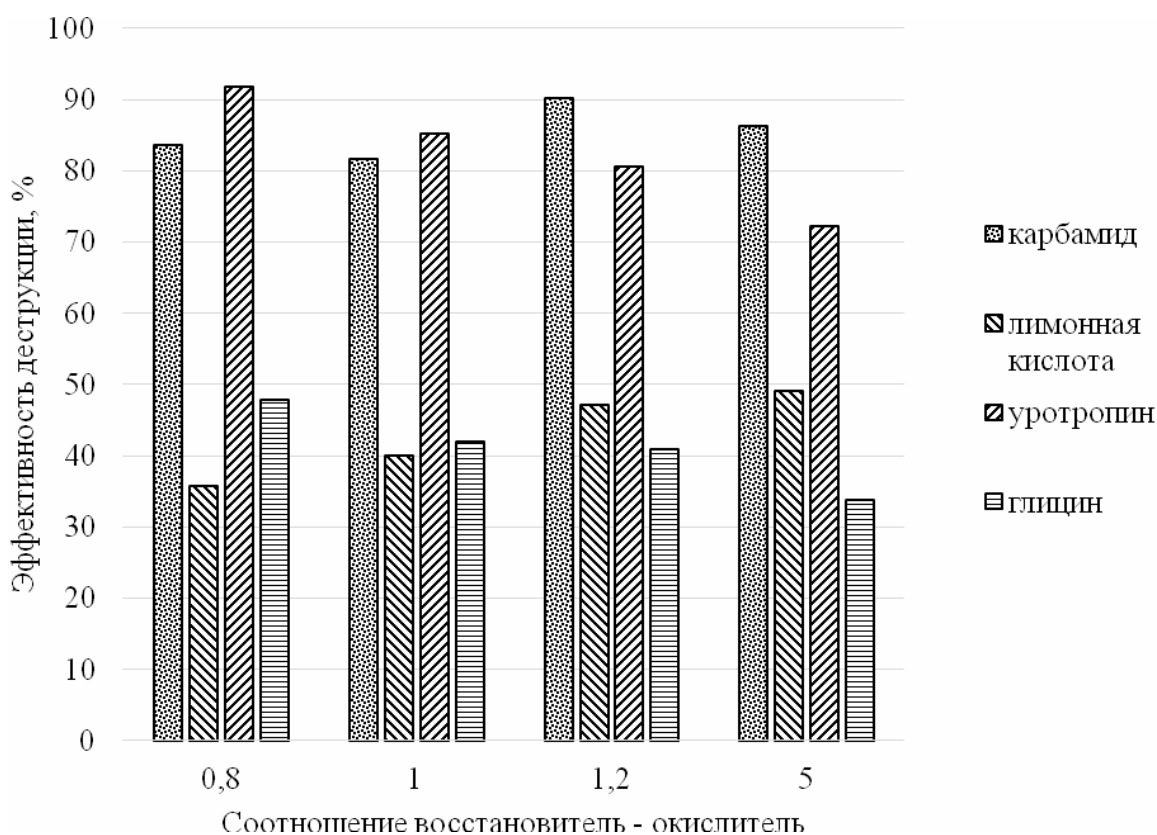


Рисунок – Эффективность деструкции красителя прямого синего

На рисунке представлена степень деструкции красителя прямого синего с различными использованными составами.

Эффективность деструкции красителя прямого синего в тех же условиях без катализатора составила 55,6%. Составы, полученные с использованием мочевины и уротропина показали повышение эффективности деструкции красителя, вплоть до 92% у образца полученного с использованием уротропина в качестве восстановителя с молярным соотношением к окислителю – 0,8. Образцы, полученные с использованием глицина и лимонной кислоты, показали эффективность на уровне ультрафиолета и ниже.

#### Литература

1. Cao, Z. One pot solution combustion synthesis of highly mesoporous hematite for photocatalysis / Z. Cao [at al.] // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – P. 2806–2812.
2. Varma, A. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials / A. Varma [at al.] // *Proceedings of the Combustion Institute*. – 2007. – V. 31. – Issue 2. – P. 1789–1795.
3. Куличик, Д.М. Получение каталитических материалов для водоподготовки и очистки сточных вод из отходов станций обезжелезивания / Д.М. Куличик [и др.] // *Вода Magazine*. – 2017. – №6 (118). – С. 12–15.

## **НИКЕЛЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР МЕТАНИРОВАНИЯ С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ АКТИВАЦИИ И НИЗКИМ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ СЛОЯ**

Кашинская А.В.<sup>1</sup> (аспирант)

Научные руководители д.х.н., проф. Голосман Е.З.<sup>2</sup>, к.т.н., доц. Ефремов В.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Новомосковский институт Российского химико-технологического университета  
им. Д.И. Менделеева, (г. Новомосковск, Россия)*

<sup>2</sup>*ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», (г. Новомосковск, Россия)*

В агрегатах синтеза аммиака большой единичной мощности и в ряде других технологических процессах, в которых осуществляется тонкая очистка от кислородсодержащих газов, в том числе, от оксидов углерода (метанирование) используются никелевые катализаторы марки НИАП-07-01 (НКМ-1), НИАП-07-02 и НИАП-07-03 (НКМ-4А).

Катализаторы имеют высокие показатели по активности, механической прочности и термостабильности, которые позволяют эксплуатировать их в течение длительного времени (15÷25 лет). К недостаткам катализаторов можно отнести, в первую очередь, высокое содержание никеля, являющегося активным компонентом. В импортных и отечественных катализаторах НИАП-07-01 (НКМ-1), НИАП-07-02 и НИАП-07-03 (НКМ-4А) максимальная массовая доля оксида никеля находится на уровне 35,0÷39,0%.

В течение последних лет наметилась устоявшаяся тенденция увеличения регламентной производительности агрегатов по производству синтетического аммиака большой единичной мощности с 1360 т/сутки до 1700 т/сутки и более. Такие технологические решения изменяют тепловой баланс на стадии метанирования, приводящее к снижению температуры синтез-газа на входе в метанатор до 250÷270°C, что не позволяет осуществить полноценно процесс активации катализатора в пусковой период. Большинство применяющихся в промышленности катализаторов метанирования характеризуются повышенной температурой восстановления, что ограничивает область их применения в процессах, в которых нет возможности осуществлять активацию при температурах менее 270÷290°C.

Помимо этого, в этих условиях эксплуатации, лимитирующим показателем эффективности работы каталитического реактора метанирования становится его газодинамическое сопротивление, которое, в первую очередь, зависит от геометрической формы и размеров катализатора. Большинство отечественных и импортных катализаторов изготавливаются в виде цилиндрических таблеток, шариков и экструдатов, кардинально отличающихся по способу приготовления.

Эксплуатирующиеся в промышленности отечественные катализаторы выпускаются одного типоразмера, а именно, в виде цилиндрической таблетки диаметром  $5,5 \pm 1,0$  мм и высотой  $4,5 \pm 0,5$  мм. Перепад давления на единицу высоты слоя катализатора при  $\rho w^2 = 40$  кг/м<sup>2</sup>·с<sup>2</sup> составляет 1,9 атм/м.

Эти два основных фактора обуславливают перерасход природного газа на данной стадии в производстве аммиака и тем самым увеличивают себестоимость готового продукта.

Кроме того, немало важную роль играет и содержание в катализаторе такого дорогостоящего компонента, как никель (~35 масс.% и более), являющийся его активным компонентом, доля которого в катализаторе, во многом, определяет его стоимость.

Разработана, не имеющая аналогов в мире, технология изготовления катализатора метанирования смешанного типа, позволяющая изготавливать его либо таблетированием, либо экструзией в различной геометрической форме и размера из

одной и той же катализаторной шихты, в том числе, в виде таблеток, колец, экструдатов, как с отверстиями, так и без них.

Высокоактивный, не снижающий механическую прочность, имеющий низкую величину газодинамического сопротивления слоя за счет изменения геометрической формы, никелевый катализатор марки НИАП-07-07 может изготавливаться с содержанием активного компонента оксида никеля от 25,0 % до 36,0 %. Катализатор НИАП-07-07 обладает каталитическими свойствами, позволяющими осуществлять процесс при повышенных объемных скоростях, что дает возможность уменьшить объем загрузки метанатора, не менее, чем на 10 ÷ 15 %.

Перепад давления на единицу высоты слоя катализатора в виде цилиндрических колец размером 10,0x4,0x6,0÷9,0 мм при  $\rho w^2=40$  кг/м<sup>2</sup>·с<sup>2</sup> составляет 0,7 атм/м, что в 2,7 раза ниже по сравнению с традиционной геометрической формой промышленных катализаторов метанирования.

Основу катализатора метанирования нового поколения составляет никель-алюминиевая композиция, приготовленная методом химического смешения гидроксокарбоната никеля (ГКН) и активного оксида алюминия в присутствии жидкостного реагента, в качестве которого использовали дистиллированную воду и водные растворы аммиака различной концентрации. Процесс приготовления Ni-Al композиции проводили в смесителе при температуре 65 – 70°C. В высушенную Ni-Al композицию вводили алюминат кальция в таком количестве, чтобы содержание никеля в пересчете на оксид во всех образцах соответствовало заданной концентрации (31±3 масс.%). Полученную механическую смесь формовали в гранулы различной геометрической формы (цилиндрические таблетки, кольца, экструдаты и экструдаты с отверстием), после чего осуществляли стадию гидротермальной обработки.

Для объяснения процессов, происходящих при приготовлении и активации катализаторов, были использованы рентгенографический и дериватографический методы анализа, метод совмещенного температурно-программированного прокалывания и восстановления. Поверхность металлического никеля определяли по хемосорбции кислорода. Механическую прочность измеряли раздавливанием гранул с приложением нагрузки на торец. Каталитическую активность в процессе гидрирования оксида углерода исследовали при объемной скорости 4000 ч<sup>-1</sup>, давлении 3,0 МПа и концентрации оксида углерода в синтез-газе 0,7 об.%.

Обнаружено, что в процессе обработки механической смеси ГКН+ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дистиллированной водой происходит взаимодействие между этими компонентами, в результате чего образуется новая никельсодержащая фаза. Подтверждением этого является увеличение межплоскостного расстояния с 5,08 у ГКН до 7,6 Å у вновь образовавшейся никелевой фазы, а также смещение в более низкотемпературную область характеристической температуры разложения (230÷240 °C).

Установлено, что обработка исходной механической смеси ГКН+  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> водными растворами аммиака способствует еще большему увеличению межплоскостного расстояния для этого соединения. Ее величина в образцах 2 – 6 равна 7,8 Å и не изменяется во всем концентрационном интервале применяемого водного раствора аммиака.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил установить, что данное соединение является гидроксокарбоалюминатом никеля (ГКАН) со структурой ГКН. Расчетным путем определена формула ГКАН Ni<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>3,5</sub>×4H<sub>2</sub>O. Показано, что содержание ГКАН в образцах 2 – 6 одинаково. Определена рецептура Ni-Al композиции, которая необходима для образования максимального количества ГКАН, являющегося прекурсором активного компонента катализатора.

## Характеристики исследуемых образцов катализаторов

| № образца | C <sub>NH<sub>4</sub>OH</sub> , % | Химический состав, масс. % |                                |     |        | Фазовый состав   | d <sub>ГКА</sub> <sub>Н</sub> , Å | Активность, T <sub>пр.</sub> , °C (T <sub>восст.</sub> = 300 °C) | Механическая прочность, МПа |
|-----------|-----------------------------------|----------------------------|--------------------------------|-----|--------|--|-----------------------------------|--|-----------------------------|
|           |                                   | NiO                        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | П.П.П. |  |                                   |  |                             |
| 1         | 0                                 | 27,5                       | 58,4                           | 8,6 | 22,1   | ГКАН, ГКН, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                      | 7,6                               | 172  | 33                          |
| 2         | 5,0                               | 28,6                       | 57,1                           | 7,8 | 21,1   | ГКАН, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> , Al(OH) | 7,8                               | 171  | 63                          |
| 3         | 10,0                              | 28,1                       | 59,8                           | 8,7 | 21,4   |  | 7,8                               | 172  | 59                          |
| 4         | 15,0                              | 28,1                       | 58,8                           | 8,7 | 21,0   |  | 7,8                               | 173  | 54                          |
| 5         | 20,0                              | 28,1                       | 56,4                           | 7,6 | 21,7   |  | 7,8                               | 174  | 52                          |
| 6         | 25,0                              | 28,5                       | 57,9                           | 7,8 | 22,0   |  | 7,8                               | 175  | 52                          |

Исследован режим активации исследуемых образцов катализаторов. Установлено, что данный процесс является двух стадийным и начинается при температуре 230 °С, что на 70 – 100 °С ниже по сравнению с этим показателем для промышленного катализатора метанирования. Удельная поверхность металлического никеля, отнесенная к грамму никеля, остается постоянной величиной независимо от применяемого жидкостного реагента и его концентрации. Ее величина для образцов 1 – 6, восстановленных при 300 °С и 400 °С, находится на уровне 35÷40 м<sup>2</sup>/г Ni, а для этих же образцов, но активированных при 550 °С и 650 °С – 45÷50 м<sup>2</sup>/г Ni.

Восстановленные образцы характеризуются высокой дисперсностью металлического никеля, которая в интервале температур активации 230 °С ÷ 650 °С, составляет 3,0 ÷ 5,0 нм. Катализатор характеризуется высоким показателем каталитической активности даже при достаточно низкой температуре (300 °С) восстановления и меньшем содержании активного компонента. Концентрация водного раствора аммиака не оказывает влияния на каталитическую активность исследуемого катализатора при данной конкретной температуре активации. Выявлено, что удельная каталитическая активность разработанного катализатора одного и того же химического состава не зависит от способа приготовления.

Механическая прочность имеет экстремальный характер в зависимости от концентрации водного раствора аммиака. Ее максимальное значение (52÷63 МПа) достигается для образцов приготовленных с использованием водного раствора аммиака.

Активность определяли по методике, приведенной в ТУ 2178-018-83940154-2016. Для катализатора НИАП-07-07 при температурах активации она составляла:

$$T_{\text{акт.}} = 230 \text{ °C} \quad A = 180 \text{ °C}; \quad T_{\text{акт.}} = 250 \text{ °C} \quad A = 170 \text{ °C}$$

Установлено, что инновационный катализатор НИАП-07-07 в области низких температур активации более предпочтителен для промышленной реализации

Катализатор был внедрен в ООО «Ставролен» в производстве цеха №2 «Разделение пирогаза и получения бензола» в январе 2018 г. Восстановление катализатора НИАП-07-07 было осуществлено при 230 °С. При температуре на входе в метанатор 235 °С и в зоне слоя катализатора 255 °С остаточное содержание СО и СО<sub>2</sub> в очищенной метано-водородной фракции находится на уровне менее 1 ppm.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА ВОЛОКНИСТОМ КАТАЛИЗАТОРЕ С ПОМОЩЬЮ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Попович А.Н., Климаш А.А. к.т.н., Соловьёв Г.И. к.т.н., Суворин А.В. д.т.н., проф.

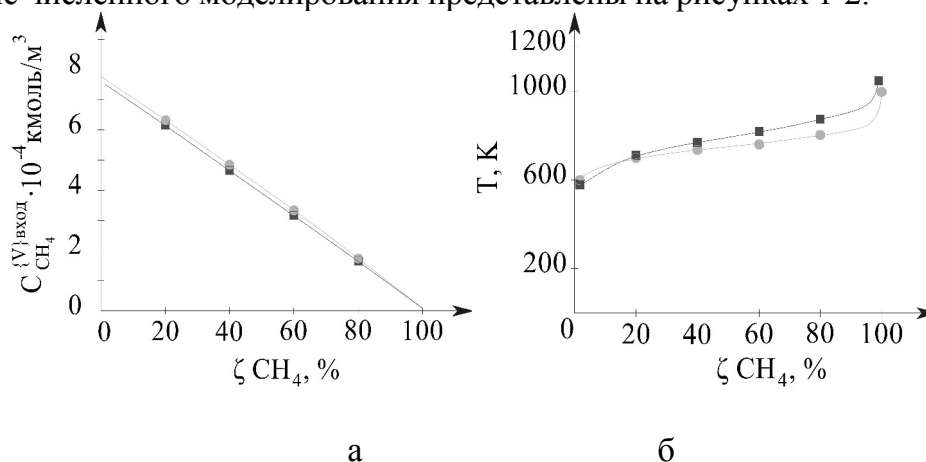
*Восточноукраинский национальный университет им. В.Даля*

Разработка конструкций реакторов для каталитического окисления метана сложный и кропотливый процесс. При проектировании необходимо учитывать множество факторов и особенностей протекания процесса на поверхности катализатора и в газовом потоке. Например: характер разогрева поверхности и скелета катализатора, зависимость степени превращения метана от технических характеристик и высоты слоя катализатора, экологические параметры работы каталитического блока. Для облегчения расчетов и сокращения затрат на создание опытных установок используют математическое моделирование. Численное исследование позволяет расширить представление о физике процесса, протекающего в реакторе, и получить точные параметры по температурным и концентрационным полям [1,2].

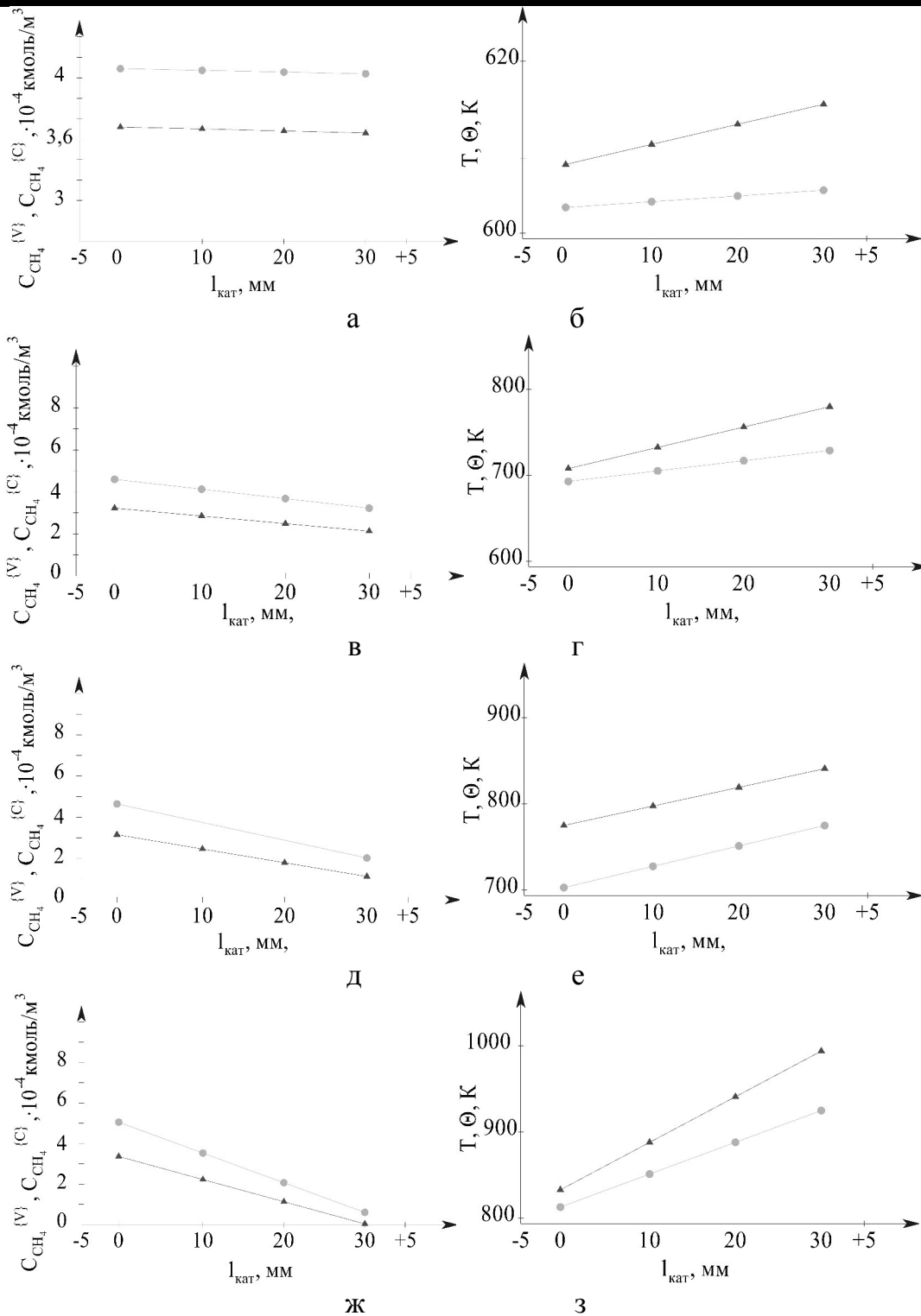
В качестве исходных данных для математического моделирования были взяты экспериментальные результаты окисления метана на волокнистом катализаторе в проточном лабораторном реакторе. Методика проведения эксперимента по изучению кинетики окисления метана на катализаторе подобна методике, описанной в статье [1]. Катализатор: носитель синтетический волокнистый материал Alsiflex КТ 1620 – 51,73 %; клей Si+SiO<sub>2</sub> – 18,97 %; органический клей – 1,72 %, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 22,07 %; NiO – 2,02 %; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,49 %. Технические характеристики катализатора: плотность –  $\rho=0,453$  г/см<sup>3</sup>; порозность –  $\varepsilon=87,02$  %; объем катализатора –  $V=4,6 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>; высота слоя –  $l=30$  мм; масса –  $m=1,54$  г. Для численного анализа процесса окисления были рассчитаны значения критериев подобия, коэффициентов массо и теплоотдачи, которые находятся в пределах: критерий Нуссельта –  $Nu=2,01-2,06$ ; число Прандтля –  $Pr=0,67-0,70$ ; критерий Рейнольдса –  $Re=10,3$ ; критерий Шервуда –  $Sh=0,72-0,57$ ; число Шмидта –  $Sc=0,06-0,036$ . Коэффициент массоотдачи в среднем составил –  $\beta=0,4-0,95$  м/с, коэффициент теплоотдачи –  $\alpha=280-650$  Вт/м<sup>2</sup>·К.

Основная цель моделирования – это определение концентрации метана на поверхности катализатора, температуры разогрева поверхности катализатора, изменения степени превращения по слою катализатора.

Данные численного моделирования представлены на рисунках 1-2.



• Расчетные значения  $C(\text{CH}_4)$ ,  $T$ , кмоль/м<sup>3</sup>, К    ■ Экспериментальные значения  $C(\text{CH}_4)$ ,  $T$ , кмоль/м<sup>3</sup>, К  
Рисунок 1 - Данные сравнения значений: *a* – экспериментальной и расчетной температуры разогрева газового потока, *б* – экспериментальной и расчетной концентрации метана в газовом потоке



- Изменение  $C(\text{CH}_4)$  в газовом потоке и  $T$  газового потока,  $\text{кмоль/м}^3$ ,  $\text{K}$
- ▲ Изменение  $C(\text{CH}_4)$  на поверхности катализатора и  $\Theta$  разогрева поверхности катализатора,  $\text{кмоль/м}^3$ ,  $\text{K}$

Рис. 2. Результаты моделирования процесса окисления метана на волокистом катализаторе: *а, б* – начальная температура газового потока 603 К, степень превращения метана  $\xi$  – 1,4 %; *в, г* – начальная температура газового потока 693 К, степень превращения метана  $\xi$  – 33,6 %; *д, е* – начальная температура газового потока 703 К, степень превращения метана  $\xi$  – 64,1 %; *ж, з* – начальная температура газового потока 813 К, степень превращения метана  $\xi$  – 99,9 %

Положительным результатом данного исследования является подтверждение данных по кинетике каталитического окисления метана, полученных в результате

моделирования, экспериментальными данными (рис.1). Этот результат не только подтверждает работоспособность алгоритма математической модели, но и дает возможность получить данные, которые проблематично получить экспериментальным путем. Например: динамику изменения концентрации метана, как на поверхности катализатора, так и в газовом потоке, температуру разогрева поверхности катализатора по слою катализатора, определить максимальную температуру разогрева катализатора. Например, при максимальной степени превращения метана, значение максимальной температуры разогрева катализатора (рис. 3з ) не превышает значение температуры -  $\Theta_{\max}=1085$  К, которое выдерживает как каталитический контакт, так и носитель катализатора.

Также данными, полученными путем математического расчета, подтверждается высокая активность катализатора.

Практическая ценность данного исследования состоит в быстром анализе механизма окисления метана на различных катализаторах без проведения большого количества физических экспериментов. Результаты моделирования можно использовать при разработке различных каталитических горелок, светлых обогревателей.

#### Литература

1. Popovich A. Reserch into methane oxidation on oxide catalyst of the applied type / A. Popovich, H. Soloviev, A. Suvorin // Eastern – European Journal of Enterprise Technjlgies. – 2017. №4. – Pages 29 – 34. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.107249>
2. Popovich A. Development of mathematical model of methane oxidation on fibrous catalyst / A. Popovich, H. Soloviev, V. Orlyk, A. Suvorin // Eastern – European Journal of Enterprise Technjlgies. – 2017. №6. – Pages 33 – 41 <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.118439>

## ТЕПЛО- И ЗВУКОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПО ШЛИКЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Богдан Е.О. ст. преп., к.т.н., Белугин Д.С., ст. гр. ХТиТ-9,

Научный руководитель доц., к.т.н. Дятлова Е.М., ст. препод., к.т.н. Попов Р.Ю.

*УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск)*

Современные теплоизоляционные керамические материалы широко применяются при строительстве жилых и промышленных зданий, тепловых агрегатов и трубопроводов для уменьшения потерь тепла в окружающую среду. Данные материалы характеризуются пористым строением и, как следствие, невысокой плотностью и низкой теплопроводностью. В связи с этим, использование теплоизоляционных материалов при строительстве зданий позволяет уменьшить толщину и массу стен, нагрузку на фундамент, снизить расход строительных материалов и, соответственно, уменьшить себестоимость строительства. Кроме того, многие теплоизоляционные материалы вследствие высокой пористости обладают способностью поглощать звуки, что позволяет использовать их также в качестве акустических для борьбы с шумом.

В настоящее время в Республике Беларусь теплоизоляционные керамические изделия не выпускаются и являются предметом импорта из стран СНГ и ближнего зарубежья. В связи с этим, весьма актуальными являются исследования, направленные на установление возможности и целесообразности применения полиминерального глинистого сырья Республики Беларусь для получения указанных материалов. Это позволит предприятиям керамической отрасли расширить ассортимент выпускаемой продукции, а также организовать производство

отечественных теплоизоляционных керамических материалов для тепловой изоляции зданий, технологического оборудования и теплотехнических установок.

В керамической технологии традиционно применяют различные методы поризации структуры: вспучивание, введение выгорающих добавок, использование аэрирования, пенообразования или химического газообразования и другие. Анализ литературных данных показывает, что применение шликерной технологии с использованием пенообразователей позволяет получать материалы, характеризующиеся высокой пористостью (до 85%), равномерной ячеистой структурой, и как следствие обладающие высокими шумо- и теплоизоляционными свойствами.

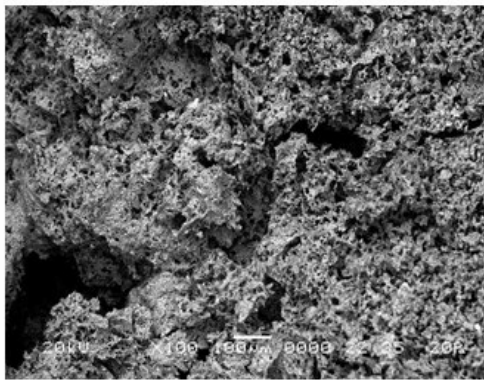
Ранее проведенные нами исследования позволили установить, что для получения пористой структуры материала могут использоваться пенообразователи для тушения пожаров с истекшим сроком годности. Согласно данным Научно-исследовательского института пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций, ежегодно в Республике Беларусь образуется порядка 70–100 т пенообразователей, у которых показатели качества не соответствуют требованиям ТНПА.

В качестве сырьевых компонентов для изготовления образцов использовались полиминеральные легкоплавкие глины белорусских месторождений «Заполье» и «Лукомль», кварцевый песок, отходы керамзитового производства, дегидратированная глина «Заполье», бой кирпича. В качестве крепителей применялись гипсовое вяжущее марки Г-5 и портландцемент М400. Для получения пены использовался пенообразователь для пожаротушения «Барьер-пленкообразующий» с истекшим сроком годности.

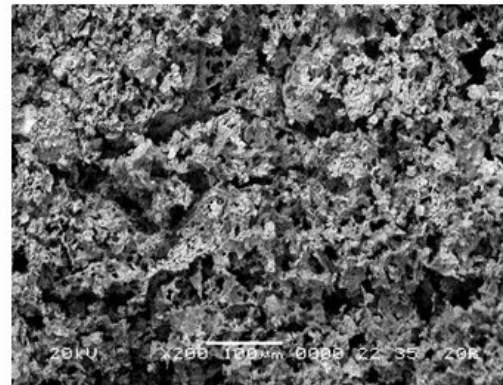
Получение опытных образцов осуществлялось методом шликерного литья. Сухие глинистые компоненты шихты просеивали через сито с сеткой № 05. Отощающие материалы, высушенные до постоянной влажности, измельчались в фарфоровой ступке до прохождения через сито № 05. Затем, после отмагничивания смешивались с остальными компонентами в соответствии с рецептурой. Пены в лабораторных условиях получались с помощью пропеллерной мешалки. В стакан с водой добавлялось глинистое сырье с отощающим компонентом. После перемешивания в течение 5 мин, в полученную суспензию вводились крепители пен – гипсовое вяжущее марки Г-5 и портландцемент М400 – по 15% сверх 100 %. Затем добавляли пенообразователь «Барьер-пленкообразующий» в количестве 15 % сверх 100 %. Полученная суспензия взбивалась при помощи пропеллерной мешалки в течение 1 мин. Литье осуществлялось в специальные формы, в которых выполнялась подвялка изделий. Сушка образцов осуществлялась в естественных условиях, а затем в сушильном шкафу при температуре  $70 \pm 10$  °С до остаточной влажности 1,5–2 %. Обжигались образцы в электрической печи при максимальной температуре 1000, 1050 и 1100 °С. Режим обжига (максимальная температура обжига, скорость подъема и продолжительность выдержки при максимальной температуре) подбирался экспериментальным путем. Средняя скорость подъема температуры составляла 250 °С/ч, выдержка при максимальной температуре – 1 ч.

Полученные теплоизоляционные материалы, синтезированные при температуре 1100°С, характеризовались следующим набором физико-химических свойств: кажущаяся плотность 860–890 кг/м<sup>3</sup>, истинная плотность 2730–2760 кг/м<sup>3</sup>, водопоглощение 68–75%, истинная пористость 65–73%, коэффициент теплопроводности 0,20–0,24 Вт/(м·К), механическая прочность при сжатии 0,6–0,8 МПа.

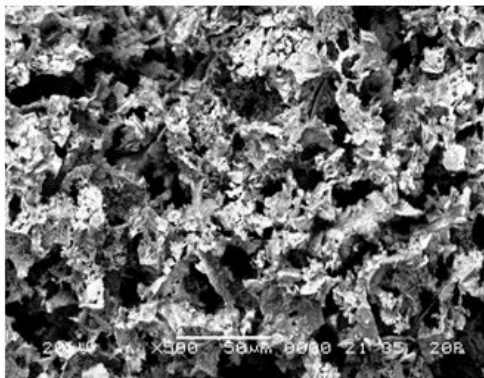
Дополнительные сведения о структуре материалов получены с помощью электронно-сканирующей микроскопии (рисунок 1).



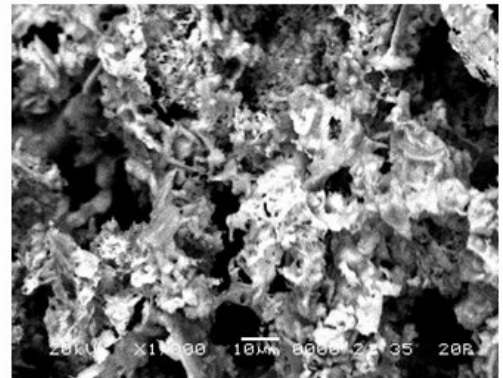
а) (×100)



б) (×200)



в) (×500)



г) (×1000)

Рисунок 1 – Фотографии поверхности излома опытных образцов, обожженных при температуре 1100°C

Установлено, что материал обладает значительной пористостью, причем присутствуют как открытые, так и закрытые поры. Форма пор изометричная, поры относительно равномерно распределены по объему материала. Размер пор колеблется в пределах от 500 до 1000 мкм, причем некоторые поры сообщаются между собой, в перемычках крупных пор существуют более мелкие поры.

С помощью оптического микроскопа со встроенной аналого-цифровой фотокамерой осуществлялось исследование микроструктуры полученных теплоизоляционных материалов. Установлено, что микроструктура образцов поликристаллическая, мелкозернистая, текстура однородная. Зерна  $\alpha$ -кварца характеризуются оскольчатой угловатой формой, распределены равномерно. Помимо зерен кварца на микрофотографиях присутствуют примеси железа в виде гематита, наличие которого практически не определяется рентгенофазовым анализом, что говорит, либо о его малом содержании, либо о высокой дисперсности этого минерала. Установлено, что с увеличением температуры обжига несколько изменяется окраска материала.

Согласно данным рентгенофазового анализа, минеральный состав полученного теплоизоляционного материала представлен муллитом ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ),  $\alpha$ -кварцем ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) и кристобалитом ( $\text{SiO}_2$ ). Наличие кристаллических фаз, таких как муллит и кристобалит способствует увеличению прочностных характеристик керамики, однако, последняя вызывает снижение термостойкости материала вследствие значительного ТКЛР. Однако ввиду того, что материал является пористым, влияние данного фактора может оказывать несущественное воздействие. В силу того, что в материале имеются поры, существует пространство для его расширения без образования дефектов, приводящих к его разрушению.

Влияние крепителей пеномассы на свойства теплоизоляционных керамических материалов изучалось на основе оптимального состава второй серии, включающего легкоплавкую глину «Заполье» и отходы керамзитового производства. Содержание гипсового вяжущего марки Г5 и портландцемента М 400 варьировалось по 10–20% (сверх 100%), причем их концентрационные пределы подбирались таким образом, чтобы суммарное количество крепителей составляло 30% сверх 100%.

Установлено, что введение гипсового вяжущего и портландцемента в составы экспериментальных масс оказывает неодинаковое влияние на прочностные, а также теплофизические характеристики синтезируемой керамики. На кажущуюся плотность, истинную пористость и водопоглощение содержание гипсового вяжущего не оказывает существенного влияния. При увеличении содержания гипса от 10 до 20% сверх 100% повышается механическая прочность при сжатии керамики в 6 раз, однако это приводит к повышению коэффициента теплопроводности материала в 4 раза.

На основании проведенных исследований установлено, что количество гипсового вяжущего марки Г5 и портландцемента М 400 в исходных сырьевых смесях по 15% (сверх 100%) является оптимальным.

Установлено, что теплоизоляционные материалы, полученные на основе разработанных составов при температуре обжига 1100°C, могут быть использованы в жилищном и промышленном строительстве, а также при теплоизоляции низкотемпературных тепловых агрегатов.

Проведенные исследования показали целесообразность применения легкоплавкого глинистого сырья Беларуси, а также отходов пенообразователей для получения ячеистых теплоизоляционных керамических материалов, что позволит расширить сырьевую базу керамической отрасли, а также ассортимент выпускаемой продукции, решить проблему импортозамещения и утилизации пенообразователей для пожаротушения.

## **КЕРОВАНИЙ СИНТЕЗ ГІДРАТОВАНИХ ФОСФАТІВ ЦИНКУ-МАНГАНУ(II) ЗАДАНОГО СКЛАДУ**

Антрапцева Н. М.<sup>1</sup> д.х.н., проф., Біла Г. М.<sup>1</sup> к.х.н., доц., Сорока К. В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування України

<sup>2</sup>Національний університет харчових технологій

В доповіді обговорюються питання можливості керованої зміни складу готового продукту, а відповідно і його експлуатаційних характеристик, варіюючи для цього під час синтезу складом вихідних реагентів. Таких даних для практичного здійснення синтезу фосфатів цинку-мангану(II) в літературі недостатньо.

Мета даної роботи – визначити умови керованого синтезу гідратованих середніх фосфатів цинку-мангану(II).

Відповідно до методики, синтез середніх цинку-мангану(II) фосфатів здійснювали за умов, що забезпечують спільне осадження катіонів  $Zn^{2+}$  і  $Mn^{2+}$  у вигляді середніх фосфатів. Для цього використовували обмінну взаємодію між розчинами відповідних сульфатів і осаджувачем. Конкретні умови осадження та особливості утворення твердих розчинів заданого складу встановлювали за результатами визначення в окремих серіях дослідів залежності складу твердої фази від основних параметрів процесу. рН реакційного середовища змінювали, використовуючи в якості осаджувача водні розчини  $Na_2HPO_4$ ,  $Na_3PO_4$  або їх суміш. Це дозволяло у кожному конкретному випадку встановлювати певне значення рН. Співвідношення в складі вихідних розчинів  $n = P/\sum Zn^{2+}, Mn^{2+}$  підтримували рівним 0,67 – стехіометрично необхідне для утворення середніх фосфатів двовалентних металів. Співвідношення катіонів  $K = Zn^{2+}/Mn^{2+}$  варіювали в межах від 50.0 до 0.05

мол. %. Концентрацію вихідних розчинів змінювали в інтервалі 0.4-0.5 моль/л. Температуру осадження фіксували в межах 50-75<sup>0</sup> С.

Варіюючи під час синтезу склад вихідних реагентів та умови їх взаємодії були одержані середні фосфати цинку-мангану(II) складу  $Zn_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $0 < x \leq 1.00$ ), вміст цинку і мангану(II) в яких кероване змінюється в широких межах (табл.).

Таблиця – Залежність складу фосфатів  $Zn_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $0 < x \leq 1.00$ , від співвідношення  $K = Zn/Mn$  у складі вихідних реагентів

| Співвідношення $K = Zn/Mn$ , мольне | Склад твердої фази |       |       |                  |   |
|-------------------------------------|--------------------|-------|-------|------------------|---|
|                                     | Мас. %             |       |       |                  | Хімічний  |
|                                     | Zn                 | Mn    | P     | H <sub>2</sub> O |   |
| 50.0                                | 42.00              | 0.93  | 13.62 | 15.53            | $Zn_{2.92}Mn_{0.08}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                    |
| 10.0                                | 38.33              | 3.67  | 13.57 | 15.82            | $Zn_{2.68}Mn_{0.32}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                    |
| 5.0                                 | 35.74              | 5.00  | 13.66 | 15.95            | $Zn_{2.48}Mn_{0.52}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                    |
| 2.0                                 | 29.37              | 11.83 | 13.85 | 16.00            | $Zn_{2.27}Mn_{0.73}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                    |
| 1.75                                | 28.81              | 12.57 | 13.89 | 16.01            | $Zn_{2.0}Mn_{1.0}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$                      |
| 1.50                                | 27.29              | 13.99 | 13.92 | 15.82            | $Zn_{2.0}Mn(PO_4)_2 \cdot 4H_2O + Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ |

З метою оптимізації умов одержання фосфатів  $Zn_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $0 < x \leq 1.00$ ) виконано повний факторний експеримент. Визначено вплив на склад та вихід цільового продукту таких факторів процесу як концентрація вихідних розчинів, співвідношення в їх складі  $Zn^{2+}$  і  $Mn^{2+}$ , тривалість процесу.

На основі кореляцій, встановлених між умовами осадження, складом, виходом і фізико-хімічними властивостями синтезованих фосфатів цинку-магнію, визначено умови реалізації їх керованого синтезу.

## МАЛОВІДХОДНА ТЕХНОЛОГІЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ ГІДРОГЕНФОСФАТІВ Mn(II) и Co(II)

Антрапцева Н. М.<sup>1</sup> д.х.н., проф., Коваль Л. Б.<sup>2</sup> к.х.н., доц., Тягній К. В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний університет біоресурсів і природокористування України

<sup>2</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

Робота присвячена розробці технології гідратованих фосфатів двовалентних металів, зокрема гідрогенфосфатів Mn(II) и Co(II), яка дозволить раціонально використовувати запаси сировини.

Твердий розчин гідрогенфосфатів Mn(II) и Co(II) синтезували спільним осадженням катіонів  $Mn^{2+}$  і  $Co^{2+}$  гідрогенфосфат-йонем під час взаємодії суміші гідроксокарбонатів мангану(II) і кобальту (II) з фосфатною кислотою в присутності  $H_2O_2$ . В ході експерименту в окремих серіях дослідів визначали залежність складу твердої фази, що осаджується, від таких основних параметрів процесу: рН осадження, температурний діапазон, концентрація  $H_3PO_4$ , співвідношення  $K = Mn/Co$  у складі вихідних реагентів. Вибір умов осадження здійснювали з урахуванням характеру змін спектрів КР водних розчинів фосфатної кислоти з різним значенням рН.

Відповідно до встановлених залежностей, оптимальними для осадження гідрогенфосфатів визначено такі умови: фіксоване значення рН з області 2.4-2.8, температура в межах 25-50<sup>0</sup>С, концентрація  $H_3PO_4$  – 42-61%  $P_2O_5$ , співвідношення  $K = Mn/Co$  (мольне) = 10.0 - 0.10. При рН нижче 2.4 в якості домішкової фази утворюється манган(II) дигідрогенфосфат. Підвищення рН виявилось не раціональним, оскільки призводить до зменшення швидкості взаємодії вихідних реагентів. Температура осадження впливає на склад твердої фази і тривалість процесу. При температурах вищих

за 50°C поряд з фосфатами Mn(II) утворюються фосфати Mn(III). Концентрація фосфатної кислоти практично не впливає на склад гідрогенфосфатів.

Інтерпретація результатів комплексного аналізу твердої фази свідчить про те, що за однакових умов із зміною лише складу суміші вихідних реагентів (К) утворюються дві групи гідрогенфосфатів різні не лише за вмістом мангану(II), кобальту(II), фосфору, води, але й з різними кристалічними структурами. Різка зміна їх хімічного складу і структур відбувається стрибкоподібно в області значень  $K=0.82-0.80$ .

При  $0.82 \leq K \leq 10.00$  осаджуються гідрогенфосфати, вміст мангану(II) і кобальту(II) в яких можна кероване змінювати від 26.17 до 21.44 мас.% Mn та від 0.62 до 5.35 мас.% Co. За результатами рентгенофазового та ІЧ спектроскопічного аналізів вони структурно однотипні з  $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$  і утворюють твердий розчин загальної формули  $Mn_{1-x}Co_xHPO_4 \cdot 3H_2O$ . Визначені за результатами хімічного аналізу області гомогенності твердого розчину становлять  $0 < x \leq 0.2$ . Насиченим твердим розчином є гідрогенфосфат складу  $Mn_{0.8}Co_{0.2}HPO_4 \cdot 3H_2O$ .

При  $0.10 \leq K \leq 0.80$  осаджуються гідрогенфосфати, що також містять у своєму складі манган (від 1.05 до 13.91 мас.% Mn) і кобальт (від 31.29 до 18.27 мас.% Mn), але їх структури аналогічні структурі  $CoHPO_4 \cdot 1.5H_2O$ . Зміни значень показника заломлення та параметрів елементарної комірки гідрогенфосфатів цієї групи різного хімічного складу свідчить про утворення твердого розчину складу  $Co_{1-x}Mn_xHPO_4 \cdot 1.5H_2O$ . Области його гомогенності визначено як  $0 < x \leq 0.45$ .

Застосовуючи визначені оптимальні умови осадження гідрогенфосфатів Mn(II) і Co(II) та залежності їх складу від складу вихідних реагентів можна кероване змінювати як хімічний склад, так і структуру твердого розчину. Фільтрат, що залишається після відокремлення гідрогенфосфатів і визначення в ньому концентрації  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $HPO_4^{2-}$ , використовують в якості вихідного розчину, що дозволяє практично виключити втрати сировини.

## ОПТИМІЗАЦІЯ УМОВ ОДЕРЖАННЯ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ БЕЗВОДНИХ ФОСФАТІВ ЦИНКУ-КОБАЛЬТУ(II)

Антрапцева Н. М. д.х.н., проф., Домницький О. В.

*Національний університет біоресурсів і природокористування України*

Термообробка кристалогідратів є одним з найбільш технологічних, енерго- і ресурсозберігаючих способів одержання безводних солей та матеріалів на їх основі. Для вибору оптимальних умов одержання продуктів зневоднення використовують різноманітні термоаналітичні методи дослідження. Даних про термічну дегідратацію гідратованих фосфатів цинку-кобальту(II), необхідних для здійснення синтезу безводних фосфатів, у літературі недостатньо.

Мета даної роботи – визначити оптимальні умови одержання твердого розчину безводних фосфатів цинку-кобальту(II) зневодненням їх тетрагідратів.

Основним експериментальним методом обраний диференціальний термічний аналіз (ДТА), якій виконували за допомогою дериватографа Q-1500 D в умовах динамічного (швидкість нагрівання 10.0; 5.0 і 2.5 град./хв.) і квазіізотермічного режимів нагрівання. В якості основного об'єкту дослідження використаний фосфат, склад якого відповідає насиченому твердому розчину –  $Zn_2Co(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$ . Ідентифікацію продуктів зневоднення здійснювали рентгенофазовим та ІЧ спектроскопічним аналізами.

Відповідно до результатів ДТА, зневоднення тетрагідрату  $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  зі швидкістю 2.5 град./хв. реалізується в дві стадії, що характеризуються глибокими ендотермічними ефектами на кривих ДТА і ДТГ в інтервалах 105-240°C і 265-340°C (перша і друга стадії дегідратації, відповідно). Продукт, що утворюється на першій стадії дегідратації, ідентифікований як дигідрат складу  $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Його

рентгенометричні та ІЧ-спектроскопічні характеристики відповідають відомим для ізоструктурного  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Подальша термообробка дигідрату  $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  в інтервалі 265-340<sup>0</sup>С (друга стадія дегідратації) реєструється на кривих ДТА і ДТГ ендотермічним ефектом, що складається з двох практично накладених один на одного ендотермічних ефектів з максимумами швидкостей процесів при 275 і 285<sup>0</sup>С. Сумарні втрати маси зразком в області цього ефекту відповідають видаленню двох молекул води. Зневоднення  $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  у квазіізотермічному режимі також описується одним чітким ступенем втрати маси при 270<sup>0</sup>С, що характеризує спільне видалення двох моль  $H_2O$ .

Втрати маси у тетрагідратів різного катіонного складу практично закінчуються у разі нагрівання вище 300-340<sup>0</sup>С (табл.).

Таблиця – Залежність термічних властивостей фосфатів твердого розчину

$Zn_{3-x}Co_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  ( $0 < x \leq 1.00$ ) від їх складу

(швидкість нагрівання 2.5 град/хв)

| Склад фосфату                          | Перша стадія зневоднення, <sup>0</sup> С |        |                    | Друга стадія зневоднення, <sup>0</sup> С |        |                    |
|--|--|--------|--------------------|--|--------|--------------------|
|  | Початок                                  | Кінець | Максимум швидкості | Початок                                  | Кінець | Максимум швидкості |
| $Zn_{2.8}Co_{0.2}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ | 80                                       | 175    | 145                | 200                                      | 300    | 220                |
| $Zn_{2.5}Co_{0.5}(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ | 95                                       | 190    | 175                | 225                                      | 320    | 245                |
| $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$           | 105                                      | 240    | 200                | 265                                      | 340    | 285                |

Змінення швидкості нагрівання призводить до зміщення температурних інтервалів утворення і термічної стабільності продуктів часткового і повного зневоднення. Так, при швидкості нагрівання 0.6 град/хв.  $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  стійкій до 80<sup>0</sup>С. Перша стадія видалення води відбувається в інтервалі 80-210<sup>0</sup>С, друга – 210-235<sup>0</sup>С. При швидкості нагрівання 10.0 град/хв. утворення  $Zn_2Co(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  і  $\gamma$ - $Zn_2Co(PO_4)_2$  реєструється при 120-255<sup>0</sup>С і 280-370<sup>0</sup>С відповідно. Загальні закономірності процесу при цьому зберігаються.

## ТЕРМОСТОЙКАЯ ЛИТИЕВАЯ КЕРАМИКА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Кичкайло О. В. к.т.н., ст.науч. сотр., Левицкий И. А. д.т.н, проф., Кузьбар Л. В  
Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Целью настоящего исследования является разработка керамических литийалюмосиликатных материалов с близкими к нулю значениями температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) для изготовления как конструкционных элементов, способных работать в современных установках (индукторах, печах сопротивления, лазерах, плазмотронах, атомных реакторах и т.п.) в условиях резких температурных перепадов, не разрушаясь при этом и сохраняя высокие эксплуатационные свойства, так и для кухонной посуды, предназначенной для приготовления пищи на любых источниках нагрева.

В ходе работы на основании изученных теоретических и экспериментальных данных были спроектированы и исследованы составы керамических материалов с повышенными термомеханическими характеристиками на основе системы  $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ .

Исследования по синтезу термостойких материалов проводились в следующей системе компонентов: глина огнеупорная – каолин – песок кварцевый – карбонат лития – технический глинозем. В целях активизации процессов спекания литиевой керамики использовались апатитовый концентрат, ортофосфат кальция ( $Ca_3(PO_4)_2$ ) и ортофосфат магния ( $Mg_3(PO_4)_2$ ), которые вводились отдельно в количестве 2, 4 и 6 мас. % сверх

100 мас. % при помолі компонентів. Изготовление изделий осуществлялось по технологии полусухого прессования со шликерной подготовкой массы. Высушенные образцы подвергались обжигу в электрической печи в температурном интервале (1100–1200)±10 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч.

Опытные образцы, полученные в результате термообработки в диапазоне температур 1100–1200 °С, характеризовались равномерной окраской от бело-молочной до светло-бежевой цветовой гаммы. Качество обожженных образцов было удовлетворительным за исключением составов с добавками апатитового концентрата в количестве 6 мас. % при температуре обжига 1200 °С, характеризующихся незначительной деформацией и оплавлением поверхности. Это можно объяснить тем, что в сырьевых композициях в процессе обжига происходит существенное увеличение общего количества расплава, образующегося преимущественно на поверхности образцов и, как следствие, возникновение высокотемпературной деформации изделий.

Установлено, что введение добавок  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  и апатитового концентрата в количестве 2, 4 и 6 мас. % оказывает существенное влияние на формирование структуры керамики. При этом показатели усадки изменяются в пределах 2,0–8,5 %. Наименьшими значениями усадки обладали образцы, синтезированные при температуре обжига 1100 °С. Известно, что усадка керамических изделий зависит от состава и физико-химических свойств жидкой фазы. С повышением температуры спекания усадка образцов растет при увеличении количества жидкой фазы и ее накоплении в материале, образуется расплав, который за счет сил поверхностного натяжения более тесно связывает частицы между собой.

В ходе исследований установлено, что при температуре обжига 1100 °С все опробованные добавки не оказывают существенного интенсифицирующего действия на спекание материалов. Показатели спекаемости образцов изменяются незначительно и приблизительно остаются на уровне немодифицированных составов. Снижение водопоглощения опытных образцов происходит при их термообработке при 1200 °С. Минимальное значение водопоглощения достигнуто при введении добавки  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  в количестве 6 мас. % и составило 0,1 %. При введении  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  показатели водопоглощения изменяются в пределах 7,2–14,5 %, а с добавлением апатитового концентрата – 8,3–17,3 %. Можно отметить, что образцы, содержащие технический глинозем, характеризуются более высокими значениями водопоглощения.

Механическая прочность при изгибе материалов, полученных на основе масс исследуемой системы и обожженных при температуре 1100 °С, находится в пределах 7,7–16,0 МПа, при температуре 1150 °С – 9,4–22,8 МПа. Максимальные значения прочности при изгибе характерны для образцов с минимальными значениями водопоглощения и пористости при их максимальной плотности. При температуре обжига 1200 °С наблюдалось повышение механической прочности материалов при изгибе от 12,2 до 35,2 МПа.

Введение  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  способствует росту значений ТКЛР от 0,369 до  $0,925 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  за счет возможного образования некоторого количества стеклофазы, характеризующейся повышенным термическим расширением. Стекла на основе алюмосиликатов лития в противоположность их кристаллическим аналогам имеют весьма высокие показатели ТКЛР, составляющие в зависимости от состава в интервале температур 20–500 °С  $(3,93–7,70) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Добавка  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , напротив, способствует снижению показателей ТКЛР до  $1,303 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . При введении апатитового концентрата достигаются наименьшие значения ТКЛР образцов, составляющие  $(0,327–0,615) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Это, по всей видимости, обусловлено максимальной кристаллизацией литийалюмосиликатных кристаллических фаз, имеющих весьма низкое тепловое расширение.

На основании результатов эксперимента выбран оптимальный состав, наиболее удовлетворяющий поставленным задачам. Так, при введении добавки  $Mg_3(PO_4)_2$  в количестве 6 мас. % синтезированные материалы при температуре обжига  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  характеризовались следующими показателями: пористость 0,2 %, водопоглощение 0,1 %, кажущаяся плотность  $2000\text{ кг/м}^3$ , ТКЛР  $0,925 \cdot 10^{-6}\text{ К}^{-1}$  в интервале температур (20–400)  $^\circ\text{C}$ , механическая прочность при изгибе 35,2 МПа, кислотостойкость 97,15 %, щелочеустойчивость 96,18 %. Термостойкость образцов составляла более 100 термоциклов.

Изучение фазовых превращений в керамических массах при обжиге с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии позволило установить, что введенная добавка ортофосфата магния способствует снижению температуры образования жидкой фазы. Так, происходит смещение температурного интервала в более низкотемпературную область, отвечающего процессам диссоциации карбонатов и плавления, с 670–730  $^\circ\text{C}$  до 640–720  $^\circ\text{C}$ .

Рентгенофазовое исследование продуктов термообработки модифицированных ортофосфатом магния составов показало, что основная кристаллическая фаза, обеспечивающая высокую термостойкость образцам, представлена  $\beta$ -сподуменовыми твердыми растворами, количество которых увеличивается при повышении температуры обжига от 1100 до 1200  $^\circ\text{C}$ . Получение указанной фазы наиболее целесообразно, так как именно она характеризуется низкими значениями ТКЛР, что обеспечивает высокую термостойкость изделий. В качестве сопутствующих фаз присутствуют муллит и корунд.

Электронно-микроскопическим исследованием выявлено, что структура материалов при введении добавки ортофосфата магния в количестве 6 мас. % характеризуется однородностью и значительной плотностью, что в свою очередь приводит к увеличению прочностных свойств разработанных материалов.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности и целесообразности использования материалов данной системы, что обеспечивает возможность получения термостойких изделий многофункционального назначения.

## **АНГОБЫ ДЛЯ ДЕКОРИРОВАНИЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Шнигир Е.И., Левицкий И.А. д.т.н., профессор

*Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» г. Минск, Республика Беларусь*

Ангоб (от фр. «engobe») представляет собой тонкое, как правило, матовое, беложгущееся или цветное покрытие, наносимое как сплошным слоем, так и в виде отдельных рисунков на лицевую поверхность керамических изделий [1]. Основное назначение ангобов заключается в маскировке истинного цвета темного или цветного черепка изделия, улучшении качества его поверхности, придании декоративного вида, снижении расхода глазури (до 30 %) и количества дефектов. Кроме того, ангобы являются промежуточным слоем между керамикой и остеклованным слоем глазури, что способствует согласованию свойств черепка и глазури, поэтому правильно подобранный ангоб повышает цекоустойчивость глазурованных изделий [2].

Известные составы ангобных покрытий обладают следующими недостатками: содержат дорогостоящие компоненты и окрашивающие добавки, характеризуются сложной технологией производства, что значительно удорожает процесс производства майолики. Кроме того, необходимо учитывать наличие небезопасных компонентов, что негативно сказывается на экологии процесса производства [3, 4].

Целью настоящего исследования является разработка составов масс ангобных покрытий для декорирования майоликовых изделий.

С учетом вышесказанного в настоящем исследовании в качестве основных компонентов для получения ангобных покрытий использовались следующие сырьевые материалы, %<sup>2</sup>: каолин просьяновский – 20–35; огнеупорная глина – 15–40; кварцевый песок – 35–50; цирконийсодержащая фритта Н5 – 5. Фриттованный компонент вводился с целью снижения температуры образования стекловидной фазы, а также улучшения качества синтезируемых покрытий.

Ангоб готовился совместным мокрым помолом компонентов шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1–0,3 % при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью (50±1) % наносилась на влажный полуфабрикат. Ангобирование осуществляется посредством ручного окунания. Далее покрытые опытными составами ангобов образцы подвергались обжигу в электрической печи (Nabertherm, Германия) при температурах 980 °С, 1020 °С, 1060 °С, 1080 °С. Выдержка при максимальной температуре составляет 1 ч.

Исследование включало определение декоративно-эстетических характеристик, общей усадки, плотности, пористости, водопоглощения синтезированных ангобов по стандартным методикам. Блеск ангобных покрытий измерялся на фотоэлектронном блескомере ФБ–2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) – на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–300 °С.

Исследование фазового состава проводилось на установке D8 ADVANCE Bruker (Германия). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялась на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия).

Визуального осмотра синтезированных ангобных покрытий показал, что в выбранных системах сырьевых материалов формируются качественные матовые глушеные ангобы белого цвета.

Физико-химические свойства синтезированных ангобов приведены в таблице.

Таблица – Физико-химические свойства ангобных покрытий

| Свойства                                 | Показатели свойств |
|--|--------------------|
| Цвет покрытий                            | Белый              |
| Фактура поверхности                      | Матовая            |
| Общая усадка, %                          | 2,1–5,2            |
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>             | 1520–1790          |
| Пористость открытая, %                   | 34–38              |
| Водопоглощение, %                        | 19–23              |
| Белизна, %                               | 94–96              |
| ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$ | 38,5–61,6          |
| Термическая стойкость, °С                | 150                |

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что ангобное покрытие оптимального состава содержит следующие кристаллические фазы: циркон ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ), анортит ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) и корунд ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Циркон придает ангобу глушенную матовую поверхность, кристаллы анортита обеспечивают химическую стойкость, а корунда – механическую прочность ангобных покрытий. По данным исследования фазовых превращений при нагревании ангобных композиций фиксируется ряд термических эффектов. Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии представлена на рисунке.

<sup>2</sup> Здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание, мас. %

Эндоэффект с минимумом при 518,0 °С обусловлен процессом удаления химически связанной влаги из минерала каолинита, входящего в состав каолина и огнеупорной глины. При температуре 573,8 °С наблюдается полиморфное превращение кварца из β-формы в α-форму. Кристаллизация анортита отмечается при 989,7 °С.

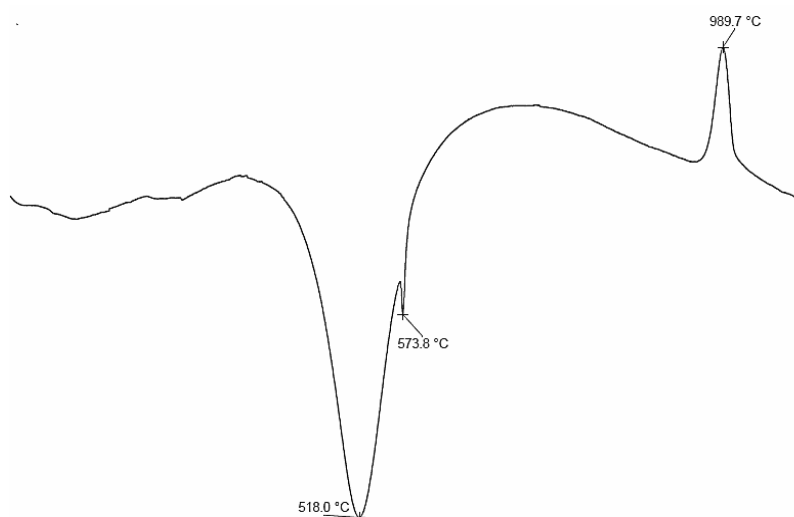


Рисунок – ДСК ангоба оптимального состава

Таким образом, в результате проведенного исследования разработаны

ангобные покрытия, обладающие требуемой декоративностью и необходимым комплексом физико-химических свойств, которые рекомендуется использовать для декорирования майоликовых изделий.

Литература

1. Акунова, Л. Ф. Технология производства и декорирования художественных керамических изделий / Л. Ф. Акунова, В. А. Крапивин. – М.: Высшая школа, 1984. – С. 160–165.
2. Миклашевский, А. И. Технология художественной керамики / А. И. Миклашевский. – Л.: Стройиздат, 1971. – С. 53.
3. Плешко, М. В. Разработка нового состава ангоба на основе криолита и анортозита / М. В. Плешко, М. С. Плешко // Строительные материалы. – 2015. – № 4. – С. 78–81.
4. Photokatalytisch active Engobe oder Glasur für Dachziegel: pat. 102007043375 SU ICL В 01 J 21/06 / М. Kuntz, А. Saliy, Н. Aschoff; Merck Patent GmbH Jacobi Tonwerke GmbH, Inc. – № 102007043375.3; date of filed 12.09.2007; date of patent 03.04.2008 // [Электронный ресурс]. – 2017. – Режим доступа: <http://www.bd.patent.su>. – Дата доступа: 26.09.2017.

## СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РАСТВОРОВ

Шиманская А. Н.<sup>1</sup> к.т.н., научн. сотр., Попов Р.Ю.<sup>1</sup> к.т.н., ст. препод.,  
Сдобняков Н.Ю.<sup>2</sup> к. ф.-м. н., доцент, Соколов Д.Н.<sup>2</sup>, Мясниченко В.С.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>УО «Белорусский государственный технологический университет»  
<sup>2</sup>Тверской государственной университет

В настоящее время при переработке нефтяного, химического и нефтехимического сырья, получении химических продуктов и материалов, для нейтрализации выхлопов автотранспорта используются металлические катализаторы на различных носителях, обладающих пористой структурой (корунд, цеолиты и другие). Как известно, катализаторы, состоящие из наноразмерных частиц, обеспечивают увеличение эффективности катализа в десятки раз, поэтому разработки недорогих и эффективных методов получения наноматериалов остается актуальной

задачей. Кроме того, некоторые исследователи отмечают, что биметаллические катализаторы типа Me1–Me2/носитель обладают заметно большей активностью по сравнению с катализаторами, содержащими в качестве активного центра один металл.

Анализ научной литературы [1–4] показывает, что одним из наиболее перспективных способов синтеза наноматериалов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез в растворах, или «горение растворов», который основан на протекании экзотермической окислительно-восстановительной реакции взаимодействия в системах, содержащих окислитель (нитрат металла) и восстановитель (растворимые в воде линейные и циклические органические амины, кислоты и аминокислоты). После предварительного нагревания такой жидкой реакционной среды, происходит ее воспламенение, с последующим распространением в смеси в самоподдерживающемся режиме с образованием целевого продукта. В связи с этим целью исследования является установление закономерности структуро- и фазообразования биметаллических и металлокерамических каталитических наноматериалов, полученных методом экзотермического взаимодействия.

Для синтеза наноматериалов выбраны следующие системы:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ;  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  при соотношениях восстановителя к окислителю  $\varphi = 1,0-2,0$ . Растворы готовились путем растворения солей металлов и органического восстановителя в дистиллированной воде при постоянном перемешивании. В полученный раствор добавлялся гидроксид аммония до  $\text{pH} = 6-7$ , после чего раствор подсушивали до состояния геля в микроволновой печи. Синтез проводился при температуре  $600^\circ\text{C}$  путем помещения геля в нагретую муфельную печь в кварцевом стакане, где происходила экзотермическая реакция. В результате реакции образовывался тонкодисперсный порошок. После окончания реакции синтеза полученные образцы извлекались из печи и подвергались исследованию методами рентгенофазового анализа на установке D8 ADVANCE Bruker (Германия) и электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония).

Установлено, что при синтезе материалов в системах  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  при соотношении  $\varphi = 1,0-2,0$  образуются продукты, содержащие Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и CuO. Отмечается закономерное повышение содержания Cu при увеличении соотношения  $\varphi$ . Выявлено, что наиболее эффективными восстановителями являются гексаметиленetetрамин и мочеви́на при  $\varphi > 1,75$ .

В системе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  при  $\varphi = 1,25$  в результате экзотермической реакции образуется продукт, представляющий собой смесь оксидов CuO и NiO. А при  $\varphi = 1,75$  основными фазами полученного материала являются NiO и твердый раствор  $\text{Cu}_{0,63}\text{Ni}_{0,37}$ , средний размер кристаллических образований составляет 50–100 нм (рисунок 1а).

Порошок, полученный в системе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , состоит из  $\text{Cu}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}$  и NiO (примеси CuO и  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) при  $\varphi = 1,25$  и  $\text{Cu}_{0,86}\text{Ni}_{0,24}$  и NiO (примеси CuO и  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) при  $\varphi = 1,75$  (рисунок 1б).

При использовании в качестве восстановителя гексаметилентетрамина получен продукт, состоящий из смеси  $\text{Cu}_{0,48}\text{Ni}_{0,52}$ , NiO, Cu и примесей CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$  (при  $\varphi = 1,25$ );  $\text{Cu}_{0,51}\text{Ni}_{0,49}$  и Cu (при  $\varphi = 1,75$ ) (рисунок 1в). Следует отметить, что все синтезированные материалы имеют структуру высокопористой пены, которая легко дезагрегируется.

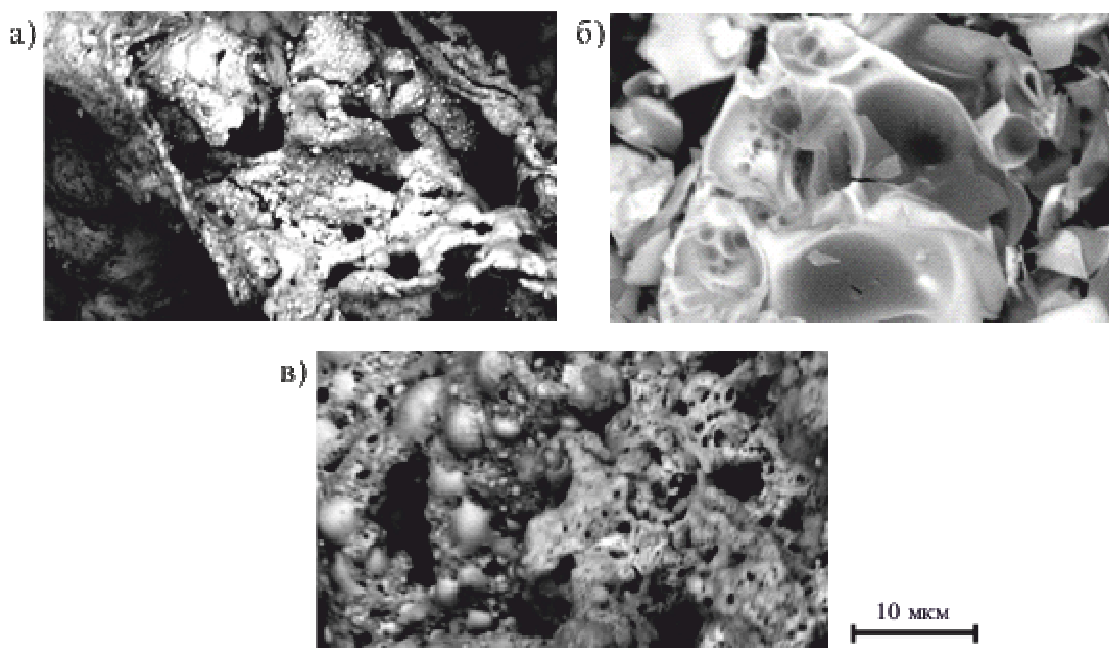


Рисунок 1 – Структура матеріалів, синтезованих в системі: а)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ,  $\varphi = 1,75$ ; б)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ,  $\varphi = 1,75$ ; в)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ,  $\varphi = 1,25$  ( $\times 2000$ )

Таким образом, в системе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  при  $\varphi = 1,75$  в результате экзотермического взаимодействия синтезирован биметаллический нанокристаллический материал, состоящий из  $\text{Cu}_{0,51}\text{Ni}_{0,49}$  и  $\text{Cu}$ , который можно использовать в качестве каталитических нейтрализаторов отработавших газов автомобильных двигателей.

*Исследования выполнены в рамках совместного проекта Российского фонда фундаментальных исследований и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 17-53-04010, грант БРФФИ № X17PM-032).*

#### Литература

1. Qiwu W. Structure and catalytic properties of Cu-Ni bimetallic catalysts for hydrogenation / W. Qiwu, Y. Jianlong, R. Jingfang, H. Minming, Y. Chunhua // *Catalysis Letters*. – 1990. – Vol. 4. – Iss. 1. – P. 63–74.
2. Studt F. CO hydrogenation to methanol on Cu–Ni catalysts: Theory and experiment / F. Studt, F. Abild-Pedersen, Q. Wu, A.D. Jensen, B. Temel, J.-D. Grunwaldt, J.K. Nørskov // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 293. – P. 51–60.
3. Lortie M. Synthesis of CuNi/C and CuNi/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts for the Reverse Water Gas Shift Reaction / M. Lortie, R. Isaifan, Y. Liu, S. Mommers // *International Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – Vol. 2015. – 9 p.
4. Cross A. In Situ Preparation of Highly Stable Ni-Based Supported Catalysts by Solution Combustion Synthesis / A. Cross, S. Roslyakov, K.V. Manukyan, S. Rouvimov, A. S. Rogachev, D. Kovalev, E. E. Wolf, A. S. Mukasyan // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2014. – Vol. 118. – Iss. 45. – P. 26191–26198.

## ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМОГРАНИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПИРОФИЛЛИТ-КАОЛИНИТОВОЙ ПОРОДЫ

Апанасенок И.В., Шиманская А. Н. к.т.н., научн. сотр.

УО «Белорусский государственный технологический университет»

Керамогранит является современным отделочным материалом, имитирующим природный камень. По техническим и эстетическим характеристикам керамогранит не только не уступает, но и в ряде случаев превосходит натуральные горные породы. Благодаря этому в настоящее время он с успехом применяется как в индустриальном секторе строительства, так и в жилых, общественных помещениях для устройства полов и облицовки фасадов зданий. В Республике Беларусь для выпуска керамогранита используются, в основном, импортируемые из России и Украины сырьевые материалы (полевые шпаты, пегматиты, огнеупорные глины и каолины), поэтому применение для его производства местных сырьевых ресурсов взамен импортируемых является актуальным.

В связи с этим целью настоящей работы является разработка составов керамических масс для получения керамогранита, обладающего требуемым комплексом физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик, с использованием местных сырьевых материалов, в частности пиррофиллит-каолининовой породы. Пиррофиллит обладает рядом положительных свойств: химическая инертность по отношению к сильным кислотам и щелочам, высокая термостойкость, диэлектрические свойства, низкое термическое расширение, устойчивый цвет, сохраняющийся при обжиге и другие. Отмеченные свойства позволяют использовать пиррофиллит при производстве большого ассортимента продукции в керамической и огнеупорной промышленности, а также в качестве защитных покрытий и наполнителей. Кроме того, химический состав исследуемых пиррофиллит-каолининовой породы близок к химическому составу огнеупорных глин и каолинов, применяющихся для получения материалов строительного назначения, что с достаточной вероятностью создает предпосылки для их использования в качестве компонентов керамических и огнеупорных масс.

При выборе системы сырьевых материалов за основу взят производственный состав предприятия ОАО «Керамин» (г. Минск, Республика Беларусь), включающий 35 % огнеупорной глины. Составы керамических масс приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы опытных масс

| Название компонента             | Индекс состава и содержание компонентов, % |    |      |    |      |    |      |    |    |    |    |
|---------------------------------|--|----|------|----|------|----|------|----|----|----|----|
|                                 | 1  | 2  | 3    | 4  | 5    | 6  | 7    | 8  | 9  | 10 | 11 |
| Пиррофиллит-каолининовая порода | 2,5  | 5  | 7,5  | 10 | 12,5 | 15 | 17,5 | 20 | 25 | 30 | 35 |
| Огнеупорная глина               | 32,5                                       | 30 | 27,5 | 25 | 22,5 | 20 | 17,5 | 15 | 10 | 5  | 0  |
| Остальные компоненты            | 65   | 65 | 65   | 65 | 65   | 65 | 65   | 65 | 65 | 65 | 65 |

Для изготовления образцов керамических плиток исходные сырьевые материалы измельчались, подвергались сушке до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре  $(105 \pm 5)$  °С. Приготовление шликера осуществлялось совместным мокрым помолом предварительно отдозированных компонентов в шаровой мельнице марки SPEEDY-1 (Италия) при соотношении материал : вода : мелющие тела, равном 1 : 1,2 : 1,4, до остатка на сите № 0063 не более 2 %. Влажность полученной суспензии составляла не более 38 %, текучесть –  $11 \pm 3$  с, коэффициент загустеваемости –  $1,8 \pm 2$ . Для получения пресс-порошка шликер

подвергался термическому обезвоживанию при температуре  $120 \pm 10$  °С. Образцы формовались в виде плиток на прессе GTGabTec<sub>SRL</sub> (Италия), при удельном давлении прессования –  $12 \pm 2$  МПа. Полученный полуфабрикат керамических плиток проходил стадии сушки при температуре  $120 \pm 10$  °С до остаточной влажности 1–3 % и обжига при температурах 1195 и 1210 °С на поточно-конвейерной линии FMS 2950/109,2 в производственных условиях ОАО «Керамин» (Республика Беларусь).

Физико-химические свойства образцов керамогранита изучались в соответствии с ГОСТ 27180–2001. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–300 °С, прочность при изгибе – на прессе GTGabTec<sub>SRL</sub> (Италия). Рентгенофазовый анализ проводился на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия). Микроструктура глазурных покрытий исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–5610 LV с системой химического анализа EDX JED–2201 JEOL (Япония).

Обожженные образцы характеризуются равномерной окраской светло-серого цвета, плотной, однородной текстурой. Значения физико-химических свойств образцов керамического гранита приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические свойства керамогранита

| Показатели                                 | Значения физико-химических свойств    |           |   |
|--|---------------------------------------|-----------|---|
|  | образцов, полученных при температуре: |           | согласно требований стандарта EN 14411:2014 |
|  | 1195 °С                               | 1210 °С   |   |
| Водопоглощение, %                          | 1,01–10,77                            | 0,08–3,10 | Не более 0,5                                |
| Открытая пористость, %                     | 2,54–23,92                            | 0,25–6,61 | –   |
| Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>     | 1870–2360                             | 1910–2440 | –   |
| Предел прочности при изгибе, МПа           | 25,9–51,0                             | 28,5–54,9 | Не менее 35                                 |
| Морозостойкость, циклов                    | 100                                   | 100       | Не менее 100                                |
| ТКЛР $\alpha \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup> | 7,95–8,20                             | 7,95–8,20 | –   |

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что основными кристаллическими составляющими керамического гранита являются муллит и кварц. Структура полученных образцов керамогранита представлена на рисунке.

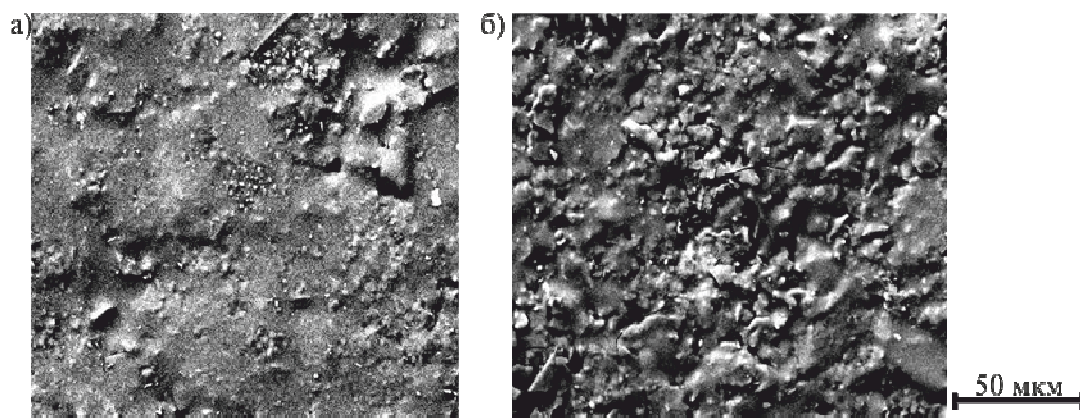


Рисунок – Электронная микроскопия образцов керамогранита составов 6 (а) и 11 (б) ( $\times 500$ )

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность получения керамогранита, обладающего требуемым комплексом физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик, с использованием

пиррофиллитсодержащей породы. При этом в состав керамической массы целесообразно вводить от 2,5 до 15 % пиррофиллит-каолинита взамен огнеупорной глины, что позволит снизить себестоимость продукции.

### ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА С ЭФФЕКТОМ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

Ерш Е.А., Левицкий И.А. д.т.н., профессор

*Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» г. Минск, Республика Беларусь*

Одним из перспективных направлений в области получения декоративных покрытий керамических плиток является разработка составов глазурей, обладающих эффектом металлизации. В связи с этим целью исследования является получение блестящих металлизированных глазурных покрытий для керамогранита, обладающих физико-химическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками в соответствии с ГОСТ 6787; выявление взаимосвязи структурных особенностей получаемых глазурей и их физико-химических свойств от химического состава сырьевой композиции.

Сырьевая композиция для получения металлизированных глазурей включала, %: многокальциевую алюмоборосиликатную фритту 2/154 (производственный состав, применяющийся на ОАО «Керамин», г. Минск, Республика Беларусь) в количестве 22,5–32,5; оксид меди (II) – 10,0–17,5; полевой шпат – 25,0–30,0; содержание остальных компонентов (оксид желе-за(III), глинозем, доломитовая мука, огнеупорная глина, кварцевый песок) не изменялось и в сумме составляло 35 %.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов глазурной шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0063 в количестве 0,1–0,3 % при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью 50±1 % наносилась на высушенный до влажности не более 0,5 % и покрытый ангобом полуфабрикат керамогранита. Заглазурованные опытными составами образцы подвергались обжигу в газопламенной печи типа FMS-2500 (Италия) при температуре 1200±5 °С в течение 50±2 мин в производственных условиях ОАО «Керамин», поскольку в лабораторных условиях воспроизвести требуемый температурно-временной режим термообработки является проблематичным.

Исследование включало определение цвета покрытий по 1000–цветному атласу ВНИИ им. Д.И. Менделеева, блеска на фотоэлектронном блескомере ФБ–2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400 °С, микротвердость – на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Исследование рентгенофазового анализа проводилось на установке D8 ADVANCE Bruker (Германия). Микроструктура глазурных покрытий исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–5610 LV с системой химического анализа EDX JED–2201 JEOL (Япония).

Визуальная оценка показала, что в исследуемой системе сырьевых материалов формируются качественные покрытия серовато-черного цвета с эффектом металлизации (рисунок 1). Значения физико-химических свойств глазурных покрытий измерялись в соответствии с ГОСТ 27180-2001 (таблица).

С помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии выявлено, что в синтезированные глазурные покрытия обладают равномерной кристаллической структурой (рисунок 2). В них присутствуют следующие кристаллические фазы: тенорит

(CuO) и маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Таким образом, в результате проведенных исследований в качестве оптимального глазурного покрытия выбран состав 10 (рисунок 1), характеризующийся следующим комплексом физико-химических свойств: блеск – 100 %; ТКЛР  $-72,1 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ; микротвердость – 6600 МПа; термическая стойкость – 150 °С; химическая стойкость – стойкий к раствору № 3 (ГОСТ 27180–2001); степень износостойкости – 1.

Таблица – Физико-химические свойства металлизированных глазурей

| Свойства                                  | Показатели свойств покрытий     |
|---|---------------------------------|
| Фактура поверхности                       | Матовая, полуматовая, блестящая |
| Блеск, %                                  | 5–100                           |
| Микротвердость, МПа                       | 5800–8200                       |
| ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, \text{ K}^{-1}$ | 58,7–72,1                       |
| Термическая стойкость, °С                 | 150                             |
| Химическая стойкость                      | Химически стойкие               |
| Степень износостойкости                   | 1                               |

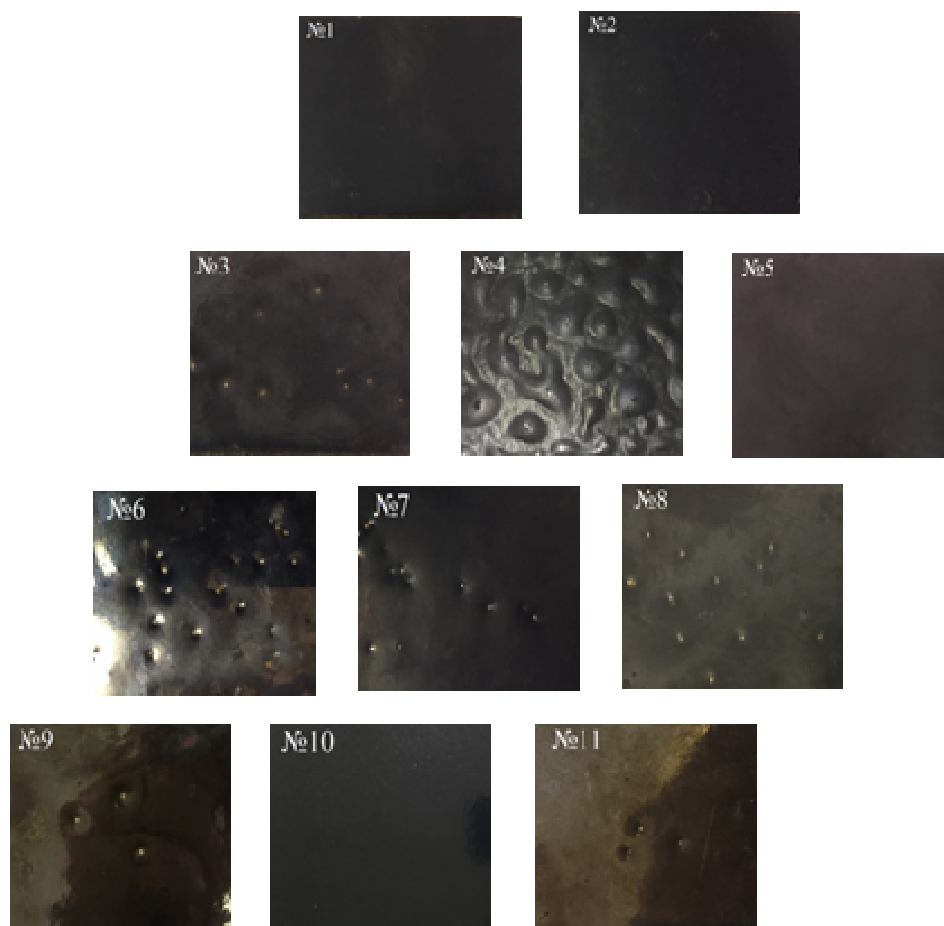


Рисунок 1 – Внешний вид синтезированных глазурей

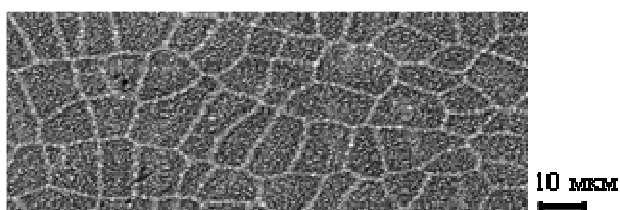


Рисунок 2 – Электронно-микроскопический снимок глазурей ( $\times 1000$ )

Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» показали возможность использования разработанных покрытий в условиях промышленного производства по существующей технологии приготовления и нанесения глазурей.

## **ПРОЗРАЧНЫЕ БЛЕСТЯЩИЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА**

Баравскис Ю.И., Левицкий И.А. д.т.н., профессор

*Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» г. Минск, Республика Беларусь*

Синтез глазурных покрытий для декорирования керамогранита остается актуальной задачей керамического производства, так как они занимают значительный объем в общем выпуске строительных материалов. Кроме того, глазурь предохраняет плитки от загрязнения, повышает химическую стойкость, термическую прочность и сопротивление истирающему воздействию, а также придает высокие декоративно-эстетические свойства. Необходимо также отметить, что разработанные ранее составы глазурных покрытий отличаются низкими показателями блеска и декоративностью.

Целью исследования является получение прозрачных глазурных покрытий для керамогранита, обладающих требуемыми физико-химическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками; а также выявление взаимосвязи структурных особенностей получаемых глазурей и их физико-химических свойств от химического состава сырьевой композиции.

Сырьевая композиция для получения прозрачных глазурей включала, %: фритту 2/154 (производственный состав, применяющийся на ОАО «Керамин», г. Минск, Республика Беларусь) в количестве 36–45, полевой шпат – 28–36, доломитовую муку – 1–9 при постоянном содержании каолина, глинозема, огнеупорной глины и кварцевого песка, суммарное количество которых составляло 25 %.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов глазурной шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0063 в количестве 0,1–0,3 % при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью 30–40 % наносилась на полуфабрикат керамогранита, декорированный с помощью принтерной установки.

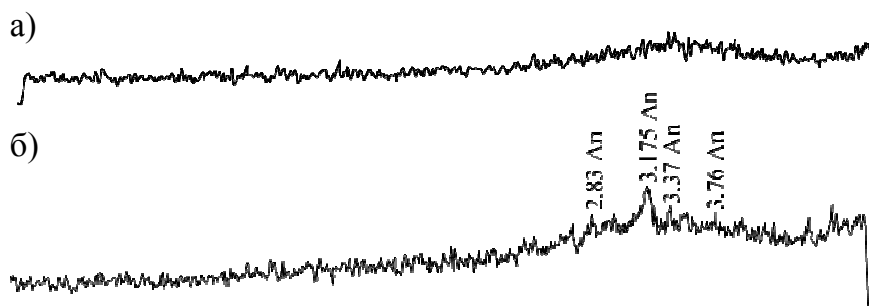
Заглазурированные опытными составами образцы подвергались обжигу в газопламенной печи типа FMP-2550 (Италия) при температуре  $1200 \pm 5$  °C в течение  $45 \pm 5$  мин в производственных условиях ОАО «Керамин», поскольку в лабораторных условиях воспроизвести требуемый температурно-временной режим термообработки практически невозможно.

Значения физико-химических свойств глазурей измерялись в соответствии с ГОСТ 27180-2001. Исследование включало определение блеска покрытий на фотоэлектронном блескомере ФБ–2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400 °C, микротвердость – на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Рентгенофазовый анализ проводился на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялась на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия).

Визуальная оценка показала, что в изученной системе сырьевых материалов формируются качественные прозрачные блестящие покрытия.

Синтезированных глазури обладают следующим комплексом физико-химических свойств: блеск составляет 53–69 %; микротвердость – 5200–6200 МПа; твердость по шкале Мооса – 5–6; ТКЛР –  $(58,2–67,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ; термическая стойкость – 150 °С; износостойкость – 2 степень. Все глазурные покрытия оказались стойкими к раствору № 3 (ГОСТ 27180-2001).

С помощью рентгенофазового анализа выявлено, что практически все глазури являются рентгеноаморфными. Однако, при увеличении содержания доломитовой муки в составе глазурной композиции наблюдается появление кристаллов анортита (рисунок 1). Следует отметить, что данная кристаллическая фаза не вызывает глушение разработанных покрытий благодаря коэффициенту преломления 1,570–1,588, близкому к соответствующему показателю стекловидной фазы. По нашему мнению, присутствие анортита обеспечивает более высокую степень износостойкости синтезированных глазурей, по сравнению с производственными.

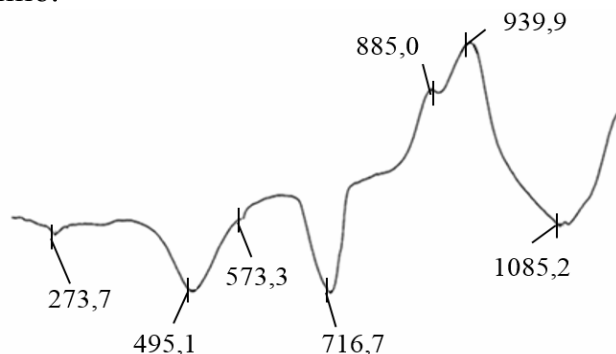


Межплоскостные расстояния приведены в нм

Ап – анортит ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )

Рисунок 1 – Дифрактограмма глазурных покрытий, содержащих доломитовую муку в количестве, %: а) – 1,0; б) – 9,0

Покрытие оптимального состава обладает следующими физико-химическими свойствами: блеск составляет 65 %, твердость по шкале Мооса – 5, температурный коэффициент линейного расширения –  $60,6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , микротвердость – 5720 МПа, степень износостойкости – 2. Как видно из рисунка 2, на кривой ДСК оптимального состава отмечается два эндозффекта с минимумами при 273,7 и 495,1 °С, обусловленный удалением сорбированной и химически связанной влаги из глинистых материалов соответственно.



Температура приведена в °С

Рисунок 2 – Кривая ДСК глазури оптимального состава

Эндотермический эффект при 573,3 °С связан с модификационным переходом  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц. В интервале температур 710–890 °С отмечаются эндозффекты, обусловленные разложением карбонатов магния и кальция, входящих в состав доломитовой муки. Экзотермический эффект при температуре 939,9 °С объясняется

протеканием кристаллизационных процессов. Анализ также показал наличие эндотермического эффекта при температуре 1085,2 °С, который связан с плавлением составляющих шихты.

Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» показали возможность использования разработанных покрытий в условиях промышленного производства по существующей технологии приготовления и нанесения глазури.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ МЕТИЗНОГО ЗАВОДА

Рылко Н.Н., Шавко Д.Н., Лихачева А.В. к.т.н., доц.

*Белорусский государственный технологический университет*

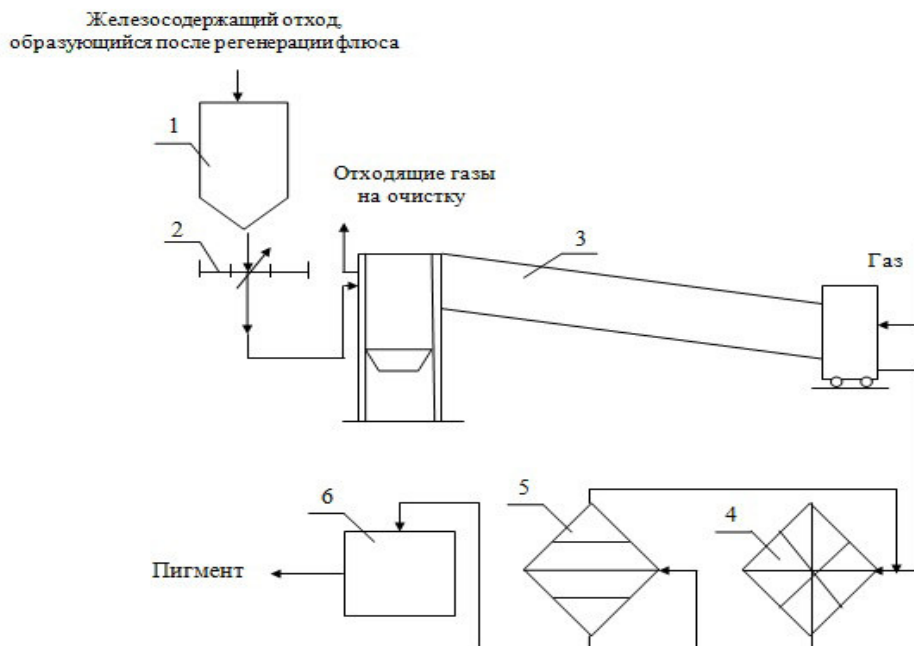
ОАО «Речицкий метизный завод» в процессе своей деятельности образует достаточное количество железосодержащих отходов, которые в свою очередь могут быть использованы в качестве сырья для получения железосодержащих пигментов. Это актуально для Республики Беларусь, т.к. отсутствует сырьевая база для их получения.

Для выбора варианта проектных решений в работе были выполнены лабораторные исследования, результаты которых и были положены в основу обоснования выбора предлагаемого варианта.

Полученные экспериментальные результаты использовали при разработке предлагаемой технологической схемы получения пигментов из отходов.

Как показали полученные результаты исследований, лучшим сырьевым ресурсом для получения пигментного материала является железосодержащий отход, образующийся при регенерации флюса. При сравнении способов было замечено, что наилучшими условиями являются прокаливание отхода в течение 5 часов при температуре 600 °С без предварительной его сушки и без промывки полученного материала.

На рисунке 1 представлена технологическая схема получения пигмента из железосодержащего отхода, образующегося при регенерации флюса.



1 – емкость сбора; 2 – бункер-дозатор; 3 – вращающаяся печь; 4 – шаровая мельница; 5 – сито; 6 – бункер-приемник.

Рисунок 1 – Технологическая схема получения пигмента из железосодержащего отхода, образующегося при регенерации флюса

Отход из емкости сбора отходов 1 через весовой бункер-дозатор 2 поступает на прокаливание во вращающейся печи 3 при температуре 600 °С в течение 5 часов.

Топочные газы из прокалочной печи поступают на многоступенчатую очистку, предусматривающую сначала очистку от пыли, а затем от газообразных примесей.

После прокаливания полученный материал охлаждается, измельчается в шаровой мельнице 4 и просеивается на сите 5. Крупные частицы размером более 0,8 мкм направляются обратно на стадию размола, а в бункер-приемник 6 поступает конечный продукт (фракция менее 0,8 мкм) – пигмент.

Преимуществом данной схемы является:

- простота реализации процесса;
- отсутствие необходимости предварительной подготовки отхода к переработке (например, сушки);
- отсутствие стадии промывки полученного материала, т.к. он по своим характеристикам соответствует требованиям, предъявляемым к пигментам.

Все это положительно скажется на выходе полученного материала, уменьшит экономические расходы на дополнительное оборудование.

По результатам лабораторных исследований и выполненных необходимых расчетов был составлен материальный баланс предлагаемой технологии производства пигмента из отходов (таблица 1).

Таблица 1 – Материальный баланс получения пигмента из отходов

| Приход  |       | Расход   |       |
|---|-------|--|-------|
| Статья  | т/год | Статья   | т/год |
| Железосодержащий отход, образующийся при регенерации флюса, в т.ч.:<br>– сухое вещество<br>– вода | 11    | Пигмент  | 2,04  |
|   |       | Испарившаяся вода  | 8,02  |
|   | 2,98  | Продукты разложения хлорида аммония, содержащегося во флюсе:<br>NH <sub>3</sub><br>HCl | 0,04  |
|   | 8,02  |  | 0,08  |
|   |       | Потери при помоле  | 0,82  |
| Итого   | 11    | Итого  | 11    |

Коэффициент использования сырья по результатам материального баланса составляет 18,5%. Низкое значение коэффициента объясняется, прежде всего, относительно высокой влажностью перерабатываемого отхода, что приводит к испарению воды в процессе прокаливания, и технологическими потерями. Таким образом, структура технологических потерь следующая:

- при помоле – 7,5%;
- продукты разложения – 1%;
- испарившаяся влага – 73%.

Анализируя коэффициент использования сырья можно сделать вывод о том, что процесс получения железооксидного пигмента именно из железосодержащего отхода, образующегося при регенерации флюса, является малоэффективным за счет большого содержания влаги в отходе. Если же коэффициент использования сырья рассчитать по сухому веществу, то он составит 68,5%.

Преимуществом использования данного технологического процесса является то, что он не требует применения вспомогательных химических реагентов и является не материалоемким.

Полученный по предлагаемой схеме пигмент широко используется в лакокрасочной промышленности, в керамической промышленности, а также для окраски изделий в массе (строительные материалы, пластмассы, резина и др.).

## **ВЫБОР СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ**

Кравченко М.Л. магистрант, Лихачева А.В. к.т.н, доц.

*Белорусский государственный технологический университет*

Состав применяемого для цинкования электролита может сильно изменяться в зависимости от следующих факторов: рода осадков желаемых получить, размеров и формы покрываемых изделий, способа нанесения покрытия (на подвесках или насыпью) и т.д.

В отработанных электролитах присутствуют:

- все исходные компоненты электролита;
- продукты разложения электролитов, которые образуются в результате протекания электрохимических процессов в ваннах нанесения покрытий;
- примеси, которые попадают в электролит как с деталями, так и из окружающей среды (электроды, токопроводы и т.п.), например, соединения железа.

Отработанный электролит имеет переменный во времени состав, что впоследствии затрудняет его переработку.

Целью исследований являлось обоснование выбора схемы получения пигментов из отработанных электролитов цинкования.

В работе получение пигментов осуществлялось осаждением ионов цинка из отработанных электролитов цинкования раствором фосфата натрия. В результате осаждения получался пигмент фосфат цинка белого цвета.

Объектом исследования являлся отработанный электролит цинкования ОАО «Амкодор», в состав которого входили хлорид цинка, хлорид аммония, соединения железа, блескообразователи, а также продукты их электрохимического разложения.

Работа проводилась в несколько этапов. На первом этапе пигменты получали из отработанного электролита цинкования без его предварительной обработки. Но присутствие в отходе соединений железа не всегда позволяло получать пигмент белого цвета. Поэтому на следующих этапах работы производился поиск вариантов предварительного удаления или снижения концентрации мешающих соединений железа.

На основании изучения научно-технической литературы рассматривали следующие варианты проведения процесса получения пигментов из отработанного электролита цинкования:

1) Без предварительной обработки отработанного электролита цинкования.

Ввиду присутствия в растворе отработанного электролита цинкования примесей железа, которые характеризуются высокой окрашивающей способностью, существует вероятность того, что полученный пигмент не будет соответствовать по белизне требованиям ГОСТ 202-84 «Белила цинковые. Технические условия» и ГОСТ 482-77 «Белила цинковые густотертые. Технические условия». В работе ориентировались на требования данных документов, т.к. нормативные документы, устанавливающие требования к фосфату цинка как к пигменту отсутствуют.

2) С предварительным удалением железа методом осаждения.

Для осаждения соединений железа (II) обеспечивали рН, соответствующее осаждению железа  $Fe^{+2}$ , а именно 7,5–9,7 (начало и конец осаждения) [1], в результате чего соединения железа выпадали в осадок, который затем отделяли от раствора фильтрованием. Полученный раствор затем использовали для получения цинксодержащего пигмента. Однако, реакция осаждения соединений цинка фосфатом

натрия не протекала, вследствие очень низкой концентрации ионов цинка в обработанном отходе. Такая ситуация наблюдалась даже при значениях pH 8,5-9,7, которые не соответствуют диапазону осаждения хромофорного элемента, необходимого для получения пигмента – цинка (pH осаждения  $Zn^{2+}$  соответствует 6,4–8,0 [1]). Мы предположили, что связано это с хорошими сорбционными свойствами железосодержащих осадков, образующихся в процессе предварительной подготовки обработанного электролита цинкования [2].

3) С предварительным удалением железа методом окисления.

Добавление в отработанный электролит сильных окислителей интенсифицирует процесс окисления двухвалентного железа. В работе исследовали возможность предварительной обработки отработанного электролита цинкования с использованием таких окислителей, как кислород воздуха, озон, пероксид водорода. В результате исследований нами было установлено, что использование озона или пероксида водорода позволяет удалять из раствора отработанного электролита цинкования не только соединения железа, но также и органические примеси (блескообразователи и продукты их электрохимического превращения). От обработки кислородом воздуха в ходе исследований отказались из-за низкой эффективности и большой продолжительности процесса.

На основании полученных результатов мы предлагаем следующую блок-схему получения пигментов из отработанных электролитов цинкования (ОЭЦ) (рисунок 1).



Рисунок 1 – Принципиальная блок-схема получения пигментов из отработанных электролитов цинкования

Схема включает следующие модули: блок озонаторов и подготовки воздуха; блок озонирования; блок фильтрации; блок получения фосфата цинка; блок обработки

полученного матеріала; блок очистки.

#### Литература

1 Орлов Д.С. Биогеохимия. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2000. – 320 с.

2 Скурлатов Ю.И. Введение в экологическую химию. – М.: Высшая школа, 1999. – 410 с.

### **ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСУ ПОВНОГО РОЗЧИНЕННЯ КОМПОНЕНТІВ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ КАРБАМІДУ-АМІАЧНИХ СУМІШЕЙ**

Стрілець А.С. ст. гр. ТНР-17Дм, Бут К.В. ст. гр. ТНР-17Дм

Наукові керівники Суворін О.В., д.т.н., професор, Доценко А.Д., доцент.

*Східноукраїнський національний університет імені В. Даля*

Мінеральні добрива поділяються на три основні групи: гранульовані, рідкі і водорозчинні. Найбільш поширена – гранульована форма зважаючи на зручність форми її внесення. Серед рідких добрив найбільшу популярність набирають карбамідо-аміачні суміші (КАС), які випускаються 3-х марок: КАС-28, КАС-30 та КАС-32. (вміст карбаміду від 29 до 36% мас; амонійної селітри від 37 до 45% мас; води від 31 до 19% мас.). Це єдине азотне добриво, яке містить три форми азоту: нітратний азот, амонійний азот, амідний азот [1, 2].

Переваги та недоліки були представлені у роботі [3].

Доцільним є визначення кінетичних показників та оптимальних умов приготування розчинів КАС безпосередньо в польових умовах на місці використання. У рамках даної роботи були проведені лабораторні дослідження розчинення для КАС-32 та КАС-30 з метою визначення мінімально необхідного часу розчинення (фактичного [3] та розрахованого за кінетичним рівнянням [4, 5]). Дослідження проводили при температурах 80<sup>0</sup>С та 60<sup>0</sup>С, постійному перемішуванні зі швидкістю 30 об/хв. та періодичному вимірюванні вмісту амонійного азоту в рідкій фазі. Для експериментів використовували товарні карбамід за ДСТУ 7312:2013 «Національний стандарт України. Сечовина (Карбамід). Технічні умови» та аміачну селітру за ДСТУ 7370:2013 «Національний стандарт України. Амонію нітрат (селітра аміачна)». Технічні умови. Вихідний діаметр гранул карбаміду та аміачної селітри становив 1 – 3.5 та 1,1 – 2.96 мм відповідно.

Первинні експериментальні дані дослідження часу повного розчинення компонентів КАС математично оброблені за кінетичним рівнянням, яке призначено для описання процесів розчинення твердих тіл в кінетичній області за принципом «сфери, що стискається»:

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=k\tau \quad (1)$$

де:  $\alpha$ -ступінь розчинення, долі одиниць;  $\tau$  - час, хв.;  $k$ - константа швидкості, хв.<sup>-1</sup>.

Коефіцієнт форми гранул карбаміду та аміачної селітри не враховували, оскільки були прийняте припущення, що гранули мають сферичну форму. Чисельне значення  $\frac{1}{k} = T_{розр}$  дорівнює часу повного розчинення компонента. Відповідно до цього необхідно перевірити правильність підбору кінетичних рівнянь та константи для нього, а також фактичного часу розчинення.

На рис. 1-2. представлена залежність зміни ступеня розчинення карбаміду та аміачної селітри від часу при різній послідовності введення компонентів для КАСів 32-30 та при температурах 80-60<sup>0</sup>С і які дозволяють визначити фактичний час розчинення компонентів КАС.

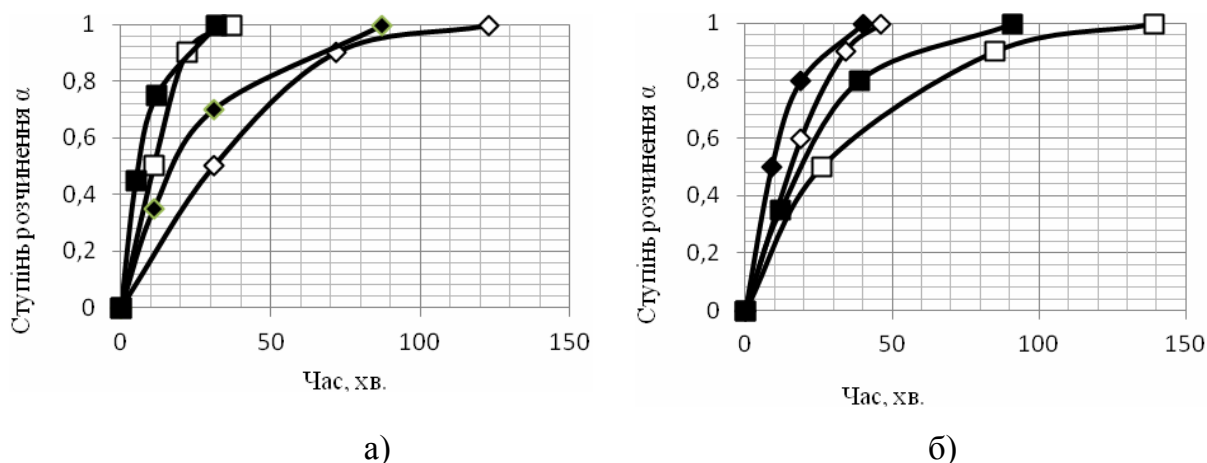


Рис. 1. Залежність зміни ступеня розчинення від часу при різній послідовності введення компоненту для КАСів 32-30 при  $T = 80^{\circ}\text{C}$ : а)  $\diamond$  1-Амонійна селітра (КАС-32),  $\square$  2-Карбамід (КАС-32),  $\blacklozenge$  3-Амонійна селітра (КАС-30),  $\blacksquare$  4-Карбамід (КАС-30); б) 1-Карбамід (КАС-32), 2-Амонійна селітра (КАС-32), 3-Карбамід (КАС-30), 4-Амонійна селітра (КАС-30).

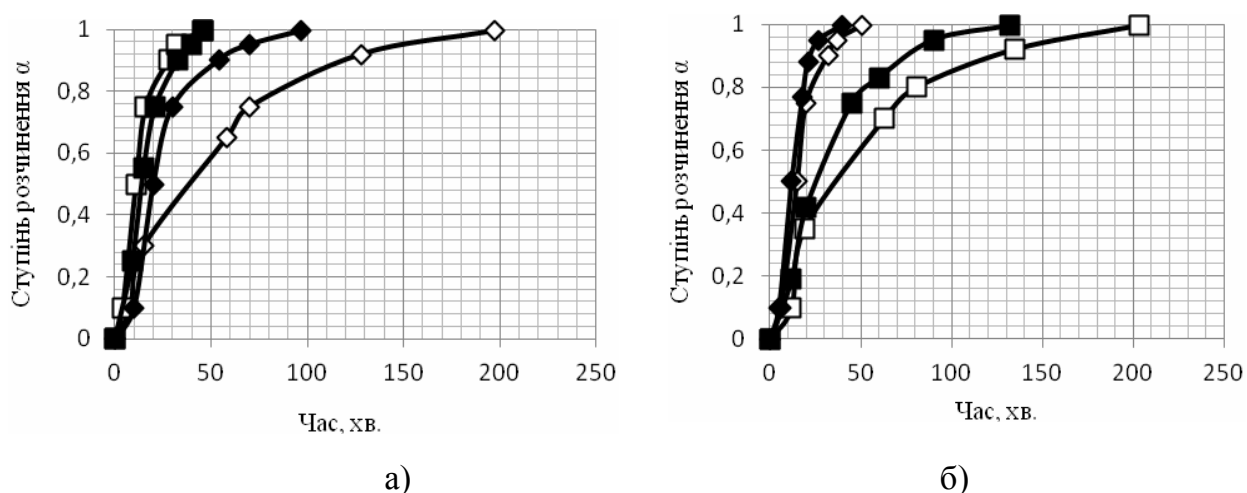


Рис. 2. Залежність зміни ступеня розчинення від часу при різній послідовності введення компоненту для КАСів 32-30 при  $T = 60^{\circ}\text{C}$ : а)  $\diamond$  1-Амонійна селітра (КАС-32),  $\square$  2-Карбамід (КАС-32),  $\blacklozenge$  3-Амонійна селітра (КАС-30),  $\blacksquare$  4-Карбамід (КАС-30); б) 1-Карбамід (КАС-32), 2-Амонійна селітра (КАС-32), 3-Карбамід (КАС-30), 4-Амонійна селітра (КАС-30).

У таблиці 1 представлена обробка експериментальних даних.

Таблиця 1. Експериментальні дані розчинення карбаміду та аміачної селітри при виготовленні КАСів.

| Послідовність вводу / тип КАСу / температура експерименту | $k, \text{хв.}^{-1}$ | $1/k=T$  | $T_{\text{факт}}$ | Розбіжність, % |
|---|----------------------|----------|-------------------|----------------|
| 1   | 2                    | 3        | 4                 | 5              |
| амс. / 32 / 80  | 0,0069               | 144,9275 | 124               | 14,4           |
| амс. / 32 / 60  | 0,0044               | 227,2727 | 200               | 12             |
| карб. / 32 / 80   | 0,0227               | 44,05286 | 36                | 18,2           |
| карб. / 32 / 60   | 0,0189               | 52,91005 | 48                | 9,2            |
| карб. / 32 / 80   | 0,0061               | 163,9344 | 140               | 14,6           |
| карб. / 32 / 60   | 0,0043               | 232,5581 | 203               | 12,7           |

Продовження таблиці 1

| 1               | 2      | 3        | 4   | 5     |
|-----------------|--------|----------|-----|-------|
| амс. / 32 / 80  | 0,0169 | 59,1716  | 47  | 20,5  |
| амс. / 32 / 60  | 0,0165 | 60,60606 | 50  | 17,5  |
| амс. / 30 / 80  | 0,0097 | 103,0928 | 89  | 13,6  |
| амс. / 30 / 60  | 0,0091 | 109,8901 | 98  | 10,8  |
| карб. / 30 / 80 | 0,0216 | 46,2963  | 33  | 28,7  |
| карб. / 30 / 60 | 0,0168 | 59,52381 | 48  | 19,36 |
| карб. / 30 / 80 | 0,0094 | 106,383  | 90  | 15,4  |
| карб. / 30 / 60 | 0,0067 | 149,2537 | 132 | 11,56 |
| амс. / 30 / 80  | 0,021  | 47,6195  | 40  | 16    |
| амс. / 30 / 60  | 0,0216 | 46,2963  | 40  | 13,6  |

Представлені дані свідчать про незначні відхилення фактичного отриманого часу розчинення компонентів від розрахованого за допомогою кінетичних рівнянь. В деяких випадках, значні відхилення (18 – 29%) можна пояснити тим, що гранули карбаміду, які використовувались для проведення експериментів, були оброблені антизлежувачем (карбамідо-формальдегідною смолою), який призводить до збільшення часу повного розчинення карбаміду та утворює тонку плівку на поверхні розчину.

Отримані дані можуть бути враховані при розрахунках габаритних розмірів обладнання для отримання КАСів в польових умовах на проектну потужність.

#### Література

1. Удобрения КАС (Карбамидно-аммиачная смесь) [Электрон. ресурс] – Режим доступу: <http://my-agro.com/udobrenie-kas-karbamidno-ammiachnaya-smes>
2. ЖИДКИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ [Электрон. ресурс] – Режим доступу: <http://agrohimiya24.ru/kompleksnye-udobreniya/2130-zhidkie-kompleksnye-udobreniya-i-ih-primeneniye.html>
3. Дослідження умов розчинення компонентів при виробництві карбаміду-аміачних сумішей (Майбутній науковець – 2017 : матеріали всеукр. наук.-практ. конф. 1 груд. 2017 р., м. Северодонецьк. / укладач В. Ю. Тарасов – Северодонецьк : Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля, 2017. – 774 с.)
4. Аксельруд Г.А. Введение в капиллярно-химическую технологию / Г.А. Аксельруд, М.А. Альтшулер. – М.: Химия, 1983. - 263 с.
5. Романков П.Г. Экстрагирование из твердых материалов / П.Г. Романков, М.И. Курочкина. – Л.: Химия, 1983. - 256 с.

### **ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ШВИДКОСТІ ОСАДЖЕННЯ КАЛЬЦІЙ КАРБОНАТУ ВІД рН РОЗЧИНУ**

Кукота О., гр. хт-14д, Петренко О., гр. хт-14з

Керівник - Корчуганова О.М., к.т.н., доцент

*Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля*

Хімічно осажденому кальцій карбонату на відміну від матеріалу природного походження властиві хімічна чистота, висока дисперсність і білизна. Сучасна хімічна та фармацевтична промисловість потребують його в великій кількості, потреби щороку зростають.

Метою роботи було визначення механізму процесу осадження кальцій карбонату та кількісної оцінки впливу рН на константу швидкості процесу.

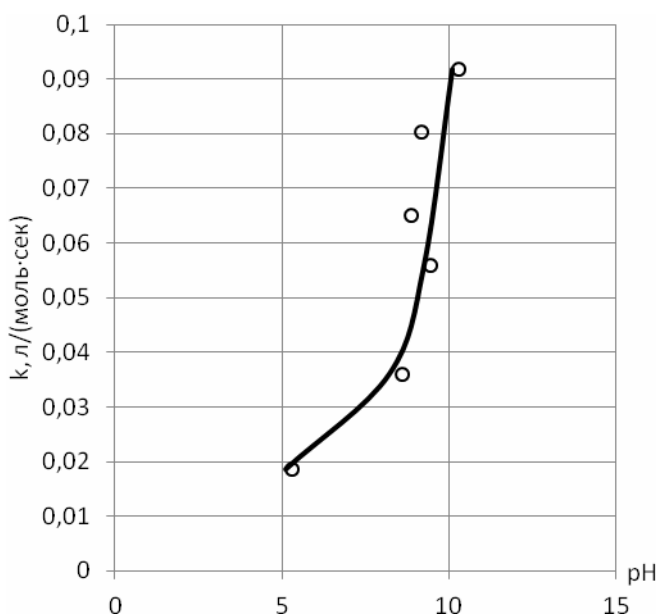
Продукт високої чистоти одержують осадженням з кальцій нітрату. В роботі досліджено кінетику осадження в залежності від значення рН розчину.

Експерименти проводилися на установці, яка складається із скляного реактора, обладнаного термометром, мішалкою і пробовідбірником, температура підтримувалася з точністю  $\pm 1^\circ\text{C}$  за допомогою лабораторного водяного термостата. Параметри процесу: температура  $25\pm 1^\circ\text{C}$ , тривалість осадження 2 хв, концентрація вихідного розчину кальцій нітрату - 0,7 Н. Співвідношення реагентів - 1:1 за реакцією осадження (1), початкове значення рН встановлювалося додаванням буферного розчину за вимірюваннями рН-метром.



У термостаті розчин кальцій нітрату нагрівали до температури  $25\pm 1^\circ\text{C}$  і додавали підігрійтий до тієї ж температури розчин натрій карбонату. Проби відбирали через рівні проміжки часу – 30 сек. Відбір проводився у пробірки через фільтрувальний папір, в пробірки поміщували по 2 мл. нітратної кислоти, для запобігання утворенню осаду і припинення осадження. Далі проби аналізували комплексонометричним методом. За результатами аналізу було побудовано кінетичні криві для розчинів з початковим значенням рН=5,29; рН=8,6; рН=8,88; рН=9,17; рН=9,45 та рН=10,3.

За кінетичними кривими було підібрано механізм процесу осадження. З'ясовано, що найточніше процес описується рівнянням 2-го порядку. Розраховано константи швидкості процесу. За цими значеннями побудовано графік (рис. 1).



Обробка даних в логарифмічних координатах  $\log k - \text{pH}$  дозволив одержати математичну модель залежності константи швидкості процесу від початкового рН розчину.

Результати розрахунку наступні:

$$\log k = 0,1376 \cdot \text{pH} - 2,4766$$

Таким чином, швидкість осадження кальцій карбонату з розчину кальцій нітрату підвищується. Починаючи зі значення 9,0 швидкість зростає дуже інтенсивно.

Перебіг процесу відповідає рівнянню 2-го порядку.

Рис.1 Залежність константи швидкості від рН розчину

## РЕКРЕАЦІЙНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ДЖЕРЕЛ ХАРКІВСЬКОЇ ОБЛАСТІ

Мохонько А.М.<sup>1</sup>, Угоднікова О.І.<sup>1</sup>, к. екон. н., Мохонько В.І.<sup>2</sup>, к. геол. н.

<sup>1</sup>Харківській національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова

<sup>2</sup>Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля

Туристично-рекреаційна діяльність відіграє важливу роль у розвитку не тільки України в цілому, а й окремих її регіонів. Результати такої діяльності значною мірою залежать від наявності рекреаційних ресурсів, під якими розуміють природні та природно-технічні геосистеми, тіла та явища природи (включаючи їх територіальну різноманітність), що володіють комфортними властивостями для рекреаційної діяльності і можуть бути використані для організації відпочинку та оздоровлення певного контингенту людей. До рекреаційних ресурсів відносяться такі невід'ємні складові будь-якого природного комплексу як рельєф, клімат, водні, бальнеологічні та грязьові ресурси, біологічні рекреаційні угіддя та ресурси, природно-пізнавальні ресурси [1].

Великий рекреаційний потенціал мають природні джерела – виходи підземних вод на земну поверхню. Зростаючий інтерес до джерел як рекреаційних об'єктів пов'язаний не тільки з бальнеологічними властивостями води деяких джерел, але й з комфортним мікрокліматом, різноманіттям та естетичною цінністю ландшафтів, що їх оточують. Особливу роль джерел як рекреаційних об'єктів визначав А.І. Перельман, який писав, що «джерела... значною мірою беруть участь у формуванні видової частини ландшафту – пейзажу, естетична цінність якого визначає його рекреаційне значення» [2]. Дослідження багатьох українських та зарубіжних вчених свідчать про сприятливий вплив джерел на людину. Часте і тривале перебування біля джерела сприяє зняттю психічної напруги, нормалізації артеріального тиску, стабілізації діяльності вегетативної нервової системи.

На Харківщині джерела використовувались з лікувальною метою ще з XVIII століття. Це, зокрема, стосується джерел «Березівське» (с. Березівка), «Отче наш» (біля станції Куряж), «Онуфрієвське» (с. Подворки) Дергачівського району, Озерянське (с. Нижня Озеряна Харківського району), «Мурафа» (с. Мурафа Краснокутського району), «Суворовське» (біля с. Мохнач у Зміївському районі), води яких володіють лікувальними властивостями.

Метою досліджень є аналіз результатів гідрохімічних та гідрологічних досліджень джерел Харківської області та визначення можливості їх використання в якості рекреаційних об'єктів. Слід зазначити, що з більш ніж 2600 виходів підземних вод на поверхню досліджено близько 150 і 77 джерел взято на облік [3]. Більшість проведених досліджень мали на мету аналіз можливості використання виходів підземних вод на поверхню в якості альтернативного джерела питного водопостачання і лише незначна кількість робіт, присвячена характеристиці джерел області, таких як «Березівське» (Дергачівський р-н), «Шатилівське» (м. Харків), «Червоноокопільське» (Ізюмський р-н), «Куп'янське» (Куп'янський р-н), «Сахновщинське» (Сахновщинський р-н), «Шебелинське» (Балаклійський р-н) та інших як проявів мінеральних вод.

Рекреаційна цінність джерела і ландшафту, що його оточує, визначається поєднанням багатьох показників, таких як географічне розміщення, доступність, освоєння, наявність і вид каптажної пристрою, дебіт, санітарно-гігієнічні характеристики води, наявність інфраструктури тощо. Результат аналізу даних про наявні в Харківській області природні водні джерела свідчить про об'єктивні передумови розвитку на їх базі рекреаційних об'єктів.

Більшість джерел області пов'язана з межигірсько-обуховським водоносним комплексом, що складений з кварцово-глауконітовими пісками, алевритами,

алевролітами і кременистими пісковиками. Водонесний комплекс залягає неглибоко від поверхні, характеризується досить високою водозбагаченістю і гарними санітарно-гігієнічними властивостями води. Води межигірсько-обуховського водонесного комплексу, з яким пов'язана більшість джерел, мають гідрокарбонатний і сульфатно-гідрокарбонатний склад, їх мінералізація коливається в межах 0,47 – 0,71 г/дм<sup>3</sup>, показники хімічного складу відповідають нормативним, органолептичні показники (мутність, кольоровість, присмак) гарні, температура вод коливається в досить вузьких межах – від 6,5 до 10,5 °С.

За даними гідрохімічних досліджень якості води деяких джерел (20-33% проб) не відповідає нормативним вимогам, що не гарантує екологічно безпечного їх використання. Склад джерельних вод, близький до природного, зберігся тільки в деяких заміських джерелах – в селищах Солоницівка (Онуфріївське джерело), Великі Проходи, Подвірки, Лозовеньки, Березівка та ін. Води різних джерел мають свої особливості, які пов'язані з особливостями їх місцезнаходження та з можливими локальними забрудненнями. Так, для вод джерел, розташованих за межами міст, характерним є підвищення загальної жорсткості води, вмісту нітратів та ряду мікроелементів (у різних випадках - свинцю, хрому, кадмію), бактеріальне забруднення. Навіть у найбільш облаштованому джерелі «Шатилівське» періодично виявляються відхилення бактеріологічних показників якості води від нормативних.

Дебіт окремих джерел Харківської області коливається від 0,2 до 56 л/с, в більшості випадків – від 0,3 до 2,3 л/с, що зручно для будівництва каптажу з розведенням на декілька зливних трубок для відбору води населенням. До високодебітних джерел відносяться джерела Шатилівське (м. Харків) з дебітом 40 л/с, «Протопівське» (Балаклійський район) з дебітом 22-27 л/с, Суворівське» (с. Мохнач Зміївського району), з дебітом 5 л/с, «Буркуча» (Лозівський район) з дебітом 5 л/с, Караван» (Вочанський район) з дебітом 4 л/с, «Гримуче» (Зміївський район) з дебітом 4 л/с, «Березівське» (Дергачівський район) з дебітом 4,23 л/с та інші джерела.

Технічний стан джерел області різний: від упорядкованих на високому рівні каптажів до примітивних каптажів у вигляді вивідної труби. Каптаж більшості джерел вимагає реконструкції. Зони санітарної охорони на жодному з джерел не виділені [3].

Наявні відомості дозволяють говорити про перспективність детального вивчення джерел Харківщини з метою обґрунтування їх можливого використання для розвитку інклюзивного туризму. Створення на базі джерел Харківської області рекреаційних об'єктів потребує реалізації ряду заходів, зокрема: детальної оцінки наявних джерел та наукового обґрунтування можливості їх використання в якості рекреаційних об'єктів, реалізації заходів, що забезпечують підвищення ефективності використання наявних рекреаційних об'єктів і ресурсів; розробки проектів побудови (або перебудови) інфраструктури туристичного середовища з урахуванням потреб туристів з обмеженими можливостями здоров'я; удосконалення транспортної інфраструктури тощо. Реалізація цих заходів дозволить на існуючій базі джерел мінеральних вод створити санаторно-курортні та рекреаційні системи національного та місцевого значення, які стали б пріоритетними в області, та реалізувати на практиці рівні можливості для здійснення права обмежено дієздатних громадян на відпочинок, дасть можливість їм реалізовувати свої права і основні свободи, що буде сприяти їх повноцінній участі в житті країни.

#### Література

1. Фоменко Н.В. Рекреаційні ресурси та курортологія: навч. посібник / Н.В. Фоменко. - К.: Центр навчальної літератури, 2007. - 312 с.
2. Перельман А.И. Биокосные системы Земли / А.И. Перельман. – М.: Наука, 1977. - 85 с.

3. Яковлев В. В. Джерельні води Харківської області як джерело питного водопостачання. /В.В. Яковлев // Вісник Харківського національного університету. 2014. – №1098. - Вип. 40. - С. 63–72.

## **АНАЛІЗ ОСНОВНИХ ЗАБРУДНЮЮЧИХ РЕЧОВИН АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ м. СЕВЕРОДОНЕЦЬК**

Савченко І.О., ст.гр. ПЕО-17дм, Гаврилюк Р.В., ст.гр. ПЕО-17зм.

Науковий керівник Зубцов Є.І., доцент, к.т.н.

*Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля*

Стан повітряного басейну м. Северодонецьк визначається насамперед тим, що це промислово–розвинений регіон України. Тут розташовані підприємства енергетики, металургійної, хімічної та машинобудівної промисловості.

Метою даної роботи є визначення та вивчення основних забруднюючих речовин атмосферного повітря міста, з подальшим розглядом і розробкою методів уникнення негативних наслідків для навколишнього середовища та здоров'я людини від впливу даних речовин.

Завдання, котрі потребують вирішення:

- визначення основних джерел забруднення атмосферного повітря м. Северодонецьк;
- вивчення токсикологічних даних забруднюючих речовин атмосферного повітря міста;
- розгляд методів по зменшенню негативних наслідків.

Основними забруднювачами атмосферного повітря міста Северодонецьк є такі підприємства як: ПрАТ «Северодонецьке об'єднання «Азот», ПрАТ «Армопласт», ДП «Северодонецька ТЕЦ», ЗАТ «Северодонецьке науково-виробниче об'єднання «Імпульс», ДП «Науково-дослідний і проектний інститут хімічних технологій «Хімотехнологія», ТОВ СП «Укрзовніштрейдінвест».

На рівень забруднення атмосферного повітря м. Северодонецьк також впливають підприємства міст Лисичанськ та Рубіжне.

Рівень забруднення атмосферного повітря у 2017 році залишається ще значним.

Індекс забруднення атмосферного повітря у 2017 році розраховувався з середньорічних забруднюючих домішок: формальдегіду, аміаку, діоксиду азоту, діоксиду сірки та пилу.

У повітрі м. Северодонецьк за 2017 рік спостерігався підвищений середньорічний вміст формальдегіду 3,0ГДК. Середньорічні концентрації решти забруднюючих домішок не перевищували рівня ГДК [1].

У порівнянні з попереднім роком середньорічних концентрацій:

- зменшився вміст формальдегіду;
- на тому ж рівні залишились: пил, діоксид сірки, діоксид азоту, хлористий водень, аміак.

Аналіз тенденції зміни середнього рівня забруднення атмосферного повітря м. Северодонецьк показав, що за останні 5 років спостерігається:

- збільшення вмісту хлористого водню;
- зменшення вмісту: діоксиду сірки, діоксид азоту та формальдегіду;
- стабільність: аміаку.

Нижче наведені токсикологічні дані стосовно основних забруднюючих речовин міста.

Формальдегід відрізняється високою токсичністю, викликає подразнення слизових оболонок очей, носа і горла, а також шкіри. В Україні допустима концентрація формальдегіду в повітрі приміщень складає 0,010 мг/м<sup>3</sup>. Законодавствами європейських

країн для приміщень прийнята допустима величина  $120 \text{ мкг/м}^3$  (92,4 ppb) при впливі протягом години, за рекомендацією ВООЗ небезпечним рівнем для людини визнані 100 ppb.

Хлористий водень чинить сильну подразнюючу дію на органи дихання. Тривалий вплив малих концентрацій викликає катар верхніх дихальних шляхів, швидке руйнування емалі зубів. ГДК хлористого водню в повітрі населених пунктів: середньодобова -  $0,02 \text{ мг/м}^3$ , максимальна разова -  $0,05 \text{ мг/м}^3$ , в повітрі робочої зони виробничих приміщень -  $5 \text{ мг/м}^3$ .

Сірчистий ангідрид дратує слизові оболонки очей і переважно верхні дихальні шляхи. ГДК сірчаного ангідриду в повітрі населених пунктів: максимальна-разова складає  $0,5 \text{ мг/м}^3$ , середньодобова  $0,05 \text{ мг/м}^3$ , в повітрі робочої зони  $10 \text{ мг/м}^3$ .

Аміак - сильно подразнюючий газ. Викликає подразнення слизових оболонок верхніх дихальних шляхів і очей. Суміш аміаку з повітрям є вибухонебезпечною. ГДК парів у повітрі  $20 \text{ мг/м}^3$  [2].

Діоксид азоту характеризується високою токсичністю. Є гострим подразником, впливає в основному на органи дихальної системи. Відповідно до статті 40 Закону України «Про забезпечення санітарного та епідемічного благополуччя населення» затверджена максимальна разова гранично-допустима концентрація (ГДК) діоксиду азоту –  $0,2 \text{ мг/м}^3$ .

Основним джерелом забруднення діоксидом азоту та аміаком повітря міста є ПрАТ «Северодонецьке об'єднання «Азот».

Існує декілька методів очищення відхідних газів від діоксидів азоту, до яких входять: окислювальні, відновлювальні та сорбційні методи. У подальшій роботі, планується більш детальний розгляд способів та методів зменшення негативних наслідків на стан атмосферного повітря міста Северодонецьк та здоров'я людини.

#### Література

1. Щорічник стану забруднення атмосферного повітря м. Северодонецьк за 2017 р. // Луганський обласний центр з гідрометеорології. – Северодонецьк, 2017.
2. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности: Справочник / Н. В. Лазарева, Э.Н. Левина. – Л.: Химия, 1976. – 1-2 т.

## ПІДХІД ДО НОРМУВАННЯ АНТРОПОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ВОДНІ ОБ'ЄКТИ В КОНТЕКСТІ СТАЛОГО РОЗВИТКУ

Атанова Н. М., Лісова А. Є., гр. ПЕО-17дм

науковий керівник: к. геол. н., доц. Мохонько В. І.

*Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля*

Система «ГДК-ГДС» зіграла важливу роль у формуванні водоохоронної політики України, але, як показує практика, принципові недоліки, певна суперечливість і формальний суб'єктивний підхід при її застосуванні не дозволяють добитися результатів, відповідних концепції сталого розвитку (мінімізації негативного впливу і підтримання водних об'єктів у нормальному стані) або хоча б вийти на рівень водоохоронної політики США або ЄС.

Концепція сталого розвитку передбачає замість басейнових нормативів допустимого впливу (НДВ) визначити величину фактичного та допустимого антропогенного навантаження (ДАН) на водний об'єкт усіх джерел впливу, як регульованих (скидів), так і не регульованих (стоків із забрудненої території). Ця робота повинна бути забезпечена методами розрахунку величин ДАН по кожному виду дії (хімічному, фізичному, біологічному) [1].

Найбільш важливі нормативи і процедури щодо захисту водного середовища в Україні закріплені у вигляді будівельних норм і правил (ДБН), у вигляді державних

стандартів (ГОСТ), міжнародних стандартів серії ISO 14000 і санітарних правил і норм (СанПіН).

Норматив стає юридично обов'язковим з моменту затвердження його компетентними органами: Держкомнагляду і Міністерствами природних ресурсів та охорони здоров'я. Розробка нормативів ведеться в трьох напрямках: гігієнічне та екологічне нормування, а також регулювання обсягів забруднень, що надходять в навколишнє природне середовище.

Гранично допустимі та тимчасово узгоджені скиди (ГДС, ТУС) утверджуються місцевими органами Міністерства природних ресурсів України, а розробляються самими підприємствами та організаціями з урахуванням пропозицій відповідних підприємств, їх наукових установ, органів місцевого самоврядування [2].

При розробці ГДС використовуються ГДК для водного середовища та представників біоти. Робота по нормуванню скидів зазвичай проводиться в дві стадії [3]:

1) підприємство розробляє проект ГДС з урахуванням фонових забруднень, регулювання роботи виробничих потужностей, технічних можливостей зниження скидів, і направляє документ у місцевий (районний) орган охорони навколишнього середовища;

2) місцевий орган охорони навколишнього середовища оновлює пропозиції всіх підприємств, розташованих на його підвідомчій території. На ділянках, де всі концентрації рівні або нижче ГДК, запропоновані ГДС можуть бути утверджені. Там, де концентрації перевищують ГДК, визначають підприємство, яке має найбільшу мотивацію викидів, і пропонують йому виявити можливість зниження запропонованого ГДС.

Діяльність з охорони природи в США регулюється положеннями еколого-економічного регулювання «Environmental Impact Assessment» (EIA). EIA базується на системі нормативів ГДК, коефіцієнта викидів та скидів для близько розташованих джерел забруднення та стандартів якості навколишнього середовища («The air quality», 1986). Основоположним федеральним законом про нормування вод в США є «Закон про чистому воді», прийнятий у 1972 році. Мета прийняття «Закону про чисту воду» – відновлення та підтримка хімічної, фізичної та біологічної цілісності поверхневих водних об'єктів на рівні, що забезпечує збереження та відтворення риб, водних організмів і природи, а також рекреаційного потенціалу водних об'єктів. В якості інструмента контролю для досягнення цієї цілі виступає система стандартів якості води («Water Quality Standards»). Дана система включає в себе наступні елементи: види водокористування; критерії якості води («Water Quality Criteria»); антидеградаційну політику («Antidegradation») [4].

В Європі поширені системи розрахунку критичних навантажень (КН) речовин-забруднювачів за різними видами водокористування. Ці системи виступають Директивами ЄС щодо якості води в водних об'єктах. Перша з них – «для підтримки життєдіяльності риб» (Council Directive 78/659/EEC). Водні об'єкти «для підтримки життя риб» в системі цих нормативів поділяються на два типи: лососеві та карпові. У свою чергу в кожному типі нормативи поділяються на обов'язкові (які повинні бути досягнуті у встановлені терміни) та бажані (значення нормативів, до яких слід прагнути).

Другу Директиву застосовують до водних об'єктів, що використовуються для водопостачання. Вона побудована за схемою (Council Directive 75/440/EEC). У цій Директиві наведені нормативи 38 показників: 6 фізичних, 34 хімічних і 4 мікробіологічних. При цьому обов'язкових нормативів всього 20, але, як і в Директиві «для підтримки життя риб», малося на увазі, що зміст інших шкідливих речовин у водних об'єктах незначний.

22 грудня 2000 року в ЄС було прийнято Рамкову Водну Директиву (РВД) (Directive 2000/60/EEC), що призвело до більш радикальних змін методичних і правових

засад нормування, ніж в США. Загальна мета цієї Директиви – досягнення екологічного статусу водних об'єктів ЄС. Ключовою зміною в новій системі нормування в порівнянні з попередніми системами став перехід від нормування якості води за видами водокористування до екологічного нормування на основі показників непорушеного стану водних об'єктів [5].

У багатьох країнах світу, включно і в Україні, як засіб забезпечення екологічної безпеки, проведено екологічний імператив (вимоги щодо дотримання правил охорони навколишнього середовища, невиконання якого тягне за собою відповідальність). Зокрема, використовується екологічний стандарт ISO 14001, розроблений Міжнародною організацією по стандартизації (ISO) [6].

Завдяки важливому внеску міжнародних стандартів у вирішення цієї глобальної і критичної проблеми тема забезпечення водою стала однією з найбільш пріоритетних для ISO. В цілому система екологічного нормування в західних країнах покликана здійснювати дві основні функції: виключення свідомо неприйняттого екологічного збитку; стимулювання постійного зниження антропогенного навантаження на навколишнє середовище.

Література:

1. Волков И. В., Заличева И. Н., Ганина В. С. и др. О принципах регламентирования антропогенной нагрузки на водные экосистемы // Вод. ресурсы. 1993. Т. 20. № 6. С. 707–713
2. Нормирование качества окружающей среды [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://lectmania.ru/1xfa55.htm>
3. Нормирование выбросов и сбросов загрязняющих веществ [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://studfiles.net/preview/2856960/>
4. Code of Federal Regulations. Protection of environment. Chapter I – Environmental protection agency. Part 131. Water quality standards. Subpart D. Federally Promulgated Water Quality Standards. Sec. 131.38. Establishment of numeric criteria for priority. 2005. Title 40, V. 21. P. 460–461
5. Левич А. П., Булгаков Н. Г., Максимов В. Н., Рисник Д. В. «In situ»-технология установления локальных экологических норм // Вопросы экологического нормирования и разработка системы оценки состояния водоемов. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2011. С. 32–57
6. Как стандарты ISO помогают в решении проблем обеспечения водой [Электронный ресурс] – Режим доступа: [http://www.usq.com.ua/news\\_vatt\\_2012\\_02\\_13.htm](http://www.usq.com.ua/news_vatt_2012_02_13.htm)

## **ПІДХІД ДО НОРМУВАННЯ АНТРОПОГЕННОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ПОВІТРЯНЕ СЕРЕДОВИЩЕ В КОНТЕКСТІ СТАЛОГО РОЗВИТКУ**

Лісова А. Є., Атанова Н. М., гр. ПЕО-17дм  
науковий керівник: к. геол. н., доц. Мохонько В. І.

*Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля*

На сьогоднішній день у багатьох регіонах України спостерігається високий рівень забруднення атмосферного простору і низька якість атмосферного повітря. На даний момент в нашій країні в області якості атмосферного повітря діє недосконала державна політика і неефективна система технічного регулювання в сфері охорони навколишнього середовища, небажання виробників дотримуватися норм і вимог які мають регуляторний вплив, а також відсутність чітко сформованої громадської думки щодо значення якості атмосферного повітря.

Метою роботи є порівняння підходів до нормування якості атмосферного повітря.

Тільки ефективна політика нормування атмосферного повітря розроблена і впроваджена з урахуванням положень європейських стандартів ISO, може дати

можливість зменшити негативний вплив на стан повітряного басейну і забезпечити гідні умови для існування громадян нашої країни.

В Україні система «ГДК-ГДВ» грає велику роль в галузі охорони атмосферного повітря. Розрахунки ГДВ проводяться згідно ОНД-86 Госкомгідромета: «Методика розрахунку концентрацій в атмосферному повітрі шкідливих речовин, що містяться в викидах підприємств» [1]. В Україні досі діють документи, якими визначаються систем вимірювання, прийняті ще за радянських часів: ГОСТ 17.2.2.01-84. «Охорона природи. Атмосфера» та ГОСТ 12.1.005-88 «нормування параметрів повітряного середовища».

Гранично допустимі і тимчасово узгоджені викиди (ГДВ, ТУВ) затверджуються місцевими органами Міністерства природних ресурсів України, а розробляються самими підприємствами і організаціями з урахуванням пропозицій відповідних відомств, їх наукових установ, органів місцевого самоврядування. При розробці ГДВ використовуються ГДК (ОБРВ, ОДК) для різних середовищ і представників біоти і граничнодопустимі навантаження (ГДН) на екосистеми [1].

Що ж стосується законодавства ЄС про охорону атмосферного повітря, то воно включає кілька напрямків правового регулювання:

- зниження емісії промислових і енергетичних об'єктів;
- боротьба з забруднюючими повітря транспортними емісіями;
- сприяння виробництву «екологічних» двигунів, зниження токсичності спожитого палива;
- охорона озонового шару і боротьба з парниковим ефектом;
- скорочення транскордонного забруднення;
- охорона лісів від антропогенного впливу.

Деякі екологічні директиви ЄС, з якими в 10-річний період передбачається гармонізація українського законодавства, містять кількісні регулятори допустимого рівня техногенного впливу на навколишнє середовище. Тобто набрання ними чинності на території України буде супроводжуватися посиленням екологічних вимог до емісії окремих забруднюючих речовин і утворення відходів (табл. 1).

Таблиця 1 - Нормативи ГДВ забруднюючих речовин для загальних випадків

| Забруднююча речовина              | ГДВ України, мг/нм <sup>3</sup> | Приказ Мінекології 27.06.2006 р. №309 | ГДВ ЄС, мг/нм <sup>3</sup> | Директива 2010/10/75/ЄС      | Різниця в нормуванні |
|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------|
| Двооксид азоту (NO <sub>2</sub> ) | 500                             | Таблиця 4, с. 1                       | 100                        | Додаток V<br>Частина 1, с.61 | в 5 разів            |
| Оксид азоту (N <sub>2</sub> O)    | 500                             |                                       | 100                        |                              | в 5 разів            |
| Оксид вуглецю (CO)                | 250                             |                                       | 100                        |                              | більше ніж в 2 рази  |
| Двооксид сірки (SO <sub>2</sub> ) | 500                             |                                       | 35                         | Додаток V<br>Частина 1, с.59 | більше ніж в 14 рази |
| Пил (суспендовані тверді частини) | 150                             | Таблиця 1, с. 1                       | 5                          | Додаток V<br>Частина 2, с.63 | більше ніж в 30 рази |

Це, в свою чергу, спричинить необхідність корекції природоохоронної та інвестиційної політики промислових підприємств як основних джерел техногенного навантаження в країні. Так, близько 63% викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря в Україні складають викиди від стаціонарних джерел 1 – в середньому більше 4 млн т забруднюючих речовин. Причому основу стаціонарного викиду складають: двооксид сірки (30% від загальної кількості), оксиди азоту (8%), оксид вуглецю (24%), метан (20%) – речовини, що представляють небезпеку як для навколишнього

середовища, так і для здоров'я людей, тобто гранично допустимий вміст яких в атмосферному повітрі регламентується природоохоронним законодавством [2].

Основною перевагою Директиви 2010/75/ЄС Європейського парламенту та Ради «Про промислові викиди (інтегроване запобігання і контроль забруднення)» на деякому умовному підприємстві є методика оцінки додаткових витрат на підприємстві в сфері охорони атмосферного повітря, що дозволяє в стислі терміни визначити нижню межу необхідних додаткових інвестицій, які знадобляться для запобігання утворення або утилізації «надлишкового» кількості забруднень. Крім того, її практичне застосування не вимагає значних фінансових витрат на організацію і проведення процедури розрахунків і є досить оперативного [3].

Процедура розрахунку включає наступні етапи:

- визначення умовно «надмірної» маси забруднення атмосферного повітря в тоннах за вказаними речовин, які утворюються в результаті виробництва за умови;
- встановлення кореляційно-регресійної залежності у вигляді статичної функції між загальним обсягом емісії забруднюючих речовин в атмосферне повітря та рівнем (об'ємом) фінансування природоохоронної діяльності в рамках напряму «охорона атмосферного повітря і проблеми зміни клімату» на досліджуваному підприємстві;
- оцінка обсягу додаткових витрат (капітальних і поточних), необхідних для дотримання екологічних норм ПДВ двооксиду сірки (SO<sub>2</sub>), оксидів азоту (N<sub>2</sub>O і NO<sub>2</sub>), пилу і оксиду вуглецю (CO), які встановлені для ЄС.

Розроблена методика може бути корисна в роботі державних установ і відомств, насамперед відповідальних за практичну реалізацію природоохоронних зобов'язань України у зв'язку з ратифікацією угоди про асоціацію з Євросоюзом.

Література:

1. Нормирование выбросов и сбросов загрязняющих веществ [Електронний ресурс] – Режим доступа: <http://lectmania.ru/1xf55.htm>
2. Наказ Міністерства охорони навколишнього природного середовища України від 27.06.2006 № 309 «Про затвердження нормативів гранично допустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел» [Електронний ресурс] – Режим доступу: <http://zakon3.rada.gov.ua/laws/show/z0912-06>
3. Директива 2010/75/ЄС Європейського парламенту та Ради від 24 листопада 2010 року «Про промислові викиди (інтегроване запобігання та контроль забруднення)» // Офіційний вісник Європейського Союзу. – 2010 – 17 груд. – С. 17-119.

## **ЗАБРУДНЕННЯ ЛІТОСФЕРИ ВІДХОДАМИ – ОДНА З НАЙГОЛОВНІШИХ ПРОБЛЕМ СЬОГОДЕННЯ**

Хондак К.В

Науковий керівник - Березуцька Н.Л., к.т.н., доцент  
*Харківський національний університет радіоелектроніки*

Впровадження у виробництво найновіших досягнень науки і техніки, поява нових технологій, енергоджерел і матеріалів призвели до революційних змін у житті суспільства. Людство вступило в епоху науково-технічної революції, що посилило антропогенний вплив на природу. Цей вплив має суперечливий характер. У ньому переплітаються позитивні й негативні явища. З одного боку, вдосконалення технологій і зростання виробництва сприяють більш повному задоволенню потреб людей, раціональному користуванню природними ресурсами, збільшенню виробництва продуктів харчування. З іншого - забруднюється природне середовище, знищуються ліси, посилюється ерозія ґрунтів, випадають кислотні дощі, зменшується озоновий шар землі, погіршується стан здоров'я людей, збільшується кількість відходів.

На сьогоднішній день досить гостро стоїть питання забруднення літосфери відходами різного походження. Метою дослідження є аналіз стану забруднення літосфери в Україні в цілому та більш детально Харківської області.

Україна входить в число країн з найбільш високими абсолютними обсягами утворення та накопичення відходів. Щорічно їх утворюється 700-720 млн. т.

Відходи нагромаджуються у вигляді шламосховищ, териконів, відвалів, різних звалищ. Площа земель, зайнята ними, становить близько 160 тис. га. Внаслідок гіпертрофованого розвитку гірничодобувної промисловості в Україні домінують відходи, що утворюються під час розробки родовищ та збагачення корисних копалин. Значну частину становлять відходи хіміко-металургійної переробки сировини.

В результаті життєдіяльності одного мешканця України за рік утворюється одна тона відходів. Утилізується лише третина загальної кількості відходів, що свідчить про значні ресурсні резерви. Існуючий рівень утилізації відходів вторинних ресурсів не впливає на поліпшення стану довкілля. Це пов'язано з тим, що до переробки залучаються в основному великотонажні гірничопромислові та деякі інші відходи - малотоксичні чи нейтральні. Тому екологічний ефект переробки відходів є незначним.

Відходи на території країни складають велику небезпеку всьому живому, бо рано чи пізно вони включаються в кругообіг різних речовин і будуть мігрувати по трофічних ланках. Наприклад поліхлоровані дифеніли (ПХД) - відходи виробництва деяких полімерів, мастил. Вони нерозчинні у воді, але розчинні в жирах, органічних розчинниках і можуть мігрувати за схемою: вода - фітопланктон - зоопланктон - риби - людина. Поліхлоровані дифеніли - ксенобіотики, надканцерогени, активні мутагени і можуть викликати онкологічні захворювання у людей, тварин.

Система поводження з відходами в Україні дуже недосконала. Мільярди тонн несортованого побутового сміття розміщені на полігонах, більшість з яких не відповідає нормам екологічної безпеки. Це призводить до просочення фільтрату в ґрунтові води та забруднення атмосферного повітря внаслідок численних пожеж на полігонах.

Однак до цього часу не збудовано жодного спеціалізованого заводу з переробки токсичних промислових відходів, немає належним чином організованої системи збирання, зберігання та видалення токсичних відходів, відсутні техніка та обладнання для переробки відходів будівництва і комунального господарства. Неефективні норми адміністративної та кримінальної відповідальності за порушення правил збирання, зберігання, транспортування та використання промислових й інших відходів.

Розвинені країни Європи вже давно навчилися не тільки отримувати з відходів енергію а й заробляти на смітті. На сьогодні в Україні є 4 сміттєспалювальних заводи: у Києві, Дніпропетровську, Харкові та окупованому Севастополі. Але працює лише київський завод "Енергія".

Сміття нікуди подіти, адже воно розпадатиметься сотні років. І навіть якщо розпочати його сортувати та переробляти, величезні території родючих земель відновляться не швидше, ніж через 300 років.

У сільських населених пунктах відсутні схеми санітарної очистки, відсутні контейнери для збору твердих побутових відходів, відсутній збір та вивезення відходів. В районних центрах є одне або два санкціоновані сміттєзвалища, до яких, щоб довести відходи, необхідні кошти. Недієвий екологічний контроль щодо поводження з відходами, низька екологічна свідомість мешканців. Тому у селах люди вивозять сміття до лісу або до річки, експерти зауважують, що Україні вкрай потрібно

створювати інфраструктуру з роздільного збору, сортування та утилізації твердих побутових відходів (ТВП).

В Україні ж до переробки сміття поки справа зовсім не доходить. Все, що можуть запропонувати можновладці – забезпечити контейнери для сортування відходів. Але і це є далеко не у всіх регіонах. Однією з найактивніших областей у цьому сенсі на сьогодні є Харківська. За минулий рік там значно покращилась робота у сфері впровадження роздільного збору ТПВ в населених пунктах. Якщо в 2014 році було всього п'ять населених пунктів, де був введений роздільний збір сміття, то в 2015 їх було вже 12.

На території Харківської області знаходяться підприємства з відгодівлі птиці, на яких утворюються значні обсяги відходів органічного походження (підстилковий, рідкий та напіврідкий послід). На цей час ці відходи утилізуються на обмеженій площі та в ненауково обґрунтованих дозах внесення, що призводить до значного забруднення навколишнього природного середовища (грунтів, поверхневих та ґрунтових вод, атмосфери, тощо). Більша частина цих відходів зовсім не використовується за призначенням і накопичується в таких кількостях, що призводить до ще більшого погіршення екологічного стану прилеглих до комплексів територій.

Не менш гострою, ніж у попередні роки, залишається у Харківській області проблема утилізації твердих побутових відходів. На території області розташовано 78 місць видалення твердих побутових відходів. З метою покращення ситуації у сфері поводження з відходами, на території області реалізується ряд природоохоронних заходів. В стадії введення в експлуатацію комплекс по управлінню комунальними відходами в м. Богодухів. Продовжуються роботи з будівництва комплексу по управлінню комунальними відходами в м. Люботин. Реалізується проект будівництва комплексу з переробки твердих побутових відходів з системою збору, утилізації полігонного газу та виробництва електричної енергії в м. Дергачі Харківської області.

Продовжуються роботи з будівництва комплексу по управлінню комунальними відходами в м. Люботин. Реалізується проект будівництва комплексу з переробки твердих побутових відходів з системою збору, утилізації полігонного газу та виробництва електричної енергії в м. Дергачі Харківської області. Будівництво об'єкту заплановано розпочати у 2017 році. Заплановано розпочати будівництво Комплексу по управлінню комунальними відходами на території Симонівської сільської ради Вовчанського району. Проводиться робота щодо збільшення частки населених пунктів Харківської області, охопленої роздільним збиранням корисних компонентів твердих побутових відходів. Так, в області роздільне збирання відходів впроваджено у 119 населених пунктах. Частка населених пунктів, у яких запроваджено роздільне збирання відходів становить 6,8% від загальної кількості населених пунктів області

Динаміка утворення відходів за класами небезпеки наведена в табл. 1

Таблиця 1.-

Динаміка утворення відходів за класами небезпеки

| Роки                | 2011      | 2012      | 2013      | 2014      | 2015      | 2016      |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Усього (тонн)       | 2014641,2 | 1985696,8 | 2179531,2 | 2172498,1 | 1711411,8 | 1952581,6 |
| I класу небезпеки   | 449,7     | 308,9     | 334,2     | 251,8     | 238,8     | 293,0     |
| II класу небезпеки  | 3032,7    | 1116,9    | 1032,0    | 676,7     | 640,7     | 719,5     |
| III класу небезпеки | 145622,2  | 122589,3  | 118598,0  | 123847,8  | 73638,4   | 60461,8   |
| IV класу небезпеки  | 1865536,5 | 1861681,7 | 2059566,9 | 2047721,8 | 1636893,9 | 1891107,3 |

Проаналізувавши ситуацію з відходами можна зробити наступні висновки:

1. Утворення загальної кількості відходів не є стабільною величиною;
2. Утворення відходів I та II класу небезпеки стабільно знижується окрім 2016 р.
3. При утворенні відходів III класу небезпеки спостерігається зниження кількості відходів до 2014 року, в 2014 збільшується до рівня 2012 року, а в подальшому суттєве зниження

4. Утворення відходів IV класу небезпеки збільшувалось в 2013 та 2014 роках майже до однакової кількості, в 2015 знижується, а в 2016 суттєво збільшується.

За результатами аналізу сучасного стану забруднення літосфери в Україні можна надати наступні рекомендації:

- забезпечення повного збирання, своєчасного знешкодження та видалення відходів, а також дотримання правил екологічної безпеки при поводженні з ними;
- зведення до мінімуму утворення відходів та зменшення їх небезпечності;
- забезпечення комплексного використання матеріально - сировинних ресурсів;
- сприяння максимально можливій утилізації відходів шляхом прямого повторного чи альтернативного використання ресурсно-цінних відходів;
- забезпечення безпечного видалення відходів, що не підлягають утилізації, шляхом розроблення відповідних технологій, екологічно безпечних методів та засобів поводження з відходами;
- організація контролю за місцями чи об'єктами розміщення відходів для запобігання шкідливому впливу їх на навколишнє природне середовище та здоров'я людини;
- обов'язковий облік відходів на основі їх класифікації та паспортизації;
- збудування сучасних заводів з переробки відходів;
- підвищення рівня екологічної свідомості громадян стосовно обов'язкового сортування сміття.

Література

1. УНІАН: <https://ecology.unian.ua/1327494-sortuvannya-smitty-a-v-ukrajini-viyti-na-noviy-riven.html>
2. Доповідь про стан навколишнього природного середовища в Харківській області у 2016 році
3. [https://24tv.ua/ukrayina\\_tag1119](https://24tv.ua/ukrayina_tag1119)

## ВПЛИВ ЗАБРУДНЕНОЇ ВОДИ НА ЗДОРОВ'Я ЛЮДИНИ

Даниленко Л.О.

Науковий керівник – Хондак І.І., ст.викладач

*Харківський національний університет радіоелектроніки*

Здоров'я людини дуже залежить від такого важливого чинника навколишнього середовища, як вода, якої останнім часом все менше на планеті залишається в чистому «першозданному» вигляді. Забруднення викликає зміну характеру середовища й властивостей його компонентів, часто шкідливо впливає на розвиток живих організмів.

На сьогоднішній день досить гостро стоїть питання забруднення гідросфери. Метою дослідження є аналіз стану забруднення гідросфери та впливу забрудненої води на здоров'я людини.

Основними джерелами забруднення природних вод є промислові стічні води, комунальні стічні води, сільськогосподарські стоки, нафта і нафтопродукти, поверхневі стоки та атмосферні опади.

Максимальна кількість забруднення потрапляє у природні води з промисловими стічними водами, які мають різний склад та великі об'єми. Комунально-побутові стоки характеризуються з одного боку високим вмістом поживних речовин, необхідних

рослинам, але з іншого боку – вмістом миючих засобів, фекалій, хвороботворних мікроорганізмів, яєць гельмінтів. Стоки з сільськогосподарських угідь містять мінеральні та органічні добрива. Поверхневий стік вносить забруднюючі речовини в річки та озера з земель, які піддаються ерозії (великі та дрібні мінеральні частинки), в результаті чого здійснюється обміління річок та замулювання озер та водосховищ. Водойми забруднюються також атмосферними опадами, які вимивають промисловий і побутовий бруд з території підприємств, гірничих виробок, міських вулиць.

Для прикладу, розглянемо скільки скинуто забруднюючих речовин у водні об'єкти Харківської області за 2016 рік згідно звітів про використання води за формою 2ТП-водгосп (річна) (див.табл.1).

Таблиця 1.-

Забруднення водних об'єктів Харківської області шкідливими речовинами

| Забруднююча речовина | Кількість за рік (т) | Забруднююча речовина | Кількість за рік (т) |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| сухий залишок        | 170 400              | магній               | 2,934                |
| сульфати             | 43 690               | нафтопродукти        | 133,4                |
| хлориди              | 23 840               | залізо загальне      | 53,52                |
| ХСК                  | 10 300               | СПАВ                 | 42,5                 |
| нітрати              | 6 679                | натрій               | 10,05                |
| завислі речовини     | 2 630                | цинк                 | 4,422                |
| БСК5                 | 1 972                | алюміній             | 0,690                |
| азот амонійний       | 396                  | марганець            | 0,056                |
| нітрити              | 135                  | нікель               | 4,038                |
| кальцій              | 6,591                | мідь                 | 0,713                |
| фосфати              | 653,3                | хром+6               | 0,870                |

Проаналізувавши ці дані можна сказати, що кількість невластивих водній екосистемі компонентів дуже велика. А це призводить до наступних наслідків:

1.Наявність на поверхні води масел, нафти, погіршує обмінні процеси, знижує вміст кисню у воді, що призводить до загибелі риб.

2.Синтетичні поверхнево активні речовини згубно впливають на розвиток фітопланктону. 3.Свинець, ртуть, кадмій, нікель, цинк, марганець, потрапивши у воду, роблять її токсичною.

4.Органічні забруднення часто призводять до зв'язування кисню у воді, загибелі живих організмів та фітопланктону.

5.Надлишки фосфору та азоту у воді призводять до її цвітіння та порушення біологічної рівноваги у водоймах.

6.Радіоактивні речовини потрапляючи до води викликають її іонізацію, що негативно відбивається на розвитку живих організмів. Більш того фітопланктон та риби здатні засвоювати велику кількість радіоактивних речовин та накопичувати їх у своєму організмі. Споживання такої риби небезпечно для здоров'я людей.

Отже зміна будь якого показника призводить до погіршення якості питної води. Забруднення підземних та поверхневих вод може призвести до загибелі не тільки організмів у воді, але може стати загрозою для людини.

Якщо вживати забруднену воду – це призведе до наступних наслідків: аміак, нітрати, нітрити – викликають захворювання крові, особливо у дітей (дитячий ціаноз), зв'язування у крові форм гемоглобіну; сполуки фтору - ендемічний флюороз; миш'як – інтоксикацію; селен - селеноз, інтоксикацію; свинець - інтоксикацію; поліциклічні ароматичні вуглеводні – рак; надто м'яка вода - артесклероз, гіпертонію, серцево-судинні

захворювання; хром - Уровську хворобу; нікель - алергію шкіри; мідь - ураження нервової системи; фенол – отруєння; сульфати та хлориди негативно впливають на функції системи травлення; мінералізація негативно впливає також на вагітність, на плід і новонароджених, збільшує ймовірність гінекологічних захворювань.

У багатьох випадках якість води може також погіршуватися під час її обробки на очисних станціях. По – перше, в якості коагулянту там часто використовують алюміній. Однак накопичення алюмінію у питній воді викликає небезпеку, так як є данні, що алюміній здатний накопичуватися в організмі людини, особливо в головному та спинному мозку, і негативно впливати на нервову систему людини (хвороба Альцгеймера). По-друге, хлорування води також є не зовсім безпечним для здоров'я людини. Надмірне хлорування води може викликати утворення у воді групи небезпечних речовин – діоксини. Ці речовини послаблюють імунну систему людини. У деяких випадках хлор не очищає воду від таких небезпечних мікроорганізмів, як цисти лямблій (вони стійкі до хлору). Разом з небезпечними мікроорганізмами хлор також знищує й корисні бактерії мікрофлори кишківника людини.

Висновок. Забруднення навколишнього середовища шкідливе для здоров'я і життя людини. Стічні води, обробка сільськогосподарських земель хімічними речовинами, надмірне використання засобів побутової хімії забруднюють воду, погіршують її якість. Уживання забрудненої води може спричинити цілу низку захворювань. Щоб поліпшити якість питної води, її очищують у водогінній мережі та в побуті, використовуючи різні методи та засоби очищення. Щоб не наразитися на небезпеку захворювання під час купання у відкритих водоймах, слід купатися в чистій воді у відведених місцях і додержуватися рекомендацій санітарно-епідеміологічної служби.

Література:

1. Доповідь про стан навколишнього природного середовища в Харківській області у 2016 році
2. Мягченко О.П. Основи екології. Підручник. – К.: Центр учбової літератури, 2010. – 312 с.

## **ПРЕСНОВОДНЫЕ КРЕВЕТКИ РОДА *NEOCARDINA* КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ОБЪЕКТ ВОДНОЙ ЭКОТОКСИКОЛОГИИ**

Вилкова Д.И., ст. гр. ПЭО-15д; Федотов Р.Н.

Научный руководитель доц. Блинова Н.К.

*Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля*

На протяжении эволюционного развития каждая группа водных животных адаптировалась к определенному диапазону концентраций того или иного химического вещества. Содержание элементов в среде обитания за пределами этого диапазона, может вызывать стресс-реакции, которые выражаются в виде потери аппетита, повреждения органов чувств (обоняние, зрение, слух, вкусовых рецепторов) и могут даже приводить к гибели организмов.

Ракообразные представляют значительную часть биоты и являются важным компонентом экосистемы водоемов, выступая кормовой базой для других беспозвоночных, рыб, млекопитающих. На жизнедеятельность гидробионтов влияют все группы факторов внешней среды, включая биогенные, абиогенные и антропогенные.

Целью настоящего исследования явилось изучение биологии пресноводных креветок рода *Neocardina*, наблюдение за их ростом, развитием, определение основных гидрохимических показателей воды (рН, температура, жесткость), обоснование возможности использования данных ракообразных как перспективный объект экотоксикологии.

Белая Жемчужина - не встречается в природе, является новым видом креветок, который вывел немецкий селекционер Ульф Готшалк из дикой формы Неокардин (*Neocaridina heteropoda* "wild"). Креветка Белая Жемчужина (*Neocaridina* cf. var. White Pearl) *Neocaridina* (Kubo, 1938) - род пресноводных креветок семейства *Atyidae* (Тип: Членистоногие; Подтип: Ракообразные; Класс: Высшие раки; Отряд: Десятиногие ракообразные). Выделенные из рода *Caridina* из-за различий в строении внутренних органов, небольшие по размеру, они получили название «карликовые креветки» (англ. *dwarf shrimp*). Половой диморфизм выражается в большем размере и более ярком окрасе самок. Род креветок *Neocaridina* имеет прямое развитие без метаморфоза.

Нами производилось наблюдение за состоянием, ростом, развитием размножением креветок *Neocaridina* в течение декабря 2017г., января - марта 2018г. Особи креветок Неокардин в количестве 5 шт (2 половозрелые особи и 3 шт молодь) содержались с 01.12.2017г. в аквариуме, емкостью 3л. Раз в 2 недели производилась частичная замена воды в аквариуме отстоянной (дехлорированной) водопроводной водой. За период содержания дважды происходил нерест 22.12.2017г. и 19.03.2018г. Среднее количество выклюнувшихся личинок – 15 особей. Кормление осуществляли живо-замороженными и сухими кормами, состоящими из *Cyclopidae*, *Artemia*, *Daphnia*, *Chironomus plumosus*, *Tubifex tubifex* и другой биотой. Помимо креветок в аквариум были внесены мхи *Christmas Moss* и *Monosolenium tenerum*, *Pellia*.

В ходе работы определены основные гидрохимические показатели [1], которые занесены в таблицу (таблица 1). Температура окружающей среды (воздух) колебалась в пределах от 16<sup>0</sup>С до 20<sup>0</sup>С, при этом средний её показатель составил 18<sup>0</sup>С; температура воды – от 15<sup>0</sup>С до 19<sup>0</sup>С. Показатель рН изменялся от 7 (нейтральная среда) в исходной отстоянной воде до 5,5 (слабокислая среда) в аквариумной. По показателю общей жесткости и исходная (8,8 мг-экв/л), и аквариумная вода (9,9 мг-экв/л), характеризуются как жесткие. А по классификации ряда европейских стран как очень жесткие. Карбонатная жесткость также была значительно выше рекомендованных значений и составила 3,3 мг-экв/л в исходной воде и 2,8 мг-экв/л в аквариумной.

Таблица 1

Основные гидрохимические показатели водной среды для креветок

| Показатель / состояние       | Температура воды, <sup>0</sup> С | Водородный показатель (рН) | Жесткость общ, мг-экв/л | Жесткость карб, мг-экв/л |
|------------------------------|----------------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Рекомендованные значения [2] | 18 – 27                          | 6 – 8                      | 2 – 3,4                 | 1 – 3                    |
| Исходная вода                | -                                | 7                          | 8,8                     | 3,2                      |
| Аквариумная вода             | 15 – 19                          | 5,5 – 6,8                  | 9,9                     | 2,8                      |

Как видно из таблицы (таблица 1), практически по всем гидрохимическим показателям мы наблюдали отклонение от оптимальных рекомендуемых диапазонов значений. Тем не менее, животные чувствовали себя удовлетворительно, дважды за исследуемый период нерестились.

С наступлением весны, увеличением продолжительности светового дня и повышением температуры в аквариуме до 18-19<sup>0</sup>С наблюдали появление и активный рост нитчатых водорослей, которые частично заполнили ёмкость, вытеснив мхи. Эти низшие растения рассмотрены нами под микроскопом (Рис.1). В них были обнаружены такие простейшие как инфузории, которые могут служить, как и сами водоросли, дополнительной кормовой базой для креветок. Поэтому можно сделать вывод, что

нитчатые водоросли существенно не влияли на жизнедеятельность креветок, однако их наличие негативно сказывается на существовании биоценоза, и является признаком нарушения равновесия.

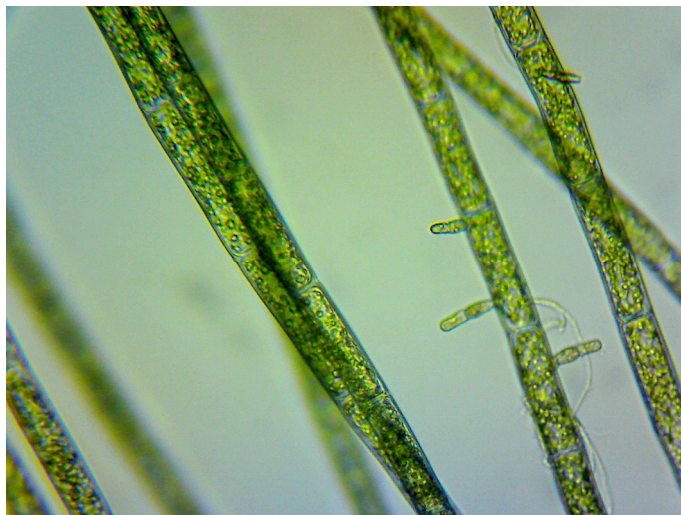


Рис. 1 Развитие нитчатых водорослей в аквариуме. Увеличение x 40

Как известно, хитиновый покров ракообразных является хорошим биосорбентом, ограничивающим поступление ряда загрязнителей внутрь организма и повышающим токсикорезистентность животных. Тем не менее, многочисленные исследования свидетельствуют о повышенной чувствительности Crustacea к токсикантам, прежде всего это относится к высшим ракообразным, с малыми размерами тела. Токсикорезистентность животных минимальна на ранних этапах онтогенеза в период линьки. Устойчивость половозрелых ракообразных снижается в период размножения [3].

По мнению ряда авторов среди водных беспозвоночных, наименее устойчивыми к воздействию загрязняющих веществ являются именно ракообразные [4], отдельные виды которых уже давно и успешно используются в качестве тест-объектов для оценки токсичности водной среды, донных отложений. Как объекты токсикологических исследований они отвечают следующим требованиям: высокая чувствительность, массовость, широкая распространенность, легкая доступность.

Серию работ по изучению влияния нефти на поведение морских ракообразных выполнили канадские исследователи. Они показали, что амфиподы *Onisimus affinis* избегают нефть и пищу, содержащую углеводороды нефти. Двигательная активность угнетается сырой нефтью при сублетальных концентрациях 15–20 мл/л [5].

Подведя итоги наблюдения нами выявлено увеличение численности креветок с 5 до более чем 30 особей, что в дальнейшем позволит быстро восполнять возможные потери тест-объектов. Выявлена высокая приспособляемость этих ракообразных. Таким образом, можно заключить, что креветки *Neocaridina* являются удобным, доступным объектом для исследований. Они демонстрируют широкий спектр адаптивных возможностей, и в то же время обладают высокой чувствительностью к ряду токсических веществ.

#### Литература:

1. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. М:Химия, 1973. – 376 с.
2. Хофштэттер К.В. Креветки и раки в аквариуме. М.: Аквариум-Принт, 2008. — 118 с.
3. Rice S.D., Short J.W., Karinen J.F. Comparative oil toxicity and comparative animal sensitivity // Fate and Effects of Petroleum Hydrocarbons in Marine Ecosystems and Organisms. N. Y.: Pergamon Press, 1977. – P.78-94.

4. Патин С.А. Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность Мирового океана. М.: Пищ. пром-сть, 1979. – 304 с.
5. Percy J.A., Mullin T.S. Effects of crude oils on the locomotory activity of Arctic marine invertebrates // Mar. Poll. Bull. 1977. Vol. 8, N 2. P. 35-39

## **ТИПЫ ПОВРЕЖДАЮЩИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ ОТ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ НА ГИДРОТЕХНИЧЕСКИЕ СООРУЖЕНИЯ ВОДОЕМОВ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Усович М.О. ст.гр. ЭУП-7

Научный руководитель зав.кафедрой ИГ канд. техн. наук доц. Касперов Г.И.  
*Белорусский государственный технологический университет (г.Минск)*

На территории Республики Беларусь в 2016 году в городах и сельских населенных пунктах произошло более 5600 чрезвычайных ситуаций, что на 7,3 % меньше по сравнению с 2015 годом, зарегистрировано восемь ЧС природного характера (рис.1) и две техногенные ЧС (транспортная авария и авария на электроэнергетических системах).

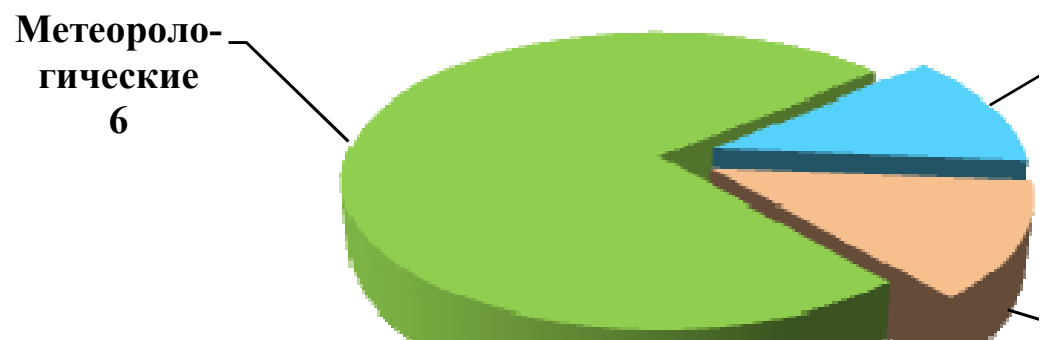


Рис. 1 – Распределение ЧС природного характера по видам

Техногенная опасность – это состояние, внутренне присущее технической системе, промышленному или транспортному объекту, реализуемое в виде поражающих воздействий источника техногенной чрезвычайной ситуации на человека и окружающую среду при его возникновении, либо в виде прямого или косвенного ущерба для человека и окружающей среды в процессе нормальной эксплуатации этих объектов.

Поражающий фактор источника техногенной чрезвычайной ситуации – это составляющая опасного происшествия, характеризующаяся физическими, химическими и биологическими действиями или проявлениями, которые определяются или выражаются соответствующими параметрами.

Поражающее воздействие источника техногенной чрезвычайной ситуации – это негативное влияние одного или совокупности поражающих факторов источника техногенной чрезвычайной ситуации на жизнь и здоровье людей, на сельскохозяйственных животных и растения, объекты народного хозяйства и окружающую природную среду [ГОСТ 22.0.05-97. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Техногенные чрезвычайные ситуации. Термины и определения].

Учитывая параметры водоемов технического назначения (морфометрические параметры), к поражающим воздействиям можно отнести:

- стихийные бедствия (землетрясения, оползни, катастрофические паводки, выше расчетной величины);
- просчеты, допущенные в период изысканий и проектирования;
- отступления при строительстве;
- ошибки при эксплуатации, естественное старение гидросооружения;
- диверсионно-террористические акты и другое.

Наиболее вероятные слагающие поражающих воздействий:

– ветро-волновое воздействие на напорный фронт сооружений (с учетом ориентации напорного фронта, типа регулирования и морфометрические параметры водоемов, преобладающее направление ветра, срок эксплуатации и др.) (рис. 2);



Рис. 2 – Повреждение напорного фронта сооружения ветро-волновым воздействием

– состояние гидротехнических сооружений напорного фронта, способствующее интенсификации поражающих воздействий (рис. 3);

– наличие неквалифицированного обслуживающего персонала непосредственно на самом объекте.



Рис. 3 – Эрозия напорного фронта сооружения

Основными признаками поражающих воздействий являются:

– появление или возобновление осадки, горизонтальных перемещений плотины и каньона;

– увеличение фильтрационных расходов и пьезометрических напоров;

– увеличение немонолитности рабочего профиля плотины вследствие дополнительного раскрытия швов, трещинообразования, перераспределения напряжений (рис. 3.3);

– коррозионные процессы в бетоне, связанные с уменьшением его прочности, коррозионной стойкости;

– нарушение нормальной работы элементов защиты плотин (цементационная завеса и дренажные устройства), приводящее к снижению надежности плотины за счет изменения действующих нагрузок и схемы работы сооружения (повышение градиентов напора, противодействия);



Рис. 3 – Повреждение напорного фронта сооружения ветро-волновым воздействием

– появление разрушений в зонах попеременного замораживания-оттаивания бетона (зоны переменного уровня, поверхности водосбросов) (рис.4).



Рис. 4 – Разрушение регулирующего устройства напорного фронта сооружения

Для предупреждения поражающих воздействий рекомендуется выполнить следующее:

- выявить и оценить выходы фильтрации через бетонную кладку, основание и берега;
- фиксировать зоны ослабленного бетона;
- регистрировать и оценивать фильтрационно-суффозионные выносы из бетона

сооружений, основания и берегов;

– контролировать состояние бетонных поверхностей, в особенности находящихся в зонах замораживания-оттаивания и в зоне переменного уровня, а также поверхностей водосливов;

– контролировать состояние боковых поверхностей контрфорсов;

– контролировать мутность воды, профильтровавшейся через бетонную кладку (швы, трещины, собственно бетон), основание и берега;

– выявлять механические повреждения элементов водосбросного тракта и размыва русла в нижнем бьефе;

– выявлять повреждения, коррозию и нарушение работоспособности затворов гидромеханического, кранового и электромеханического оборудования;

– контролировать объем и уровня наносов в верхнем бьефе, отложение наносов в нижнем бьефе.

### **Литература**

1. Левкевич, В. Е. Динамическая устойчивость берегов водохранилищ Беларуси / В.Е.Левкевич. – Минск, Право и экономика. 2015. – 305с.

2. Выполнить обзор методик по оценки технического состояния гидротехнических сооружений водоемов технического назначения (охладительных, очистных, технологических) в Республике Беларусь, а также провести натурные обследования ряда объектов с целью определения основных причин возникновения чрезвычайных ситуаций: отчет о НИР(пром.) /БГТУ; рук. темы Г.И.Касперов. – Минск, 2016. – 126 с. – № ГР 20160782.

3. Розанов, Н. С. Аварии и повреждения плотин / Н. С. Розанов, А. И. Царёв, Л. П. Михайлов, И. Б. Соколов. – М., 1986. – 126 с.

## **СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АВАРИЙ, ПРОИЗОШЕДШИХ НА ВОДОЕМАХ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Ленская В.Д. ст.гр. ЭУП-7

Научный руководитель зав.кафедрой ИГ канд. техн. наук доц. Касперов Г.И.

*Белорусский государственный технологический университет (г.Минск)*

В последние годы количество аварий на водоемах технического назначения в мире значительно увеличилось и, к сожалению, эта тенденция имеет устойчивый характер. При авариях на гидротехнических сооружениях водоемов технического назначения возникают ущербы, образованные потерей самих водных объектов и сооружений на них, значительным затоплением площадей прилегающих территорий, переселением жителей и отрицательное воздействие на окружающую природную среду[1].

В качестве исходной информации, используемой для анализа об авариях, произошедших на водоемах технического назначения, были использованы сведения, приведенные в [2] и данные натурных обследований в текущем году. В 2017 году на территориях Минской, Гомельской, Гродненской и Могилевской областей было обследовано 23 водоема технического назначения, в зависимости от обслуживаемого ими (очистными сооружениями) населенных пунктов районного и областного значения.

При формировании выборок (таблица) использовались сведения и данные о датах (годах) возникновения аварий на водоемах технического назначения, а также значения объемов сточных вод попавшие на прилегающие территории к водным объектам в результате аварий. Статистический анализ выполнялся с использованием программ STATISTIKA v.6,5 и 10,2 [3].

Таблица – Структура выборок для анализа ЧС на водоемах технического назначения

| № п/п | Анализируемый интервал, лет | Количество ЧС на очистных сооружениях (группа переменных 1) | Объем стоков м <sup>3</sup> (группа переменных 2) |
|-------|-----------------------------|---|---|
| 1     | 1985-1989                   | 1   | 5   |
| 2     | 1990-1994                   | 2   | 150000  |
| 3     | 1995-1999                   | 4   | 120000  |
| 4     | 2000-2004                   | 1   | 7000  |
| 5     | 2005-2009                   | 1   | 96000   |
| 6     | 2010-2014                   | 5   | 500000  |
| 7     | 2015-2017                   | 2   | 100000  |

Аналізу підвергся період часу з 1958 по 2017 рр. Були використані дані про аварії, що відбулися на території країн колишнього СРСР – Росії, України, Білорусії, Киргизії, а також ряду зарубіжних країн – США, Чилі, Швеції, Угорщини. Розглядалися аварії не тільки на очисних спорудах, але і підпорних і різних гідротехнічних споруд.

При статистичному аналізі в першу чергу було встановлено, що кількість аварій на очисних спорудах і в цілому в водоемах технічного призначення в світі зростає в геометричній прогресії (рисунки 1 і 2).

Графіки ймовірності розподілу випадків виникнення подій для груп змінних 1 і 2 наведені нижче на графіку (рисунки 3).

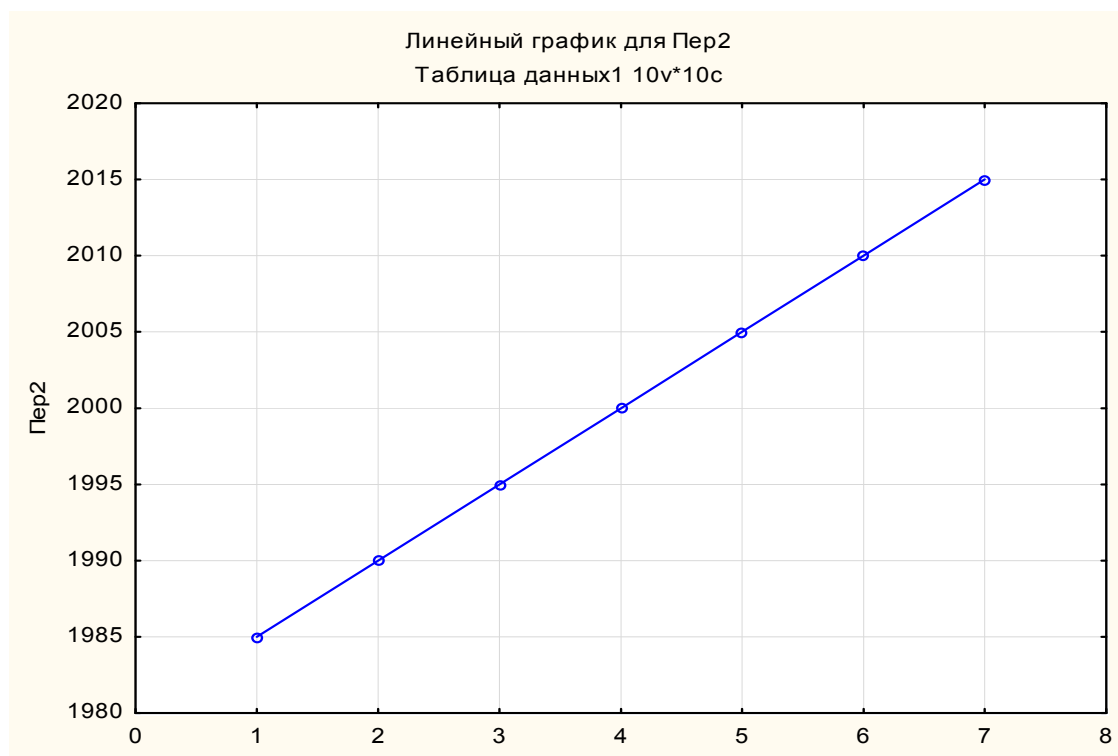


Рисунок 1 - Динамика роста числа аварий на водоемах технического назначения

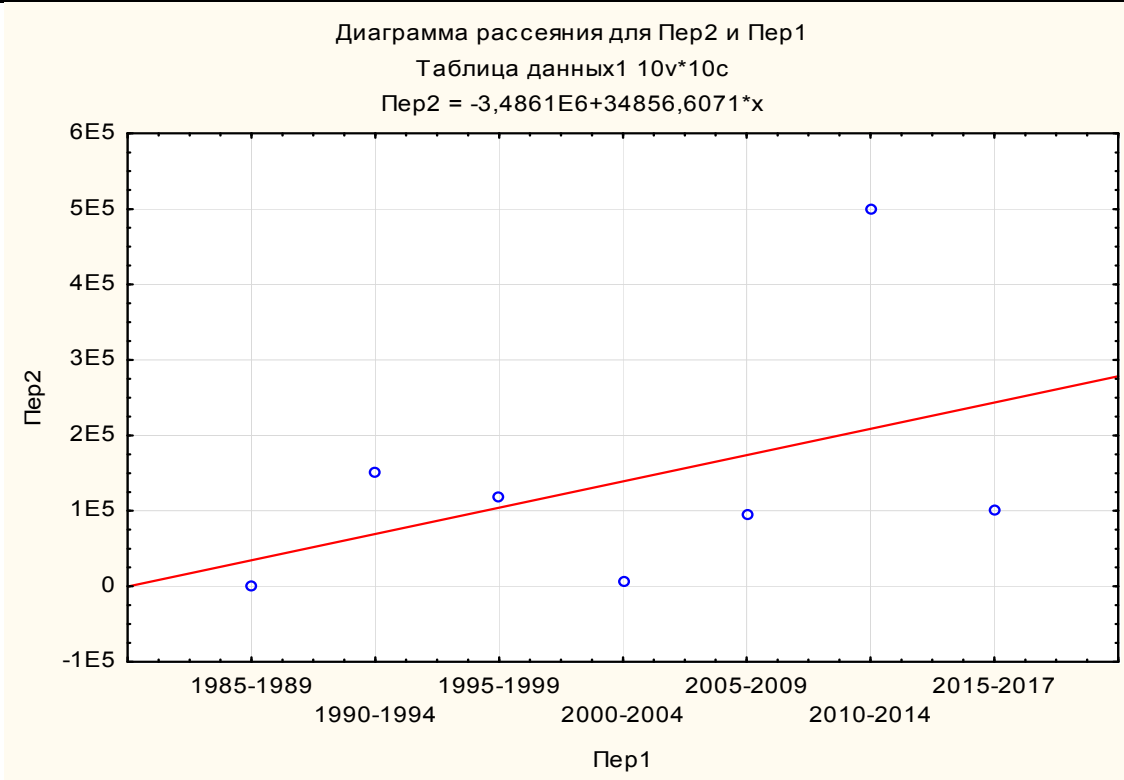


Рисунок 2 - График рассеивания поля случаев аварий на очистных сооружениях

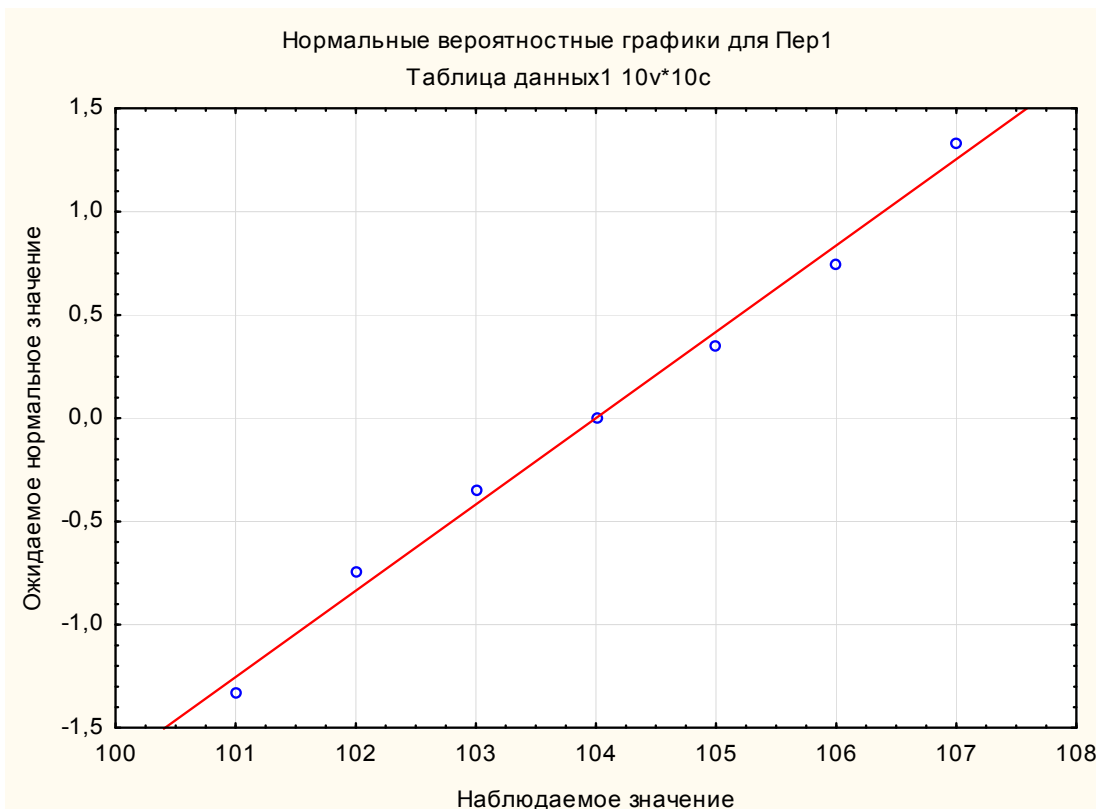


Рисунок 3 - Статистическое нормальное распределение количества аварий

Резюмируя, следует отметить, во-первых, устойчивую сложившуюся тенденцию увеличения аварий на водоемах технического назначения и сооружений на них [2] подтверждением чего являются графики (рисунки 1-5), а также тяжесть и масштабы аварий, определяемые объемом стоков загрязненных вод, попавших в водные объекты и прилегающие территории.

### Література

1. Малик Л. К. Факторы риска повреждения гидротехнических сооружений. Проблема безопасности / М.: Наука, 2005. 354 с.
2. Выполнить обзор методик по оценки технического состояния гидротехнических сооружений водоемов технического назначения (охладительных, очистных, технологических) в Республике Беларусь, а также провести натурные обследования ряда объектов с целью определения основных причин возникновения чрезвычайных ситуаций: отчет о НИР(пром.) /БГТУ; рук. темы Г.И.Касперов. – Минск, 2016. – 126 с. – № ГР 20160782
3. Прохоров Н. Н. Методы оценки технического состояния ограждающих дамб шламоохранилищ калийного производства: автореф. дис. канд. техн. наук / Минск, 2009. 20 с.

## ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДІВ ЗМЕНШЕННЯ ВПЛИВУ МАСТИЛЬНО-ОХОЛОДЖУВАЛЬНИХ РІДИН НА ДОВКІЛЛЯ

Давидов Д.А.

Науковий керівник - Березуцька Н.Л., к.т.н., доцент  
*Харківський національний університет радіоелектроніки*

**Актуальність теми.** Щорічно в біосферу потрапляє близько 6 млн. т. нафтопродуктів, з них більше половини відпрацьовані мастильні матеріали. Світове виробництво мастильних матеріалів складає близько 40 млн. т/рік. [1]

Сучасну екологічну ситуацію в Україні можна охарактеризувати як кризову, яка сформувалася протягом тривалого періоду в результаті нехтування об'єктивними законами розвитку і відтворення природно-ресурсного комплексу України. Винятковою особливістю екологічної ситуації України є те, що екологічно гострі локальні ситуації заглиблюються регіональними кризами. Головними причинами, які привели до сучасного стану навколишнього середовища, є: застарілі технології виробництва і устаткування, висока енергоємність і матеріаломісткість; високий рівень концентрації промислових об'єктів; несприятлива структура промислового виробництва з високою концентрацією екологічно небезпечних ділянок; відсутність належних природоохоронних систем (очисних споруд, оборотних систем водопостачання і т.п.).

Щорічно в Азовське море від різних промислових і комунальних підприємств міст поступає близько 2,5 млрд.м<sup>3</sup> стічних вод, у тому числі 3,5 % без очищення [2]. Це приводить до негативних наслідків, які супроводжуються виведенням з ладу міських очисних споруд, забрудненням поверхневого шару ґрунту (родючість таких ґрунтів відновити згодом неможливо), знищенням флори і фауни ставків і водоймищ.

Основними шкідливими і екологічно небезпечними чинниками мастильно-охолоджувальних рідин (МОР) є: високі концентрації мікроорганізмів, мастил; поверхнево-активних речовин, різних механічних домішок, у вигляді металевих грубо дисперсних фракцій, бруду та інших токсичних газоподібних і розчинених з'єднань.

Для виходу з ситуації, що склалася, фірми-розробники МОР пропонують МОР нового покоління, в яких використовуються хімічні засоби захисту від біологічного пошкодження і, тим самим, зменшення їх дії на довкілля. Основною тенденцією вітчизняних і зарубіжних досліджень є збільшення ролі синтетичних і напівсинтетичних складових, які володіють підвищеною біостійкістю, які не містять екологічно небезпечних компонентів, і задовольняють сучасним вимогам до фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей, у тому числі і в умовах тривалого безперервного автоматичного виробництва.

Застосування хімічних речовин, для підвищення біостійкості МОР пригнічує розвиток мікроорганізмів, але, згідно дії закону про фізико-хімічну єдність живої речовини (Закон В.І. Вернадського), може негативно впливати не тільки на мікрофлору, а і на інші біологічні об'єкти навколишнього середовища при скиданнях відпрацьованих МОР. Згідно закону академіка В.І. Вернадського вся жива речовина Землі фізико-хімічно єдина. Тому будь-які фізико-хімічні агенти смертельні для одних організмів, не можуть не робити шкідливий вплив на інші організми. Вся різниця полягає лише в ступені стійкості біологічного виду до агента.

**Мета роботи.** Захист об'єктів природного середовища від компонентів відпрацьованих МОР та розробка методу щодо подовження строку їх експлуатації в технологічних лініях великої протяжності.

Для досягнення мети було проведено визначення екологічної небезпеки МОР методом біотестування на дафніях;

В результаті проведеного біотестування (експериментальних досліджень) усереднений показник допустимого ступеня розбавлення, МОР перед скиданням їх в оточуюче середовище, можна прийняти рівним більше 700. Загальна кількість чистої води необхідної для розбавлення МОР до безпечного стану складе  $187320000 \text{ м}^3$ , а згідно [4] споживання чистої води всією промисловістю складає 4768 млн.  $\text{м}^3$ . Таку кількість чистої води для розбавлення МОР використовувати просто нереально, тому йде нелегальне скидання неочищених МОР, що вносить свій внесок в збільшення захворюваності і смертності населення. Враховуючи той факт, що практично всі підприємства, що використовують МОР на виробництві, не мають для них очисних або інших систем, то зрозуміло, що ці підприємства можуть бути джерелом забруднення підземних вод міста і області.

В Харківській області, на таке розбавлення необхідно використати до 30% з обсягу усїєї води яку використовують підприємства області.

В умовах надзвичайно низького забезпечення водою регіону, таку величезну кількість води використовувати для розбавлення МОР наражає регіон не тільки на економічну, а і екологічну небезпеку.

Екологічна небезпека МОР визначається за їх токсичною дією на довкілля.

Величину токсичності і результат скидання МОР у водоймища і на біологічні очисні споруди, без попереднього очищення, пропонується оцінювати по реакції живих організмів (гідробіонтів).

В лабораторних умовах були досліджені МОР типу «Тенол ПЛ-2АС» (№1), емульсол ЕГТ (№2), Аквол-6 (№3), які були відібрані безпосередньо з робочого технологічного устаткування процесу обробки металевих деталей (табл. 1). Після відстоювання протягом 24 годин осад складає від 5 до 7 % об'єму МОР. Корозія металу для всіх трьох досліджуваних МОР була відсутня.

Дослідження МОР виконувалися відповідно до РД 211.1.7.049-96.

Методика дослідження побудована на біотестуванні за допомогою *Daphnia magna* Straus (дафнії). У відповідності з методикою, був зроблений відбір тест - об'єкту - дафнії у віці до 24 годин. Методика біотестування ґрунтується на встановленні різниці між кількістю загиблих дафній у водному розчині, що аналізується і воді, яка не містить МОР (контрольна проба). Критерієм гострої летальної токсичності водних розчинів є загибель 50 і більше відсотків дафній порівняно з контрольною пробєю при тривалості біотестування до 96 годин. На підставі результатів досліджень визначалося середнє арифметичне значення А - кількість загиблих дафній (%). В ході експерименту було встановлено, що однією з основних причин загибелі і пригнічення життєвої активності дафній є утворення масляної плівки на поверхні розчину МОР після розбавлення. У багатьох випадках,

при розбавленні в 100-300 разів, в першу добу дафнії життєздатні і активні, проте з часом, при відстоюванні, на поверхні утворюється масляна плівка, і вони починають гинути. Плівка на поверхні утворюється через наявність в МОР поверхнево-активних речовин і мастил. Навіть якщо емульсія по складу не містить масла, то при її експлуатації, через деякий час вони в ній з'являються.

Таблиця 1-

Показники МОР відібраних для проведення експерименту

| №<br>№<br>ззп | Тип МОР      | Наименование показателей           |                |  |                        |    |
|---------------|--------------|------------------------------------|----------------|--|------------------------|----|
|               |              | Колір                              | Запах,<br>балл | Зважені речовини з<br>розміром більше 10 <sup>-3</sup> м | Мастило на<br>поверхні | pH |
| 11            | Тенол ПЛ-2АС | Світло-коричневий (кавовий)        | 1-2            | Відсутні   | Відсутні               | 8  |
| 22            | Емульсол ЕГТ | світло-коричневий (сірий відтінок) | 2-3            | Відсутні   | Відсутні               | 8  |
| 33            | Аквол-6      | світло-коричневий                  | 2-3            | Відсутні   | Відсутні               | 8  |

Отримані результати досліджень були проаналізовані на достовірність за допомогою F критерію і оцінки дисперсій.

За наслідками експерименту у таблиці 2 представлено класифікацію токсичності досліджувальних технологічних розчинів в залежності від часу біотестування.

Таблиця 2.-

Класифікація токсичності досліджувальних технологічних розчинів

| Клас токсичності | Характеристика технологічних розчинів за рівнем гострої летальної токсичності | Час закінчення біотестування, год | Кількість загиблих дафній, % |
|------------------|---|-----------------------------------|------------------------------|
| 1                | Не виявляє гострої летальної токсичності, слаботоксична                       | 96                                | менше 50                     |
| 2                | Помірно токсична  | 96                                | 50 и більше                  |
| 3                | Середньо токсична   | 48                                | 50 и більше                  |

За результатами дослідження можна зробити наступні висновки:

1. Зменшення ризику негативного впливу МОР на довкілля може бути досягнуто шляхом створення і упровадження на виробництві екологічно безпечних МОР та розробкою новітніх засобів очищення мастильно емульсійних стічних вод, що є самим здійснимим в наш час і потребує мінімум витрат на створення технології;

2. Розробка і вдосконалення засобів очищення масло емульсійних стічних вод повинна ґрунтуватися на оцінці ступеня екологічної небезпеки МОР;

3. Оцінка екологічної небезпеки МОР повинна враховувати не тільки аналіз основних компонентів суміші за нормативами ГДК, але й результати натурних досліджень токсичності і інших віддалених ефектів впливу на живі складові навколишнього природного середовища.

Література:

1. Березуцька Н.Л. Березуцький В.В., Васьковець Л.А., Савенкова А.Л. Екологічна небезпека промислових технологічних розчинів/Стаття// Вісник Національного технічного університету «ХПІ», вип. №11, 2007, С. 88 – 97.

2. Березуцька Н.Л., Березуцький В.В. Вредное воздействие биологического фактора, сопровождающего применение СОТС на производстве». Журнал «Черные металлы Август-сентябрь, 2010, с. 38 – 45.

3. Березуцька Н.Л. Уменьшение экологической опасности смазочно-охлаждающих жидкостей для экологических систем/Стаття//Збірник наукових праць 6 Міжнародного наукового семінару «Управління безпекою складних систем». 18-22.02.2013 р. с.113-117. м. Ліптовський Мікулаш, Словаччина

## **АНАЛІЗ ВАЛОВОГО ВИКИДУ ТВЕРДИХ ЧАСТИНОК ТА ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ЕНЕРГЕТИЧНИХ УСТАНОВКАХ**

Бородавко В.С., ст.гр. ТНР-17зм, Репка М.Ю., ст.гр. ТНР -17зм.

Науковий керівник Зубцов Є.І., доцент, к.т.н.

*Східноукраїнський національний університет імені В.Даля*

Викид важких металів та їх сполук пов'язано з наявністю в мінеральній частині палива сполук важких металів. До важких металів, сполуки яких найбільш шкідливі для навколишнього середовища, відносяться: арсен (As), кадмій (Cd), хром (Cr), мідь (Cu), ртуть (Hg), нікель (Ni), свинець (Pb), селен (Se), цинк (Zn). Під час спалювання мазуту або важкого дизельного палива до важких металів цієї групи віднесено також ванадій (V) та його сполуки. У частинках легкої золи більшість цих елементів зустрічається у вигляді оксидів і хлоридів. У газоподібних викидах можлива наявність ртуті, селену та арсену, які частково випаровуються з палива. Згідно з прийнятим визначенням, важкі метали - це стабільні метали або металоїди, щільність яких більше  $4,5 \text{ г/см}^3$ . Цей перелік з'єднань був визначений цільовою робочою групою по важким металам Європейської економічної комісії ООН, діяльність якої визначається Конвенцією про транскордонне забруднення повітря на великі відстані (Женева, 1979 р.). Крім вирішення внутрішньодержавних природоохоронних завдань, інвентаризація викидів важких металів необхідна для виконання міжнародних зобов'язань України, які визначаються "Протоколом до Конвенції про транскордонне забруднення повітря на великі відстані 1979 року, що стосуються довгострокового фінансування спільної програми спостереження та оцінки поширення забруднювачів повітря на великі відстані в Європі" 1984 року і "Протоколом по важким металам" 1998 року.

Більшість з розглянутих важких металів викидаються у вигляді сполук (наприклад, оксидів, хлоридів), тільки ртуть і селен частково присутні у викидах у вигляді парової фази. Менш легкі елементи конденсуються на поверхні більш дрібних частинок в потоці димових газів, що визначає збагачення фракцій найдрібніших частинок. Таким чином, визначення викидів важких металів зводиться головним чином до визначення їх вмісту в пилу.

Визначення викидів пилу проводиться відповідно до "Інструкції про зміст та порядок складання звіту про проведення інвентаризації викидів забруднюючих речовин на підприємстві РНД 211.2.3.014-95" і супутніми документами.

Проведені розрахунки валового викиду твердих частинок та важких металів для енергоблоку з котлом, призначеним для факельного спалювання вугілля з високим вмістом легких, типу газового або довгополуменового, з рідким шлаковидаленням. За наступними даними: номінальна паропроодуктивність котла енергоблоку становить 950 т/год, а середня фактична паропроодуктивність – 760 т/год, застосовується ступенева подача повітря та рециркуляція димових газів. Для уловлювання твердих частинок використовується електростатичний фільтр типу ЕГА з ефективністю зловлення 0,985. Установки для очищення димових газів від оксидів азоту та сірки відсутні. В якості палива використовувалось донецьке газове вугілля марки ГР, склад наведений в таблиці. Витрата палива складає 100 тис. т.у.п.

Таблиця. Елементний склад вугілля (масовий вміст на горючу масу), вміст золи ( $A^r$ ) та вологи ( $W^r$ ) наведено на робочу масу

| Вугілля            | $C^{daf}$ | $H^{daf}$ | $S^{daf}$ | $O^{daf}$ | $N^{daf}$ | $V^{daf}$ | $Q_i^{daf}$ ,<br>МДж/кг | $A^r$ | $W^r$ |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------------------|-------|-------|
|                    | %         |           |           |           |           |           |                         | %     |       |
| Донецьке газове ГР | 81,0      | 5,4       | 4,4       | 7,7       | 1,5       | 40,0      | 31,98                   | 25,2  | 10,0  |

Вміст основних важких металів у робочій масі вугілля (мг/кг) наступний: As – 20; Cr – 47; Cu – 29; Hg – 0,14; Ni – 26; Pb – 14; Zn – 40.

В результаті розрахунку валовий викид твердих частинок та важких металів при спалюванні 100 тис. т.у.п. склав 440,5 т. Викид за компонентами склав (т): тверді частинки – 439,45; Pb – 0,12; Hg – 0,01; Cr – 0,08; Ni – 0,13; Cu – 0,1; Zn – 0,44; As – 0,17. В порівнянні при спалюванні 100 тис. т.у.п. мазуту викид твердих частинок становить 1,67 т,  $V_2O_5$  – 0,99 т, а при спалюванні аналогічної кількості природного газу з важких металів у викидах наявна ртуть у кількості 0,19 кг. Аналіз представлених даних показує, що застосування в енергоблоках в якості палива – вугілля характеризується значно більшою кількістю викидів твердих частинок та важких металів в порівнянні з мазутом або природним газом. Тому, при переведенні ТЕЦ або ТЕС з мазуту або природного газу на спалювання вугілля потребує застосування більш складних технологій вловлювання та очистки газових викидів від твердих частинок та важких металів. У подальшій роботі, планується проаналізувати ефективність методів та технологій очистки газових викидів від твердих частинок та важких металів.

#### Література

1. Процедура оценки и представления данных о выбросах в рамках конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния. ER.AIR/GE.1/1997/5. 30 June 1997.
2. Питомі показники викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря від основних виробництв промисловості та сільського господарства. – Київ: Мінекоресурсів України, 2001.
3. Какарека С.В., Хомич В.С. и др. Выбросы тяжелых металлов в атмосферу: Опыт оценки удельных показателей – Минск: Институт геологических наук НАН Беларуси. 1998. – 156 с.

## АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМА ХИМИЧЕСКОЙ ВОДООЧИСТКИ ТЭЦ

Копач А.И., Залыгина О. С. к.т.н., доц.

*Белорусский государственный технологический университет (г. Минск)*

Целью работы является поиск наиболее перспективных направлений переработки шлама химводоочистки, который в больших количествах образуется на ТЭЦ.

На ТЭЦ при водоподготовке образуются значительные объемы отходов – шлама химической водоочистки (ХВО). Этот шлам образуется на стадии предварительной очистки воды, которая включает в себя осветление воды, а также снижение щелочности и частичное ее умягчение.

Для умягчения воды добавляют известковое молоко, которое переводит растворимые бикарбонаты кальция и магния в нерастворимые карбонаты. Затем воду обрабатывают коагулянт, с помощью которого все взвеси и примеси осаждаются в виде коллоидной массы. Чаще всего в качестве коагулянта используются сульфат железа  $FeSO_4$  или сульфат алюминия  $Al_2(SO_4)_3$ . Образовавшийся шлам ХВО удаляется из осветлителей с влажностью 90% в результате непрерывной продувки в виде пульпы, которая направляется нашламоотвалы.

Большие объемы накопленного шлама представляют серьезную проблему, так как очистка шламоотвалов и утилизация крупнотоннажных отходов водоподготовки сопряжены с рядом экономических и экологических проблем. Разработка способов переработки промышленных отходов с получением хозяйственно-полезной продукции позволит снизить потребление природных ресурсов и создать реальную основу для рационального сбалансированного природопользования.

Чтобы определить возможные направления использования шлама ХВО необходимо установить его состав. Для исследований был отобран шлам Гродненской ТЭЦ-2 (ГТЭЦ-2), которая является филиалом РУП «Гродноэнерго» и предназначена для тепло- и электроснабжения ОАО «Гродно Азот» и теплоснабжения жилищно-коммунального сектора Гродно. В настоящее время на ГТЭЦ-2 образуется около 1300 т/год шлама ХВО. Это более 30% от общего количества отходов, образующихся на предприятии. К 2017 году на территории предприятия накопилось около 79 000 тонн шлама ХВО.

Элементный состав шлама определяли методом электронно-микроскопического анализа на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 (JEOL, Япония). Было установлено, что шлам ХВО ГТЭЦ-2 имеет следующий элементный состав (масс.%): С – 9,54; О – 30,26; Mg – 3,0; Al – 1,12; Si – 6,64; S – 0,91; К – 0,76; Ca – 40,03; Fe – 7,74.

Таким образом, основная масса шлама ХВО состоит из соединений кальция. Также следует отметить довольно высокое содержание соединений железа, по-видимому, в связи с использованием в качестве коагулянта значительных количеств сульфата железа.

Для определения фазового состава шлама ХВО использовался рентгенофазовый анализ, который осуществлялся на дифрактометре ДРОН-3 с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей при использовании медного катода  $CuK_{\alpha}$  и детектора – счетчика Гейгера. Идентификация полученных рентгенограмм проводилась с применением специализированного программного обеспечения Match1.10.1.446 и базы данных ICDDPDF-2. По данным рентгенофазового анализа было установлено, что основной фазой шлама ХВО является карбонат кальция.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными, согласно которым химический состав шлама ХВО различных ТЭС колеблется в следующих пределах (масс. %):  $SiO_2$  – от 0 до 4,9;  $Fe(OH)_3$  – от 5,8 до 7,1;  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  – от 3 до 9,5;  $CaCO_3$  – от 62,8 до 68,2;  $MgCO_3$  – от 3,9 до 6,6; органические вещества – от 5,2 до 8,9 [1]. Основным компонентом шламов является карбонат кальция. Колебания состава шламов водоочистки в узком диапазоне позволяют сделать вывод о достаточной стабильности соотношений слагающих его компонентов, что облегчает его последующую переработку.

Основными направлениями использования известковых шламов в промышленности и сельском хозяйстве являются:

1. Применение известковых шламов для известкования кислых почв. Достаточно высокое содержание кальция в отходах водоподготовки позволяет использовать их в качестве минеральных удобрений для известкования кислых почв[2].

2. Использование известковых шламов для создания котлованов, защищающих грунтовые воды от загрязнения. Для дополнительного обезвоживания вместе со шламом ХВО укладывают крупные гигроскопичные отходы, которые будут отбирать влагу из шламового гидроизоляционного слоя и дополнительно повышать его твердость и влагонепроницаемость [1].

3. Использование шлама в качестве наполнителя в резинотехнические смеси. Результаты испытаний резины показали, что при введении шлама в состав резины прочность при разрыве уменьшается в 3 раза, относительное удлинение изменяется незначительно, твердость по Шору возрастает, средняя стоимость резины снижается в 5 раз [1].

4. Применение шлама в качестве адсорбента нефтепродуктов сточных вод ТЭЦ. Одним из способов модернизации существующей схемы очистки сточных вод является замена древесного активированного угля и дробленого антрацита шламом ХВО на последней ступени очистки. Это позволит снизить затраты на очистку сточных вод ТЭС от нефтепродуктов, поскольку шлам ХВО получается в цикле самой станции и не требует дополнительных затрат на его приобретение [2].

5. Использование шламов ХВО в промышленности стройматериалов. Химический состав шламов ХВО свидетельствует о возможности его использования в производстве цемента, извести, шпаклевок и др. [3]. Исследованиями установлено, что при использовании карбонатных шламов в производстве пенобетона возможно достижение экономии цемента до 25% без снижения прочности материала.

6. Получение строительных пигментов из отходов ТЭЦ. В настоящее время среди неорганических пигментов самое широкое распространение получили железооксидные, причем в мире наблюдается тенденция постоянного роста потребления данного вида пигментных материалов. Если шлам ХВО содержит достаточное количество соединений железа, то возможно его использование в качестве сырьевого материала для производства железосодержащих пигментов коричневой цветовой гаммы.

В данном исследовании показана перспективность последнего направления. После обжига исследуемого шлама ХВО получен материал коричневого цвета, состоящий из смеси оксидов кальция и железа. Его добавление в бесцветную керамическую глазурь привело к ее окрашиванию в коричневый цвет с получением глазурного покрытия хорошего качества.

Литература

1. Николаева Л.А. Ресурсосберегающие технологии утилизации шлама водоподготовки на ТЭС. Монография / Л.А. Николаева, Е.Н. Бородай. – Казань: КГЭУ. – 2012. – 110 с
2. Бородай Е.Н. Ресурсосберегающая технология очистки нефтесодержащих сточных вод ТЭС / Е.Н. Бородай, Л.А. Николаева, А.Г. Лаптев // Теплоэнергетика. – 2011. – №7. – С.73–75
3. Вознесенский В.В. Экологические технологии: проблемы переработки и утилизации осадков сточных вод / В.В. Вознесенский, Ю.А. Феофанов // Инженерная экология. – 1999. – №1. – С. 2–7

## **ПРЯМОТОЧНЫЕ И ПРОТИВОТОЧНЫЕ ПРОМЫВКИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ**

Чепрасова В.И., аспирант

*Белорусский государственный технологический университет*

В Республике Беларусь в настоящее время процессы нанесения гальванических покрытий реализуются более чем на 140 предприятиях машино-, приборостроения, авиационной, электронной и радиотехнической промышленности. Нанесение гальванических покрытий является не только хорошим способом защиты металлов от коррозии, но и возможностью значительно повысить их износостойкость, электропроводность и ряд других свойств.

Одной из проблем гальванического производства является сброс отработанных технологических растворов (растворов травления, обезжиривания, электролитов нанесения покрытий и др.) совместно с промывными сточными водами гальванического производства [1-3]. Отработанные технологические растворы образуются периодически (от 1 до 4 раз в год) в зависимости от режима слива гальванических ванн и характеризуются небольшим расходом, который определяется объемом гальванических ванн и количеством таких ванн на предприятии. Согласно удельным показателям, которые приводятся в справочной литературе, объем их образования составляет  $0,2-2,0 \text{ м}^3/\text{м}^2$  покрытий [4].

Периодический залповый сброс отработанных растворов приводит к нарушению работы очистных сооружений, ухудшению качества очистки и ее удорожанию, а также к риску попадания тяжелых металлов в окружающую среду. Наибольшую опасность в данном отношении представляют отработанные растворы электролитов, содержащие ионы тяжелых металлов в больших количествах. Поскольку цинковые покрытия характеризуются наибольшими объемами производства (45,65 % от общего объема) отработанные электролиты цинкования образуются чаще других отработанных электролитов.

Результаты исследований [5] показали, что отработанные электролиты хлораммонийного цинкования являются перспективным сырьем для получения цинксодержащих материалов, которые могут быть использованы в качестве пигментов белого цвета.

Технология переработки отработанных электролитов цинкования включает в себя: сбор и усреднение состава; фильтрование (в случае необходимости); осаждение ионов цинка из отработанных электролитов цинкования; старение осадка под слоем маточного раствора; отделение осадка от маточного раствора; отмывку осадка от водорастворимых солей; обезвоживание, сушку и термообработку осадка.

В связи с тем, что образование отработанных электролитов на различных предприятиях происходит с различной периодичностью, наиболее приемлемым вариантом является сбор и накопление определенного объема отработанного раствора. Необходимость этого также обусловлена небольшими разовыми объемами образования (около  $2 \text{ м}^3$ ).

В большинстве случаев в отработанном электролите цинкования присутствует осадок, который образуется в результате гидролиза железа, присутствующего в качестве загрязняющей примеси вследствие контакта электролита с поверхностью обрабатываемых изделий. Данный осадок после промывки от водорастворимых солей и высушивания может быть использован в качестве сырья для получения железосодержащих пигментов.

Условия осаждения ионов цинка из отработанных электролитов хлораммонийного цинкования были детально описаны в [5]:  $\text{NPO}_4^{3-}/\text{NZn}^{2+}=1,6$  (моль-экв) с последующим подкислением до  $\text{pH}=6,9$ ; время старения осадка – 30 минут. В результате образуется суспензия малорастворимых соединений цинка (цинк-аммоний фосфата  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  и фосфата цинка  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). В процессе старения в течение 30 минут происходит образование четко оформленных кристаллов. Осадок необходимо отделить от маточного раствора методом фильтрования.

В процессе переработки отработанных электролитов хлораммонийного цинкования кроме целевых соединений (смеси  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  и  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) образуются растворимые соли (в данном случае – хлорид натрия), которые могут оставаться в конечном продукте. Одним из показателей, характеризующих пигменты, является содержание водорастворимых солей в их составе. Поэтому требуется проводить промывку полученного осадка водой.

Исследования проводили на отработанном электролите цинкования одного из белорусских предприятий состава  $ZnCl_2$  68,4 г/л,  $NH_4Cl$  174,5 г/л. Осаждение ионов цинка проводили согласно условиям, указанным выше. Определение содержания ионов цинка в отработанном электролите, в фильтрах и промывных водах осуществляли титриметрическим методом, ионов аммония и хлорид ионов – методом прямой ионометрии, фосфат-ионов – фотоколориметрическим методом.

Для установления необходимого объема воды промывку проводили двумя способами – прямоточным и противоточным. При первом варианте промывки осадок отделяли от раствора декантацией, промывали дистиллированной водой при соотношении т:ж=1:3, снова отделяли осадок от раствора декантацией и вновь промывали дистиллированной водой. Промывку осуществляли до отсутствия ионов водорастворимых соединений в промывных водах. В фильтрате и полученных промывных водах (П<sub>1</sub>-П<sub>5</sub>) контролировали содержание  $Cl^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Zn^{2+}$  (таблица 1).

Результаты эксперимента показали, что применение пятого цикла промывки является нецелесообразным. Содержание водорастворимых веществ в осадке после четвертой промывки находится на допустимом уровне. Расход воды при этом составил 160 м<sup>3</sup> на 1 тонну сухого осадка.

Таблица 1 – Результаты промывки осадка, полученного осаждением ионов цинка из отработанного электролита цинкования раствором фосфата натрия, методом прямоточной промывки

| Наименование        | Концентрация  |                |                    |                 |
|---------------------|---------------|----------------|--------------------|-----------------|
|                     | $Cl^-$ , г/л  | $NH_4^+$ , г/л | $PO_4^{3-}$ , мг/л | $Zn^{2+}$ , г/л |
| Исходный электролит | 151,2         | 58,7           | –                  | 32,7            |
| Фильтрат            | 140,3         | 4,4            | 240                | не обнаружено   |
| П <sub>1</sub>      | 10,685        | 0,45           | 117                | не обнаружено   |
| П <sub>2</sub>      | 0,203         | 0,16           | 25                 | не обнаружено   |
| П <sub>3</sub>      | 0,007         | 0,01           | 21                 | не обнаружено   |
| П <sub>4</sub>      | 0,005         | 0,01           | 19                 | не обнаружено   |
| П <sub>5</sub>      | не обнаружено | не обнаружено  | не обнаружено      | не обнаружено   |

С целью сокращения расхода воды на промывку осадка исследовали применение противоточной промывки. В этом случае в последний промыватель поступает чистая вода, которая при переходе в другие промыватели постепенно обогащается растворенными веществами. Результаты промывки осадка, полученного осаждением ионов цинка из отработанного электролита цинкования раствором фосфата натрия, методом противоточной промывки представлены в таблице 2.

Результаты противоточной промывки показали, что в данном случае потребуется пять циклов промывок. Однако такая схема промывки позволит сократить расход воды на 55-60 % за счет ее повторного использования. Поскольку на каждой стадии промывки с осадком теряется порядка 15-20 % воды, то необходима подпитка свежей водой до соотношения т:ж=1:3 на каждой стадии промывки. Расход воды при этом составит 100 м<sup>3</sup> на 1 тонну сухого осадка. Таким образом, для промывки осадка была выбрана противоточная схема промывки, поскольку ее применение позволяет экономить до 55-60 % свежей воды.

Таблица 2. – Результаты промывки осадка, полученного осаждением ионов цинка из отработанного электролита цинкования раствором фосфата натрия, методом противоточной промывки

| Наименование        | Концентрация          |                                    |                                      |                        |
|---------------------|-----------------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
|                     | Cl <sup>-</sup> , г/л | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , г/л | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л | Zn <sup>2+</sup> , г/л |
| Исходный электролит | 151,21                | 58,7                               | –                                    | 32,7                   |
| Фильтрат            | 140,30                | 4,36                               | 242                                  | не обнаружено          |
| П <sub>1</sub> '    | 10,93                 | 0,65                               | 167                                  | не обнаружено          |
| П <sub>2</sub> '    | 0,245                 | 0,21                               | 59                                   | не обнаружено          |
| П <sub>3</sub> '    | 0,044                 | 0,04                               | 51                                   | не обнаружено          |
| П <sub>4</sub> '    | 0,032                 | 0,03                               | 46                                   | не обнаружено          |
| П <sub>5</sub> '    | 0,028                 | 0,01                               | 22                                   | не обнаружено          |
| П <sub>6</sub> '    | не обнаружено         | не обнаружено                      | не обнаружено                        | не обнаружено          |

После обезвоживания полученный осадок высушивается при температуре 80°C и подвергается двухступенчатой термообработке при 380 и 505°C. Фазовый состав продукта после термообработки представлен пирофосфатом цинка Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и фосфатом цинка Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. В качестве пигмента для производства глазурных покрытий может использоваться как продукт, полученный до термообработки, так и после. Фильтрат и промывные воды, образующиеся при отмывке продукта, могут быть направлены на очистку на существующие очистные сооружения гальванического производства.

#### Литература

1. Марцуль, В.Н. Очистка сточных вод гальванических цехов предприятий Республики Беларусь / В.Н. Марцуль, О.С. Залыгина, А.В. Лихачева, В.И. Романовский // Труды БГТУ. Химическая технология неорганических материалов и веществ. – 2013. – №3. – С. 61-66.
2. Попов, В.М. Централизованное обезвреживание жидких металлосодержащих растворов, образующихся на предприятиях г. Курска / В.М. Попов, Н.А. Чернышева, Е.В. Захарова, М.А. Мещерякова // Известия Курского государственного технологического университета, №1(26), 2009.
3. Ходяшев, Н.Б. Закономерности обезвреживания концентрированных цианосодержащих сточных вод гальванических производств с получением пигментных материалов на основе смешанных гексацианоферратов переходных металлов / Н.Б. Ходяшев, И.С. Глушанкова, Г.А. Старкова // Фундаментальные исследования, Химические науки, №11, 2012, С. 1254-1260.
4. Урецкий, Е.А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий / Е.А. Урецкий. – Брест, 2007. – 407 с.
5. Cheprasova, V.I. Spent zinc-plating electrolytes as secondary raw material for production of pigments / V.I. Cheprasova, O.S. Zalyhina // Russian Journal of Applied Chemistry, 2017, Vol. 90, Issue 3, pp. 380-388.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Шибек Л. А. к.х.н., доц.

*Белорусский государственный технологический университет*

Увеличение степени загрязнения природных вод является в настоящее время одной из наиболее значимых экологических проблем. Эта проблема актуальна и для

территории Республики Беларусь. Об этом свидетельствуют статистические данные [1], согласно которым в 2016 году в Республике Беларусь на долю текущих затрат, направленных на охрану и рациональное использование водных ресурсов, приходится 59,7% средств от общего количества текущих затрат на охрану окружающей среды.

Несмотря на прилагаемые усилия со стороны государства снизить поступление загрязняющих веществ в природные воды, в поверхностные водные объекты страны сбрасывается значительное количество химических соединений. Согласно [1] в 2016 году сточные воды, сбрасываемые в водные поверхностные объекты, характеризовались следующими показателями: минерализация – 381 тыс. т, хлорид-ионы – 65 тыс. т, сульфат-ионы – 49 тыс. т, взвешенные вещества – 17 тыс. т, БПК<sub>5</sub> – 9 тыс. т, ионы аммония – 5 тыс. т, синтетические поверхностно-активные вещества – 98 т, железо общее – 272 т, цинк – 28 т, медь – 5 т, хром общий – 3 т, никель – 2 т, свинец – 1 т. Из представленных данных видно, что в сточных водах присутствуют растворенные и взвешенные вещества, содержащие в том числе высокотоксичные элементы – ионы тяжелых металлов. Преобладающими по количеству среди тяжелых металлов, сбрасываемых со сточными водами, являются соединения железа.

Целью работы является сравнительная характеристика способности природных материалов удалять ионы трехвалентного железа из воды.

Задачи исследований:

- определить эффективность применения различных природных материалов в процессах очистки воды от ионов трехвалентного железа;
- сравнить полученные результаты исследования процессов извлечения ионов железа из воды при помощи глинистых материалов.

В работе использовались три вида природных материалов: глина месторождения «Городок», бентонит и трепел. Навески указанных материалов вносили в пробы воды. Концентрация сорбционных материалов в растворе составляла 0,4 г/дм<sup>3</sup>. Исследования проводили на модельных водах в диапазоне концентраций трехвалентного железа 60-200 мг/дм<sup>3</sup>. Исследование процессов извлечения ионов железа из воды проводили в статических условиях при периодическом перемешивании пробы в течении 2 часов, по истечении которых смесь отфильтровывали и определяли содержание ионов железа в растворе. Определение содержания трехвалентного железа проводили фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой [2]. Величина рН модельного раствора воды находилась в диапазоне 3-4. Эффективность очистки воды оценивали по изменению концентраций ионов железа в пробе до и после взаимодействия жидкой (вода) и твердой (природный материал) фаз с последующим расчетом коэффициента извлечения (в мг-экв железа на 1 г навески природного материала). Полученные результаты представлены в таблице 1.

Данные таблицы 1 свидетельствуют о незначительном различии в величинах коэффициентов извлечения ионов железа из воды при применении разных природных материалов практически во всем рассматриваемом диапазоне начальных концентраций ионов железа в пробе. Установлено, что с увеличением концентрации металла в растворе значения коэффициентов извлечения ионов железа возрастают. Максимальные значения коэффициента извлечения наблюдаются при начальной концентрации железа в воде 200 мг/дм<sup>3</sup> при использовании трепела и глины месторождения «Городок» – 2,16 и 2,15 мг-экв/г соответственно. Наихудшие результаты при очистке воды имеют место при данной начальной концентрации ионов железа при использовании бентонита (коэффициент извлечения равен 1,82 мг-экв/г).

Таблица 1 – Коэффициенты извлечения ионов трехвалентного железа из воды природными материалами

| Начальная концентрация ионов железа в воде, мг/дм <sup>3</sup> | Коэффициент извлечения, мг-экв/г |          |        |
|--|----------------------------------|----------|--------|
|  | Глина месторождения «Городок»    | Бентонит | Трепел |
| 60   | 0,53                             | 0,55     | 0,54   |
| 80   | 0,69                             | 0,75     | 0,74   |
| 100  | 0,92                             | 0,90     | 1,03   |
| 120  | 1,12                             | 1,12     | 1,22   |
| 140  | 1,34                             | 1,36     | 1,42   |
| 160  | 1,56                             | 1,51     | 1,64   |
| 180  | 1,79                             | 1,76     | 1,89   |
| 200  | 2,15                             | 1,82     | 2,16   |

Полученные результаты свидетельствуют о том, что природные материалы могут найти применение, в первую очередь, в процессах доочистки природных и сточных вод, содержащих ионы железа. Наиболее целесообразным является применение трепела, характеризующегося наибольшими величинами коэффициента извлечения ионов железа практически во всем рассматриваемом диапазоне начальных концентраций ионов железа в воде.

#### Литература

1. Охрана окружающей среды в Республике Беларусь. Статистический сборник. / Национальный статистический комитет Республики Беларусь, Государственный комитет по имуществу Республики Беларусь. – Минск, 2017. – 235 с.
2. Лихачева, А.В. Химия окружающей среды. Лабораторный практикум: учеб.- метод. пособие для студ. / А.В. Лихачева, Л.А. Шибека. – Минск: БГТУ, 2011. – 204 с.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОРФЯНЫХ И ДРЕВЕСНЫХ ЗОЛЬНЫХ ОСТАТКОВ В ПРОЦЕССАХ ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Шибека Л. А. к.х.н., доц., Команяк В. А.

*Белорусский государственный технологический университет*

Истощение и снижение качества природных вод, наблюдаемое практически повсеместно, является в настоящее время актуальной экологической проблемой для всего мирового сообщества. Согласно данным статистической отчетности [1] в Республике Беларусь забор воды в 2016 году составил 1504 млн. м<sup>3</sup>, из которых 54% приходится на подземные воды. Всего использовано 1302 млн. м<sup>3</sup> природных вод, в том числе на хозяйственно-питьевые нужды – 38,7%, производственные – 26%, нужды рыбоводства – 26,4%, нужды сельского хозяйства – 8,9%. В 2016 году было сброшено 1170 млн. м<sup>3</sup> сточных вод, из которых 93% – в поверхностные водные объекты. Значительная доля сбрасываемых сточных вод приходится на производственные стоки. Среди предприятий легкой отрасли промышленности наибольшим водопотреблением и водоотведением характеризуются красильно-отделочные производства.

Целью работы является изучение возможности использования торфяных и древесных зольных остатков в процессах доочистки сточных вод, образующихся в красильно-отделочных производствах.

Задачи исследований:

1) изучить основные способы обращения с зольными остатками, образующимися при сжигании древесного и торфяного топлива в топочных установках в промышленных и бытовых условиях, в Республике Беларусь;

2) исследовать процесс доочистки сточных вод, образующихся в красильно-отделочных производствах, с использованием торфяных и древесных зольных остатков.

Исследования проводили с использованием четырех образцов зольных остатков, образующихся при сжигании торфяного и древесного топлива в производственных и бытовых условиях:

- образец №1 – торфяная зола, образующаяся на промышленном объекте №1;
- образец №2 – древесная зола, образующаяся на промышленном объекте №1;
- образец №3 – торфяная зола, образующаяся в бытовых условиях сжигания торфобрикета;
- образец №4 – древесная зола, образующаяся на промышленном объекте №2.

Согласно классификатора отходов Республики Беларусь [2] зольные остатки, образующиеся в топливно-энергетических установках относятся к блоку III (Отходы минерального происхождения (исключая отходы металлов)); группе I (Отходы минерального происхождения (исключая отходы металлов)); подгруппе B (Зола, шлак и пыль от термической обработки отходов и от топочных установок). Характеристика используемых в работе материалов, как отходов, представлена в таблице 1 [2].

Таблица 1 – Характеристика основных отходов, образующиеся в топочных установках при сжигании торфа и древесины

| Код отхода | Наименование отхода  | Класс опасности отхода |
|------------|--|------------------------|
| 3130100    | Зола и пыль (летучие) топочных установок                         | 3-й класс              |
| 3130200    | Зола и шлак топочных установок                                   | 3-й класс              |
| 3130400    | Зола от сжигания торфобрикетов                                   | 3-й класс              |
| 3130401    | Зола от сжигания торфа с древесиной                              | 3-й класс              |
| 3130601    | Зола от сжигания быстрорастущей древесины, зола от сжигания дров | 3-й класс              |

Таким образом, торфяная и древесная зола относятся к 3 классу опасности. Указанные отходы относятся к минеральным отходам с низким уровнем использования либо неиспользуемым (в основном они подлежат хранению или захоронению). В 2015 году в Республике Беларусь захоронили 30,1 тыс. т отходов золы, шлаков и пыли от термической обработки отходов и от топочных установок [3]. На территории промышленных объектов на конец 2013 года хранилось 128,8 тыс. т рассматриваемых отходов [4].

В работе проведены исследования по оценке возможности использования торфяных и зольных остатков в процессах доочистки сточных вод, образующихся на красильно-отделочных производствах. В работе использовались предварительно очищенные на заводских очистных сооружениях сточные воды, образующихся на одном из текстильных предприятий Республики Беларусь. Несмотря на существующую сложную локальную многоступенчатую систему очистки стоков на предприятии с применением физико-химических и механических методов удаления загрязняющих веществ, очищенные сточные воды характеризуются высокой цветностью. Отбор воды для исследований производился перед сбросом стоков в канализационную сеть города.

В сточные воды вносили навески различных образцов торфяных и древесных зольных остатков. Концентрация применяемых образцов золы в пробе составляла 1,5 г/дм<sup>3</sup>. Пробу периодически перемешивали в течении 2 часов. Далее смесь

отфильтровывали и измеряли оптическую плотность. Степень очистки сточных вод оценивали по изменению оптической плотности раствора до и после контакта сточных вод с зольными остатками. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

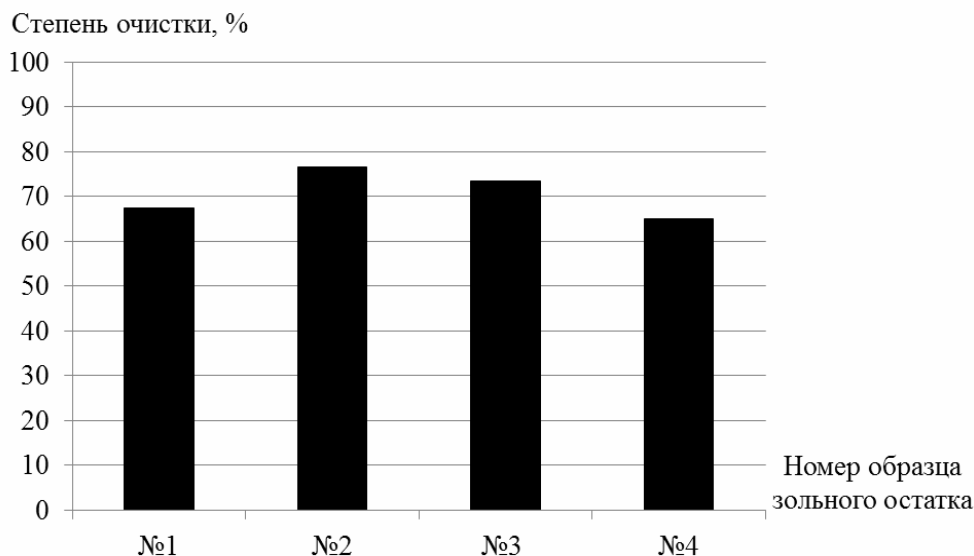


Рисунок 1 – Эффективность процесса доочистки сточных вод

Из представленных результатов видно, что наилучшей способностью доочищать воды обладает образец №2, представленный древесной золой, образующейся при сжигании древесной массы на промышленном объекте №1. Степень очистки воды при использовании данного образца золы составляет 76,6%. Несколько хуже (степень очистки – 73,4%) доочищает сточные воды образец №3 – зольный остаток, образующийся при сжигании торфа в бытовых условиях.

Наихудшие результаты при доочистке сточных вод показали образцы зольных остатков №4 и №1 со степенью очистки 64,9% и 67,5% соответственно. Данные золы образуются на различных промышленных объектах при сжигании древесного и торфяного топлива.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что эффективность применения зольных остатков в процессах доочистки сточных вод зависит не только от вида сжигаемого топлива (древесное или торфяное), а также от ряда других факторов. Этими факторами, вероятно, являются размер кусков твердого топлива, подаваемого в топочные установки; конструкционные особенности топочных устройств; количество подаваемого в топочную установку воздуха для поддержания процесса горения топлива и др.

Результаты проведенных исследований указывают на возможность использования зольных остатков в процессах доочистки сточных вод, образующихся на красильно-отделочных производствах. Однако перед применением данных материалов на практике необходимо провести предварительную оценку эффективности их использования с учетом реального состава очищаемых сточных вод и различных видов зольных остатков, образующихся при различных условиях сжигания древесного и торфяного топлива в топочных установках в производственных и бытовых условиях.

#### Литература

1. Охрана окружающей среды в Республике Беларусь. Статистический сборник. / Национальный статистический комитет Республики Беларусь, Государственный комитет по имуществу Республики Беларусь. – Минск, 2017. – 235 с.

2. Об утверждении классификатора отходов, образующихся в Республике Беларусь: Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь №85 от 08.11.2007 г. (в ред. постановлений Минприроды от 30.06.2009 г. №48, от 31.12.2010 г. №63, от 07.03.2012 г. №8) – 94 с.

3. Состояние природной среды Беларуси: экологический бюллетень 2015 г. / РУП «Бел НИЦ «Экология», Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь. – Минск, 2016. – 323 с.

4. Состояние природной среды Беларуси: экологический бюллетень 2013 г. / Государственное научное учреждение «Институт природопользования Национальной академии наук Беларуси», Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь; под ред. В.Ф. Логинова. – Минск, 2014. – 323 с.

## CONCEPTUAL APPROACHES TO THE SOLUTION OF ENVIRONMENTAL PROTECTION ISSUES

T.A.Zharskaya, Ph.D., associate professor

*Belarusian State Technological University*

Since the last century, a paradox situation has clearly manifested itself, where satisfaction of all human vital needs is being achieved through the use of natural resources and the environment itself, the availability of which guarantees proper conditions for existence of our civilization. But as a result of this process, they are being depleted, lose their quality and degrade i.e. undermine the necessary conditions for the existence of man himself. In the early stages of mankind existence, there were no problems to be solved in relation to the systems "man-nature" and "man - natural resources". The development of human society accompanied by population growth as well as growth of its needs has given rise to various problems in these systems due to the increased scale, intensity and usage patterns of resources exploitation. The use of natural resources over time is accompanied by transformation of landscapes, destruction of natural ecosystems, deterioration of quality and depletion of some of the resources. The quality of natural resources reflects their consistence with human needs and technological requirements, without which the existence of human civilization on Earth is impossible. The totality of natural resources and conditions generally determines the quality of human life. Their quantitative and (or) qualitative change entails a change in the habitat. However, mankind does not yet have sufficient information for an *a priori* judgment on the permissible scales and forms of natural resources usage that will not lead to irreversible changes in natural systems. In accordance with the basic environmental laws, any change in the environment may trigger natural chain reactions, spreading throughout hierarchical systems and capable of becoming irreversible. This is especially true in the long term, within decades or more, when all natural chain reactions are fully developed. It is almost impossible for ecologists to carry out experimental studies on the scale of large ecosystems, and the uniqueness of natural systems does not allow for typical modeling of the processes occurring in them. Existing models can not reflect many possible consequences connected with transformation of ecosystems as knowledge we now have are often not enough. Ecological concerns related to environmental management are relatively new in the historical dimension. They became visible at local and regional levels due to significant negative influences on the quality of the environment, which are known to reflect the degree to which natural conditions correspond to the needs of people and other living organisms. Quality of the environment is one of the main components of a person's quality of life, which reflects the correspondence of the individuals' life environment to his/her biological needs as well as social and psychological attitudes of the individual. Continued destructive and wasteful character of nature use gives rise to new and increasingly acute environmental concerns and provides conditions for the emergence of a global environmental crisis. It is known that since the second half of the twentieth century such challenges have been attributed

to the issues of environmental pollution, climate change, ozone depletion, acid rain and biological diversity reduction.

To meet the material and cultural needs of society, civilization still uses natural resources, but its environmental requirements are expressed in the need for a healthy environment. This is due to the fact that humanity as a species is inseparable from the biosphere and in its advancement should follow the laws of the biosphere development. The rates of negative changes in the quality of human life associated with the established patterns of nature management are incommensurable with the rates of human adaptation to them. This leads to a conclusion that we need to protect the environment as the main component of human life quality. Environmental protection is aimed at ensuring physical, chemical and biological features of natural systems functioning to the extent necessary in terms of human health and well-being.

Currently environmental problems are being addressed through the use of scientific and technological achievements. The main directions in this case are modern engineering methods for minimizing man-caused impacts, compliance with sanitary and hygienic standards for discharges and emissions of pollutants into the environment and safe disposal or storage of waste. Such environmental approaches are costly; however, they are not able to completely solve existing and future challenges. The failure of the concept of protecting the environment from industrial waste through clean-up technologies is confirmed by existence of a global environmental crisis called the "crisis of decomposers". The high cost of all waste management activities makes them less attractive to industrialists, so for now this problem continues to be relevant.

Aspirations to solve issues related to pollution of the environment with industrial wastes by means of transition to wasteless technologies have not been met; such actions can only reduce their number but not completely eliminate them. In any production cycle only place, formation time, physical and chemical or biological form changes, but the wastes themselves are unrecoverable and their quantity in technological chains remains constant.

The global environmental challenge concerning the climate change on our planet has not been fully explored and accordingly it has no unambiguous and universally accepted concepts for its solution. However, it is recognized that in order to restrain the growth of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions it is necessary to simultaneously move in several directions: to switch to more rational use of energy and to find a replacement for fossil fuels with renewable energy sources. Technologies of CO<sub>2</sub> capture and its storage in underground facilities are also relevant. But if the first two approaches appear to be promising, the underground depositing of CO<sub>2</sub> is considered as one of possible options and requires careful study. CO<sub>2</sub> capture and storage are just some of options that can be used to reduce gas emissions produced during the continuous use of fossil fuels. In their simplest form, these processes are a chain consisting of three main stages: capture and compression of CO<sub>2</sub> (usually in large industrial facilities), transport to the storage site and long-term isolation from the atmosphere. Geological storage can take place in underground reservoirs, such as oil and gas fields, coal seams and mineralized water formations using natural geological barriers to isolate CO<sub>2</sub> from the atmosphere. Geological storage of CO<sub>2</sub> can be located in places intended only for storage of CO<sub>2</sub> or be adjacent to the production of oil or gas or coal methane by a secondary method.

However, there are two possible types of risks in relation to each storage – gradual leak and sudden leak. As a result of gradual leakage, part of the greenhouse gas simply returns to the atmosphere, since rapid release of large amounts of CO<sub>2</sub> may lead to disaster. At the same time, the key issue for regulators is how to track CO<sub>2</sub> stored, as the question of its chemical and physical conduct in the storage facilities has not been studied. In addition, CO<sub>2</sub> capture not only increases complexity and cost of the proposed measures, but also reduces the efficiency of energy recovery from fuel since these processes are also energy intensive. Experts estimated

that additional funds for capturing and storing a ton of CO<sub>2</sub> in an enterprise with a complex cycle of coal gasification would amount to approximately \$ 25 and for a traditional steam power plant this figure could be twice as high. Moreover, any scheme to store CO<sub>2</sub> only has merit if the CO<sub>2</sub> is sequestered for hundreds or thousands of years. Therefore, the storage tank should be sufficiently sealed to avoid leaks exceeding 0.1% per year, which corresponds to the ability of geological tanks to retain CO<sub>2</sub>. Without following these procedures the concept of storage will not be feasible as a climate protection measure.

Absorption of CO<sub>2</sub> from the atmosphere by forests is one of the relatively low-cost ways to combat climate change, for example through more efficient forest management. The forest's carbon sequestration function has a significant impact on the overall carbon balance in the atmosphere. Additional carbon stocks are stored in dead wood, in forest litter, and in root residues. These stocks are particularly significant in intact forests. Continuous cuttings and large areas of forest fires contribute to the disruption of the carbon cycle. Therefore, forest fire and disease control, preserving biological diversity and sustainability of forests are also ways to promote carbon sequestration. In general, the Earth's vegetation annually captures to 170 billion tons of carbon and synthesizes about 400 billion tons of organic substances. During one warm sunny day 1 ha of forest absorbs 220-280 kg of CO<sub>2</sub> from the air and releases 180-220 kg of oxygen. 1 ha of urban green plantations releases up to 200 kg of oxygen per day.

It is established that 1 hectare of a 20-year-old pine plantation, giving an average annual increment of 5 m<sup>3</sup> per hectare of wood, absorbs 9.35 tons of CO<sub>2</sub> every year and releases 7.25 tons of oxygen. This is most clearly expressed in middle-aged plantations. Thus, 1 hectare of a 60-year-old pine forest yields an annual increase of 7.51 m<sup>3</sup> per hectare, absorbing 14.44 tons of CO<sub>2</sub> during this time and releasing 10.92 tons of oxygen. The process of photosynthesis is more active in 40-year-old oak plantations, where the absorption of CO<sub>2</sub> per year per 1 ha is 18 tons, and the release of oxygen is 13.98 tons. During the formation process of 1 ton of absolutely dry wood irrespective of the tree species, an average of 1.83 tons of CO<sub>2</sub> is absorbed and 1.32 tons of oxygen. The more a tree grows and grows faster - the more it releases oxygen into the atmosphere. Poplar is one of the fastest growing trees; therefore, it releases more oxygen than other trees during a lifetime. The adult poplar at the age of 25-30 years gives off 7 times more oxygen than the same spruce plant.

The most gas-resistant wood species are poplar, Canadian maple, and honeysuckle. Studies have shown that poplar appears to be the best CO<sub>2</sub> adsorbent in areas with highly polluted air. Thus, for 5 summer months the 25-year-old oak absorbs 28 kg of CO<sub>2</sub>, linden - 16, pine - 10, spruce-6, and adult poplar - 44 kg.

It can be concluded from the above that in order to achieve sustainable development of our civilization, it is necessary to determine priorities in issues related to environmental protection and, accordingly, protection of the living environment. These tasks are extremely difficult, since they affect personal interests of people who do not always agree with the proposed possible solutions to environmental problems. Nevertheless, there are issues of global importance, where several "most important" or targeted questions should be singled out, because the existence of life on Earth and its maintenance depends on solutions being found to them. Definition of goals requires public consent, which can be either attainable or not. In order to achieve the main targets, it is necessary to meet certain important needs understandable for public. These may include the availability of a healthy, non-toxic environment that does not harm the body, the availability of quality potable water, as well as addressing issues concerning fuel depletion, climate change and reduction of biological diversity.

As the experience gained in the field of nature management and environmental protection shows, mankind should not focus only on technical means of solving these issues because over time they all become obsolete and require more investment of funds with a view to their maintenance, up to irrationality. Apparently, one should turn to environmental measures

based on the restoration of ecosystems natural productivity by using impartial laws of nature, which are always more effective and preferable in the long run. This environmental concept is based on initiating beneficial natural chain reactions including resources recovery and renewal processes.

## ДОСЛІДЖЕННЯ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН З ВИКОРИСТАННЯМ КОНДУКТОМЕТРІЇ

Кочкодан О.Д., Жила Р.С., Семененко Т.С.

*Національний університет біоресурсів і природокористування України*

Відомо, що при практичному застосуванні поверхнево-активних речовин (ПАР), наприклад, в складі мийних засобів, емульгаторів, косметичних препаратів тощо, найчастіше використовують суміші ПАР як гомологів, так і різнотипних за хімічною природою [1]. Суміші дозволяють набагато ефективніше регулювати властивості дисперсних систем і процеси, що в них протікають, порівняно з індивідуальними ПАР. Яскравим прикладом є мікроемульсії: аномально низькі значення міжфазного натягу досягаються тільки при використанні певних поєднань двох або більше ПАР. Ефективність використання сумішей ПАР в технологічних процесах пов'язана також з проблемами захисту навколишнього середовища.

В представленій роботі з використанням кондуктометричного та тензіометричного методів досліджено водні розчини індивідуальних нейонної та катіонної ПАР і їх сумішей. В якості нейонної ПАР використали оксиетильований октилфенол зі ступенем оксиетильовання  $n = 9,5$  тритон X-100 (TX-100) загальної формули  $C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_n$ ; в якості катіонної ПАР використали гексадецилпіридиній бромід  $C_{16}H_{33}NC_5H_5Br$  (ГДПБ). Досліджували суміші з мольним вмістом TX-100  $\alpha = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ .

Поверхневий натяг ( $\sigma$ ) в розчинах ПАР вимірювали методом Вільгельмі.

Визначення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) в розчинах поверхнево-активних речовин проводили з використанням тензіометричного і кондуктометричного методів. В основі зазначених методів лежить побудова концентраційної залежності поверхневого натягу і електропровідності. ККМ ПАР визначається як концентрація  $C$ , що відповідає точці зламу на залежності  $\sigma(\ln C)$  або  $k(C)$  [2].

В результаті одержано залежність питомої електропровідності та ізотерми поверхневого натягу розчинів ПАР і сумішей ГДПБ/TX-100 при рН = 3.3, 6.7, 9.1. Одержано залежність ККМ суміші від складу розчину в системі ГДПБ/TX-100. Особливістю цих систем є значна різниця в величинах ККМ і поверхневій активності індивідуальних компонентів.

Дослідження міцелоутворення і адсорбції бінарних сумішей ГДПБ / TX-100 дозволили виявити, поряд із загальними рисами, ряд характерних особливостей. Виявлено існування ефекту синергізму стосовно зниження поверхневого натягу в сумішах з високим вмістом НПАР TX-100. Встановлено, що в досліджених системах утворюються міцели, які складаються практично повністю з молекул TX-100, що має менше значення ККМ. Розрахунки складу змішаних адсорбційних шарів з використанням підходу Рубіна-Розена [3,4] показали, що адсорбційний шар на межі розчин - повітря у всьому інтервалі досліджених об'ємних співвідношень збагачений молекулами НПАР, що мають вищу поверхневу активність. Встановлено, що збільшення йонної сили розчину призводить до зниження сили взаємодій ПАР в змішаному адсорбційному шарі.

Література

1. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. М.Ю.

Плетнева.– М.: ООО "Фирма Клавель", 2002. – 768 с.

2. Русанов А.И. Мицеллообразование в водных растворах поверхностно-активных веществ. – СПб.: Химия, 1992.

3. Milton J. Rosen, Qiong Zhou. Surfactant-surfactant interactions in mixed monolayer and mixed micelle formation // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17. – P.3532–3537.

4. Milton J. Rosen and Shireen B. Sultana. The interaction of Alkyl glycosides with Other Surfactants // *J. Colloid. Interface Sci.* – 2001. – Vol. 238. – P. 528–534.

## ВПЛИВ ПРИРОДИ СОРБЕНТА НА АДСОРБЦІЮ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Кочкодан О.Д., Письменюк А.О.

*Національний університет біоресурсів і природокористування України*

Однією з найважливіших проблем охорони навколишнього середовища є захист водного басейну – підземних і поверхневих природних вод – від токсичних органічних сполук. З цією метою широко використовують адсорбційні методи очищення [1]. Їх ефективність в значній мірі залежить від вибору сорбента.

Серед органічних сполук, які необхідно видаляти із природних та стічних вод, особливий інтерес представляють поверхнево-активні речовини, барвники та прості органічні сполуки. В представленій роботі досліджено адсорбцію простих органічних речовин (фенолу та *n*-нітроаналіну) і поверхнево-активної речовини ОП-10 – на сорбентах гідрофільної та гідрофобної природи.

В якості гідрофільного сорбента вибрано силікагель марки КСК. Ефективна питома поверхня по БЕТ - 191 м<sup>2</sup>/г, сумарний об'єм пор по бензолу - 0,86 × 10<sup>3</sup> м<sup>3</sup>/г. В якості гідрофобного сорбента вибрано активоване вугілля АГ-3. Ефективна питома поверхня по БЕТ - 670 м<sup>2</sup>/г, сумарний об'єм пор по бензолу - 0,30 × 10<sup>3</sup> м<sup>3</sup>/г. Досліджено також штучний вуглецевий сорбент, одержаний піролізом вуглеводнів на промисловому зразку силікагелю КСК. Для дослідження була відібрана фракція з розміром зерен 0,50 - 0,63 мм.

Для одержання ізотерм адсорбції розчини, що містять різні вихідні концентрації органічних сполук, струшували з постійними наванженнями сорбенту на апараті для струшування. Об'єм розчину становив 0,025 дм<sup>3</sup>. Значення рівноважних концентрацій визначали спектрофотометричним способом. Похибка вимірювання не перевищувала 1%.

Величину адсорбції визначали за різницею концентрацій НПАР до та після адсорбції, враховуючи наванження сорбента та об'єм розчину [1].

На основі адсорбційних вимірів розраховані площі, що припадають на молекулу ПАР в області адсорбційного плато або в точці перегину ізотерми адсорбції, тобто в області критичної концентрації міцелоутворення ККМ ( $\omega_{\text{ККМ}}$ ) та зміна диференційної мольної енергії адсорбції ( $\Delta F_a^0$ ) стандартним методом [1,2]. Результати досліджень показали, що ці характеристики корелюють з величиною адсорбції і залежать від хімічної природи та пористої структури сорбента. В дослідженому інтервалі концентрацій адсорбція фенолу та *n*-нітроаналіну зростає зі збільшенням ефективної питомої поверхні сорбента. Наявність функціональних груп на поверхні сорбента сприяє підвищенню адсорбції внаслідок хімічної взаємодії між сорбатом та сорбентом. На адсорбцію ОП-10 впливає доступність порового простору сорбента.

Результати досліджень показали, що штучний вуглецевмісний сорбент, одержаний піролізом вуглеводнів на промисловому зразку силікагелю КСК., може бути використаний для ефективного вилучення ПАР та інших органічних сполук із водних розчинів. Цей сорбент володіє вищою адсорбційною здатністю стосовно поверхнево-активних речовин при їх концентрації нижче критичної концентрації

міцелоутворення, ніж вихідні силікагелі, і перевищує адсорбційну здатність активного вугілля при адсорбції із розчинів з концентрацією ПАР вище ККМ. Зміни, що відбуваються при піролізі силікагелю, істотно впливають на його адсорбційну здатність. Змінюючи умови піролізу, можна отримати штучні сорбенти, що селективно адсорбують органічні сполуки із водних розчинів.

Література:

1. Когановский А.М., Левченко Т.М., Рода И.Г., Марутовский Р.М. Адсорбционная технология очистки сточных вод. - Киев: Техника. - 1981. - 175 с.
2. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел // Под ред. Г.Парфита и К.Рочестера. - М.: Мир, 1986. - 488 с.

## **ВИЛУЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ІЗ МОДЕЛЬНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ АДСОРБЦІЙНИМ МЕТОДОМ**

Кочкодан О.Д., Семененко Т.С.

*Національний університет біоресурсів і природокористування України*

Для запобігання антропогенного забруднення водного басейну актуальною є розробка ефективних методів очищення стічних вод від органічних речовин, зокрема поверхнево-активних речовин (ПАР).

Мета роботи - дослідження адсорбції міцелоутворюючих ПАР нейонної природи із водних розчинів на вуглецевих сорбентах порової структури залежно від хімічної будови, концентрації ПАР в розчині і температури.

Адсорбатами нейонного типу були обрані оксиетильовані октилфеноли: тритони Х-45, Х-100, Х-305 зі ступенем оксиетильовання 5; 10; 30, відповідно. Дослідження міцелоутворюючих і поверхнево-активних властивостей ПАР проведено за даними ізотерм поверхневого натягу методом Вільгельмі. Критичні концентрації міцелоутворення ПАР (ККМ) склали відповідно 0,16 моль/м<sup>3</sup>, 0,24 моль/м<sup>3</sup> і 0,30 моль/м<sup>3</sup>. Експеримент проводили при температурі 20, 30 і 40 °С.

В якості неполярного гідрофобного пористого сорбенту використали промислове активне вугілля марки АГ-3. Для видалення неорганічних компонентів зольності вугілля обеззолували розчинами 2М HNO<sub>3</sub> і концентрованою HF. Граничний об'єм адсорбційного простору вугілля АГ-3, обчислений по адсорбції парів бензолу, склав 2,9г 10<sup>-4</sup> м<sup>3</sup>/кг, питомий об'єм мікропор - 2,6г 10<sup>-4</sup> м<sup>3</sup>/кг, мезопор - 3г 10<sup>-5</sup> м<sup>3</sup>/кг, ефективна питома поверхня - 6,7г 10<sup>5</sup> м<sup>2</sup>/кг. Для дослідження була відібрана фракція вугілля з розміром зерен 0,50 - 0,63 мм.

Для одержання ізотерм адсорбції розчини, що містять різні вихідні концентрації ПАР, струшували при заданій температурі з постійними наважками сорбенту. Об'єм розчину становив 0,025 дм<sup>3</sup>.

Термостатування проводили в термостаті ПТЖ-0-03, похибка стабілізації температури знаходилася в межах ± 0,1 °С.

Значення рівноважних концентрацій визначали спектрофотометричним способом. Похибка вимірювання не перевищувала 1%. Величину адсорбції визначали за різницею концентрацій НПАР до та після адсорбції, враховуючи наважку сорбенту та об'єм розчину [1,2].

Встановлено, що вплив температури на адсорбцію неіонних ПАВ активованим вугіллям залежить від ступеня окислювальної дії ПАВ та концентрації розчину: зі збільшенням оксиетильного ланцюга максимальна величина адсорбції зменшується. При рівноважних концентраціях, менших ККМ, адсорбція зростає зі збільшенням рівноважної концентрації ПАР, після ККМ ізотерма адсорбції виходить на насичення, що пояснюється впливом порової структури активованого вугілля на адсорбцію. Зміни

диференційної мольної енергії адсорбції НПАР на вугіллі АГ-3 відрізняються мало, незважаючи на значне зростання оксигильного ланцюга.

Одержані результати дозволяють прогнозувати поведінку систем неіонна ПАР – пористий вуглецевий сорбент при різних умовах адсорбції, що необхідно для оптимізації адсорбційних технологій.

Література

1. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. - Киев: Наукова думка. - 1977. - 223 с.
2. Liu, J. Adsorption of mixed polycyclic aromatic hydrocarbons in surfactant solutions by activated carbon / J. Liu, L. Chen, X. Yin Jiang // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2014. – Vol. 20. – P. 616–623.

## ОЦІНКА ГЕНОТОКСИЧНОСТІ НАНОАКВАЦІТРАТИВ СРІБЛА І МІДІ З ДОПОМОГОЮ МІКРОЯДЕРНОГО ТЕСТУ НА КЛІТИНАХ DANIO RERIO

Чоботар В.В., Кравченко О.О., к.б.н.

*Національний університет біоресурсів і природокористування України*

Серед тест-функцій, що володіють високою екологічною значимістю, простотою реєстрації та гарною відтворюваністю при біотестуванні з рибами, успішно використовуються такі показники, як виживаність, питома швидкість росту, плодючість та поведінкові зміни. У той же час велика кількість токсикантів при надходженні у навколишнє середовище, і зокрема, в гідроекосистемі, може не призводити до летальних ефектів та поведінкових, викликаючи в той же час незворотні зміни на клітинному рівні [1]. Оцінка токсичності на клітинному рівні дозволяє отримати інформацію про стан імунітету біоти, ступеня впливу стресових факторів [2].

Таким чином, нами було вирішено проаналізувати вплив наноаквацитрату міді і срібла на клітинному рівні за допомогою мікроядерного тесту. Для експерименту були вибрані концентрації, які не викликали летальних ефектів і морфологічних змін у гострих дослідах (<0,05 мг/дм<sup>3</sup>). Середовищем слугувала ставкова вода з водойм навчально-науково-виробничої лабораторії рибництва в смт Немішаєве Київської області, яка використовується для штучного нересту, культивування ікри і ембріонів риб.

Аналіз цитологічних зразків відбувався за допомогою мікроскопу Axio Imager A1 (виробник Carl Zeiss), обладнаного диференціальних-інтерференційним контрастом (ІК)

Результати експерименту представлені у таблиці:

Таблиця. Результати мікроядерного тесту на клітинах крові D. rerio

| Концентрація наноаквацитрату міді та цинку | Генотоксичні показники, % |               |
|--|---------------------------|---------------|
|  | Мікроядра                 | Подвійні ядра |
| Контроль                                   | 1,99 ± 0,2                | 2,33 ± 0,3    |
| 0,01 мг/дм <sup>3</sup>                    | 1,99 ± 0,1                | 2,66 ± 0,3    |
| 0,025 мг/дм <sup>3</sup>                   | 2,33 ± 0,4                | 2,99 ± 0,6    |
| 0,05 мг/дм <sup>3</sup>                    | 2,99 ± 0,4                | 2,99 ± 0,3    |

Незважаючи на те, що ставкова вода використовується для культивування риб, при експозиції тест-об'єктів були відмічені значні зміни на клітинному рівні. У крові даніо зафіксовано значну кількість еритроцитів з мікроядрами та подвійними ядрами, у цитоплазмі клітин збільшився розмір вакуолей. Спостерігалось збільшення кількості лейкоцитів, що може свідчити про наявність запальних процесів в організмі риб. Зміна цих параметрів у риб, які витримувалися у водних зразках з природних водойм, може бути обумовлено присутністю ксенобіотиків у воді. За результатами експерименту, за додавання наноаквацитратів срібла і міді в ставкову воду з концентрацією 0,01 мг/дм<sup>3</sup>, зафіксовано незначне зростання подвійних ядер; поряд із цим підвищення концентрацій

до 0,025 мг/дм<sup>3</sup> призводило до суттєвих змін цитологічних показників периферичної крові, утворення аномалії ядер, збільшення кількості лейкоцитів у порівнянні з контрольною групою.

Таким чином, результати мікроядерного тесту свідчать про його високу чутливість та інформативність. Відмічено, що відповідь на вплив речовин проявляється на клітинному рівні до того, як почнеться розвиток незворотніх процесів деструкції і летальний ефект.

Література

1. Al-Sabti K. Fish micronuclei for assessing genotoxicity in water / K. Al-Sabti, C. D. Metcalfe // Mutation Research. –1995. – Vol. 23. – P. 121-135.
2. Sari-Minodier I. Cytogenetic monitoring of industrial radiographers using the micronucleus assay / I. Sari-Minodier, L. Bellon, J. Ompili [et al.] // Mutation Research. – 2007. – Vol. 629, № 2. – P. 111–121.

## ОЦІНКА ЕМБРІОТОКСИЧНОСТІ НАНОЧАСТОК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Бондаренко Ю.С., Кравченко О.О., к.б.н.

Національний університет біоресурсів і природокористування України

У країнах Західної Європи і Північної Америки широкою популярністю користується ембріотест [3]. Проведений на ранніх стадіях розвитку, аналіз в умовах впливу токсикантів дозволяє спрогнозувати зміни, які очікують дорослих особин. Крім цього, експерименти на статевозрілих особин в багатьох країнах заборонені, тому ембріотест є одним із альтернативних варіантів. Ще однією особливістю застосування ембріотеста в лабораторних умовах є можливість штучного стимулювання нересту риб у результаті змін освітленості і гідрохімічного складу. Завдяки перерахованим вище перевагам, а також загальновідомій стадійності розвитку, ембріони прісноводних риб *Danio rerio* є стандартизованим тест-об'єктом у біологічних і хімічних дослідженнях.

Нами було проведено комплекс контролів за оцінкою токсичності наноаквацитратів металів для ембріонів *D. rerio*. Для експерименту були обрані концентрації речовин, які не викликали токсичної дії у гострому досліді на дорослих особин (0,01 0,05 мг/дм<sup>3</sup>) [1].

Отримані результати свідчать, що прояв і рівень токсичної дії наночасток перехідних металів на ембріонів риб залежить від концентрації базисного металу. У той же час, необхідно відзначити, що летальний ефект у варіантах з однаковими концентраціями наночасток різних металів був майже ідентичним.

У всіх варіативних групах протягом 96-годинної експозиції залишалися живими приблизно 70-80% особин в порівнянні з контролем. В цілому, вивчені наночастки можливо розташувати в наступному порядку зменшення їх токсичності щодо ембріонів *D. rerio*: срібло > залізо > мідь > цинк. Таким чином, ембріони проявляють найвищу токсикорезистентність до наночасток цинку.

Отримані дані співставляються з літературними джерелами, зокрема, з дослідженнями С. О. Патіна [2], де детально описана стійкість до дії сполук цинку ембріонів *Trachurus trachurus*, *Clupea harengus*, *Tillapia mossambica*.

У той же час, концентрації наночасток в діапазоні 0,025-0,05 мг /дм<sup>3</sup>, не викликаючи летальної дії, призводили до порушення нормального функціонування організму.

Сублетальні ефекти на ранніх стадіях розвитку риб можуть спричинити до порушення роботи життєво важливих систем у дорослих особин, і, як наслідок, збільшення смертності. Найбільш вираженими при дії наночасток цинку, срібла і міді були порушення пігментації тіла, в той же вплив наночасток заліза проявлявся у порушенні розвитку очного яблука.

Таким чином, результати проведених досліджень дають можливість оцінити критерії безпеки змісту наночасток перехідних металів у воді за критерієм ембріотоксичності на рівні - 0,01 мг/дм<sup>3</sup>.

Література:

1. Кравченко О. О. Особливості дії наноаквацитратів перехідних металів на гідробіонтів різних трофічних рівнів / О. О. Кравченко, НААН України. Ін-т агроекології і природокористування.– Київ, 2015.– 25 с.

2. Патин С. А. Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность Мирового океана / Станислав Александрович Патин – М. : Пищ. пром-сть, 1999. – 304 с.

3. Черепнін В. О. Використання ембріонів *Danio rerio* у токсикологічних дослідженнях / В. О. Черепнін // Рибогосподарська наука України. – 2010. – № 4. – С. 110-113.

## **INNOVATIVE TECHNOLOGIES OF INCREASE ENVIRONMENTAL AND ENERGY SAFETY OF URBAN TRANSPORT AND SYSTEMS COMMUNAL ENERGY**

Polivyanchuk A.<sup>1</sup>, Doctor of Technical Sciences, professor, Pliugin V.<sup>1</sup>, Doctor of Technical Sciences, professor, Skuridina O.<sup>2</sup>, Kaslin O.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*O. M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv*

<sup>2</sup>*Volodymyr Dahl East Ukrainian National University*

<sup>3</sup>*National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»*

Exploitation of transport engines and municipal boiler plants is accompanied by significant negative environmental impact - emissions of CO<sub>2</sub> and pollutants into the atmosphere, which contributes to the development and strengthening of local and global environmental problems. The use in cities of vehicles, boiler plants and thermal power stations requires the provision of fuel, the amount of which with the expansion of the transport sector and heating networks is increasing. In this regard, the problem of increasing the ecological and energy security of heat engines and communal energy systems in the context of increasing their impact on the natural environment and rising energy prices is highly relevant.

In recent years, a significant number of cities of Ukrainian, in particular, Kyiv, Kharkiv, Lviv, Ternopil, Chernivtsi and others. joined the "Covenant of Mayors on Climate and Energy" [1], which provides carrying out measures by the municipal authorities on a significant reduction of greenhouse gas emissions by 30% by 2030. Achieving this result requires a new strategy for the use and development of urban transport and heating networks, which envisages increasing the ecological safety of boiler plants and heat-energy centers through the introduction of innovative highly effective energy and environmental technologies of combustion of fuel combined with the use of non-traditional energy sources: heat pumps, wind energy, sun, bioresources, geothermal sources, etc. [2]. It should take into account such problems of urban transport and heat energy as: outdated technology of production and equipment, high energy intensity and material capacity, which exceeds 2-3 times the corresponding indicators of developed countries; the lack of proper environmental protection systems, the lack of proper legal and economic mechanisms which would stimulate development of environmentally sound technologies and environmental protection systems, etc. [3]. At the same time, stimulation of effective consumption of heat energy by the population will reduce the resource-intensive of transportation measures and heat networks, which will reduce the pollution of the environment and emission reductions into the atmosphere of greenhouse gases. [4].

A new approach in solving this problem lies in to unite the producer, supplier and consumer of heat energy into a single technical system (TS) for which search is done

optimal technical solutions from raising its ecological, resource and economic efficiency. Developed of new technological systems is realized through an individual approach to each project. In this context, an important problem is the maximum reduction in the design terms technological systems with the possibility of optimizing their parameters for obtaining competitive products. In this regard, it is expedient to create perspective ideology designing, which will allow to respond promptly to changes in work processes and in design technology with minimal participation human. At the same time, the problem of performance indicators prognostication of a technological system without conducting experimental research is promising, based on the results of simulation modeling and the developed base of indicators of the components of the system.

One of the main trends in the development of transport and municipal energy is the improvement of the methods of design of heat engines and heat supply systems, improvement of their technical, ecological-energy and economic indicators due to the optimal choice of parameters. Known design methods are based on a cascade (sequential) organization of settlement stages and procedural presentation of projects. This approach affects both the terms of execution of design work and the quality of the results are obtained when designing. For further improvement of technical systems it is expedient to introduce changes to known methods of their design. Such design methods do not allow: 1) implement an automated transfer of the structure of the project classes or parts thereof to create new ones that have both common features with the base class and their own [5]; 2) apply the mechanism of inclusion in the existing project data and dependencies of other projects (for example, inclusion of methodology for calculating the environmental indicators of the project [6]; 3) use modern methods of intellectual optimization such as cartesian product of sets and genetic algorithms [7, 8], which allow to perform change of all varied parameters with maximum approximation of optimality criteria to global extremum; 4) at the stage of forming the representation of technological systems, as structures of objects, synthesize techniques of design and give preliminary results obtained of the modifications in scientific research [9]; 5) to introduce the synthesis of modern information technologies in the design methodology, which allows to improve the efficiency of existing project methods. The main advantages of innovative technologies for designing transport objects and communal energy are as follows: a) Object-Oriented Methodology allows you to distribute works of one project to others with minimal changes due to the use of data of the base classes; b) the theoretical representation of the project in an object-oriented format in Unified Modeling Language (UML) has an authentic structure with a program code in the object-oriented programming language (assuming the use of the language C #); c) object-oriented project allows you to manipulate objects containing all the data of technological systems, which makes possible the use of modern optimization algorithms.

#### References

1. The Covenant of Mayors for Climate and Energy Reporting Guidelines / Covenant of Mayors & Mayors for climate and energy // Adapt Offices and the Joint Research Centre of the European Commission. – 2016. – 78 s. [in English].
2. Alibekova A. ECOLOGICAL PROBLEMS OF THERMAL POWER PLANTS / M. Agilbaeva, G. Shaimerdenova // Journal of Industrial Technology and Engineering. – 2013. – № 4(09). – Pp. 40-44. [in English].
3. Varlamov H.B. Osnovni osoblyvosti realizatsii pryntsypu ekolohichnoi rivnovahy na ekolohichnomu obiekty / H.B.Varlamov, I.S. Didyk // Molodyi vchenyi: nauk. zhurnal. – Kherson, 2016. – № 1, Ch. 3. – S. 104-107. [in Ukrainian].
4. Barannik V. O. Enerhozberezhennia – priorityetnyi napriam enerhetychnoi polityky ta pidvyshchennia enerhetychnoi bezpeky Ukrainy / V. O. Barannik, M. H. Zemlianyi // 36.

- nauk, prats Mizhnar. nauk.-prakt. konf. «Enerhoefektyvnist – 2004». – O., 2004. – S. 97-108. [in Ukrainian].
5. Weisfeld M. The Object-Oriented Thought Process / Matt Weisfeld. – London: Addison-Wesley Professional, 2013. – 336 p. [in English].
6. Vaisfeld M. Obiektno-orientovne myslennia / M. Vaisfeld. – SPb., 2014. – 304 s. [in Ukrainian].
7. Chapman A. Semi-Autonomous Networks / A. Chapman. – Springer Int. Publishing Switzerland, 2015. – 187 p. [in English].
8. Dolenko S. Shimelevich. Study of Influence of Parameter Grouping on the Error of Neural Network Solution of the Inverse Problem of Electrical Prospecting / S. Dolenko, I. Isaev, E. Osborne, I. Persiantsev, M. Shimelevich. // EANN 2013. Communications in Computer and Information Science. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. – Vol. 383. – Pp. 81-90. [in English].
9. Shynkarenko V.F. Rozrobka naukovo-metodychnykh zasad tekhnolohii strukturnoho peredbachennia ta rekomendatsii shchodo yii vykorystannia v innovatsiinykh proektakh elektromekhaniky / V.F. Shynkarenko // Zakliuchnyi zvit z NDR.– Kyiv, 2012. –325 s. [in Ukrainian].

## ЄВРОПЕЙСЬКИЙ ДОСВІД УТИЛІЗАЦІЇ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ МІСТА

Кісіль К. В. ст. гр. ПЕО-14д

Науковий керівник к.х.н. доц. Маслош О. В.

*Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля*

Через об'єм накопичених побутових відходів Україну можна віднести до однієї з найбільш техногенно-навантажених країн світу.

Україна вже кілька десятків років намагається випробувувати власні варіанти та запроваджувати досвід інших країн. Останніми роками з'явилися позитивні тенденції у сфері державного регулювання системи поводження з відходами, але і на теперішній час в Україні не створено відповідної нормативно-правової бази, яка б поступово наближалася до вимог європейського законодавства.

Мета роботи – аналіз основних підходів до розв'язання проблеми з урахуванням досвіду різних розвинених країн, пошук детального комплексного підходу до використання існуючих методів поводження з побутовими відходами, практичне застосування яких надасть змогу забезпечити вирішення цього гострого питання.

Профільні міністерства і відомства, а також активна громадськість країни приділяють недостатньо уваги до контролю створення та розміщення відходів, їх впливу на здоров'я людини і навколишнє середовище.

Невідповідність між прогресуючим накопиченням відходів і заходами, спрямованими на запобігання їх створення, утилізацію, переробку, знешкодження і видалення, загрожує не тільки поглибленню екологічної кризи, але і загостренню соціально-економічної ситуації.

Отже, проблема поводження з побутовими відходами в умовах функціонування ринкових відносин в Україні лишається актуальною і потребує подальших досліджень та запозичення досвіду провідних Європейських країн.

Несвоєчасне вилучення відходів, у тому числі як твердих промислових, так і побутових відходів, погіршує санітарний стан населених пунктів. Разом з тим, такі відходи є джерелом вторинних ресурсів, що зумовлює необхідність впровадження наукового підходу до вибору засобів їх знешкодження, утилізації та переробки в конкретних умовах міст України [1].

Методи державного впливу, спрямованого на забезпечення сталого розвитку, що застосовуються в різних країнах світу, формуються під впливом багатьох чинників і

мають значні відмінності в масштабах їх застосування залежно від територіального розміщення країни, загального стану, соціально-економічного розвитку та інших факторів [2].

Зарубіжний досвід вирішення цієї проблеми кардинально відрізняється від українського, оскільки в розвинених країнах ефективно функціонує ринкова економіка, яка забезпечує постійне зростання життєвих стандартів, що стосуються рівня життя і якості навколишнього середовища.

У розвинених країнах є могутній середній клас, який диктує свої умови щодо рівня економічного розвитку і якості навколишнього середовища.

Європейські країни прийняли стратегію, відповідно до якої поновлювані джерела енергії, зокрема, тверді побутові відходи (ТПВ), мають скласти в їх енергобалансі 10–15%. Але на практиці далеко не всі західні країни однаково справляються навіть з проблемою сортування відходів.

У Європейському Союзі ситуація з управлінням відходами не однакова в різних країнах. Наприклад, в Ісландії приблизно 70% побутових відходів все ще відправляють на полігони, 3% спалюють, 26% утилізують іншими способами. У середньому лише 28% відходів від загальної кількості утворених відходів, утилізуються [3].

В Італії з 24 млн.т сміття, що утворюється щорічно, 8 млн.т взагалі не збирається. Закінчує свій шлях на звалищі 95% побутових відходів в Іспанії. Однак в Мадриді розвивається ініціатива зі створення центрів, в які жителі міста зможуть передавати особисті речі, предмети домашнього вжитку, які вже не використовуються, меблі, скло, папір, картон, батарейки протягом всього тижня. Такі пункти називають центрами збору вторинного використання відходів і облаштовуються вони поблизу житлових будинків. У Мадриді немає пунктів з накопичення сміття і відповідно не утворюються неприємні запахи, а також інші незручності для мешканців [4].

У переробці і вторинному використанні відходів лідирують Німеччина, Австрія, Нідерланди, Швейцарія. Але і тут про стовідсоткову переробку сміття і повернення його в господарський оборот тільки мріють.

Австрія однією з перших у світі налагодила збирання скла і склобою роздільно за забарвленням: білим, зеленим, коричневим. Таке сортування сприяє виробленню із вторинної сировини продукції відмінної якості.

Світовий лідер з охорони природи Фінляндія успішно вирішує проблему утилізації ТПВ. Зокрема, в містах встановлено контейнери для різних відходів, у магазинах – ящики для використаних батарейок. Пляшки та пакети від молока здають у приймальні пункти.

У Німеччині, Франції, Італії, Бельгії, Данії, Австрії, Нідерландах сортування побутових відходів населенням матеріально стимулюється. Там кожен групу відходів вивозять окремо за певними графіками. Мешканці будинків кладуть відходи до контейнерів або пакетів, різних за кольорами чи емблемами-позначками. Придатні для утилізації компоненти транспортуються до сортувальних установок, де їх доводять до кондиції, яка відповідає технічним умовам приймання на промислові підприємства як вторинної сировини. У багатьох країнах ТПВ розглядають як джерело енергії. Наприклад, Італія велику увагу приділяє видаленню надміру вологих фракцій із відходів шляхом попереднього відбору, що дає змогу підвищити їх теплотворну здатність, наближуючи їх до палива. Енергія, отримана із відходів через спалювання, частково використовується для роботи установок, покриваючи 50–60% їх експлуатаційних витрат, а також для передачі в електричні та теплові мережі.

Екологічна ситуація, що склалася в Україні, особливо в таких індустріально розвинених областях, як Київська, Дніпровська, Донецька, Запорізька, Луганська, пов'язана з відходами промислового і побутового походження, викликає тривогу і

вимагає термінових і цілеспрямованих дій щодо її вирішення. Певні кроки в напрямі зменшення кількості побутових відходів здійснюються, проте вони не відповідають масштабам проблеми. Наприклад, «полігон № 5» на околиці Києва ніяк не схожий на місце для захоронення відходів. Це колишня балка, а точніше природний розлом, куди скидали відходи. У минулому його не раз закривали для локалізації нагромадженого фільтрату, але нині об'єкт реально загрожує існуванню сіл Креничі, Підгірці та Лісники. У селах, розташованих поблизу, протягом п'яти років реєструють збільшення кількості специфічних інфекційних захворювань, зокрема, спалахи вірусного гепатиту [5].

В умовах виснаження світових сировинних ресурсів українерационально, як з економічної, так і з екологічної точки зору, ховати під землею готову сировину, придатну до повторного використання. Головною проблемою використання цієї сировини стає вилучення зі сміттевої маси, оскільки в суміші вона майже непридатна для переробки. Тому разом з удосконаленням систем технічного сортування побутових відходів, яка на спеціальних фабриках цілком поєднується з ручним сортуванням, у системі управління відходами пріоритет надається роздільному збиранню відходів. Для цього застосовують економічні стимули, проводять юридичні заходи, агітацію і пропаганду серед населення.

Україні слід враховувати зарубіжний досвід. Треба створити та розвивати власну систему поводження з відходами, до якої залучити державні та комунальні служби, до відома яких належать питання утилізації відходів, та чітко розмежувати відповідальність.

#### Висновки

Отже:

- потрібна загальнодержавна політика стосовно поводження з відходами, ключовим елементом якої має стати створення єдиної системи управління всіма видами відходів з відповідним законодавчим урегулюванням;
- враховуючи досвід передових європейських країн, потрібно відмовитись від використання сміттєзбірників, а також забезпечити та удосконалити стан контейнерних майданчиків і переглянути їх розміри;
- головним завданням для великих міст нашої держави залишається впровадження роздільного збирання відходів, а враховуючи побутові умови споживачів послуг у сфері поводження з відходами, на першому етапі доцільно запровадити двоконтейнерне роздільне збирання.

#### Література:

1. Белоусов А.И. Экономические методы управления утилизацией твердых бытовых отходов / А.И. Белоусов, С.А. Панков // Вестник МГУ. Сер. 6. Экономика. – 2004. – № 2. – С. 74–85.
2. Управление отходами: вітчизняний та закордонний досвід: посіб. / за ред. О.І. Бондаря. – К.: Айва Плюс Лтд, 2008. – 196 с.
3. Сабателли А. Использование энергетического потенциала ТБО / А. Сабателли // Рециклинг отходов. – 2007. – № 5 (11). – С. 18–21.
4. Юдина А. Твердые отходы и санитарная очистка города Мадрида // ВИНТИ. Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. – 2000. – № 6. – С. 22–42.
5. Екологічний атлас Києва. – К.: ТОВ “Агентство Інтермедіа”, 2003. – 60 с.
6. <http://www.lib.nau.edu.ua>
7. <http://economyandsociety.in.ua/>

**ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СПЛАВА АД31 НИТРАТОМ ЦЕРИЯ (III) В КИСЛОЙ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ**

Осипенко М.А., Янушевский В.И., Харитонов Д.С., Макарова И.В.,  
Курило И. И., к.х.н., доцент

*Белорусский государственный технологический университет*

Среди эффективных ингибиторов коррозии алюминия известны соли редкоземельных элементов – лантаноидов среди которых наибольшее применение получили соли церия. Соединения Ce(VI) имеют относительно низкую растворимость в воде, поэтому предпочтительно использовать соли Ce(III). В литературе основное внимание уделено изучению механизма ингибирования коррозии сплавов алюминия AA2024-T3 и AA7075-T6 солями  $CeCl_3$ ,  $Ce(NO_3)_3$ ,  $Ce(SO_4)_2$  и  $Ce(CH_3COO)_3$  [1]. Интерес представляет изучение возможности ингибирования коррозии сплава АД31 (AA6063) нитратом церия в кислой хлоридсодержащей среде.

В работе использовали образцы сплава АД31 круглой формы диаметром 40 мм и толщиной 1 мм. Предварительная подготовка образцов осуществлялась согласно ASTM D1730-09. В качестве коррозионной среды использовали 0,5 М раствор NaCl. Ингибитором коррозии являлась соль  $Ce(NO_3)_3$  с концентрацией 3 мМ. Необходимое значение pH рабочих растворов устанавливали с помощью автоматического титратора Shott Titroline Easy.

Эффективную энергию активации анодного процесса растворения сплава АД31 в исследуемых растворах определяли термокинетическим методом. В качестве рабочего электрода использовали образец сплава, электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный при температуре опыта, вспомогательный электрод – платина. Потенциодинамические поляризационные кривые снимали на потенциостате IPC-Pro M (Россия) при скорости развертки потенциала 5 мВ/с в диапазоне температур 20–60 °С с интервалом 10 °С. Весовые показатели коррозии в исследуемых растворах определяли в течение 1656 ч при температуре  $25 \pm 1$  °С. Термостатирование растворов проводили в термостате ТС-80М-2.

Установлено, что значения эффективной энергии активации ( $E_a$ ) в исследуемых растворах находятся в диапазоне от 30 до 80 кДж/моль. Высокие значения эффективной энергии активации свидетельствуют о протекании процесса ионизации алюминия с замедленной электрохимической стадией.

При выдерживании сплава АД31 в церийсодержащем растворе на поверхности сплава образуется конверсионное покрытие желтого цвета. Весовые показатели коррозии свидетельствуют, что после 144 часов испытаний присутствие  $Ce(NO_3)_3$  оказывает значительный ингибирующий эффект. Скорость коррозии уменьшается от 2,83 до 0,22 г/м<sup>2</sup>. Увеличение продолжительности коррозионных тестов в исследуемом растворе приводит к постепенной интенсификации процесса коррозии сплава, что характерно для коррозионных сред с низким значением pH.

Ток коррозии,  $i_{корр}$ , рассчитанный на основе анализа анодных и катодных поляризационных кривых сплава алюминия АД31 в 0,5 М растворе NaCl составляет  $2,14 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>, а в присутствии 3 мМ  $Ce(NO_3)_3$  –  $7,05 \cdot 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>. Потенциал коррозии при введении нитрата церия смещается в более электроотрицательную область, что свидетельствует о блокировании катодных участков и подавлении катодного процесса восстановления кислорода.

Таким образом, проведенные исследования показали целесообразность использования

соли  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  в качестве высокоэффективного ингибитора коррозии сплава алюминия АД31 в кислых хлоридсодержащих средах, позволяющих на 3 порядка уменьшить значения токов коррозии по сравнению с 0,5 М раствором NaCl.

Литература

1. Corrosion Inhibition of Pure Aluminium and Alloys AA2024-T3 and AA7075-T6 by Cerium(III) and Cerium(IV) Salts / Peter Rodić, Ingrid Miloševz // Journal of The Electrochemical Society, 163 (2016) C85–C93

## КОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В ПРОЦЕССЕ ЕЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ

<sup>1</sup>Нестеренко С.В. к.т.н., доцент, <sup>2</sup>Банников Л.П. к.т.н.

<sup>1</sup>Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова

<sup>2</sup>Государственное предприятие ГП «УХИН»

Изучением коррозионной активности каменноугольной смолы в процессе ее перегонки занимались многие исследователи. Причиной тому служила высокая агрессивность сред в процессе перегонки смолы, приводящая к разрушению основного крупногабаритного и дорогостоящего оборудования смолоперегонного цеха (СПЦ) коксохимического предприятия.

Изначально высокая коррозионная активность смолы обуславливалась разделением циклов вод газосборника и первичных холодильников, вследствие чего увеличивалось содержание солей в надсмольной воде, повышалась её плотность, возрастала устойчивость водно-смоляных эмульсий. Все это приводило к увеличению содержания воды, а следовательно и солей связанного аммиака ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{CNS}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и др.) в смоле. Эти соли разлагаются в процессе дистилляции смолы с образованием агрессивных компонентов, прежде всего хлористого водорода и сероводорода.

И.М. Носалевич и А.И. Бродович была предложена содовая защита оборудования дистилляции, сущность которой заключается в переводе термически неустойчивых солей аммиака в термостойкие соли натрия при добавке в смолу 6-8%-ного раствора соды (0,05 – 0,06% от массы смолы). В результате применения содовой защиты и улучшения отстоя смолы за счет внедрения ряда технологических мероприятий, коррозия ректификационных колонн уменьшилась, но на многих предприятиях в настоящее время остается значительной. В этой связи необходимо изучение коррозионной активности фракций каменноугольной смолы и усовершенствование методов защиты оборудования смолоперегонного агрегата.

Образцы различных сталей размером 60×60 после обезжиривания завешивали в аппараты действующих агрегатов смолоперегонного цеха различных заводов. После проведения испытаний образцы вынимали из аппаратов, определяли убыль веса и рассчитывали среднюю скорость коррозии. Объектами исследования являлись углеродистая сталь (ВСт.3), чугун (СЧ15) и легированные стали. Продукты коррозии (отложение на царгах колонны) исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Jeol JSM 840 с энергодисперсионной рентгеновской приставкой.

Электрохимические лабораторные измерения проводили на базе построения поляризационных кривых. Поляризационные измерения проводили в трехэлектродной ячейке с разделенными электродными пространствами. В качестве агрессивной среды использовали водную вытяжку с нафталиновой фракции, которую получали разгонкой каменноугольной смолы в соответствии с ТУ У 322-00190443-046-98. Температуру раствора при измерениях поддерживали с помощью термостата

U-10 на уровне 98 °С. Плотность коррозионного тока пропорциональна скорости коррозии металла в исследуемой среде, которую определяли экстраполяцией Тафелевских участков на полученных поляризационных кривых до значения потенциала свободной коррозии.

Изучение коррозионной активности фракций смолы показало, что наибольшей агрессивностью обладает антраценовая фракция. Скорость коррозии стали убывает по высоте колонны по мере уменьшения температуры, за исключением нафталиновой фракции, где скорость коррозии больше, чем в поглотительной фракции. Указанная закономерность, скорее всего, связана с реакционной способностью сернистых соединений при увеличении температуры и концентрации соединений во фракциях каменноугольной смолы. Таким образом, коррозионные испытания показали, что при достаточной содовой защите влияние сернистых соединений на коррозионную стойкость больше, чем минеральных солей.

Изучение эффективности содовой защиты на величину рН различных фракций показывает, что уменьшение количества подачи соды сопровождается снижением рН фракций, особенно поглотительной и нафталиновой. Полное прекращение подачи соды приводит к росту количества хлоридов и роданидов в поглотительной и нафталиновой фракциях, а значит, и к увеличению электропроводности водных вытяжек из этих фракций. При работающей содовой защите повышается рН водных вытяжек фракций, особенно поглотительной и нафталиновой, что свидетельствует об связывании хлоридов и роданидов аммиачных солей в натриевые соли с выделением аммиака.

Данные по электропроводности свидетельствуют о возможности проведения контроля эффективности содовой защиты с помощью измерения электропроводности вытяжек фракций, в частности поглотительной и нафталиновой.

Результаты анализа отложений на царгах показывают, что в состав продуктов коррозии входит, в основном, сульфид железа и углерод. Это подтверждает доводы о значительном влиянии серосодержащих соединений на процессы коррозии, протекающие в ректификационной колонне.

Для изучения возможности замены соды на щелочные феноляты натрия выполнили анализ полученных фракций на содержание коррозионно-активных веществ по водным вытяжкам. Добавление фенолятов натрия, как и прочих щелочных агентов, приводит к повышению рН водных вытяжек фракций смолы. При вводе более сильных щелочных агентов наблюдаются более высокие значения рН водных вытяжек, особенно из легких фракций (9,2 – 9,4). Отмечено также значительное сокращение количества хлорид ионов в водных вытяжках фракций смолы, обработанных сильными щелочными агентами. Электропроводность водных вытяжек фракций изменяется закономерно с солесодержанием фракций.

Коррозионную активность каменноугольной смолы, обработанной различными добавками, оценивали с помощью потенциостатического метода измерением токов растворения водных вытяжек, полученных из нафталиновых фракций. Установлено, что нафталиновые фракции, полученные из смолы, обработанной сильными основаниями (NaOH, феноляты натрия), обладают значительно меньшей коррозионной активностью по сравнению с нафталиновой фракцией, полученной из смолы, обработанной содой (табл.). Таким образом, можно предположить, что обработка смолы в промышленных условиях сильными основаниями приведет к снижению коррозии дистилляционной колонны. Схема подачи щелочи и фенолятов в смолу остается аналогичной существующему способу подачи соды.

Таблица Результаты электрохимических измерений скорости коррозии углеродистой стали водных вытяжек нафталиновых фракций, [г/м<sup>2</sup> × год]

| Содержание добавки в смоле, % | Исходная смола с добавкой соды (базовый вариант) | Исходная смола с добавкой фенолятов натрия |
|-------------------------------|--|--|
| 0,01                          | 0,43   | 0,22                                       |
| 0,02                          | 0,42   | 0,20                                       |
| 0,04                          | 0,41   | 0,18                                       |

Более высокую эффективность фенолятов натрия можно объяснить тем, что они проявляют поверхностно-активные свойства, и как следствие, более высокие защитные свойства за счет адсорбции на поверхности металлов масел и пиридиновых оснований, являющихся примесями в товарном продукте предприятия.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА РАБОЧЕГО РАСТВОРА МЫШЬЯКОВО-СОДОВОЙ СЕРООЧИСТКИ

<sup>1</sup>Банников Л.П. к.т.н., <sup>2</sup>Нестеренко С.В. к.т.н., доцент

<sup>1</sup>Государственное предприятие ГП «УХИН»

<sup>2</sup>Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н. Бекетова

На украинских коксохимических предприятиях мышьяково-содовый способ применяется на трех установках и сохраняет свою привлекательность благодаря высокой степени очистки коксового газа, низким затратам на катализатор (белый мышьяк), хорошей устойчивости технологического режима к понижению соотношения H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub>. Сточные воды мышьяково-содовой очистки находят сбыт как строительные добавки и являются источником для получения тиосульфата технического. Одной из самых основных проблем способа является контроль расхода соды на образование балластных солей. Также мышьяково-содовый процесс имеет высокую чувствительность к присутствию смол, масел, нафталина и прочих органических примесей.

Основные преимущества рассматриваемого процесса связаны с протеканием окислительно-восстановительной реакции (ОВР) в поглотительном растворе, поэтому и основные проблемы обусловлены либо высокой интенсивностью протекания ОВР, либо ее блокированием. Для решения такой технологической дилеммы необходимо корректно применять способы защиты от чрезмерной или недостаточной регенерации раствора. Важным подспорьем для технологов служит правильная трактовка механизма реакций мышьякового комплекса, прежде всего, с сероводородом и кислородом воздуха, применяемого для регенерации поглотительного раствора. Способность поглотительного раствора к очистке характеризуется активностью мышьяковых соединений по отношению к сероводороду, на активность влияет, прежде всего, температура и расход воздуха, а также целый ряд факторов. Падение активности раствора может трактоваться как увеличением содержания «кислородных» соединений мышьяка (напр. NaH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>) в результате повышенного расхода воздуха, так и блокированием процесса массопереноса кислорода органическими примесями. Действия персонала цеха в первом случае будут направлены на сокращение расхода воздуха на регенерацию, или на его увеличение (во втором случае).

Следует отметить, что в технологических регламентах цехов мышьяково-содовой сероочистки процесс трактуется как реакции соединений пятивалентного мышьяка с различным содержанием кислорода и серы [1-2], а в стандартизированных методиках аналитического контроля вначале производят окисление трехвалентного мышьяка в As(V) перед определением его в форме тиосоли, окситиосоли или оксисоли. Существует несколько таких несоответствий, рассмотренных в [3-5], а один из ключевых вопросов является наличие и участие в процессе абсорбции-регенерации трехвалентного мышьяка.

Для подтверждения механизма превращений с изменением валентности мышьяка [3-5], а также в связи с анализом случая ухудшения процесса мышьяково-содовой сероочистки, при образовании лимонно-желтого коллоидного осадка в поглотительном растворе, нами выполнен электрохимический анализ поглотительных растворов одного из коксохимпредприятий Украины. Циклические вольтамперограммы определяли с помощью потенциостата EP-20 А, автоматически управляемого программой с помощью компьютера. Измерения проводились в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными электродами. В качестве индикаторного и вспомогательного электрода применили платиновые электроды, а значения электродных потенциалов измерялись относительно насыщенного хлорид серебряного электрода. Скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/сек. Корректность полученных вольтамперограмм была подтверждена получением известных пиков окисления-восстановления стандартного раствора гексацианоферрата калия.

На рис. приведен пример циклической вольтамперограммы рабочего раствора мышьяково-содовой сероочистки. На анодной ветви кривых идентифицированы пики в диапазоне 0,34-0,50 В относительно стандартного водородного электрода (с.в.э.), что соответствует окислению арсенитов. Подобный пик получен на щелочном растворе  $As_2O_3$  и при растворении  $As_2S_3$  (0,35-0,55 В с.в.э.) [6], а также в щелочном растворе  $As_2O_3$  (0,50 В с.в.э.) [7]. На катодной ветви циклической вольтамперограммы получен пик при 0,51-0,57 В, в наших экспериментах такой пик отсутствовал на отдельно исследованных растворах соды, тиосульфата, трех- и пятивалентного мышьяка, в том числе в присутствии сероводорода. Этот пик, по-видимому, связан с восстановлением промежуточных продуктов пятивалентного мышьяка в условиях рабочего раствора.

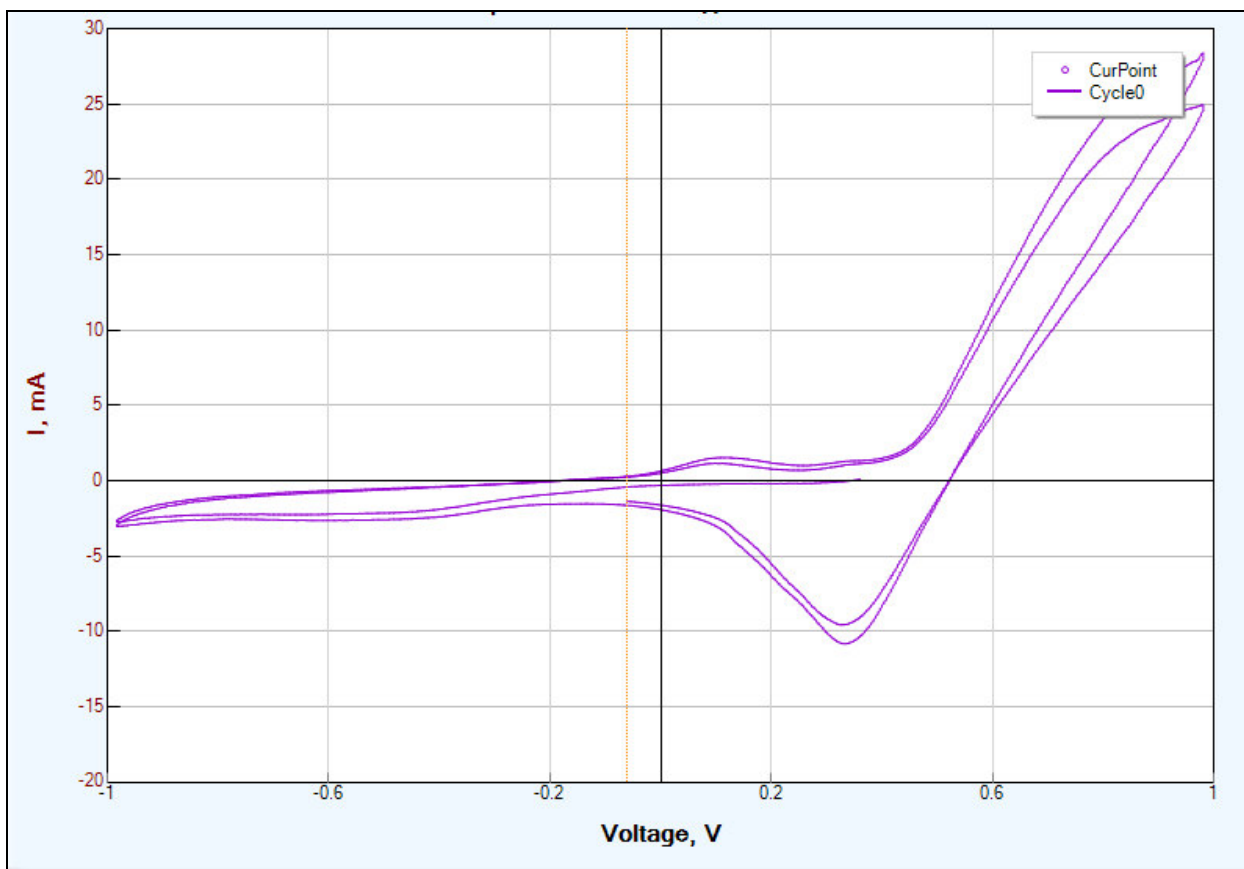


Рис. Циклическая вольтамперограмма поглотительного раствора мышьяково-содовой сероочистки

Использование метода циклической вольтамперометрии дает возможность обнаружить присутствие трехвалентного мышьяка в образцах поглотительных растворов мышьяково-содовой сероочистки. Трехвалентный мышьяк подвергается электрохимическому окислению при  $pH=7,5-8,0$  в диапазоне  $0,34-0,50$  В (с.в.э.).

Литература

1. Kohl A. L., Nielsen R.V. Gas purification. Houston, TX : Gulf Publishing Company, 1997. 1395p.
2. Справочник коксохимика. Под ред. Шелкова А.К. т.III. – М. : Металлургия, 1966. – 391с.
3. Нижегородцев В.И., Ульянов Б.А., Дошлов О.И. Влияние примесей на процесс регенерации мышьяково-содового раствора и их массспектрометрический анализ», Труды ИПИ, Серия химическая. – 1973. – С.220-224
4. Л.О. Соколик, Т.Ю. Спирина, Е.И. Вайль, С.А. Овчинникова, В.Н. Майданюк Определение активности поглотительного раствора сероочистки Кокс и химия 1989. – № 4. – с. 25 – 28
5. Bannikov L., Pochylko A., Nesterenko S. Interpretation of salt influence on the regeneration process of rich thioarsenate solution by oxidative reduction potential measurement // Chemistry & Chemical Technology. - 2016. – Vol. 10, No.1. – P.67-72
- 6 A.Kh. Darban, M. Aazami, A.M. Melendez, M.Abdollahy, I. Gonzalez Electrochemical study of orpiment ( $As_2S_3$ ) dissolution in a NaOH solution // Hydrometallurgy. – 2011. – V.105. – p.296-303.
7. P. Kedzierzawski, Z. Szklarska-Smialowska Oxidation of  $As^{3+}$  to  $As^{5+}$  on a gold electrode in aqueous solutions // Journal Electroanalytical Chemistry. – 1981. – V. 122. – P.269-278

### МОДИФІКОВАНІ F-PbO<sub>2</sub> АНОДИ

Загорулько С.Ю., Шмичкова О.Б., Лук'яненко Т.В.

Науковий керівник проф., д.х.н. Веліченко О.Б.

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпро)*

Як відомо, на поверхні PbO<sub>2</sub> локалізовані дві зони: гідратована, яка складається з іонів Pb<sup>2+</sup>, асоційованих із відповідною кількістю гідроксил-іонів, і кристалічна, в якій іони Pb<sup>4+</sup> у вузлах кристалічної решітки зв'язані з іонами оксигену O<sup>2-</sup>. Від розподілення оксигеновмісних частинок у цих зонах залежатиме не лише електрокаталітична активність матеріалу в цільовому процесі, але і його селективність за одночасного перебігу декількох реакцій.

У роботі вивчали вплив добавок іонів F<sup>-</sup> на електрокаталітичну активність діоксидносвинцевих анодів у реакціях електрохімічного окиснення о-нітроаніліну.

Введення в розчин флуорид-іонів приводить до значної переорієнтації зростаючих кристалів із одночасним зменшенням їх розмірів. За цього більшість напрямків зростання, за винятком трьох, виявляються повністю заблокованими. Спостережуваний ефект, імовірно, обумовлений адсорбцією флуорид-іонів на поверхні зростаючого плюмбум(IV) оксиду, що в свою чергу впливає на швидкість росту різних граней, створюючи пріоритетний напрямок в орієнтації кристалів. Це особливо помітно на початкових стадіях формування плюмбум оксиду за малого часу електролізу. Як випливає з мікрофотографій, за відсутності флуору в електроліті кристали сильно відрізняються за розмірами і хаотично орієнтовані, в той час як за наявності флуору ясно простежується зростання кристалів в напрямку кращої кристалографічної орієнтації, а кристали формуються близькі за розмірами. Описані вище відмінності в орієнтації плюмбум(IV) оксиду, синтезованого з базових та флуоровмісних електролітів, добре видно на фотографіях, отриманих методом атомно-силової мікроскопії.

Тобто, процес впровадження флуорид-іонів в зростаючий осад плумбум(IV) оксиду включає в себе як мінімум кілька стадій: доставка  $F^-$  до поверхні електрода за рахунок дифузії, їх адсорбція на  $PbO_2$  з наступним іонним обміном між гідроксильними групами і флуорид-іонами в аморфній зоні оксиду. За цього в об'ємі плумбум(IV) оксиду утворюється деяка кількість аморфного  $PbF_2$ , локалізованого, в основному, в гідратованій зоні оксиду.

Електроокислення органічних сполук проводили в комірці з розділеними катодним і анодним просторами  $j_a=50$  мА/см<sup>2</sup>. Об'єм аноліта становив 130 см<sup>3</sup>. Анолітом були водні розчини о-нітроаніліну наступного складу: фосфатний буфер (0,25 М  $Na_2HPO_4$  + 0,1 М  $KH_2PO_4$ ) +  $2 \cdot 10^{-4}$  М о-нітроанілін (рН=6.68), католітом – фосфатний буфер. В якості катода використовували сталеву пластинку, анода – немодифіковані та модифіковані флуором діоксидносвинцеві електроди. Площа електродів становила 2,5 см<sup>2</sup>.

Зміну концентрації барвника під час електролізу визначали шляхом відбору проб (об'ємом 5 см<sup>3</sup>) з певною періодичністю і вимірюванням оптичної щільності розчину в УФ і видимій області (область довжин хвиль 200-570 нм). Спектри поглинання розчинів, що містять органічні речовини, були отримані з використанням спектрофотометра СФ-46.

Результатами досліджень показали, що швидкість окиснення о-нітроаніліну на модифікованому флуорид-іонами плумбум(IV) оксиді в 1,7 рази вища, ніж на немодифікованому.

### **ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОСАЖДЁННОГО ЦИНКА В БЕСХРОМОВЫХ РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКА**

Грищенко Л.С.. магистрант, Иванова Н.П.. к.х.н., доцент, Матыс В.Г.. к.х.н., доцент  
*Белорусский государственный технологический университет*

На сегодняшний день наряду с интенсивным использованием стального оборудования требуется его надёжная защита от коррозионного воздействия среды, в которой оно эксплуатируется. Также экономия стальных конструкционных материалов, их рациональное использование неразрывно связаны с надёжной защитой от коррозионного воздействия окружающей среды. Среди многочисленных процессов нанесения защитных покрытий на стальные изделия цинкование занимает одно из ведущих мест. Однако ввиду высокой химической активности цинка необходимо проводить его пассивацию [1].

В связи с тем, что традиционные растворы пассивации на основе шестивалентного хрома, который относится к 1 классу опасности, наносят вред окружающей среде, в настоящее время проводится поиск растворов пассивации с менее вредными компонентами. Поэтому, для защиты цинка, кадмия и сплавов на их основе были разработаны конверсионные покрытия на основе соединений Cr (III) [2]. Однако в большинстве случаев хромитные пленки не обладают требуемой защитной способностью и требуют дополнительной последующей обработки. Использование растворов на основе молибдата натрия и ортованадата натрия показало удовлетворительные результаты по защитной способности получаемых на гальваническом цинке конверсионных покрытий [3, 4]. Исследованы растворы на основе молибдатов и фосфатов и установлено, что наилучшими защитными свойствами обладали пассивные пленки, полученные из растворов с отношением Мо/Р равным 0,66, известные под маркой MolyPhos 66 [5]. Однако устойчивость получаемых покрытий в камере солевого тумана значительно уступает хроматным покрытиям.

Целью данной работы является изучение химической пассивации цинковых покрытий в растворах на основе солей молибдена и фосфора, а также на основе солей молибдена и ванадия в том числе и с использованием ультразвуковой обработки раствора.

Осаждение цинка толщиной 9 мкм проводили на стальные образцы площадью 8 см<sup>2</sup>. В качестве электролита был выбран кислый электролит цинкования следующего состава: ZnCl<sub>2</sub> – 110 г/ дм<sup>3</sup>; KCl – 10 г/ дм<sup>3</sup>; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 30 г/ дм<sup>3</sup>; AC-66A – 35 мл/ дм<sup>3</sup>; AC-66B – 0,8 мл/ дм<sup>3</sup>. Перед пассивацией цинка проводили промывку образцов в проточной и дистиллированной воде, далее осветляли цинк в растворе азотной кислоты концентрацией 25 г/дм<sup>3</sup> в течение 15 с, после чего промывали образцы в проточной и дистиллированной воде с последующей пассивацией. Были выбраны растворы для пассивации на основе солей молибдена и фосфора, а также на основе молибдена и ванадия: 0,1 М Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> + 0,15 М Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Мо–Р), 0,1 М Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>+ 0,15 М NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (Мо–V). Пассивацию проводили без воздействия ультразвука и при воздействии на раствор ультразвука при температуре 20±1°С Число параллельных образцов 2. Время пассивации 1 и 3 минуты.

Защитные свойства пассивных пленок на цинковом покрытии оценивали методом капли, согласно которому использовали раствор ацетата свинца с концентрацией 50 г/дм<sup>3</sup> (ГОСТ 9.302–88). На поверхность образца наносили каплю раствора ацетата свинца диаметром ~ 5 мм в основании и фиксировали среднее время появления первых чёрных точек контактно осадившегося свинца (*t*). Чем больше время *t*, тем выше защитные свойства покрытий. Для каждого образца проводилось 5 параллельных определений.

Увеличение времени пассивации с 1 до 3 мин приводит к значительному повышению защитных свойств покрытий, а ультразвук незначительно увеличивает защитные свойства. Дисперсия результатов параллельных определений *t* очень большая (рисунок 1 а), что говорит о большой неоднородности пассивных пленок.

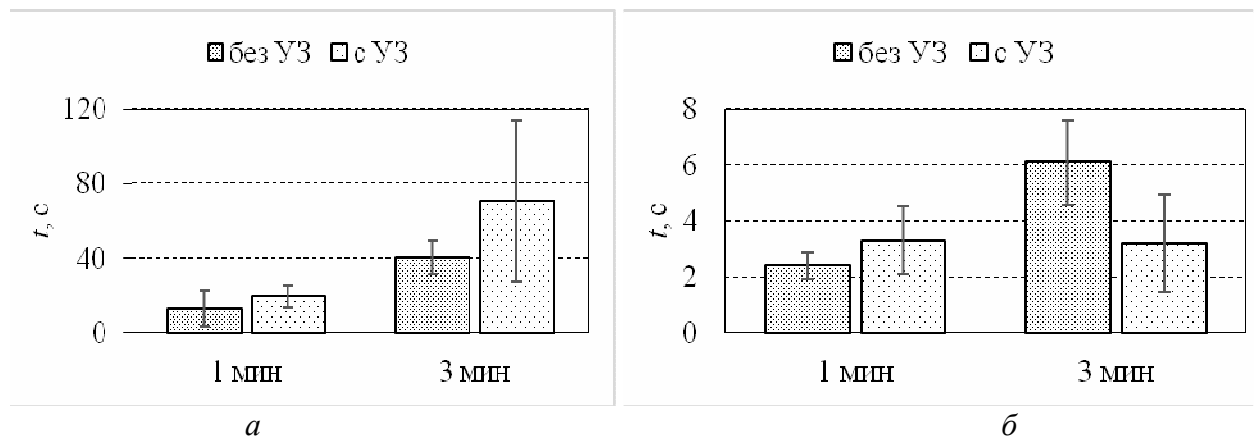


Рисунок 1 – Защитная способность покрытий (*t*), полученных из молибдат-фосфатных (а) и молибдат-ванадатных (б) растворов пассивации в зависимости от времени пассивации и использования УЗ.

Замена фосфата на ванадат в растворе пассивации привела к значительному снижению защитной способности покрытий (рисунок 1 б). Влияние ультразвука и времени пассивации в молибдат-ванадатном растворе на защитные свойства пассивных пленок незначительно.

Заключение. Замена фосфата на ванадат в молибдатном растворе пассивации цинка приводит к значительному снижению защитных свойств пассивных пленок. Увеличение времени пассивации и использование ультразвука в процессе пассивации

приводит к возрастанию защитных свойств пассивных пленок. Однако эффект ультразвука на защитные свойства покрытий находится в пределах погрешности эксперимента и является незначимым.

#### Литература

1. Окулов, В.В. Цинкование. Техника и технология / Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 2008. – 252 с.
2. Berger R., Bexell U., Grehk T.M. and Hörnström S.E., “A Comparative Study of the Corrosion Protective Properties of Chromium and Chromium Free Passivation Methods,” *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, No. 2, 2007, pp. 391–397.
3. Акулич, Н. Е. Коррозионные свойства и защитная способность конверсионных покрытий на основе молибдата натрия / Н. Е. Акулич, И. М. Жарский, Н. П. Иванова // Свиридовские чтения : сборник статей. Вып. 12. – Минск : БГТУ, 2016. – С. 32–39.
4. Ингибиторная защита оцинкованной стали ванадатом натрия / М. М. Борзых [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі, Серыя хімічных навук. – 2017. – № 3. – С. 22–28.
5. Walker D.E., Wilcox G.D. Molybdate based conversion coatings for zinc and zinc alloy surfaces □: a review // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2008. Т. 86, № 5. С. 251–259.

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПАРАМОЛИБДАТА АММОНИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТИ ЦИНКА ОТ КОРРОЗИИ

Матыс В. Г., к.х.н., доцент, Новикова Л.Н., к.х.н., доцент, Ашуйко В.А., к.х.н., доцент  
*Белорусский государственный технологический университет*

Вопросам повышения коррозионной стойкости оцинкованной стали в последнее время уделяется повышенное внимание со стороны разработчиков и потребителей процессов цинкования. Это объясняется все возрастающими требованиями к противокоррозионной защите изделий из оцинкованной стали, кузовов автомобилей, крепежа и т.д. При использовании оцинкованных изделий в замкнутых коррозионных средах актуальной является ингибиторная защита. Для уменьшения скорости коррозии оцинкованной стали в водной среде применяют следующие ингибиторы: кремненатриевую и двухромовонатриевую соль, гексаметафосфат натрия, ланолин, буру. Для защиты от коррозии, поверхность цинка подвергают фосфатированию. Фосфатированные поверхности изделия, как правило, должны быть подвергнуты последующей обработке с целью запечатывания поверхностных пор. Полное устранение пористости фосфотированных покрытий, получение оцинкованных изделий высокой коррозионной стойкости экологически безопасным способом можно достичь в растворах молибдатов. Добавки молибдатов в растворы ускоряют процесс фосфатирования и повышают коррозионную стойкость фосфата цинка [1, 2]. Молибдаты являются ингибиторами коррозии цинка, оцинкованной стали и других металлов [3,4]. Конверсионные покрытия на поверхности цинка полученные из растворов на основе молибдатов являются сложными системами, состоящими из нескольких соединений [5].

В работе исследована ингибиторная защита оцинкованной стали от коррозии в 3 % растворе NaCl в присутствии растворимого ингибитора коррозии парамоллибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  весовым и электрохимическим методами.

В качестве образцов для коррозионных испытаний были выбраны пластины горячеоцинкованной стали размером 20×20 мм. Испытания проводили методом погружения образцов на 24-96 часов в коррозионную среду 3 % раствор NaCl +  $x$  мМ  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , где  $x = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 1,5$ . В процессе выдержки образцов в

коррозионной среде фиксировался потенциал образцов относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения.

Коррозия образцов со временем происходит приблизительно линейно как в растворе без ингибитора (рис. 1, а), так и в присутствии ингибитора (рис. 1, б). Аппроксимацией измеренных значений потери массы образцов от времени по линейному закону  $\Delta m = K_m \cdot t$  был определен массовый показатель коррозии  $K_m$  (г/(м<sup>2</sup>·час)), из которого был рассчитан защитный эффект ингибитора  $Z$  (%) в исследованных растворах.

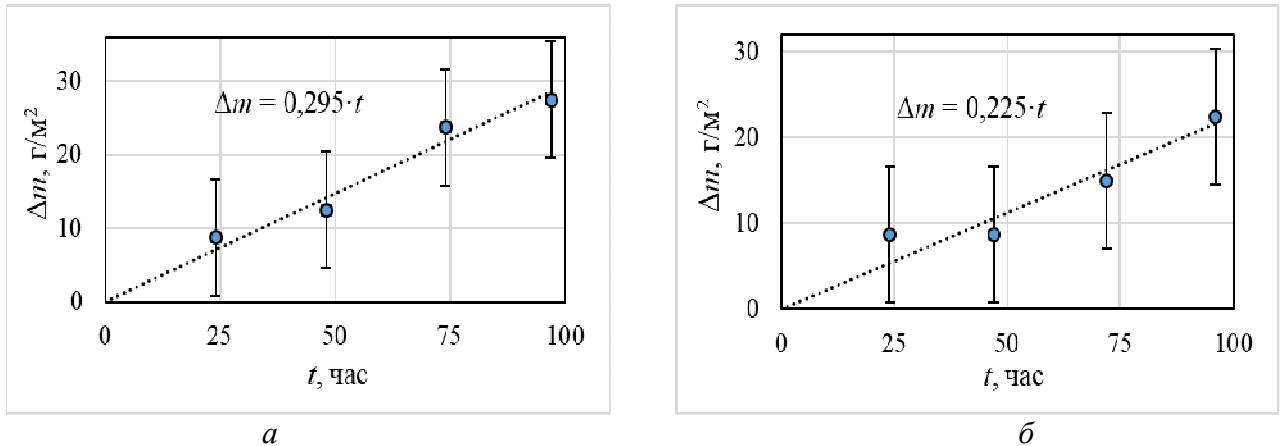


Рисунок 1 – Зависимость потери массы от времени в 3 % NaCl без ингибитора (а) и в присутствии 0,3 мМ (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> (б).

Введение в 3 % NaCl ингибитора в концентрации меньшей 0,3 мМ увеличивает массовый показатель коррозии (рис. 2, а) и, соответственно, защитный эффект ингибитора (рис. 2, б) оказывается отрицательным. Положительный защитный эффект ингибитора и снижение массового показателя коррозии отмечались при концентрациях ингибитора больших 0,3 мМ. Наибольший защитный эффект 42 % наблюдался при концентрации 1,5 мМ.

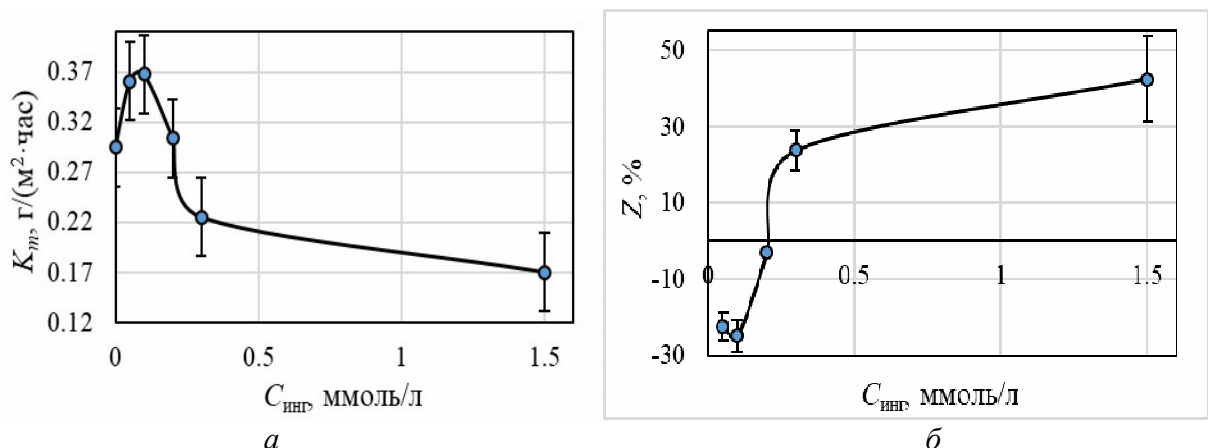


Рисунок 2 – Зависимость массового показателя коррозии (а) и защитного эффекта ингибитора (б) от концентрации (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> в 3 % NaCl.

Случайные ошибки определения потери массы были рассчитаны как 90%-ные доверительные интервалы по результатам 6-ти параллельных опытов в растворах 3 % NaCl и 3%NaCl + 0,05 мМ (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.

Стационарный потенциал горячеоцинкованной стали с увеличением концентрации ингибитора смещается в анодную область (рис. 3), указывая на более пассивный характер поверхности и на возрастание коррозионной устойчивости.

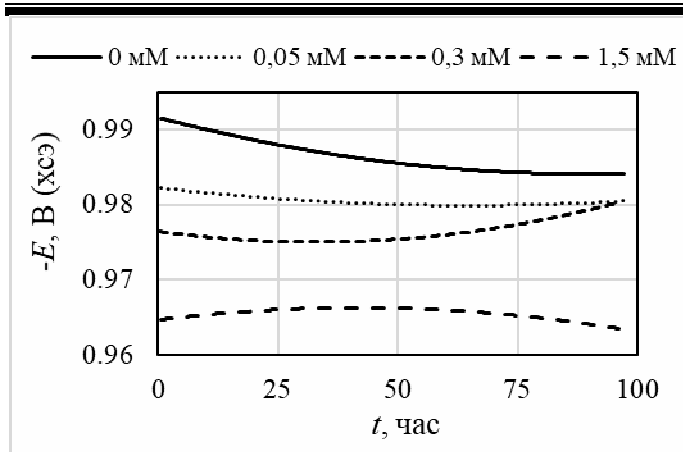


Рисунок 3 – Залежність потенціалу від часу в 3 % NaCl з додаванням  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .

По отриманим результатам можна зробити висновок, що для захисту оцинкованої сталі від корозії в нейтральних середовищах можливо застосування інгібітора корозії парамолибдата амоніа в концентраціях не менше 0,3 мМ. Захисний ефект інгібітора може досягати 42 %.

#### Література

1. Corrosion and protection characteristics of zinc and manganese phosphate coatings / A.M. Saliba-Silva, M.C.L. De Oliveira, I. Costa // *Materials Research*, 2005. – № 8. – P. 147.

2. A study of the mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates using the split cell technique / M. Iannuzzi, J. Kovac, G.S. Frankel // *Electrochim. Acta*, 2007. – № 52. – P. 4032.

3. The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5 M NaCl / K. Aramaki // *Corrosion Science*, 2001. – № 43. – P. 591.

4. A black phosphate coating for C1008 steel / G.Y. Li, L.Y. Niu, J.S. Lian, Z.H. Jiang // *Surface and Coatings Technology*. 2004. – № 176. – P. 215.

5. Growth and corrosion behavior of molybdate passivation film on hot dip galvanized steel / L.U. Jin-tang [et al.] // *South China University of Technology*. 2003. – Vol. 13 №1 – P. 1.

5. Growth and corrosion behavior of molybdate passivation film on hot dip galvanized steel / L.U. Jin-tang [et al.] // *South China University of Technology*. 2003. – Vol. 13 №1 – P. 1.

## РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КОКИЛЬНОГО ЛИТЬЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД ЮГА БЕЛАРУСИ

Климош Ю.А., к.т.н., доц.; Баранцева С.Е. к.т.н., доц.

*Белорусский государственный технологический университет*

Целью работы является создание новых составов разделительных покрытий с комплексом заданных функциональных свойств и использованием в качестве тугоплавких наполнителей недефицитных отечественных магматических горных пород кристаллического фундамента юга Беларуси – гранитоидов и базальта.

Процесс литья в кокиль начинается с обработки его внутренней поверхности разделительными покрытиями (так называемыми красками), основным назначением которых является предотвращение взаимодействия расплавленного металла с материалом форм или стержней [1–3]. Для этой цели в состав покрытия вводят вещества повышенной огнеупорности на различных связующих. В литейной практике в основном используют разделительные покрытия, представляющие собой суспензии, включающие огнеупорный наполнитель (основу), связующее, суспензирующее вещество, растворитель (воду или органическую жидкость) и вспомогательные компоненты (например, структурирующие добавки, смачиватели, антисептики).

При разработке составов разделительных покрытий особое внимание уделяется фосфатным связкам [4], поэтому нами было использовано алюмофосфатное связующее (АФС), а в качестве наполнителя – компоненты, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Вид и химический состав наполнителей

| Вид наполнителя | Содержание оксидов, % |                                |      |      |  |  |                  |                               |      |      |
|-----------------|-----------------------|--------------------------------|------|------|--|--|------------------|-------------------------------|------|------|
|                 | SiO <sub>2</sub>      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | FeO+<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O+<br>Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | MnO  | ппп  |
| Гранитоиды      | 61,64                 | 14,86                          | 4,38 | 3,32 | 8,94                                   | 2,52                                   | 0,93             | 0,35                          | 0,19 | 2,87 |
| Базальт         | 46,11                 | 11,49                          | 5,0  | 7,87 | 14,0                                   | 4,30                                   | 1,74             | 0,31                          | –    | 9,18 |

Важнейшей практической характеристикой алюмофосфатных связок является прямая зависимость их огнеупорности от состава, в частности от мольного соотношения P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [4]. Для проведения исследований использовалась связка с вышеуказанным соотношением, составляющим 3/1.

Наполнители являются разделительной основой покрытий и представляют собой порошкообразные полидисперсные материалы, от гранулометрического состава которых во многом зависят эксплуатационные свойства покрытий. Размер фракций наполнителя составлял 250 – 100 мкм. На первом этапе была исследована возможность получения разделительных покрытий определенной консистенции (суспензий) с необходимыми теологическими характеристиками путем экспериментального подбора соотношений «наполнитель / связка», которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Экспериментальные соотношения «наполнитель / алюмофосфатная связка»

| Наполнитель | Массовое соотношение «наполнитель / АФС» |        |       |       |       |       |     |       |       |       |     |
|-------------|--|--------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|-----|
|             | 1:1                                      | 1,25:1 | 1,4:1 | 1,5:1 | 1,7:1 | 1,9:1 | 2:1 | 2,2:1 | 2,4:1 | 2,7:1 | 3:1 |
| Гранитоиды  | +  | +      | +     | +     | +     | +     | +   | +     | +     | +     | +   |
| Базальт     | +  | +      | +     | +     | +     | +     | +   | +     | +     | +     | +   |

Установлено, что наиболее благоприятным соотношением «наполнитель / АФС» является 1,9:1–2,2:1, а экспериментально определенная оптимальная влажность суспензии составляет 50–60 %.

Основным критерием определения пригодности покрытия для использования в качестве защиты кокилей от пригара является отсутствие прилипания охлажденного алюминиевого расплава к его поверхности. Предварительная подготовка заготовок из стали Ст 45 включала стадии обезжиривания и травления в растворе ортофосфорной кислоты. Опыты показали, что нанесение покрытия на непротравленную поверхность металла приводило к образованию пористой текстуры и, соответственно, недостаточной прочности сцепления с матрицей. Результаты лабораторного испытания на контакт с расплавом алюминия разработанных покрытий приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Визуальная оценка покрытий, нанесенных на стальные образцы

| Характеристики покрытия | Наполнитель        |                    |
|-------------------------|--------------------|--------------------|
|                         | Гранитоидные отсеы | Базальтовая порода |
| Цвет                    | Темно-серый        | Серо-коричневый    |
| Прочность сцепления     | Достаточная        | Достаточная        |

Аналогично был испытан контрольный образец стальной подложки без защитного покрытия. Температура расплава алюминия при разливе на поверхность стальных образцов составляла 720±15 °С.

Алюминиевый образец в виде диска без особых усилий отделялся от поверхности обработанных обоими покрытиями стальных образцов, причем само покрытие не растрескивалось и прочно удерживалось на поверхности стальной подложки. Образцы, отлитые на стальную заготовку без использования защитного слоя покрытия, прилипали к ее поверхности, что подтверждает эффективность разработанных разделительных покрытий при литье расплавов алюминия и изготовлении отливок надлежащего качества.

Функциональные свойства разделительных покрытий сохранялись при многократной отливке расплава алюминия на стальную подложку.

Таким образом, компонентная композиция разработанных разделительных покрытий представлена связующим (алюмофосфатная связка); наполнителем (тонкомолотые гранитоидные породы или базальт); растворителем (вода). Для предотвращения оседания частиц наполнителя целесообразно добавление небольшого количества глины или каолина. Установлено оптимальное количественное содержание вышеуказанных ингредиентов для получения разделительных покрытий с удовлетворительным комплексом требуемых свойств.

Важным положительным экономическим фактором является доступность и невысокая стоимость рекомендуемых для использования в качестве наполнителей природных материалов, а именно гранитоидных и базальтовых пород. Простота изготовления АФС и низкие цены на реагенты, а также небольшое количество оборудования, требуемого для синтеза разделительных покрытий, позволяет организовать их рентабельное производство на существующих предприятиях. Разработанные составы разделительных покрытий проходят апробацию в цехе алюминиевого литья ОАО "Управляющая компания холдинга "Минский моторный завод" при изготовлении алюминиевых отливок литьем в кокиль, после чего будут сделаны выводы о возможности его практического использования в цветной металлургии при получении отливок высокого качества и сложной конфигурации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Валисовский, И.В. Пригар на отливах: монография. – М.: Машиностроение, 1983. – 192 с.
2. Берг, П.П. Качество литейной формы: монография. – М.: Машиностроение, 1971. – 286 с.
3. Васильев, В.А. Физико-химические основы литейного производства: учебник. – М.: Изд-во МГТУ, 1994. – 320 с.
4. Судакас, Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. Санкт-Петербург. – 2008. – С. 45, 105-114.

**ТЕХНОЛОГІЯ-2018**  
**матеріали,**  
**XXI міжнародної науково-технічної конференції**  
20 - 21 квітня 2018 року  
м. Сєвєродонецьк  
Частина 1

Підписано до друку 26.04.2018р.  
Формат 60×90 1/16. Папір офсетний.  
Друк на різнографі. Умовн. друк. арк. 3,0. Обл. – видав. арк. 0,89.  
Тираж 300 прим. Зам. 134.

Поліграфічний центр  
видавництва Східноукраїнський національний університет  
ім. Володимира Даля  
пр. Центральний, 59-а, м. Сєвєродонецьк, 93400

