ISBN 978-617-7478-20-0

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДВНЗ «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

Всеукраїнський конкурс
студентських наукових робіт
зі спеціальності

«Хімічна технологія та інженерія»

Збірник тез доповідей
підсумкової науково-практичної конференції

ДНІПРО ~ 2018

ЗМІСТ

ВИКОРИСТАННЯ БІОМАСИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА АЛЬТЕРНАТИВНИХ ВИДІВ ПАЛИВ
Богдан І.С., Коверя А.С., Кєуш Л.Г. 7
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТИПУ ОРГАНІЧНОГО РОЗЧИННИКА НА ОДЕРЖАННЯ ВОЛОКНУВАТИХ КРЕМНЕЗЕМИСТИХ ПОРОШКІВ
Тополь М.Є., Олійник Д.Ю., Скородумова О.Б. 10
ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ МОТОРНИХ ОЛИВ З МАГНІТНИМ ПОЛЕМ
Гудзь А.В., Терновенко С.В. 13
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОСАДЖЕННЯ СПЛАВІВ Ni-V З ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ
Байрачний Б.І., Фіногенов О.М., Желавська Ю.А. 15
ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПОДРІБНЕННЯ ТВЕРДИХ СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНОЇ ГАЛУЗІ
Моцарь А.В., Манойло Є.В. 18
ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМОУТВОРЕННЯ КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ СТАЛЕЙ В ГАЛЬВАНОСТАТИЧНОМУ РЕЖИМІ
Двуреченський С.В. 22
ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧА ТЕХНОЛОГІЯ МАГНЕЗІАЛЬНИХ В'ЯЖУЧИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІТЧИЗНЯНОЇ СИРОВИНИ
Тараненкова В.В., Шабанова Г.М., Чуприна К.В., Радецька О.О. 26
ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ NIO-ПЛІВОК ОТРИМАНИХ ХІМІЧНИМ МЕТОДОМ НА ПОВЕРХНІ СИЛІКАТНОГО СКЛА
Зінченко А.О., Яценко А.П. 29
КОМПОЗИЦІЙНІ ЙОНООБМІННІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ СЛАБКОКИСЛОТНОЇ КАТІОНООБМІННОЇ СМОЛИ ТА ЦИРКОНІЙ ГІДРОГЕНФОСФАТУ
Комар О.В., Пономарьова Л.М., Дзязько Ю.С. 33
МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ СТАБІЛІЗАЦІЇ ЕМУЛЬСІЙ ЗА ПІКЕРІНГОМ ТВЕРДИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ
Каширіна Я.О., Сокольський Г.В. 36
ОПТИМІЗАЦІЯ ЗМАЩУВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ У МЕТАЛЕВИХ ТРИБОПАРАХ
Семенюк Б.Я. 40

ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛОНАПОВНЕНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ
Паньків М.П., Кучеренко А.М., Моравський В.С. 43
ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА МОНТМОРИЛОНІТУ
Хамула Н.В., Красінський В.В., Антонюк В.В. 47
ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕТВОРЕНЬ В РЗЕ-ВМІСНИХ СИСТЕМАХ НІТРАТНИХ ПРЕКУРСОРІВ У ПІДГОТОВЧИХ СТАДІЯХ ФОРМУВАННЯ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ
Дрючко О.Г., Стороженко Д.О., Ханюков В.О., Ємець В.Ю. 51
ОТРИМАННЯ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ МІДІ, СРІБЛА ТА ЗОЛОТА ШИРОКОЇ КОЛІРНОЇ ГАМИ НА СКЛООСНОВІ, ЩО НЕ МІСТИТЬ СВИНЦЮ
Приходько А.В., Науменко С.Ю., Рижова О.П. 55
ОТРИМАННЯ СТІЙКИХ ПАРАФІНОВИХ ЕМУЛЬСІЙ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
Шаповалова А.В., Крутько І.Г., Каулін В.Ю. 59
ОТРИМАННЯ ТИТАНОВИХ ПОКРИТТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ Ti_2O_3
Тарасенко Є.В., Рижова О.П., Науменко С.Ю. 63
ПОЛІПОНЕНИ НА ОСНОВІ 1,2-ЕПОКСИ-4,7-ДИОКСОНОНЕН-8 І ТЕТРАГІДРО-1,4-ОКСАЗИНУ ЯК ПРИСКОРЮВАЧІ ПРОЦЕСУ СЕДИМЕНТАЦІЇ БЕНТОНІТОВОЇ ГЛИНИ З ВОДНОЇ УСПЕНЗІЇ
Янова О.С., Свердліковська О.С. 67
РОЗРОБКА ГАЗОГІПСУ З ВИКОРИСТАННЯМ РІЗНИХ ГАЗОУТВОРЮВАЧІВ
Бабій А.І., Мусіна А.О., Сігунов О.О., Кравченко Т.В. 71
РОЗРОБКА ІННОВАЦІЙНИХ ВОДООЧИСНИКІВ ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ НАСЕЛЕННЯ УКРАЇНИ ЯКІСНОЮ ПИТНОЮ ВОДОЮ
Борисов І.О., Гевод В.С. 75
РОЗРОБКА КВАРЦОВОЇ КЕРАМІКИ З ПОКРАЩЕНИМИ ТЕХНОЛОГІЧНИМИ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ
Ольховська К.М., Хоменко О.С. 79

РОЗРОБКА МОБІЛЬНОЇ УСТАНОВКИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА РІДКИХ ДОБРИВ
Варуха Д.О., Ільченко А.О., Скиданенко М. С. 81
РОЗРОБКА РЕЦЕПТУРИ ЗВОЛОЖУЮЧОЇ СИРОВАТКИ ДЛЯ ОБЛИЧЧЯ ТА КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ГОТОВОГО ПРОДУКТУ
Миргородська В.Д., Авдієнко Т.М. 82
РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВІБРОПРЕСОВАНОГО ШАМОТНОГО ЛЕГКОВАГУ
Плетюк В.Є., Скородумова О.Б. 85
РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВОГНЕСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ КОСТЮМІВ ПОЖЕЖНИХ НА ОСНОВІ ЛУЖНИХ ЗОЛІВ ТЕТРАЕТОКСИСИЛАНУ
Крадожон В.А., Потоцький Є.С., Скородумова О.Б. 88
РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ КЕРОВАНОЇ ДЕПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ПОЛІЕФІРІВ
Костюк І.М., Сова Н.В. 92
РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ
Савчук Б.П., Слєпцов О.О. 96
ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕТИ МОДИФІКАЦІЇ ГРАНУЛЬОВАНИХ НІТРАТІВ ЦЕЛЛЮЛОЗИ ПЛАСТИФІКАТОРАМИ
Середа В.І., Тищенко С.Д. 100
ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ НІКЕЛЕВИХ ПОКРИТТІВ З ПІДВИЩЕНОЮ КОРОЗІЙНОЮ СТІЙКІСТЮ В УМОВАХ ТРОПІЧНОГО ВОЛОГОГО КЛІМАТУ
Підбуртний М.О., Кохановський Я.В., Ущаповський Д.Ю., Лінючева О.В. 104
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ АЗОТНО-ФОСФОРНИХ РОЗЧИНІВ
Савенков А.С., Семенцова Т.Ю. 105
ФЛЕКСОГРАФСЬКІ ПОЛІГРАФІЧНІ ФАРБИ
Пономаренко І.О., Свердліковська О.С. 109
ХІМІЧНЕ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД, ЗАБРУДНЕНИХ БАРВНИКАМИ ТА ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ
Редька К.В., Солодовнік Т.В. 112
ІМЕННИЙ ВКАЗІВНИК 117

ВИКОРИСТАННЯ БІОМАСИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА АЛЬТЕРНАТИВНИХ ВИДІВ ПАЛИВ

Богдан І.С., Коверя А.С., Кєуш Л.Г.

Національна металургійна академія України, м.Дніпро

На сьогоднішній день завдання отримання і використання альтернативних палив є одним з ключових для промисловості, що обумовлено шкідливим впливом на навколишнє середовище і високою вартістю традиційних енергоносіїв – вугілля, природного газу та нафти. Проблеми, які виникають при використанні викопного палива намагаються вирішувати за рахунок впровадження альтернативних, дружній до навколишнього середовища, речовин. Але для широкого застосування альтернативних палив необхідним є вимога по якості – їх властивості повинні бути не гіршими за традиційні аналоги.

Актуальність роботи полягає в тому, що безліч споживачів висуває різні вимоги до палив і відновників (металургійні, хімічні, енергетика), при виробництві і використанні яких утворюються шкідливі речовини. В умовах підвищення вартості традиційних вуглецевих палив і відновників, а також враховуючи їх вплив на утворення парникових газів, вирішенням проблеми отримання металургійних палив і відновників потрібної якості може стати застосування поновлювальних CO_2-нейтральних речовин, як біомаса. При цьому розглядається питання мінімізувати викиди парникових газів за рахунок встановлення циклу поглинання та викидів парникових газів за принципом – «що викидається, те й поглинається».

Мета роботи – дослідження впливу добавок біомаси на спікливі властивості вугільної шихти і якість отриманого палива і відновників.

Об’єкт розробки – технологія отримання металургійного палива і відновників шляхом сумісного піролізу вугілля і біомаси.

Дослідження впливу біомаси на вугільну шихту виконували за допомогою дилатометра ІГК-ДМетІ-4 і методу Рога. Використовували наступну біомасу: лушпиння соняшника, солому та деревину, у кількості 1, 3 та 5 % мас. Склад вугільної шихти був наступний, %, мас.: Г – 30; Ж – 30; К – 30; ПС – 10. Технічний аналіз шихти: W^a – 1,6 %, A^d – 9,2 %, V^{daf} – 30,0 %, S_t^d – 1,37 %. Пластометричні показники: товщина пластичного шару (y) – 12 мм, пластометрична усадка (x) – 21 мм. Результати дослідженнь наведені в таблиці 1. Вплив біомаси на зміну індексу спучування представлений графічно на рисунку 1.

Вплив лушпиння соняшника і деревини на показник I_c вугільної шихти був однаковим. Добавка соломи мала різнонаправлений вплив зі зростанням добавки до 3% мас. показник підвищився, а при 5% мас. вже був нижчій за еталон (вугільна шихта). Слід відзначити, що показники I_c знаходилися в межах похибки досліду, тому можна говорити лише про тенденції зміни властивостей.

Таблиця 1 – Характеристика дилатометричних показників і індексу Рога

Найменування проби	Кількість добавки, %	Іс, мм	$П_п$, с	$П_с$, с	Індекс Рога $RI_{ср}$, од.
Вугільна шихта	–	5	405	95	19
Лушпиння соняшника	1	7	395	95	22
	3	7	440	120	22
	5	7	420	185	22
Солома	1	6	410	150	22
	3	6	420	130	23
	5	4	430	130	22
Деревина	1	7	440	140	19
	3	7	410	150	22
	5	7	410	200	23

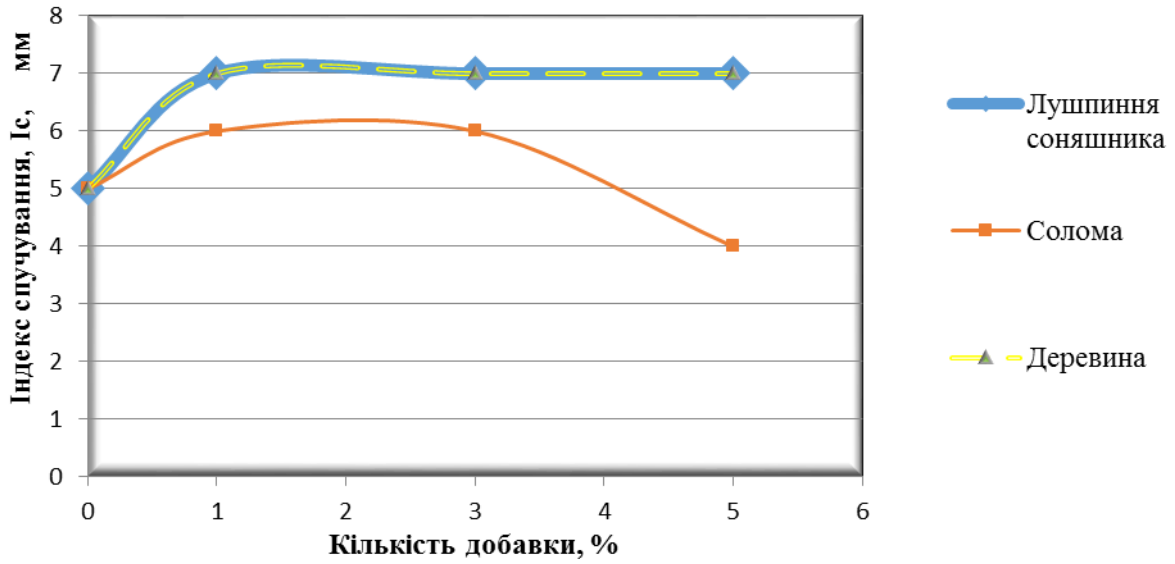


Рисунок 1 – Зміна індексу спучування від виду і кількості добавок

Лінійний вплив на зміну $П_п$ мала добавка соломи – зі збільшенням добавки підвищувався показник $П_п$. Дві інші добавки здійснювали різнонаправлений влив на $П_п$. Так при додаванні 1% мас. деревини $П_п$ різко підвищився, а при внесенні 1% мас. лушпиння помітно знизився. При добавках 3% цей вплив мав вже іншу картину – $П_п$ зріс для лушпиння і майже порівнявся з даними вугільної шихти при додаванні деревини. При додаванні 5% мас. біомаси показник $П_п$ підвищився для всіх наважок – найбільш для соломи, потім лушпиння і майже не змінився для деревини.

Найбільш помітний вплив на $П_с$ вугільної шихти мала деревина – $П_с$ підвищувався при підвищенні кількості добавки і $П_с$ мав найбільше значення для 5% мас. Помітний ріст $П_с$ надав 1% мас. добавки соломи, хоча при подальшому її внесені $П_с$ зберігався на одному рівні – нижчому за 1% добавки. На відміну від соломи більш значний вплив на $П_с$ здійснила добавка лушпиння соняшника, яка показала найбільші значення при додаванні 5% мас. Достатньо різнонаправлений вплив добавок біомаси на часові

дилатометричні показники можна пояснити різницею у теплотехнічних характеристиках різної біомаси і кам'яного вугілля.

Результати дослідження по визначенню спікливої здатності за показником індексу Рога графічно зображенні на рисунку 2.

Як видно, всі добавки не погіршують якість суміші, а навпаки сприяють зростанню спікливої здатності. Результати знаходяться практично у межах похибки, але показують тенденцію до підвищення індексу Рога у порівнянні з еталоном. Найбільше значення RI спостерігається для добавки 3% мас. соломи і 5% деревини.

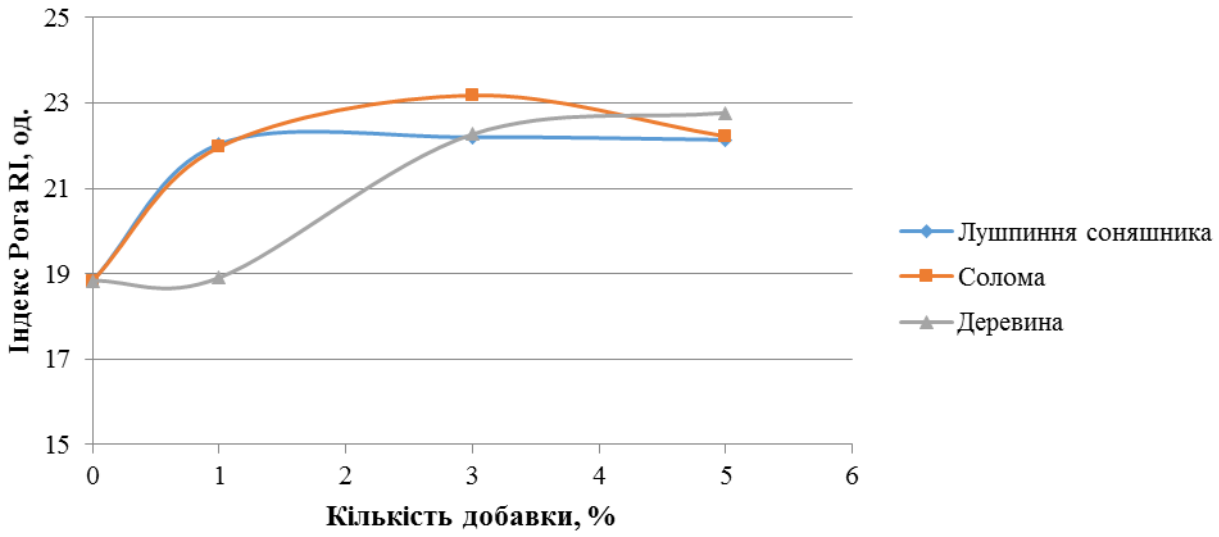


Рисунок 2 – Зміна індексу Рога в залежності від виду і кількості добавки

В рамках цих досліджень, також був проведений спільний піроліз біомаси з шихтою. Розглядаючи вплив біомаси слід зазначити, що добавки деревини призводять до погіршення фізико-механічних властивостей палив. Покращення структурної міцності (СМ) і абразивної твердості (АТ) коксів спостерігається при додаванні 1 і 3% лушпиння соняшника і соломи. Також незначне підвищення АТ спостерігається для добавки 5% лушпиння соняшника.

Таким чином, відповідно до отриманих результатів, можна говорити про те, що вплив біомаси на вугільну шихту при добавках до 5% не призводить до погіршення спікливих властивостей і до значного зниження фізико-механічних властивостей палив і відновників. Тому можна рухатись в напрямку отримання найбільш підходящих альтернативних палив за участю біомаси, враховуючи при цьому вимоги основних споживачів.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТИПУ ОРГАНІЧНОГО РОЗЧИННИКА НА ОДЕРЖАННЯ ВОЛОКНУВАТИХ КРЕМНЕЗЕМИСТИХ ПОРОШКІВ

Тополь М.Є., Олійник Д.Ю., Скородумова О.Б.

Національний університет цивільного захисту України, м.Харків

Успіх клінічного використання композиційних матеріалів у стоматології більшою мірою залежить від вибору і якості наповнювача, тому актуальної є розробка кремнеземистого наповнювача за допомогою золь-гель технології, контролюючи параметри якої, можна регулювати фазовий склад й дисперсність синтезованого порошку, що забезпечує конкурентоспроможність продукції, тому що ця технологія менш енергоємна, у порівнянні з технологією синтезу наповнювачів зі стекол.

Однак залишається нез'ясованим питання прогнозування морфологічних особливостей часток порошку із золь-гель передісторією.

Ціль роботи – дослідити вплив типу органічного розчинника на механізм гелеутворення в золях тетраетоксисилану й морфологічні характеристики одержуваного кремнеземистого порошку.

Для досліджень використовували технічний етилсилікат – 40 або тетраетоксисилан, які гідролізували в кислому середовищі в присутності органічних розчинників: етанолу, ацетону, бутанолу, етилацетату й бутилацетату.

Одержаний золь витягали вручну методом занурення голки й різкого її підняття з розчину. При цьому тонкий струмінь, що стікав з голки, розтягувався у волокно й підсихав на повітрі.

Отримані волокна сушили в сушильній шафі й вивчали під мікроскопом.

При використанні, як розчинник бутанолу, волокна вручну витягнути не вийшло, мабуть, внаслідок низької швидкості висихання товстого струменя золю на повітрі.

Встановлено, що, товщина волокон залежить від виду розчинника. Найбільш тонкі волокна одержували при використанні етанолу. При використанні ацетону діаметр волокон змінювався від 5 до 20 мкм. Волокна мали поверхневі дефекти у вигляді поперечних посічок, що знижувало їхню еластичність. При використанні етилацетату навіть на волокнах з більшим діаметром посічки були відсутні. Еластичність таких волокон була максимальна.

Досліджували вплив виду органічного розчинника на процес термодеструкції гелів етилсилікату.

На кривих ДТА гелів, отриманих з використанням етанолу й бутанолу, присутній глибокий ендотермічний ефект при 120-125°С, об'єднує два ефекти при 90 і 150°С и супроводжується втратою маси близько 2,5 мас.%. Мала втрата маси при нагріванні до 150°С, мабуть, пояснюється виділенням залишкового спирту й води, тому що основна маса цих компонентів випаровується в процесі готування гелю.

Як видно на графіку втрати мас, найменші втрати виходять при використанні етанолу. При цьому найбільша втрата маси спостерігається в гелі, приготовленому з використанням ацетону. Процес значної втрати маси завершується при досягненні температури (470-620°С) залежно від розчинника.

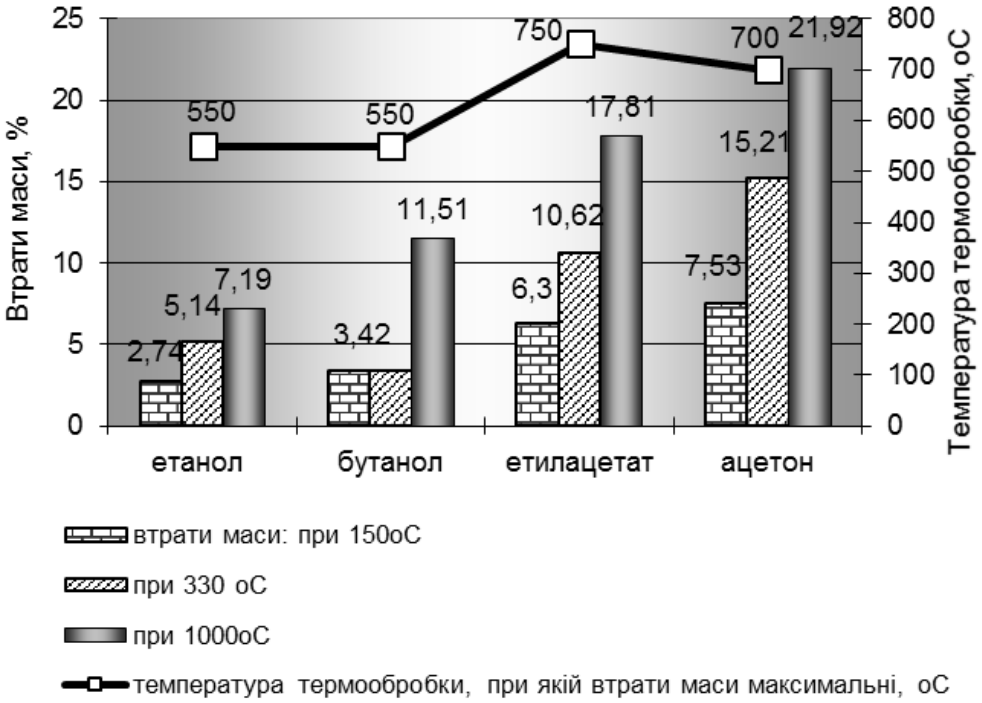


Рисунок 1 – Втрати маси досліджуваних гелів за результатами ДТА

Досліджували вплив умов проведення гідролізу на характер поліконденсації експериментальних золів. По величині відношення інтенсивності смуги коливань Si-O при 1080 $см^{-1}$ до її напівширини визначали характер поліконденсації в золях SiO_2.

Гарячий гідроліз у закритому об'ємі перешкоджає видаленню розчинника, що зміщує рівновагу оборотної реакції гідролізу вліво, убік утворення вихідних компонентів. При цьому поліконденсація, що протікає паралельно й послідовно реакції гідролізу ТЕОС, приводить до утворення гелевих часток різного розміру й ступеня конденсації. Частина з них перетерпіла внутрішньобульну конденсацію, з утворенням силоксанових місткових зв'язків і клатратів води й спирту. Тому відношення I/d максимально. При проведенні гарячого гідролізу у відкритому об'ємі етанол – продукт реакції гідролізу – вільно випаровується з поверхні нагрітої суміші. Рівновага реакції гідролізу зміщується вправо, однак нагрівання кислого гідролізату провокує інтенсифікацію процесу поліконденсації, що на спектрах проявляється деяким зниженням I/d.

Зниження швидкості поліконденсації при проведенні холодного гідролізу забезпечує зменшення відношення I/d до 0,003. Неоднорідності в холодному гідролізаті можуть з'являтися внаслідок занадто тривалого перемішування, коли асоціати міцел полікремнієвої кислоти що сформувалися, не встигши утворити хімічні зв'язки, знову руйнуються. При

цьому, очевидно, також має місце внутришньоглобульна поліконденсація, що приводить до формування неоднорідного гелю.

За результатами ІЧ-спектроскопії було встановлено, що найменше значення I/d має зразок отриманий при холодному гідролізі у відкритому об'ємі.

Досліджували вплив режиму гідролізу на процеси термодеструкції гелів. Якщо припинити перемішування гідролізату після завершення реакції гідролізу, колоїдні частки полікремнієвої кислоти починають рости, і тим швидше, чим більше поблизу їх перебуває кислотного каталізатора. При цьому створюється неоднорідність колоїдного розчину, у якому присутні асоційовані колоїдні частки різного розміру, що різняться ступенем поліконденсації: сітчасті полімери (надлишок кислоти) і лінійні полімери (нестаток кислоти).

Зроблені припущення підтверджуються мікроскопічним методом аналізу: тонкі й еластичні волокна були отримані при проведенні холодного гідролізу, а використання гарячого гідролізу привело до збільшення діаметра волокон і зниженню їхньої еластичності.

Вивчення гелів і волокон з них за допомогою скануючої мікроскопії підтверджують наші припущення: волокна з гелю, отриманого із застосуванням холодного гідролізу, однорідні, без видимих розшарувань. Волокно має дуже гладку поверхню без посічок. При термообробці при 600°С спостерігається початок утворення лусочок кристобалита в місцях розвитку напруг.

Таким чином, у результаті проведених досліджень установлено, що технологічні параметри готування золів у значній мірі впливають на процеси поліконденсації гідролізу етилсилікату. Для одержання тонких еластичних волокон необхідно використовувати холодний гідроліз у закритому об'ємі при тривалості перемішування, що забезпечує найбільш повне завершення реакції гідролізу.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ МОТОРНИХ ОЛИВ З МАГНІТНИМ ПОЛЕМ

Гудзь А.В., Терновенко С.В.

Національний авіаційний університет, м.Київ

Створення сучасних, високоефективних та екологічно безпечних умов роботи механізмів по обробці вуглеводневих середовищ потребують розробки та запровадження нових технологій для інтенсифікації хіміко-технологічних процесів і вдосконалення заходів по ресурсо- та енергозбереженню. Тому питання відносно підвищення експлуатаційних властивостей робочих рідин, у тому числі магнітним полем (МП), є однією із складових при розгляданні пріоритетних напрямків підвищення експлуатаційних характеристик МС.

Виконана робота полягала у дослідженні зміни енергетичного стану оливи М10Г2к, що знаходиться під дією МП, шляхом пропускання через неї променя білого світла і визначення енергетичних аспектів взаємодії оливи з МП, що дозволить регулювати інтенсивність зношування поверхонь тертя в середовищах, оброблених МП [1-4].

Для визначення зміни енергетичних параметрів оливи в МП нами сконструйовано пристрій для оцінки енергоінформаційного стану рідких вуглецевих матеріалів (рис. 1), яке складається з: комп'ютера для фіксації зміни кольору в рідинних вуглецевих матеріалах *1*; джерел світла *2*; об'єктиву для обробки світла *3*; постійних магнітів *4*; діелектричній скляній ємності *5*, у оякій знаходиться досліджуваний матеріал; мікроскопа «МПД-1У11» *6*; фотокамери «QuickCam Express» *7*.

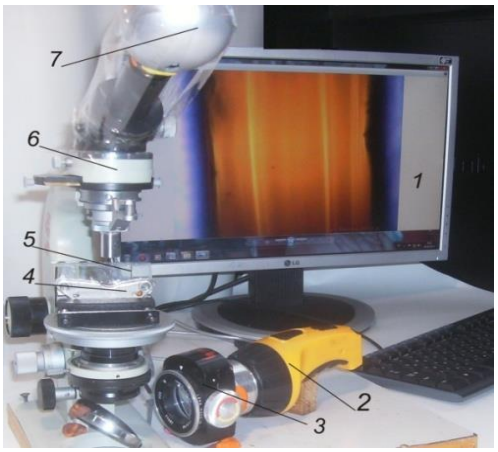


Рисунок 1 – Прилад для оцінки енергоінформаційного стану рідких вуглецевих матеріалів у магнітному полі: *1* – комп'ютер для фіксації зображення енергоінформаційних змін у рідких вуглецевих матеріалах; *2* – джерело світла; *3* – об'єктив для обробки світла; *4* – остійні магніти; *5* – діелектрична скляна ємність; *6* – мікроскоп «МПД-1У11»; *7* – отокамера "QuickCam Express"

Діелектричну скляну ємність *5* розміщують між двома постійними магнітами *4*. Далі її наповнюють рідким вуглецевим матеріалом і розміщують на оптичній осі мікроскопу *6*. Потім за допомогою джерела світла *2* і об'єктиву для обробки світла *3* пропускають промінь білого світла через досліджуваний рідкий матеріал, який знаходиться в магнітному полі. Його величина індукції складає 0,3 Тл. Далі за допомогою фотокамери *7* обробляють і фіксують зображення енергоінформаційних змін у рідких вуглецевих матеріалах, яке можна побачити на моніторі комп'ютера 1. Відповідно, усі необхідні результати експерименту записувалися і

зберігалися на електронні носії .

Визначені енергетичні аспекти взаємодії оливи з МП, а саме величина енергії, з якою МП діє на оливу, становить (0,21…0,38) еВ або 11% – 11,8%.

У ході дослідів встановлено, що з підвищенням енергії фотону рівень зношування знижується, а це дозволяє регулювати інтенсивність зношування поверхонь тертя в середовищах, оброблених МП.

Встановлено, що чим більше частота, тим більше енергія активації оливи, відповідно збільшується достовірність взаємодії оливи з поверхнею тертя, яка у свою чергу також активована в точках фактичного контакту.

Визначено оптимальні параметри впливу МП на змащувальне середовище та встановлено вплив МП на модифіковані добавки змащувального матеріалу для зниження інтенсивності зношування поверхні тертя, що дає можливість значно підвищити ресурсні показники техніки [4] .

Встановлено, що максимальний рівень відновлення поверхні тертя спостерігається при N-S напрямку МП і становить 0,5-0,9 мкм/км.

Науковий керівник – І.Л.Трофімов

[1] Гладкий Я.Н. Взаимосвязь трибологических характеристик материалов с физико-химическими процессами в зоне трения / Я.Н. Гладкий, С.С. Бысь // Проблеми трибології (Problems of Tribology). – 2001. – №4. – С. 203 – 210.

[2] Диха О. Розрахунково-експериментальне дослідження трибо логічних властивостей мастильних матеріалів // О. Диха, А. кузьменко, В. Мокрицький – Машинознавство – 2001. – №7. – С. 29 – 32.

[3] Лисіков Є.М. Підвищення ресурсу трибосполучень технічних систем шляхом впливу електростатичного поля на мастильні матеріали / Є.М. Лисіков // Техніка та технологія виконання будівельних, колійних та перевантажувальних робіт на транспорті: Зб. наук. праць. Вип.58. – Харків: УкрДАЗТ, 2004. – С. 5 – 10.

[4] Свирид М.М., Кудрін А.П., Кравець І.А., Приймак Л.Б., Бородій В.М., патент на корисну модель: Спосіб відновлення поверхні тертя постійним рівномірним та нерівномірним магнітним полем UA 70878 GO1N 3/56, 25.06.2012.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОСАДЖЕННЯ СПЛАВІВ Ni-V З ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Байрачний Б.І., Фіногенов О.М., Желавська Ю.А.

НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків

В сучасних умовах в машинобудуванні та електротехніці суттєве значення мають використання сплавів, які мають високі механічні (зносостійкість, твердість) та каталітичні властивості.

Такі сплави виготовляють металургійним та електрохімічним методами. Найбільш широко використовують сплави на основі заліза, хрому та нікелю. Враховуючи високий рівень екологічної небезпеки і токсичність електролітів хромування зростає роль альтернативних сплавів на основі нікелю з такими металами як ванадій, молібден і вольфрам.

Ванадій має підвищену твердість, зносостійкість та каталітичну активність, також він є доступним для технологічного використання.

Аналіз літературних даних свідчить про відсутність технологічних процесів електрохімічного осадження сплавів з ванадієм.

Осадження сплаву Ni-V можливе з сульфатного електроліту нікелювання при введенні до його складу ванадату амонію. У слабо кислому діапазоні pH розчинність ванадату обмежена. Електроліт стабільно працює при концентраціях NH_4VO_3 до 4 г/дм^3, при збільшенні концентрації в об'ємі розчину утворюється осад.

Дослідження осадження сплаву Ni-V проводили з електролітів з низькою концентрацією ванадату амонію. Такі електроліти проявляють стабільність під час роботи, покриття дрібнокристалічні, матові. Склад та режим роботи наведений у таблиці 1.

Таблиця 1 – Склад електроліту та режим електролізу.

Склад електроліту, г/дм^3	Параметри електролізу			Вміст ванадію у сплаві
	pH	j, А/дм^2	t,°C	
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 300 NaCl – 25 H_3BO_3 – 30 $MgSO_4$ – 60 NH_4VO_3 – 0,2	3,8 – 4,8	0,5 – 2,0	25 – 30	0,1 – 0,15

На рисунку 1 представлені потенціодинамічні залежності осадження сплаву Ni-V при різних швидкостях розгортки потенціалу. В області потенціалів E = –0,8 ÷ –1,1 В мають місце коливання густин струму, які пов'язані з входженням ванадію до складу сплаву. Вміст ванадію у сплаві 0,1 – 0,15%, вихід сплаву за струмом 90-95%.

Навіть така незначна кількість ванадію впливає на властивості покрить.

Визначення мікротвердості отриманих з цього електроліту покрить

проводилось методом Віккерса. Мікротвердість покриття становить 5,4-6,0 ГПа, що на 30% вище у порівнянні з мікротвердістю матового нікелевого покриття.

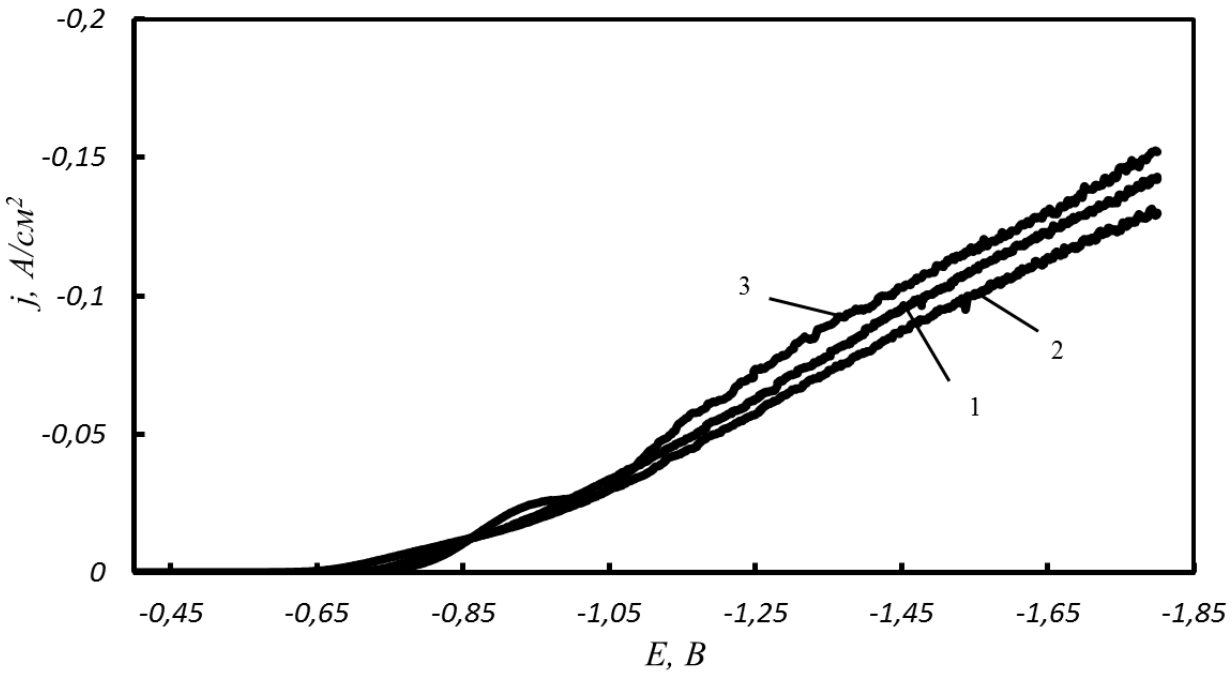


Рисунок 1 – Потенціодинамічні криві осадження покриття Ni-V, при швидкостях розгортки потенціалу, мВ/с : 1 – 1; 2 – 2; 3 – 5.

Дослідження каталітичних властивостей отриманих покрить представлено на рисунку 2.

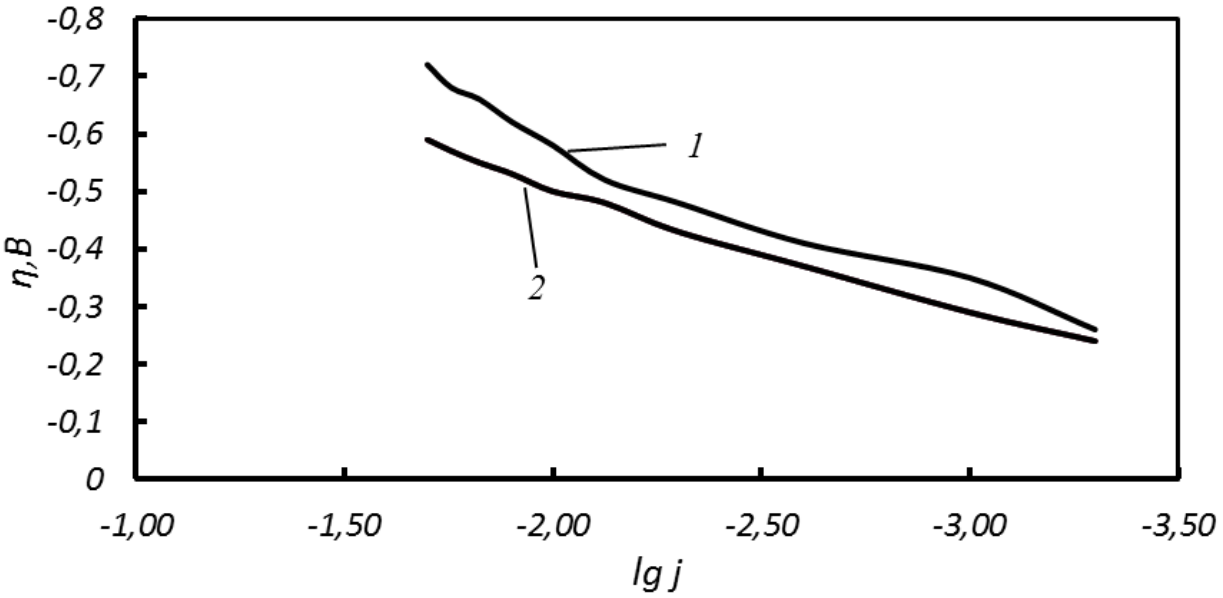


Рисунок 2 – Напівлогарифмічні катодні вольтамперні залежності виділення водню в електроліті 0,5М $NaOH$ + 1%Na_2SO_4 на:

1 – сталь 20; 2 – покриття Ni-V.

В діапазоні густин струму 0,1-1,0 А/дм^2 перенапруга виділення водню на покритті Ni-V менша в порівнянні зі сталевим електродом на 20-30 мВ.

В дослідженому діапазоні на кривих відзначаються лінійні ділянки, які відповідають емпіричним залежностям перенапруги:

для сталі 20 (рис.2 крива 1) $-\eta = 0{,}94 + 0{,}21 \cdot \lg j$;

для покриття сплавом Ni-V $-\eta = 0{,}89 + 0{,}18 \cdot \lg j$.

В результаті роботи розроблений електроліт та запропонований режим, який дозволяє отримувати функціональні покриття, що мають підвищену твердість та каталітичну активність щодо електролітичного отримання водню.

Робота виконувалась у рамках держбюджетного проекту кафедри технічної електрохімії НТУ «ХПІ».

[1] Promising Materials and Progresses in Applied Elextrochemistry: Monograth / V.Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, O. V. Linyucheva, I. V. Senyk, V.G. Khomenko; editor-in-chief V.Z. Barsukov. Kyiv.: KNUTD, 2017. – 270 pages.

[2] Байрачный Б.И. Электрокаталитические материалы для устройств солнечной и водородной энергетики / Б.И. Байрачный, Е.Б. Мишина, Ю.И. Коваленко, Р.Э. Мнацаканян // Энергосберижение. – 2013. – №4. – С.27–29.

[3] Якименко Г.Я., Артеменко В.М. Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва: Підручник / За. ред. Б.І. Байрачного. – Харків: НТУ «ХПІ», 2006. – 272 с.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ПОДРІБНЕННЯ ТВЕРДИХ СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ БУДІВЕЛЬНОЇ ГАЛУЗІ

Моцарь А.В., Манойло Є.В.

НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків

З розвитком хімічної промисловості збільшується обсяг сировини, що переробляється, отже зростає потреба в устаткуванні для здрібнювання та зростають вимоги до кінцевого продукту. Крім того, з метою економії енергоресурсів найважливіша задача розроблювачів машин для здрібнення різних конструкцій – одержання мінімальної поверхні обробленої частки при мінімальних витратах енергії на даний процес [1].

Актуальність досліджень полягає, перш за все в екологічних коренях проблем, що висвітлюються. Середньостатистична частка паливо-енергетичних витрат у структурі собівартості продукту складає 20%. Даний показник й говорить про те, що, здебільшого, виробники не утрудняють себе пошуком менш енергоємних технологічних схем, а орієнтуються лише на рецептуру, вважаючи її основною запорукою успіху. Індустрія будівельних матеріалів споживає близько 20 видів мінеральної сировини та більш 100 найменувань гірських порід [2] і при цьому на їх доведення до стадії готового продукту витрачається велика кількість енергії. Зниження енергетичних витрат у структурі собівартості будівельних матеріалів є актуальною задачею.

У відомих технологіях подрібнення сировинних матеріалів здійснюється молотковими дробарками, конструкція яких не дозволяє отримувати тонкодисперсний помел із низькими питомими витратами енергії. Удосконалення апаратурного оформлення процесу подрібнення шляхом впровадження подрібнювача дисмембраторного типу дозволить знизити питомі енерговитрати, зменшити металоємність устаткування та підвищити виробничу безпеку виробництва. Проблемам подрібнення присвячені роботи, як вітчизняних так і закордонних вчених, проте до теперішнього часу ще не розроблена універсальна теорія, яка б найбільш повно висвітлювала процес подрібнення та давала точний математичний апарат для розрахунків енергії, що витрачається на подрібнення [3].

Спосіб подрібнення, що визначається фізико-механічними властивостями матеріалу, його початковим та кінцевим розмірами, значно впливає на питому енергоємність та якість помелу. Тому вибір раціональних робочих органів машин для подрібнення має високе значення, а розробка технологічних та конструктивних заходів по підвищенню продуктивності, якості та надійності – є актуальною проблемою в галузі подрібнення матеріалів у хімічній технології.

Розмаїття машин, які знайшли застосування в процесах подрібнення, свідчать про те, що до сьогодення все ще продовжуються пошуки найбільш раціонального типу агрегатів, який би наряду із високою технологічною ефективністю забезпечив найбільшу продуктивність при найменших витратах енергії у порівнянні із тими машинами, що вже існують. Відносно

новим напрямом розвитку техніки для подрібнення стали відцентрово-роторні подрібнювачі. Істотними перевагами даного типу машин є відносно мала енергоємність подрібнення (3-4 кВт·г/т), вагоме підвищення якості продуктів подрібнення, невисока металоємність конструкції (0,8-1,75 т).

Одним з варіантів відцентрово-роторної дробарки є дисмембратор. Його робочими органами служать біти циліндричної форми, які закріплено у сталевих дисках статора та ротора по концентричним колам. Диск ротора знаходяться на горизонтальному або вертикальному валу та приводиться в окружний рух за допомогою електродвигуна. В таких машинах контактні органи розташовані по концентричним колам таким чином, що кожний із рядів одного диска (окрім першого та останнього) знаходиться між двома рядами іншого диска.

В більшості випадків сировина потрапляє в приймальну камеру до центру роторів та приймальний пристрій на одному із роторів рівномірно розподіляє його по робочій зоні в радіальному напрямку.

Частки, перед тим як пройти до периферії через ряди біт, повинні роздробитися. Це відбувається завдяки зіткненню із бітами в межах кожної із зон подрібнення, зіткненню часток, які подрібнюються, між собою, тертю часток між собою та між контактними органами. У кожному наступному ряду по мірі віддалення від центра, шаг розташування біт зменшується. Завдяки цьому, а також, завдяки збільшенню окружної швидкості в більш віддалених від центру зонах, процес подрібнення послідовно інтенсифікується.

Серед недоліків цього типу машин слід виділити: відносну складність конструкції; важкість організації своєчасного виведення помелу із робочого об’єму машини; складність точного математичного обґрунтування процесів подрібнення; швидкий знос контактних органів.

Проте, істотний розвиток верстатобудування із впровадженням точних технологій виробництва обладнання, дозволяють не тільки виготовити надійні машини, але в багатьох випадках зробити їх менш металоємними та більш компактними, безпечними у експлуатації, а як наслідок – дешевими та доступними.

Прогрес і розвиток індустрії в останні роки насичує ринок будівельних матеріалів новими продуктами, покликаними багато в чому поліпшити роботи зі створення нових й реконструкції вже існуючих об’єктів нерухомого майна. Особливу увагу далі слід приділити такому виду будівельних матеріалів, як шпаклівки.

Незважаючи на насиченість ринку будівельних матеріалів різними пропозиціями, він ще неосвоєний остаточно. Попередні дослідження, визначили напрямок проведення робіт у бік розробки машини саме дисмембраторного типу, як високотехнологічного обладнання для організації процесів подрібнення комбінованим способом (ударом, скрутним ударом та стиранням) в обмеженому конструкцією об’ємі.

В даний час основними машинами, що знайшли своє застосовування в галузі виробництва будівельних та оздоблювальних матеріалів, є молоткові дробарки та грохота різної продуктивності, що мають ряд істотних недоліків.

Серед останніх, окремо треба зазначити, великі питомі витрати енергії (20-25 кВт·г/т); значна металоємність конструкції (1,3 тонни); мала продуктивність (0,4 т/г); нерівномірний гранулометричний склад цільового продукту.

Ґрунтуючись на результатах гранулометричних аналізів можна зробити ряд висновків, щодо технології виробництва шпаклівки. По-перше, значне збільшення питомої ваги фракцій малого розміру дозволяє одержати гомогенну, тонкодисперсну суміш компонентів, а як наслідок – підвищити якість покриття (зменшити поверхневу концентрацію дефектів після висихання шаруючи покриття). По-друге, значно знизити витрати на устаткування. Однак, на тлі зниження одноразових витрат на придбання та монтаж додаткового устаткування значним образом зростають постійні витрати на енергоресурси, тому що час обробки сировини, для одержання тонкодисперсного помелу – зростає.

Аналіз інформаційних джерел дозволяє осягнути не тільки класифікацію кожного із методів подрібнення та технологічного устаткування для їх ефективного застосування при промисловому виробництві порошкоподібних сумішей.

Результат роботи машин для подрібнення матеріалів визначається ефективністю організації та енергоємністю процесу переробки сировинного матеріалу.

Для підтвердження та перевірки деяких теоретичний залежностей, які наведені у попередніх розділах даної роботи та встановлення закономірностей процесу подрібнення матеріалів для виробництва будівельної шпаклівки на машині дисмембраторного типу, спроектовано та виготовлено лабораторний пристрій, подрібнення у якому відбувається комбінованим способом (вільним, скрутним ударом та стиранням).

Експериментальна частина включала основні стадії: підготовчий етап та власне проведення експериментів. Мета підготовчої стадії – проведення робіт по виготовленню необхідної кількості зразків часток сировинного матеріалу із сухої суміші компонентів будівельної шпатлівки для дослідження процесів завантаження та подрібнення.

Вибір доцільного режиму завантаження та вибір раціонального розміру часток з точи зору найбільшої продуктивності проводили за результатами експериментальних досліджень. Останні лягли в основу складеної підсумкової номограми для визначення основних параметрів роботи машини на проміжних режимах.

При роботі машини були відмічені характерні аеродинамічні явища, рух повітряного потоку відбувався з Т-подібного отвору до отвору-віддушини. При збільшенні частоти обертання валу спостерігали зростання витрати повітря. Виміри повторювали 3 рази.

Також досліджувався вплив вихідного розміру часток сировинного матеріалу та частоти обертання привідного валу машини на якість помелу. У процесі проведення дослідів брали зразки помелу кожного з експериментів.

Під час дослідження процесу подрібнення сировинного матеріалу у млині дисмембраторного типу послідовно встановлювали частоти обертання привідного валу машини у зазначених режимах. При досягненні бажаної частоти обертання заповнювали бункер сировиною монодисперсного гранулометричного складу відповідної групи. Слід зазначити, що при проведенні експериментів по здрібненню закривали технологічний отвір у опорній плиті, завдяки чому увесь помел залишався у внутрішньому об'ємі машини. За даними вимірів побудовано графік залежності енергетичних витрат на організацію роботи млина дисмембраторного типу.

По завершенню проведення процесу подрібнення часток сировинного матеріалу був зроблений гранулометричний аналіз отриманого помелу, який проводився розсівом у дослідній лабораторії із використанням зазначених у попередньому розділі пристроїв та КВП.

За результатами роботи була спроектована установка для подрібнення та отримання сухої будівельної шпаклівки з відходів виробництва соди.

[1] Сиденко П.М. Измельчение в химической промышленности / Сиденко П.М. – М.: Химия, 1979. – 368 с.

[2] Розенбаум Е.Е. Моделирование и оптимизация процесса измельчения сыпучих материалов (на примере производства автоклавного ячеистого бетона): автореф. дис. канд. техн. наук / Розенбаум Е. Е.. –М., 1993. – 16 с.

[3] Камбург В.Г., Применение отходов содового производства в строительстве// Камбург В.Г., Манойло Е.В., Манойло Ю.А., Моисеев В.Ф.//Научный вестник ВГАСУ "Строительство и архитектура". – Воронеж ВГАСУ. – 2011. – №4. – с. 78-88

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМОУТВОРЕННЯ КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ СТАЛЕЙ В ГАЛЬВАНОСТАТИЧНОМУ РЕЖИМІ

Двуреченський С.В.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет, м. Харків

Металеві носії каталізаторів мають ряд функціональних властивостей, до яких можна віднести високу теплопровідність, механічну і ударну міцність, технологічність при виробництві приладів різної форми і розмірів, що не характерно для керамічних матеріалів. Однак суттєвим недоліком металевих носіїв є їх мала поверхня. Попередня обробка поверхні носія має істотне значення у створенні систем, працездатних в широкому спектрі експлуатаційних умов. Одними з найбільш ефективних способів підготовки поверхні є електрохімічний метод формоутворення поверхні.

Необхідною умовою максимального розвитку електрода є утворення пітінгів сферичної форми середнього розміру, які повинні бути рівномірно розподілені по поверхні зразка. Однак слід врахувати, що утворення перфоруючих пітінгів призводить до зменшення механічної міцності електродного матеріалу.

Анодна поляризаційна залежність стали 12Х18Н10Т (рис. 1) в розчинах $FeCl_3$ на ділянці і від стаціонарного потенціалу до 0,68 В свідчить про пасивний стан сплаву, а відсутність ділянок активного розчинення свідчить про наявність оксидної плівки на його поверхні.

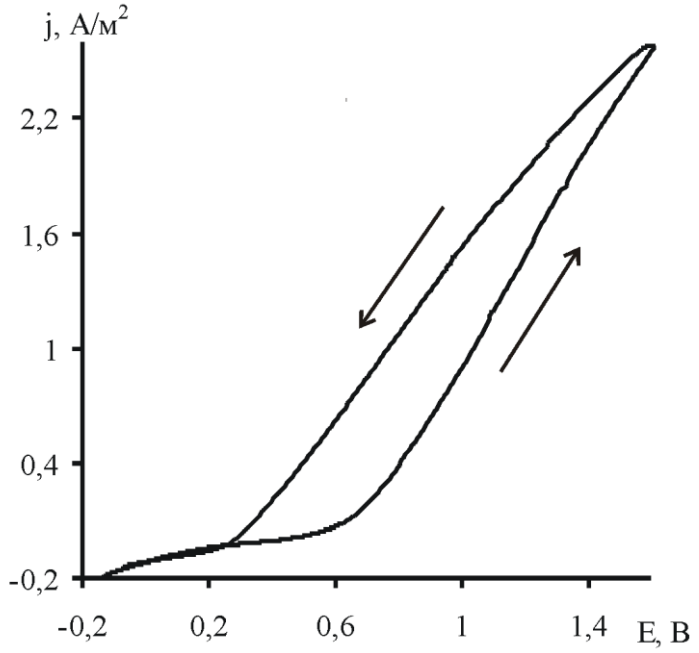


Рисунок 1 – Анодна вольтамперограма залежність на стали 12Х18Н10Т, s = 0,01 В/с, $c(FeCl_3)$ – 1,5 моль/дм^3

На цьому відрізку швидкість процесу анодного розчинення практично не залежить від потенціалу в досить широкому діапазоні і може визначатися тільки швидкістю процесу хімічного розчинення плівки в електроліті. При

високих швидкостях розгортки потенціалу s = 0,05 В/с область пасивності вироджується.

Характеристиками пасивного стану в даному випадку є область потенціалів від стаціонарного потенціалу до потенціалу $E_{пу}$, величина густини струму в пасивному стані ($j_{пс}$) становить 0,2 А/м^2.

Після досягнення потенціалу пітингоутворення починається активне розчинення плівки, в цьому випадку система починає розчинятися за виразковим механізмом.

Необхідно підкреслити той факт, що зворотний хід кривої лежить в області менше позитивних потенціалів, ніж прямий хід. Це характерно для випадку порушення пасивності металів за виразковим механізмом під дією агресивних аніонів і пояснюється тим, що розчинення металу при зворотному ході кривої відбувається на активованій поверхні, при відсутності суцільної захисної плівки.

У гальваностатичному режимі, вже після перших хвилин анодної обробки, на поверхні зразка спостерігається активне утворення пітінгів, а, отже, і збільшення питомої площі поверхні. Вплив анодної густини струму (j_a) на ступінь збільшення поверхні електрода (k_n) має екстремальний характер (табл.1) з максимумом при 8,0 А/дм^2.

Таблиця 1 – Вплив параметрів обробки на морфологію поверхні сплаву 12Х18Н10Т, $c(FeCl_3)$ = 1,2 моль/дм^3, тривалість обробки 15 хвилин

Анодна густина струму, А/дм^2	Ступінь збільшення поверхні зразка	Морфологія і розподіл пітінгів по поверхні сплаву
4,0	1,80	Дрібний, нерівномірно розподілений по поверхні зразка
8,0	5,80	Дрібний, середньої глибини, рівномірно розподілений по поверхні зразка
12,0	3,20	Глибокий, рівномірно розподілений по поверхні зразка
16,0	2,20	Глибокий, великий пітінг, рівномірно розподілений по поверхні, подекуди спостерігається перфорація зразка
20,0	2,20	Глибокий, великий наскрізний пітінг

На підставі проведених досліджень встановлено залежність ступеня збільшення поверхні від кількості зон травлення, яка свідчить, що для 10-кратного розвитку поверхні зразка необхідно утворення ≈ 7000 зародків пітінгів на одиниці поверхні (см^2).

Зміна концентрації хлорид(III) заліза в електроліті від 1,0 до 2,85 моль/дм^3 приводить до екстремального характеру значень (рис. 2), при $c(FeCl_3)$ = 1,15 моль/дм^3 (рис. 3) спостерігається максимальне значення збільшення питомої площі поверхні зразка.

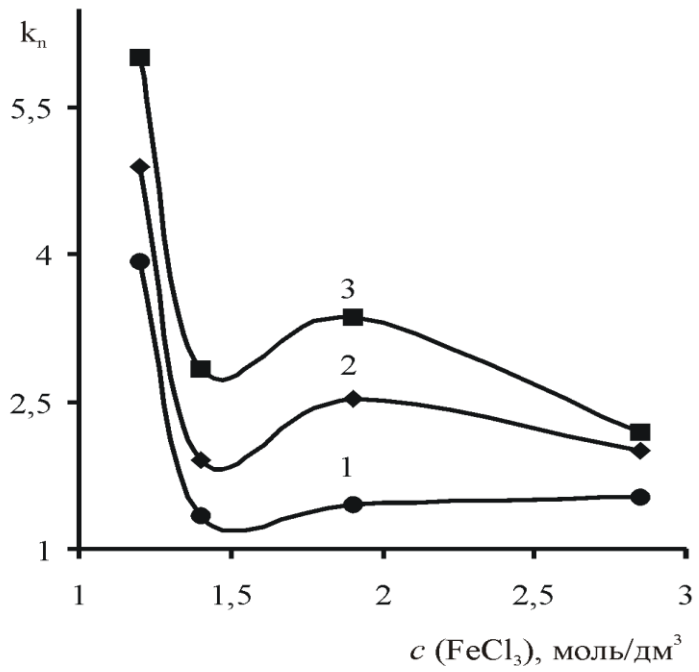


Рисунок 2 – Вплив концентрації $FeCl_3$ на ступінь збільшення поверхні стали 12Х18Н10Т, після 5 (1), 15 (2), 10 (3) хвилин обробки, j_a=8,0 А/дм^2

Подальше підвищення концентрації призводить до різкого зниження площі поверхні електрода. Використання електроліту з концентрацією $FeCl_3$, меншою 1,0 моль/дм^3 не доцільно, оскільки при цьому спостерігається не значне збільшення поверхні, яке не залежить від параметрів електролізу. При використанні концентрації електроліту, що перевищує 3,0 моль/дм^3 (рис. 4), на поверхні електрода спостерігається рівномірне травлення, без утворення пітінгів, при цьому питома площа зразка збільшується тільки в два рази.

Залежність ступеня збільшення поверхні нержавіючої сталі від тривалості анодної обробки монотонно зростає і має екстремум при t = 15 хвилин, подальше підвищення часу обробки недоцільно, через збільшення вже існуючих пітінгів і перфорування носія, а отже зменшення механічної міцності електрода.

Перемішування і нагрівання електроліту негативно позначається на формоутворюючу обробку поверхні, оскільки при цьому утворюються великі глибокі, подекуди наскрізні пітінги.

На підставі отриманих результатів, запропоновано оптимальні параметри формотворною обробки поверхні сталі 12Х18Н10Т в гальваностатичному режимі (табл. 2) з максимальним збільшенням поверхні корозійностійкої сталі.

Підвищення температури і перемішування зменшують кількість центрів пітінгоутворення, а отже, відбувається розвиток вже існуючих пітінгів. Залежність тривалості обробки електрода в режимі формоутворення поверхні має екстремальний характер з оптимальною тривалістю травлення 10-15 хв.

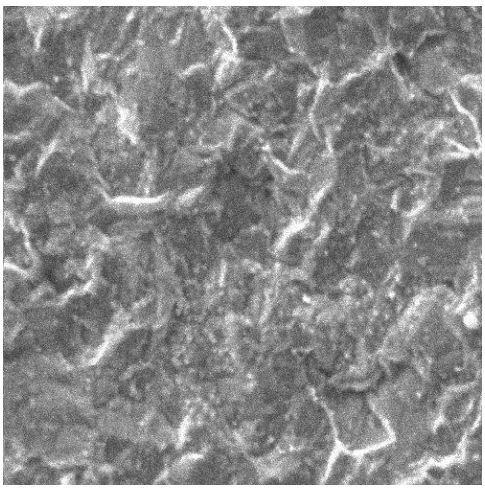


Рисунок 4 – Мікрофотографія (х1000) зразка сталі 12Х18Н10Т з розвиненою в гальваностатичному режимі поверхнею, $c(FeCl_3)$ = 3,0 моль/дм^3

Таблиця 2 – Склад електроліту і параметри гальваностатичного електролізу формоутворюючу обробки поверхні 12Х18Н10Т

Склад електроліту	
Концентрація $FeCl_3$, моль/дм^3	1,1-1,3
Параметри електролізу	
Густина струму, А/дм^2	6-12
Тривалість електролізу, хвилин	10-15
Температура електроліту, ^{0}С	20-25
Ступінь збільшення поверхні	до 6

Таким чином, запропонований процес формоутворюючої обробки поверхні сплаву 12Х18Н10Т забезпечив значне зменшення енерговитрат, прискорення і спрощення процесу обробки поверхні нержавіючих сталей за рахунок зниження температури і часу обробки поверхні.

ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧА ТЕХНОЛОГІЯ МАГНЕЗІАЛЬНИХ В'ЯЖУЧИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІТЧИЗНЯНОЇ СИРОВИНИ

Тараненкова В.В., Шабанова Г.М., Чуприна К.В., Радецька О.О.

НТУ «Харківській політехнічний інститут», м. Харків

У наш час в Україні великими темпами розвивається будівництво житлових і промислових об'єктів. У зв'язку з високими цінами на основний компонент сучасного будівництва – цемент, що обумовлено високими коштами на сировину та енергоносії, ціни на нерухомість з кожним роком зростають все більш і більш. Тому головним завданням є заміна дорогої сировини на більш дешеву або використання відходів різних промислових виробництв, а також пошуки нових ефективних та економічних технологій, які забезпечують економію природних ресурсів і зниження енерговитрат.

У країнах Європи та Китаї паралельно традиційним цементам у виробництві будівельних матеріалів широке застосування отримали магнезіальні в'яжучі. Традиційно магнезіальні в'яжучі виготовляються з магнезиту $MgCO_3$ шляхом його випалу та отримання каустичної магнезиту та змішування його розчином $MgCl_2$, але через дорожнечу та відсутність у нашій країні цієї сировини, в Україні не набуло поширення виробництво матеріалів на їх основі. Але магнезиту знайдена гідна альтернатива – доломіт, дешевий і поширений мінерал на території Україні, що представляє собою подвійну вуглекислу сіль магнію і кальцію $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, з якого при випалюванні отримують каустичний доломіт.

У даній роботі для отримання доломітових в'яжучих використовувалася сировина різних родовищ України. Для отримання каустичного доломіту застосовувалися доломіти оленівського родовища (Донецька область) та Завадівського родовища (Тернопільська область).

В якості замішувачи використовувалися природні розчини мінералу бішофіту $MgC1_2 \cdot 6H_2O$:

1) Новоподільського родовища (Чернігівська обл.);

2) Затурінського родовища (супутній продукт газовидобування в Полтавській обл.).

Мінералогічний склад доломітів вивчався з використанням рентгенографічного та диференціально-термічного методів аналізу.

Встановлено, що основними мінералами досліджених доломітів двох родовищ є доломіт та кальцит, але в доломіті Завадівського родовища спостерігається присутність кварцу.

На дериватограмах доломіту оленівського та Завадівського родовищ спостерігаються два ендотермічних ефекту: перший при температурах 820 і 840°С відповідно, відповідає розкладенню доломіту на карбонати Са і Mg, причому $MgCO_3$ одразу дисоціює на MgO та CO_2; другий ендоефект при температурах 960 і 965°С відповідно, відбувається дисоціація $CaCO_3$.

Каустичний продукт отримують на першій стадії розкладання доломіту.

Оскільки на дериватограмі доломіту оленівського родовища перший ендоефект набуває максимального розвитку на кривій ДТА при температурі 820°С, середина цього ендоефекту – приблизно 750°С, а починається реакція розкладу при 700°С. Ці температури і були взяті за основу початкових досліджень щодо визначенні раціональної температури напіввипалу доломіту.

На дифрактограмі оленівського доломіту, випаленого при температурі 700°С впродовж 2 годин, виявлено дифракційні максимуми, що відповідають MgO, $CaCO_3$ та доломіту $CaMg(CO_3)$. ВПП склали 18,3 мас. %. Але помітно більше піків залишкового доломіту, тому подальше пониження температури не має сенсу, оскільки у продуктах випалу буде залишатися більше нерозкладеного доломіту.

Беручи до уваги, що температури максимального розвитку, середини та початку ендотермічного ефекту першої стадії розкладання Завадівського доломіту практично співпадають з відповідними характеристиками оленівського доломіту, то в якості базової температури для його дослідження була обрана температура початку ендоефекту 700°С.

Випал Завадівського доломіту двох фракцій, а саме, фракції 0,315-1 мм та фракції менше 0,315 мм здійснювався в муфельній печі при температурі 700°С впродовж 2 годин.

Як свідчать отримані результати, фракційний склад суміші суттєво впливає на інтенсивність розкладання доломіту. На дифрактограмі доломіту фракції 0,315-1 мм, випаленого при температурі 700°С, кількість та інтенсивність дифракційних максимумів, що відповідають MgO і $CaCO_3$ більша, а кількість нерозкладеного доломіту менша, що свідчить про більш інтенсивну швидкість розкладання доломіту у порівнянні з доломітом фракції менше 0,315 мм. Даний факт також узгоджується з показниками втрат при прожарюванні, а саме, для фракції 0,315-1 мм ВПП склали 19 мас.%, а фракції менше 0,315 мм – 12 мас. %.

Фізико-механічні випробування доломітових в’яжучих здійснювалися відповідно до методики малих зразків М.І. Стрелкова. В таблиці наведено результати дослідження фізико-механічних властивостей зразків.

Таблиця 1 – Фізико-механічні властивості зразків каустичних доломітів, замішаних бішофітом

Каустичний доломіт, випалений при температурі	фракція, мм	В/Ц	Границя міцності на стиск, МПа, у віці			
			1 доба	3 доби	7 діб	28 діб
Оленівське родовище						
700°С	< 0,5	0,42	65	85	88	92
750°С	< 0,5	0,44	35	45	52	60
820°С	< 0,5	1,64	–	–	–	5
Завадівське родовище						
700°С	0,315-1	0,37	15	21	25	31
	<0,315	0,41	10	16	18	23

Оскільки, кращі показники мали зразки на оленівському доломіті, випаленому при 700°С, тому оленівський доломіт був обраний як сировина для отримання доломітового в'яжучого, а температура 700°С – як базова для проведення дослідів стосовно зниження температури першої стадії розкладу доломіту.

Одним із способів пониження температури декарбонізації може бути використання солей лужних металів. В нашій роботі в якості таких добавок були обрані Na_2CO_3, NaCl, Na_2SO_4. Кількість добавки варіювалася у межах 0,5-1,5 мас.%. Визначено, що раціональною кількістю добавки є 1 мас. %, а подальше підвищення її кількості не впливає суттєво на зниження температури напіввипалу. Дериватограмах доломіту з добавками Na_2SO_4 та NaCl спостерігається змішення першого ендоефекту вбік зниження його температури з 820 до 780 та 750°С відповідно. Але найефективнішою добавкою, що суттєво впливає на прискорення процесу декарбонізації на першій стадії розкладу доломіту є Na_2CO_3, яка знижує температуру першого ендоефекту на 100 до 720°С.

З метою перевірки можливості подальшого зниження температури напіввипалу доломіту здійснено випал доломіту з 1 мас.% Na_2CO_3 при температурі 600°С впродовж 2 годин. ВПП склав 19,06 мас.%. ВПП при випалі доломіту з іншими добавками за тих самих умов склали: для доломіту з NaCl – 7,97 мас.%; для доломіту з Na_2SO_4 – 5,68 мас.%.

Визначено, що щільність розчину істотно впливає на міцність в початковий період тверднення – 1-7 діб. Після 28 діб тверднення показники міцності зразків на Новоподільському бішофіті майже не відрізняються, тоді як для зразків на Затурінському бішофіті спостерігається значний стрибок міцності у віці 28 діб при щільності 1,20 г/см^3. Раціональною, на наш погляд, є щільність замішувача 1,20 г/см^3, оскільки збільшення щільності розчину більш цього значення не впливає істотно на кінцеву міцність зразків, а чим вище щільність замішувача, тим вірогідніше поява на виробах тріщин, які супроводжуються виділенням надлишку солей у вигляді нальоту кристалів на поверхні.

Таким чином, в результаті проведених досліджень доведено можливість зниження температури першої стадії декарбонізації доломіту на 100°С за рахунок використання добавки Na_2CO_3. Доломітове в'яжуче отримане шляхом випалу при температурі 600°С впродовж 2 годин характеризується високими показниками міцності, які не гірше, а навіть дещо перевищують відповідні показники для зразків на основі каустичного доломіту, випаленого при 700°С без добавок.

Отже, було одержано високоміцне магнезіальне в'яжуче на основі каустичного доломіту з пониженою температурою першої стадії декарбонізації та природних мінеральних розчинів бішофіту з використанням вітчизняної сировини. Застосування добавки Na_2CO_3 дозволяє суттєво знизити енерговитрати на отримання каустичного продукту, а використання природних розчинів бішофіту замість кристалічних хлоридів магнію додатково знизити собівартість в'яжучого.

ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ NIO-ПЛІВОК ОТРИМАНИХ ХІМІЧНИМ МЕТОДОМ НА ПОВЕРХНІ СИЛІКАТНОГО СКЛА

Зінченко А.О., Яценко А.П.

НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського», м. Київ

Листове скло часто використовують для створення дзеркал, енергозберігаючого й ударостійкого скла, а виробам з оптичного та світлотехнічного скла надають унікальних властивостей, шляхом нанесення функціональних тонкошарових покриттів різного призначення. Особливий інтерес викликають функціональні оксидно-металеві покриття, які мають значні переваги перед органічними плівками, оскільки мають кращу адгезію до поверхні силікатного скла, термічну стійкість, стабільність у часі, стійкість до впливу жорсткого ультрафіолетового й іонізуючого випромінювання, що робить їх незамінним матеріалом для виготовлення високоякісних захисних покриттів на склі та інших матеріалах, в тому числі для захисту від руйнівного УФ-випромінення.

Серед стабільних оксидно-металевих плівок, здатних до широкосмугового поглинання в УФ-діапазоні та пропускання у видимому оптичному діапазоні, яким останнім часом приділяється багато уваги, особливе місце займають прозорі тонкошарові NiO-структури.

Сьогодні для створення оксидно-металевого тонкошарового покриття найчастіше використовують методи фізичного осадження з газової фази (Physical Vapour Deposition (PVD)), хімічного осадження з газової фази (Chemical Vapour Deposition (CVD)) та хімічне осадження з розчину (Chemical Solution Deposition (CSD)). Найбільше розповсюдження отримав PVD-метод, оскільки дозволяє отримувати рівномірні надтонкі покриття з можливістю точного контролю процесу. Однак такий метод складний і вимагає використання вартісного обладнання. CVD-метод вимагає жорсткого контролю та дорогих технічних засобів. CSD-метод є найпростішим з точки зору реалізації, хоча не завжди дозволяє отримувати плівки рівномірної товщини шляхом прямого осадження.

Таким чином, створення спрощеної технології отримання стійкого УФ-захисного покриття з широкою смугою поглинання є важливим завданням і може знайти широке застосування в різних галузях, де використовується силікатне скло.

Мета роботи – дослідження закономірностей утворення та оптичних властивостей тонких NiO-плівок отриманих хімічним методом на поверхні силікатного скла.

Для нанесення покриття були використані попередньо знежирені етиловим спиртом 96% та оброблені 1Н розчином соляної кислоти зразки листового натрійкальційалюмосилікатного флоат-скла товщиною 2 мм. Осадження тонкого шару металічного нікелю проводили з розчину металізації внаслідок автокаталітичної реакції відновлення Ni^{2+} гідразин-гідратом при температурі 80-90ºС. Термообробку зразків проводили в

муфельній печі в атмосфері пропану в температурному інтервалі 100-500ºС, після чого видаляли шар металічного нікеля з їх поверхні за допомогою водного розчину $FeCl_3$. Загальний вигляд експериментальної установки представлено на рисунку 1.

Рисунок 1 – Загальний вигляд експериментальної установки для термообробки зразків у захисній атмосфері

На рисунках 2 та 3 наведено зовнішній вигляд експериментальних зразків. Експериментально встановлено, що мінімальною температурою утворення стійкого до стирання покриття NiO є температурний інтервал 400-500ºС, хоча якісне покриття спостерігається вже за термообробки при 200ºС, однак воно мало недостатню механічну міцність.

Результати енергодисперсійного рентгенфлуоресцентного елементного аналізу (Expert 3L), представлені в таблиці 1 та 2, підтвердили високу чистоту нікелевого покриття. При цьому вміст сенсибілізатора та активатора знаходяться на достатньо низькому рівні.

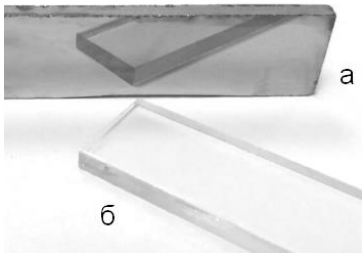


Рис. 2. Загальний вигляд зразка скла з (а) та без (б) тонкошарового Ni-покриття

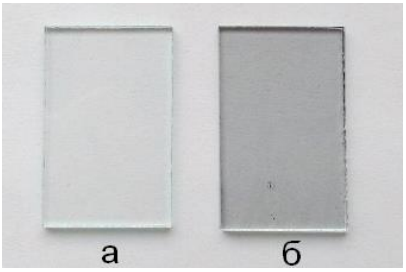


Рис. 3. Загальний вигляд зразків скла без (а) та з (б) нанесеним тонкошаровим покриттям NiO

Таблиця 1 – Результати хімічного аналізу нікелевого покриття

Зразок	Елементний склад, % мас.					
	Ni	Pd	Sn	Cl	O	Σ
Покриття Ni	99,4	≤ 0,1	0,2	≤ 0,1	0,2	100,0

Таблиця 2 – Результати хімічного аналізу вихідного скла

Зразок	Хімічний склад, % мас.						
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	SO_3	Fe_2O_3	Σ
Вихідне скло	75,1	1,6	8,4	14,4	0,4	≤ 0,1	100,0

На основі результатів ренгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-3) оксидно-металевого покриття, наведених на рисунку 4, виявлено наявність піку, який відповідає сполуці NiO. Оскільки отримане оксидно-металеве покриття знаходиться на зразку силікатного скла, структура якого є аморфною, на дифрактограмі спостерігається так зване «гало» з максимумом в області малих кутів.

Представлені на рисунку 5 результати спектрофотометричного дослідження (спектрофотометр СФ-46) свідчать про те, що силікатне скло з нанесеним шаром оксидно-металевого покриття має широку смугу поглинання в області коротких довжин хвиль, яка відповідає УФ-діапазону. Вихідне скло має широке «вікно прозорості» у видимому діапазоні довжин хвиль, яке починається від λ = 330 нм – границі ближнього УФ-діапазону (UVA), характеризуючись також значеннями коефіцієнту пропускання на рівні 2-3% в кінці діапазону жорсткого (UVC), діапазоні UVB, та на початку діапазону UVA випромінювання.

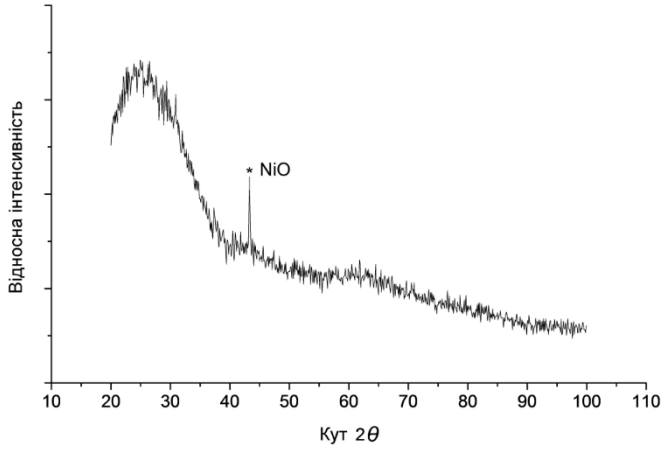


Рисунок 4– Результати РФА оксидно-металевого покриття на склі

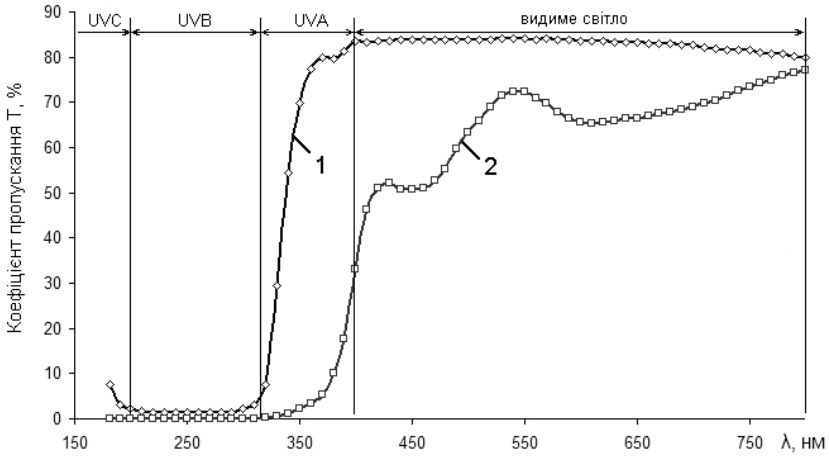


Рисунок 5 – Спектральна характеристика вихідного скла (1) та скла з нанесеним покриттям NiO (2)

У короткохвильовій частині спектру UVC коефіцієнт пропускання для силікатного скла збільшується, а з нанесеним оксидно-металевим покриттям має значення T = 0% до λ = 320 нм і поступово збільшується при наближенні до границі видимої частини спектру (λ = 400 нм). Крім того, діаграма пропускання у видимому діапазоні для зразка з покриттям на відміну від

вихідного скла має хвилястий вигляд, що є причиною світло-коричневого кольору покриття NiO.

Таким чином, в роботі розглянуто можливість створення простої, апаратно доступної та недорогої технології хімічного нанесення функціонального покриття, яке здатне до широкосмугового поглинання ультрафіолетового випромінювання і може бути використаною в багатьох галузях науки і техніки при необхідності забезпечити умови для пропускання видимої і повного поглинання короткохвильової частин спектру оптичного діапазону.

КОМПОЗИЦІЙНІ ЙОНООБМІННІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ СЛАБКОКИСЛОТНОЇ КАТІОНООБМІННОЇ СМОЛИ ТА ЦИРКОНІЙ ГІДРОГЕНФОСФАТУ

Комар О.В.[1], Пономарьова Л.М.[1], Дзязько Ю.С.[2]

[1]*Сумський державний педагогічний університет імені А.С. Макаренка, м. Суми*
[2]*Інститут загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України, м. Київ*

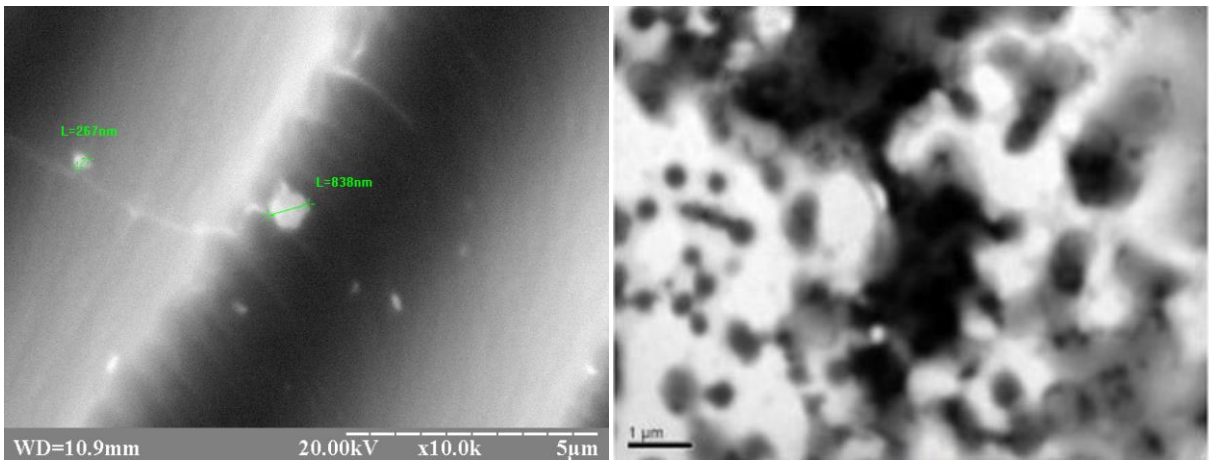
Деякі фізичні і хімічні методи водоочищення та водопідготовки, такі як фільтрація, осадження, озонування, дегазація, коагуляція, адсорбція і йонний обмін використовуються сьогодні. В даний час сорбційні процеси є найбільш ефективними процесами для видалення забруднюючих речовин зі стічних вод. Проте, повною мірою ці вимоги не задовольняють ні органічні смоли, ні неорганічні йонообмінні матеріали. Для того щоб уникнути цих недоліків вчені запропонували способи синтезу та використання різноманітних органічно-неорганічних композиційних матеріалів.

Сучасним напрямком є створення композиційних органо-неорганічних йонітів на основі полімерних йонообмінних смол з використанням різноманітних наповнювачів – металів, їх оксидів, гідроксидів, солей (зокрема сполуки титану та цирконію). Різноманітні поєднання органічних і неорганічних адсорбентів, природних і синтетичних полімерів дозволяють отримувати грубо-дисперсійні механічно міцні композити. демонструють значну адсорбційну ємність в широкому інтервалі pH розчину, і, в деяких випадках, високу швидкість поглинання забруднювачів органічної та неорганічної природи. Адсорбційна здатність таких матеріалів сильно залежить від питомої площі поверхні і розміру пор. У зв’язку з цим, у сучасних дослідженнях особливу увагу зосереджено на пористі структури адсорбентів. Проте, повних досконалих досліджень органо-неорганічних йонообмінних матеріалів та чіткої залежності між структурою та властивостями на сьогодні не існує.

Мета дослідження полягала у синтезі органо-неорганічних композиційних йонообмінних матеріалів на основі слабкокислотної катіонообмінної смоли та аморфного цирконій гідрогенфосфату та вивченні їхніх властивостей.

Композиційні іоніти були синтезовані подібною до [1], шляхом багаторазового імпрегнування слабкокислотної катіонообмінної смоли *DOWEX™ MAC-3* (Dow Chemical) розчином $ZrOCl_2$ з подальшим осадженням H_3PO_4.

За результатами СЕМ (за допомогою сканувальних електронних мікроскопів *РЭМ-101Е (BAT SELMI)* та *JEOL JSM 6700 F (Jeol))* та ТЕМ (*JEOL JEM 1230 (Jeol)*) досліджень встановлено, що введення неорганічної складової викликає трансформацію структури полімеру [2]. Осадження ЦГФ спричиняє формування у матрицях ряду різноманітних утворень. Дані ТЕМ та СЕМ-досліджень свідчать про те, що наночастинки ЦГФ знаходяться в матриці йонітів частково у нативній (частинки радіусом ~ 3 нм) та агрегованій (радіус агрегатів від 10 нм) формах (рис. 1).



а) б)

Рисунок 1 – Зображення перетину гранули модифікованого композиту після третього циклу синтезу: а) СЕМ-зображення; б) ТЕМ-зображення.

У представленій роботі досліджено поведінку синтезованих йонообмінників у фізико-хімічних водних системах, встановлено, що за сорбційною здатністю композит на основі слабкозшитої смоли наближений до сильнокислотної гелевої смоли та аморфного цирконій гідрогенфосфат.

Перевірено можливість застосування синтезованих матеріалів у йонообмінних процесах, а саме для вилучення брильянтового зеленого з водних розчинів і йонів Ni^{2+}.

Зокрема, в статичних умовах проведено дослідження сорбції брильянтового зеленого Dowex MAC-3, композитом-2, і сильнокислотною йонообмінною смолою Dowex HCR-S та ЦГФ. Встановлено, що ізотерми йонного обміну ряду катіонів описуються рівнянням Ленгмюра [3]. На рисунку 2 наведено криві ізотерм сорбції. При цьому можна відзначити різку зміну ходу ізотерми для синтезованого композита порівняно з вихідною полімерною матрицею – крива набуває вид, схожий до ізотерми сильно кислотної гелевої йонообмінної смоли Dowex HCR-S: криві $A - C_0$ демонструють різкий підйом в області низьких концентрацій розчину та тенденцію до стабілізації в області високих концентрацій. При чому різниця між йонітами посилюється зі збільшенням концентрації розчину.

Для вихідних йонообмінних матеріалів та композитів, синтезованих в ході роботи, встановлено, що найбільші значення сорбційної ємності притаманні для сильнокислотної гелевої йонообмінної смоли Dowex HCR-S. Проте величини для синтезованих композитів та ГФЦ є досить близькими. Це свідчить про те, що йонообмінні властивості композитів визначаються наповнювачем.

У динамічному режимі досліджено вилучення іонів Ni(II) з води, яка містить іони жорсткості, композит демонструє у два рази більшу ємність до проскоку, ніж полімер. Модифікатор також полегшує регенерацію слабкокислотного іоніту.

За отриманими результатами можна зробити висновок, що синтезовані органо-неорганічні композиційні йонообмінники на основі слабкокислотної

макропористої смоли за своїми властивостями наближують їх до сильнокислотної гелевої йонообмінної смоли і можуть бути цікавими для подальших досліджень.

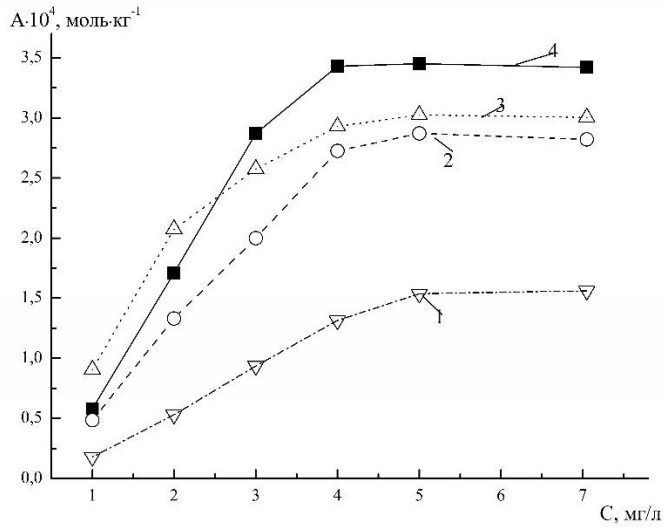


Рисунок 2 – Ізотерми сорбції.
1 – брильянтового зеленого Dowex MAC-3;
2 – композитом-2;
3 – ЦФГ;
4 – Dowex HCR-S.

[1] Пат. № 97184 Україна, МПК B 01 J 20/00, B 01 J 39/00, B 82 B 1/00. Спосіб отримання органо-неорганічних нанокомпозиційних йонітів, селективних до катіонів d – металів / Пономарьова Л. М., Дзязько Ю С., Бєляков В. М.; заявник та власник патенту Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України. – № a201006483; заявл. 27.05.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1.

[2] Наночастинки гідрофосфату цирконію, армовані слабкокислотним катіонообмінним полімером / Л.М. Пономарьова, Ю.С. Дзязько, Ю.М. Вольфкович [и др.] // ХФТП. – 2018. Т. 9. № 1. – С. 26-39.

[3] Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.

[4] Hybrid Organic-inorganc Ion-exchangers for Removal of Heavy Metal Ions From Diluted Solutions / L.N. Ponomaryova, Y.S. Dzyazko, Yu.M. Volfkovich [et al.] // Separation Science and Technology, V.48. – 2013. – P. 2140–2149

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ СТАБІЛІЗАЦІЇ ЕМУЛЬСІЙ ЗА ПІКЕРІНГОМ ТВЕРДИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ

Каширіна Я.О., Сокольський Г.В.

Національний університет харчових технологій, м. Київ

Вступ. Проблема збільшення терміну зберігання емульсій вимагає залучення нових знань і підходів, у тому числі математичного моделювання фізико-хімічних процесів. Експериментальне підтвердження процесів стабілізації емульсій по Пікерінгу є досить складною процедурою, що також вказує на необхідність у проведенні модельних розрахунків для знаходження оптимального матеріалу твердого емульгатора.

Таким чином, *об'єктами* дослідження були обрані модельні харчові та косметичні емульсії з введеними твердими наночастинками різних речовин. *Предметом* дослідження є умови стабілізації емульсій твердими наночастинками за Пікерінгом. *Метою* даної роботи є прогнозування та дослідження умов стабілізації харчових і косметичних емульсій за ефектом Пікерінга на прикладах декількох модельних систем і встановлення можливості теоретичного передбачення умов найбільш ефективної стабілізації емульсій. Тому в даній роботі були поставлені такі *завдання*: 1) Провести експериментальні дослідження здатності до стабілізації емульсій наночастинками різної природи, в тому числі частково гідрофобі-зованого аеросилу. 2) Оцінити можливості практичного використання одержаних результатів у технологіях харчових продуктів та косметичних засобів.

Матеріали та методи. В експериментальному дослідженні була використана льняна олія нерафінована та недезодорована першого холодного віджиму виробництва ТОВ “Агросільпром”, Україна. Зразки гідрофо-бізованого Орісилу марки М-200 витримували на повітрі при температурах 200, 450, 600 ^{0}С для видалення гідрофобних метильних груп з поверхні. Маса речовини твердого емульгатора складала біля 100 мг. Для проведення термообробки та приготування емульсій залучали також гідрогель метилкремнієвої кислоти «Ентеросгель» (ПрАТ «Креома-Фарм»).

Готували зразки емульсії першого та другого роду зі співвідно-шеннями об’ємів рідких фаз (1:1) та (1:3) відповідно загальним об’ємом 40 мл. Використовували ультразвуковий метод диспергації на приладі BANDELIN UW 2070. Дослідження розподілу частинок за розміром проводили методом динамічного розсіювання на приладі Malvern Zetasizer Nano. Термогравіметричні дослідження виконували в модернізованому в ІТТФ НАН України дериватографі Q–1000 виробництва фірми МОМ (Угорщина). Умови проведення термічного аналізу: швидкість нагрівання зразка 7,36 К/хв; температурний інтервал - від кімнатної до 1000 ^{0}С; шкала ваг 50 мг. Індекс стабільності отриманих емульсій Пікерінга визначався за зміною об'ємної частки фаз емульсії при відстоюванні протягом 30 хв, 4 діб та 2 тижнів. Тип емульсії визначався за допомогою крапельного тесту. Для цього крапля емульсії додавалася до суміші чистих води та гептану та визначалася її дисперсність.

Результати та їх обговорення. Теоретичний розрахунок вільної енергії на межі твердого тіла-води, твердого тіла-олія та двох рідин проведено у роботі [1].

Для підтвердження теоретичних розрахунків проведено експериментальне одержання емульсій з наночастинками кремнезему з різним ступенем гідрофільності на основі системи вода-льняна олія. Як гідрофільний кремнезем обраний аеросіл А175, як гідрофобний – Орісіл М-200. З літератури відомо, що провести зменшення частки гідрофобних груп на поверхні можливо при прожаренні вихідного гидрофобного кремнезему. Для цього проведено серію термообробок Орісилу М-200 при 200, 450 і 600 ^{0}С. Вибір температури визначався результатами дериватографічного аналізу вихідного Орісилу, результати якого наведені на рис. 1. За кривою ДТА спочатку відбувається ендотермічний процес десорбції води (при 200 ^{0}С), наявні також два ендоефекти при 590 та 720 ^{0}С. Аналіз ТГ кривої свідчить на користь поступових перетворення силанольних груп в силоксанові та наступної деструкції поверхневих алкільних радикалів при температурах 300-950 ^{0}С. Ендотермічна природа останніх ДТА ефектів пояснюється більшою енергією зв'язку С-Н у порівнянні з Si-C, відповідно, тому процес фіксується приладом на стадії відриву метил-радикалів. Втрата ваги за виключенням ефекту води становить 3,3 мас.% і знаходиться в очікуваних межах.

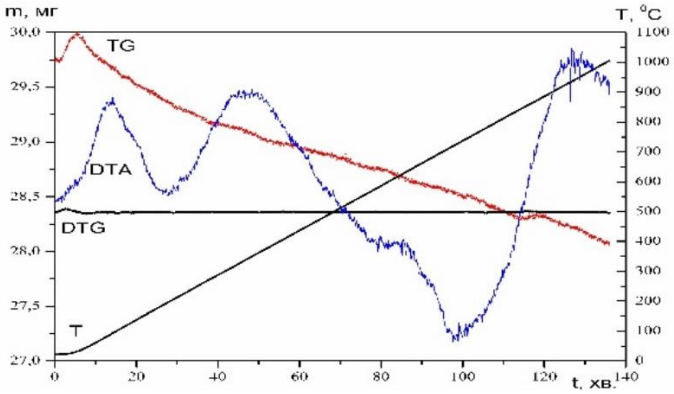


Рис. 1. Дериватограма вихідного зразку Орісилу М-200.

Дослідження розміру частинок у льняній олії показало, що внаслідок відпалу вихідних гідрофобних зразків при 600 ^{0}С спостерігається їх укрупнення (рис. 2), що може пояснюватися взаємодією не лише силанольних груп на одній поверхні, а і «зшивання» між поверхневими групами, які належать до різних частинок, тим самим закріплюючи їх агрегацію. Проте частка агрегованих частинок є невеликою (до 15%), що дозволило перевірити вищенаведені теоретичні розрахунки в роботі без додаткових модифікацій.

Тест на гідробофність зразків – здатність до флотації на поверхні води протягом декількох днів проходять вихідні та термооброблені зразки М-200 після витримки одну годину при 450 ^{0}С. Після термообробки при 600^{0}С гідрофобність послаблюється.

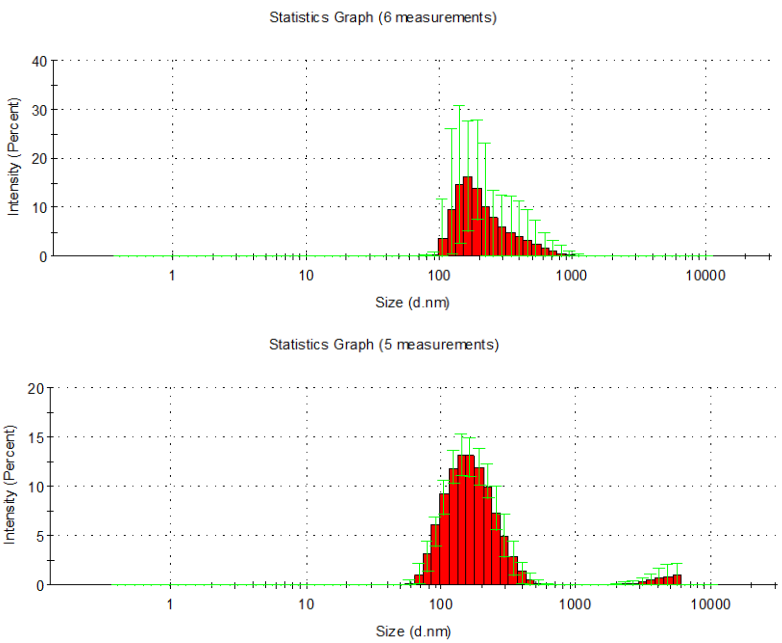
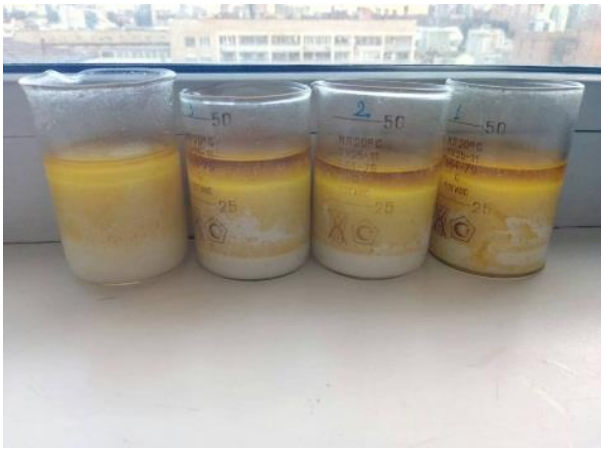
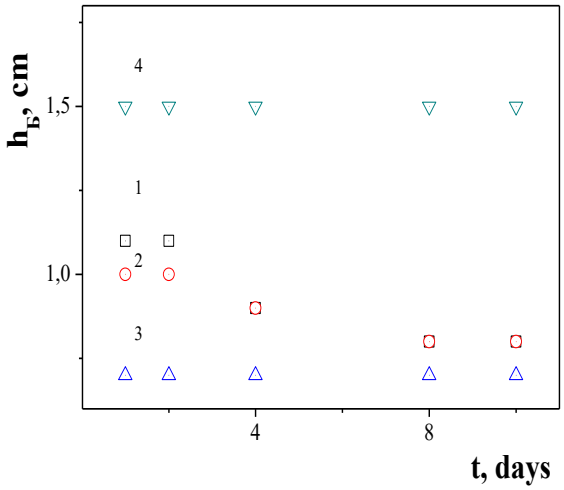


Рис. 2. Розподіл часток за розмірами для вихідного (зверху) і термообробленого при 600^{0}С протягом 1 год (знизу) Орісилу М-200, диспергованого в лляній олії.

Режим диспергації підбирали у відповідності з літературними даними. Нами варіювалися такі параметри як час та потужність ультразвукової обробки.

На підставі попередніх дослідів нами було обрано час в 5 хвилин на потужності 80% з метою спостереження змін у стабільності емульсій, стабілізованих наночастинками кремнезему з різним ступенем гідрофобізації. Виявилося, що при формуванні прямої емульсії 1 типу, утворюється 3 окремі фази (рис. 3а). Водночас для емульсії II типу нами виявлено лише дві фази. Стабільність емульсій оцінювали в часі за розшаруванням її компонентів (рис. 3б). З рис. видно, що найменше розшарування та найкраща стабілізація є характерними для зразка, термообробленого при 600 ^{0}С протягом 1 години. Характерно, що для даного зразка подальшого розшарування не відбулося після 2 тижнів. Деяка відмінність зразка 3, ймовірно, пояснюється не оптимальністю обраного мінімального часу обробки (30 хв при 600 ^{0}С) – неповним видаленням фізично сорбованої води та силанольних груп водночас із частковою деструкцією алкільних груп. Загалом слід зазначити, що у дослідах з приготування та стабілізації емульсій всі зразки з твердими стабілізаторами виявилися кращими у порівнянні з емульгованою системою льняна олія – вода (100% розшарування проти 10-50% через 3 тижні). Використання «Ентеросгелю» було ефективним з показниками, що наближаються до таких для термооброблених нами зразків Орісилу М-200.





а) б)

Рис. 3. Прямі емульсії з гідрофобізованим аеросилом М-200 (а) (зліва направо, термообробленим (1) при 600 (1 год), (2) 600 (0,5 год), (3) – 450 ^{0}С (1 год) та (4) – вихідним зразком М-200) та залежність висоти шару жирової фази прямої емульсії від часу (б).

Висновки. Запропоновано використовувати для перевірки ефекту стабілізації емульсій за Пікерінгом наночастинки гідрофобізованого кремнезему Орісилу (М-200), відпалені при різних температурах та гідрогель метилкремнієвої кислоти «Ентеросгель». За даними математичного моделювання 50% гідрофільний кремнезем має оптимальні властивості, що знайшло експериментальне підтвердження, враховуючі повне видалення органіки з поверхні кремнезему до 1000 ^{0}С та найкращі параметри стабільності в зразку Орісил М-200, відпаленого при 600 ^{0}С. Методом термогравіметрії обґрунтовано режим термообробки зразків Орісилу М-200, а методом динамічного розсіювання світла показано, що відпал закономірно призводить до спікання частинок, проте такий процес є несуттєвим і не погіршує стабілізаційні властивості кремнезему, підтверджено наявність алкільних груп у зразках твердого стабілізатора методом ІЧС. Опрацьовано метод ультразвукової диспергації для одержання емульсії вода – льняна олія з використанням модифікованого кремнезему Орісилу марки М-200 та гідрогелю метилкремнієвої кислоти «Ентеросгелю» як стабілізаторів у порівнянні з системою без стабілізатора. Підтверджено, що найкращими стабілізуючими властивостями характеризується кремнезем, що попередньо відпалений при 600 ^{0}С протягом 1 години з метою часткового зменшення гідрофобності поверхні.

[1] Mathematical modeling of Pickering emulsions stabilization process by solid nanoparticles / Y.Kashyrina, O. Muratov, G. Sokolskyi, O. Miroshnikov. // Ukrainian Food Journal. – 2017. – №6. – С. 524–533.

ОПТИМІЗАЦІЯ ЗМАЩУВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ У МЕТАЛЕВИХ ТРИБОПАРАХ

Семенюк Б.Я.

Львівський національний аграрний університет, м. Дубляни

При обробці металів широко застосовуються різноманітні змащувально-охолоджуючі рідини (ЗОР), які забезпечують якість виготовлених елементів машинобудівних конструкцій. Останнім часом проводяться дослідження щодо можливості застосування ЗОР для підвищення зносотривкості ковзних елементів трибоспряжень, особливо важкої техніки (наприклад, гідроприводів вугільнодобувних комбайнів, землерийних машин, сільськогосподарської техніки, тощо) [1-3]. Завдяки підвищеним змащуючим властивостям ЗОР застосовують у вигляді водних розчинів низької концентрації, що важливо з економічної точки зору.

На даний час створено декілька десятків ЗОР на основі мінеральних та органічних складових, які широко застосовуються у промисловості. Змащувально-охолоджуючі рідини (ЗОР), до складу яких входять нафтопродукти, мають високі змащуючі властивості та ефективні у роботі. Проте, відпрацьовані жири забруднюють обладнання і навколишнє середовище. У зв'язку з проблемами екологічного плану, а також дефіцитом і зростаючою вартістю нафтопродуктів актуальними є застосування ЗОР на основі відновлюваних рослинних ресурсів (соняшника, ріпака тощо). До ЗОР, отриманих на основі жирів з рослинної сировини, належить концентрат ФМІ-РЖ$_C$-У. Рідина незаймиста, корозійно неактивна, екологічно безпечна.

Метою роботи було скласти порівняльну оцінку впливу традиційних та нових водомасляних сумішей на основі мінеральних та органічних складових на процес зношування пари тертя «Браж9-4 – сталь ШХ15».

Дослідження проводились на пристрої, призначеному для експрес-аналізу зносотривкості матеріалів та придатності мастильних речовин (водооливних емульсій) для конкретних пар тертя. Силова схема тертя – перехресні циліндри.

Визначали залежності глибини зносу від шляху тертя. Випробовували пару тертя «Браж9-4 – ШХ15» у таких змащувальних середовищах: 3% ФМІ РЖ; Унізор; Екокул; Феробітол; 3% ФМІ РЖс У; И-20; вазелінова олія. Сила контактного тиску 32,0 Н.

На рисунку 1 наведено відповідні залежності глибини зносу бронзи Браж-9 від шляху тертя у різних змащувальних середовищах.

Встановлено, що найкращі змащувальні властивості має емульсія ФМІ РЖсУ (3%). При терті в цьому середовищі глибина зносу бронзи мінімальна, незалежно від контактного тиску. Низький знос також забезпечують мастила і змащувальні рідини (у порядку зростання):

– И-20 (при збільшенні контактного тиску на 30% глибина лунки збільшується на 25 %);

– феробітол; ФМІ РЖ (при збільшенні контактного тиску на 30% глибина лунки збільшується в 1,8-2 рази);

– екокул; вазелінова олія.

Найбільшому зносу сприяє Унізор, оскільки його основне призначення – полегшувати різання матеріалів.

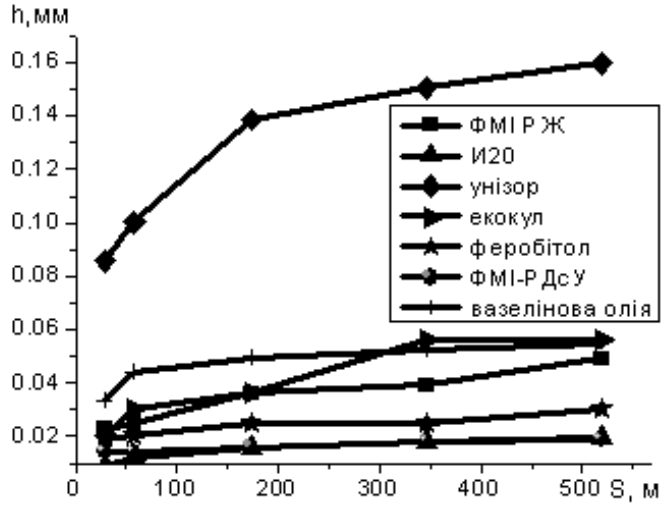


Рисунок 1 – Залежності глибини зносу бронзи Браж-9 від шляху тертя у парі з контртілом зі сталі ШХ15 у різних змащувальних середовищах

Таким чином, встановлено, що водооливні емульсії, зокрема, 3% ФМІ-РЖс-У забезпечують не гірші змащувальні властивості, ніж мінеральні оливи. Фізико-хімічні характеристики ЗОР, зокрема, стійкість до загоряння, антикорозійні властивості, висока змащувальна здатність сприяють її ефективному використанню для підвищення зносотривкості ковзних елементів трибоспряжень, зокрема важкої техніки.

Виконано дослідження з метою оптимізації концентрації емульсії ФМІ РЖс У. Досліджували вплив водооливних емульсій різного складу та концентрації: ФМІ-РЖ (робоча концентрація 3%) та експериментальної ФМІ-РЖ$_C$-У, виготовленої на основі модифікованої рослинної олії (концентрація 1, 3 5 %) на зношування бронзи Браж-9-4 за умов тертя в парі з контртілом зі сталі ШХ15. Результати досліджень представлені на рисунку 2. Як показали експрес-випроби, використання переробленої рослинної олії в складі змащувальних рідин покращило їх змащувальну здатність, про що свідчить зниження зносу бронзи приблизно на 10-30% порівняно з тертям у 3% ФМІ-РЖ, що містить нафтопродукти (крива 1). Для мінімізації зносу достатньо використовувати 1% водний розчин емульсії ФМІ-РЖс-У.

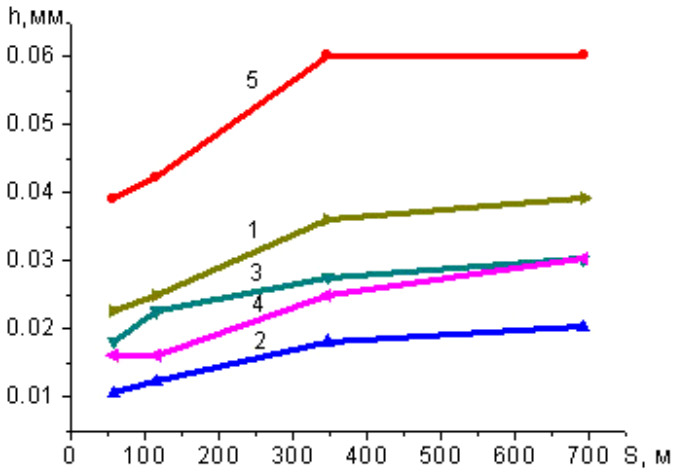


Рисунок 2 – Вплив водооливних емульсій на зношування бронзи у парі тертя Браж-9 – ШХ15. 1 – 3% ФМІ-РЖ ; 2 – 1% ФМІ-РЖ$_C$-У; 3 – 3% ФМІ-РЖ$_C$-У; 4 – 5% ФМІ-РЖ$_C$-У; 5 – вода дистильована.

Висновки.

Виконано розрахунок глибини зносу і номінальної площі контакту пари тертя за силовою схемою «перехресні циліндри» на пристрої, призначеному для експрес-аналізу зносотривкості матеріалів та придатності мастильних речовин (водооливних емульсій) для конкретних пар тертя. Побудовано залежності глибини зносу, номінальної площі контакту спряжених тіл і контактного тиску від ширини лунки зносу.

На основі експрес-випроб змащувальної здатності ряду промислових мастильних рідин встановлено, що водооливні емульсії на основі органічних складових (соняшникової олії) зокрема, 3% ФМІ РЖс У забезпечують не гірші змащувальні властивості пари тертя Браж9-ШХ15, ніж мінеральні оливи. За погіршенням змащувальної здатності досліджувані рідини можна розташувати в такий ряд: 3% ФМІ РЖс У; И-20; феробітол; ФМІ РЖ; екокул; вазелінова олія. Оптимізовано концентрацію води в емульсіях на основі ФМІ РЖс У і показано, що для мінімізації зносу достатньо використовувати 1% водний розчин.

[1] Буяновский И.А., Фукс И.Г., Шабалина Т.Н. Граничная смазка: этапы развития трибологии. М.: ГУП "Нефть и газ", 2002. 230 с.

[2] О.Г. Андреева, Н.А. Романова, И.А. Буяновский Пути повышения долговечности узлов трения приборов.- Трение и смазка в машинах и механизмах.-2007.-с. 23-27.

[3] Трение, износ и смазка (трибология и триботехника)//Под ред. А.В. Чичинадзе.- М.:Машиностроение, 2003.-С.576.

ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ МЕТАЛОНАПОВНЕНИХ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

Паньків М.П., Кучеренко А.М., Моравський В.С.

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів

Дослідженню полімерних композиційних матеріалів з різноманітними наповнювачами в останні роки приділяється багато уваги, оскільки такі матеріали мають багато цінних експлуатаційних та технологічних властивостей: підвищену електропровідність та теплопровідність, здатність до намагнічування, низьку питому масу, еластичність, а також покращені фізико-механічні властивості. Хімічна природа наповнювача та полімерної матриці, геометрична форма наповнювача, його розмір та вміст, а також технологія наповнення і формування виробів переважно визначають властивості полімерних композиційних матеріалів.

Металовмісні композити представляють собою полімерну матрицю (з термопластичного або термореактивного полімеру), яка містить певну кількість металевого наповнювача у вигляді дисперсного порошку, лусок, рублених або суцільних волокон, тощо. Основним недоліком таких композитів є те, що при низькій концентрації металевих частинок вони залишаються ізольованими одна від одної і не вносять вкладу в провідність системи. При наступному збільшені концентрації наповнювача різко погіршуються механічні властивості системи. Таким чином, створення полімерних композитів, що поєднують в собі хороші електричні і механічні властивості є складною задачею і представляє значний практичний інтерес.

Нами запропонована нова технологія одержання металонаповнених полімерних композитів шляхом металізації вихідної полімерної сировини з її наступною переробкою стандартними методами безпосередньо у вироби. Розроблена технологія ґрунтується на використані механічної активації полімерної поверхні з метою надання їй каталітичної активності перед осадженням металу в розчинах хімічного відновлення. Використання такої технологій активації дозволяє уникнути основних недоліків класичної технології металізації: великої кількості попередніх операцій підготовки поверхні полімеру для надання їй каталітичної активності і використання небезпечних та дорогих реагентів. Уникнути багатостадійного процесу хімічної активації поверхні можна одночасно обробляючи в кульовому млині полімерний матеріал з порошкоподібним металом-активатором.

На перших етапах розроблення технології одержання металонаповнених полімерних композитів було використано гранульовану полімерну сировину. Як показали одержані результати суттєвим недоліком використання такої сировини є обмежений вміст металу, який можна ввести в кінцевий композит. Низька питома площа поверхні гранульованих матеріалів не дозволяє одержувати композити з високим вмістом металу. Збільшення кількості металу можна досягти лише збільшуючи його товщину на поверхні гранули, що є невиправданим. Виходячи з сказаного необхідним є збільшення площі поверхні вихідної полімерної сировини, що можна

досягти використовуючи полімери у вигляді порошку.

Однак, використання полімерів у вигляді високодисперсних порошків ставить складне завдання з дослідження процесу активації їх активації. Оскільки і полімерна сировина і метал, що використовується для активації представляють собою високодисперсні порошкоподібні речовини, неможливо передбачити, чи в процесі активації порошкоподібного полімеру в кульовому млині відбувається закріплення частинок металу на полімерній поверхні (активація), чи утворюється проста механічна суміш порошкоподібних речовин.

Утворення механічної суміші порошкоподібних речовин під час обробки в млині є неприйнятним. В цьому випадку, під час наступного осадження металу в розчинах хімічного відновлення буде відбуватись не на полімерній поверхні, що нівелює усі переваги запропонованої технології (рівномірний розподіл металевого наповнювача в полімерній матриці на стадії формування виробу).

Дослідження ефективності активації порошкоподібних полімерів проводили з використанням установки, яка забезпечує можливість переведення активованого порошку полімеру в псевдозріджений стан з одночасним впливом вібрації. Необхідність одночасного використання вібрації і псевдозрідженого стану пояснюється ущільненням шару порошкоподібного полімеру під дією вібрації, що перешкоджає розділенню системи на окремі фракції за густиною. Переведення системи псевдозріджений стан забезпечує необхідну рухливість компонентів, що сприяє швидкому і повному розділенню системи за густиною. Конструкція установки забезпечує можливість після розділення вивантаження окремих фракцій, які розділенні по висоті циліндра. Після вивантаження визначався відсотковий вміст металу в кожній фракції.

З метою встановлення ефективності активації порошкоподібної полімерної сировини, було проведено ряд досліджень активації порошку суспензійного полівінілхлориду з різною кількість дрібнодисперсного цинку. Одержані результати свідчать, що ефективність активації зростає із збільшенням кількості цинку в суміші. Це можна пояснити тим, що при низьких кількостях цинку, його є недостатньо для рівномірної активації усього полівінілхлориду. Залишається певна кількість чистого полімеру, яка є незв’язаною з частинками цинку. При збільшенні вмісту цинку в композиції частка такого неактивованого ПВХ знижується, що приводить до зростання ефективності активації. Необхідно відзначити, що залежність ефективності активації від вмісту дрібнодисперсного цинку має максимум. Що можна пояснити зростанням кількості незакріпленого на полімерній поверхні цинку. Лишній метал, що вводиться в суміш з ПВХ, не має можливості закріпитись на її поверхні в результаті стеричних перешкод, які створюють уже закріплені на поверхні частинки металу. Одержані результати мікроскопічних досліджень з використанням оптичного і скануючого електронного мікроскопів підтверджують присутність на поверхні полівінілхлориду частинок цинку.

Результати впливу вмісту цинку на час досягнення максимальної ефективності активації під час обробки в кульовому млині показали, що оптимальний час обробки суміш в кульовому млині становить близько 30 хв і не залежить від вмісту цинку в суміші. Для інтенсифікації процесу активації порошкоподібного ПВХ було проведено дослідження з різною швидкістю обертання кульового млина, а також збільшеним завантаженням мелючих куль та суміші полімеру з металом активатором. Швидкість обертання кульового млина найбільше впливає на ефективність активації в інтервалі швидкості 60-100 об/хв. Збільшення ступеня завантаженості кульового млина, як мелючими кулями, так і вихідною сумішшю ефективність активації дещо зростає.

Для одержання металонаповнених полімерних композитів в розробленій технології використано метод введення металевого наповнювача в полімерну матрицю в результаті металізації поверхні вихідної полімерної сировини. Основним етапом такого методу є процес металізації полімерної поверхні, який буде визначати кінцеві властивості композиційного матеріалу. Тому інформація про кінетичні закономірності відновлення металу на полімерній поверхні є необхідною для одержання композитів з регульованими і наперед заданими властивостями.

Металізацію активованої полімерної поверхні проводили в не стабілізованих розчинах хімічного міднення з використанням наступних реагентів: $CuSO_4$; NaOH; формальдегід; трилон-Б.

Для дослідження кінетики відновлення міді в розчинах хімічної металізації було використано волюметричний метод. Даний метод оснований на вимірювані об’єму водню, що виділяється під час відновлення міді. Відновлення іонів міді формальдегідом відбувається за наступною схемою:

$$2\,CH_2O + Cu^{2+} + 4OH^- \rightarrow Cu\downarrow + H_2\uparrow + 2HCOO^- + 2H_2O \qquad (1)$$

За цим рівнянням реакції на 1 моль відновленої міді виділяється 1 моль водню, що є основою для дослідження кінетики відновлення міді вимірюванням об’єму виділеного водню.

Однак, необхідно відмітити, що в класичних технологіях міднення для активації полімерної поверхні використовують інші прийоми (відновлення солей дорогоцінних металів на полімерній поверхні), які не можуть впливати на кількість виділеного водню.

В запропонованій технології для активації полімерної поверхні використовується метал-активатор (цинк), який вступає в реакцією з сульфатом міді, яка відбувається без виділення водню:

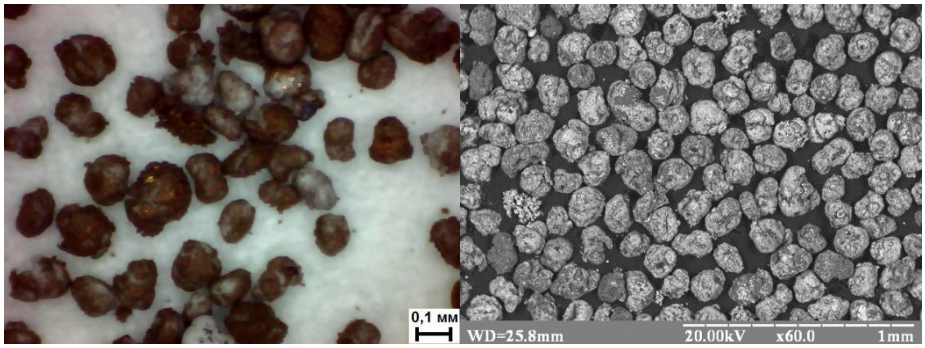
$$CuSO_4 + Zn \rightarrow Cu\downarrow + ZnSO_4 \qquad (2)$$

Таким чином, в розчині хімічного міднення будуть одночасно або послідовно проходити дві конкуруючі між собою хімічні реакції в результаті яких відбувається відновлення іонів міді.

Одержані результати дослідження кінетики міднення активного ПВХ дозволяють стверджувати, що основним параметром, який визначає швидкість і ефективність процесу металізації активованого ПВХ є

початковий pH розчину хімічного відновлення.

Одержані зразки мідненого порошкоподібного полівінілхлориду відзначаються високим ступенем покриття частинок металом, що можна спостерігати на мікрофотографіях одержаних з використанням оптичного і електронного мікроскопів. На мікрофотографіях частинок порошкоподібного ПВХ ідентифікуються області як покриті, так і не покриті міддю.



а) б)

Рисунок 1 – Оптична (а) і електронна в режимі контрасту (б) мікроскопія мідненого порошкоподібного полівінілхлориду

Результати досліджень ефективності активації підтверджують, що в процесі механічної активації в кульовому млині порошкоподібного полівінілхлориду дрібнодисперсним цинком, відбувається міцна взаємодія між поверхнею полімеру і металом-активатором. Ефективність активації значною мірою визначається швидкістю, ступенем завантаженості та співвідношенням компонентів, що дозволяє встановити оптимальні параметри проведення процесу.

Дослідження кінетичних закономірностей металізації дозволили встановити, що основна частина міді відновлюється в результаті обмінної реакції з цинком. Встановлено, що використання розчинів хімічного відновлення і механічно активованого полівінілхлориду дозволяє отримати металовмісну полімерну сировину придатну для створення металонаповнених полімерних композитів.

ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА МОНТМОРИЛОНІТУ

Хамула Н.В., Красінський В.В., Антонюк В.В.

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів

Полівініловий спирт (ПВС) застосовується в промислових, комерційних, медичних та продовольчих секторах і використовується для виробництва багатьох кінцевих продуктів, таких як лаки, смоли, хірургічні нитки та упаковки харчових матеріалів, які часто знаходяться в контакті з їжею. Цей полімер широко використовується для змішування з іншими полімерами для поліпшення механічних властивостей одержаних плівок завдяки сумісній структурі і гідрофільним властивостям. Також широко ПВС застосовується для одержання нанокомпозиційних матеріалів, зокрема на основі алюмосилікатів.

Розшаровані нанокомпозити на основі полімеру і шаруватого силікату мають більш високу термостійкість, стійкість до дії розчинників і стійкість до проникності різних середовищ у порівнянні з звичайними наповненими матеріалами. Завдяки дисперсії наповнювача на нанорівні вони здатні зберігати світлопроникність полімеру.

В нанокомпозитах ПВС/монтморилоніт (ММТ), особливо за низьких концентрацій шаруватого силікату (< 10%), придатних для промислового використання, трансмісійна електронна мікроскопія і РПДА виявляють одночасні кількості інтеркальованих і розшарованих силікатних шарів [1].

Нанокомпозит ПВС/ММТ має високу світлопроникність навіть за вмісту наповнювача, достатнього для формування розшарованого нанокомпозиту. Це пояснюється дисперсією частинок шаруватого силікату в матриці ПВС на нанорівні.

Попередніми дослідженнями розроблено спосіб одержання водорозчинних плівок на основі ПВС та монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші (МПС), досліджено їх експлуатаційні властивості [2]. Метою даної роботи було розробити спосіб одержання структурованих водостійких плівок на основі полівінілового спирту (ПВС) та монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші, дослідити вплив бури, pH-середовища та вмісту МПС на реологічні властивості розчинів ПВС.

Досліджували в першу чергу вплив pH середовища, а також вплив слідів бури на в’язкість розроблених композицій. Для досліджень були використані композиції на основі ПВС та МПС (ПВП:ММТ = 5:1) із співвідношенням кількості елементарних ланок ПВС до кількості елементарних ланок ПВП в монтморилоніт-полівінілпіролідоновій суміші як 12:1.

Введення модифікаторів здійснювалось за допомогою обробки розчинів ультразвуковими хвилями впродовж 3 хвилин, тому що даний метод змішування забезпечує задовільні результати розподілу частинок в композиції. Порівняльні результати досліджень впливу pH середовища та тетраборату натрію на реологічні властивості розроблених композицій представлені у таблицях 1-3.

Таблиця 1 – Реологічні властивості розчинів композицій (pH = 7)

№ з/п	С, г/100 мл	Т, с	$\eta_{відн}$	$\eta_{пит}$	[η]
PVA 088-20					
1	1	198,25	2,05	1,05	0,585
2	0,5	139,75	1,42	0,42	
3	0,25	113,44	1,17	0,17	
PVA 088-20 : МПС = 12:1					
1	1	221,5	2,29	1,29	0,625
2	0,5	144,1	1,49	0,49	
3	0,25	115,56	1,2	0,2	
PVA 088-20 : МПС = 12:1 з тетраборатом натрію					
1	1	226,3	2,34	1,34	0,695
2	0,5	146,51	1,52	0,52	
3	0,25	117,26	1,22	0,22	

*МПС – ПВП : ММТ = 5 : 1, час витікання чистого розчинника (вода) – 96,71 с.
С – концентрація полімеру в р-ні, г/100 мл;
t – час витікання розчину через капіляр віскозиметра ВПЖ-2 з діаметром капіляру 0,56 мм, с;
$\eta_{відн}$ – відносна в'язкість розчину полімеру;
$\eta_{пит}$ – питома в'язкість розчину полімеру;
[η] – характеристична в'язкість.

Як бачимо, найнижчими значеннями характеристичної в'язкості незалежно від типу середовища відзначаються розчини чистого ПВС. Введення МПС до розчинів ПВС приводить до зростання в'язкості композицій, що можна пояснити фізичною взаємодією частинок монтморилоніт-полівінілпіролідонової суміші з макромолекулами полімеру в розчині під дією ультразвуку (про це свідчить незначна зміна кольору композицій).

Закономірно, що найвищою в'язкістю характеризуються розчини композицій з слідами тетраборату натрію, що є наслідком утворення міжмолекулярної хелатної сполуки внаслідок взаємодії гідроксильних груп ПВС з борат-йонами.

Оцінюючи результати, представлені в таблицях 1-3, можна зробити висновок про значний вплив pH середовища на в'язкість розчинів композицій. Найнижчими значеннями характеристичної в'язкості відзначаються композиції, одержані у нейтральному середовищі. В'язкість аналогічних розчинів композицій у лужному та кислому середовищах, практично, однакова і є суттєво вищою.

Таблиця 2 – Реологічні властивості розчинів композицій (pH=4.4)

№ з/п	С, г/100 мл	Т, с	$\eta_{відн}$	$\eta_{пит}$	[η]
PVA 088-20					
1	1	222,14	2,15	1,15	0,59
2	0,5	148,84	1,445	0,445	
3	0,25	122,21	1,18	0,18	
PVA 088-20:МПС=12:1					
1	1	236,25	2,29	1,29	0,91
2	0,5	160,17	1,555	0,555	
3	0,25	128,9	1,25	0,25	
PVA 088-20 : МПС = 12:1 з тетраборатом натрію					
1	1	243,2	2,36	1,36	0,98
2	0,5	166,34	1,615	0,615	
3	0,25	131,85	1,28	0,28	

*Час витікання чистого розчинника (кислий буферний розчин) – 103 с.

Таблиця 3 – Реологічні властивості розчинів композицій (pH = 7,9)

№ з/п	С, г/100 мл	Т, с	$\eta_{відн}$	$\eta_{пит}$	[η]
PVA 088-20					
1	1	236,17	2,26	1,26	0,645
2	0,5	153,62	1,47	0,47	
3	0,25	146,3	1,4	0,4	
PVA 088-20 : МПС = 12:1					
1	1	247,67	2,37	1,37	0,97
2	0,5	167,2	1,6	0,6	
3	0,25	131,6	1,26	0,26	
PVA 088-20 : МПС = 12:1 з тетраборатом натрію					
1	1	256,03	2,45	1,45	1,055
2	0,5	169,3	1,62	0,62	
3	0,25	132,72	1,27	0,27	

*Час витікання чистого розчинника (лужний буферний розчин) – 104,5 с.

З метою визначення проникності та ступеня структурування плівок на основі модифікованого ПВС досліджували їх водопоглинання у холодній воді.

Без термообробки усі плівки на основі модифікованого ПВС розчиняються у воді незалежно від pH середовища, в якому вони одержані. Після термообробки за 150°С впродовж 30 хвилин плівки на основі модифікованого ПВС лише набрякають у воді, але не розчиняються. З таблиці 4 бачимо, що найнижчим водопоглинанням відзначаються плівки складу ПВС:МПС=12:1, одержані в кислому середовищі, що добре корелює з результатами досліджень механічної міцності плівок [2]. Причому, водопоглинання плівок, одержаних у кислому середовищі, у 2,5 разів нижче,

ніж плівок, одержаних в нейтральному середовищі. Плівки на основі композицій, одержаних у лужному середовищі, також відзначаються пониженим водопоглинанням, але після термообробки вони дещо жовтіють, що може свідчити про часткову деструкцію ПВС. Також варто відзначити, що плівки на основі ПВС модифікованого МПС характеризуються нижчим водопоглинанням, ніж плівки на основі ПВС, модифікованого чистим ММТ. Тому оптимальним середовищем для одержання структурованих плівок на основі модифікованого ПВС є кислий буферний розчин, а модифікатором – МПС у співвідношенні ПВС:МПС=12:1 (за кількістю елементарних ланок ПВС до ПВП).

Отже, експериментальними дослідженнями встановлено, що монт-морилоніт-полівінілпіролідонова суміш суттєво впливає на в'язкісні характеристики розчину полівінілового спирту за умови їх змішування в ультразвуковому полі. Композиції з слідами тетраборату натрію у водному розчині відзначаються найвищими показниками в'язкості. Також на в'язкість розроблених композицій значний вплив чинить pH середовища, зокрема композиції, одержані в слаболужному середовищі мають вищі значення відносної в'язкості, ніж композиції одержані в нейтральному та кислому середовищах. Одночасно, механічні властивості та водостійкість плівок одержаних в кислому середовищі є найкращими. Оптимальною з точки зору міцності та водостійкості є композиція складу ПВС:МПС=12:1 і оскільки залежно від вмісту МПС та pH середовища характеристики плівок на основі ПВС можна регулювати в широких межах, це передбачає розширення сфери застосування.

[1] Tayser Sumer Gaaz,, Abu Bakar Sulong,, Majid Niaz Akhtar / Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites / Molecules-2015, p.1984

[2] Volodymyr Krasinskyi, Oleh Suberlyak, Yurii Klym, Ivan Gajdos. Innovative production of nanocomposites on the basis of thermoplastics and montmorillonite modified by polyvinylpirrolidone // XVII International Scientific Conference „Trends and Innovative Approaches in Business Processes“. – SjF TU Košice, Slovak Republic. – 2014. – P. 1-6.

ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕТВОРЕНЬ В РЗЕ-ВМІСНИХ СИСТЕМАХ НІТРАТНИХ ПРЕКУРСОРІВ У ПІДГОТОВЧИХ СТАДІЯХ ФОРМУВАННЯ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНИХ ОКСИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

Дрючко О.Г., Стороженко Д.О., Ханюков В.О., Ємець В.Ю.

Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка, м. Полтава

Багатокомпонентні оксидні поліфункціональні матеріали зі змішаною електронною й кисневою провідністю, швидким іонним транспортом на сьогодні відіграють важливу роль у системах взаємного перетворення різних форм енергії, киснево-провідних матеріалах для конверсії природного газу, паливних елементах, багатьох каталітичних і магнітних системах, кисневих мембранах, як матеріали для високотемпературних електродів, нагрівальних елементів, у газових сенсорах тощо. Серед цих багатофункціональних матеріалів найбільше застосування знаходять складні оксиди зі структурою перовскіта ABO_3 та подвійного перовскіта $AMe^{II}B_2O_{6-\delta}$, що містять у вузлах A (катіонної підрешітки) лантаноїди, а у вузлах B (аніонної підрешітки) – атоми d-металу. Ці сполуки є абсолютними лідерами, як за масштабом застосування, так і стосовно уваги до них з боку дослідників.

Так Всесвітній економічний форум визнав сонячні елементи з перовскітів однією з 10 найбільш значущих технологій 2016 року. На сьогоднішній день перовскітні модулі досягають ККД в 21,7%.

Нині з’ясовуються способи управління технічними параметрами таких матеріалів через вибір складу, умов синтезу та способу оброблення. А отримання досконалих їх зразків передбачає використання нанорозмірних частинок речовин – складових компонентів технологічних сумішей, а це у свою чергу підвищує інтерес до низькотемпературних способів їх синтезу «хімічними методами» з використанням рідких багатокомпонентних нітратних систем.

Сучасні технологічні схеми одержання РЗЕ-вмісних поліфункціональних матеріалів з використанням ряду різноманітних методик й комплексних технологій передбачають знання взаємної поведінки структурних компонентів у широких температурних інтервалах і повних концентраційних співвідношеннях, використання вихідних речовин високої чистоти і застосування досконалих способів їх змішування. Це забезпечує одержання відтворюваних структурно-чутливих характеристик цільового продукту із заданими однорідністю, властивостями, стабільністю.

Метою проведення цієї роботи було дослідження кооперативних процесів взаємодії між структурними компонентами у ході формування перовскітоподібних оксидних фаз рідкісноземельних і перехідних елементів у підготовчих стадіях з використанням нітратів елементів різної електронної структури та знаходження можливих прийомів впливу на рідкофазні і твердофазні системи, заснованих на термічній активації реагентів, з метою відтворення наперед заданих властивостей продуктів синтезу.

Студентами – членами наукового гуртка «Інноваційне матеріало-

знавство» під керівництвом науковців кафедри хімії ПолтНТУ із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів вивчена водно-сольова система $Me^{I}NO_3$ – $Ln(NO_3)_3$ – H_2O, (Me^{I} – K; Ln – Nd) (50°C) як модельна технологічних систем нітратних прекурсорів РЗЕ й елементів ІА груп періодичної системи, що нині широко використовуються у синтезах, технологічних регламентах створення на їхній основі функціональних матеріалів різного призначення із заданим комплексом цільових характеристик [1-3]. Виявлено значне посилення активності, комплексо-утворюючої здатності Nd^{3+} з нагріванням.

Хімічна взаємодія структурних компонентів у рідкій фазі, гетерогенні рівноваги при 50°C вивчені методом добавок за методикою, описаною Скрейнемакерсом. Встановлено кількість, склад, температурні і концентраційні межі кристалізації фаз, що утворюються, характер їх розчинності, побудована фазова діаграми розчинності системи. Система характеризується утворенням 2 аніонних координаційних сполук. Концентраційним межам насичених розчинів, із яких виділяються комплексні нітрати, відповідають склади нонваріантних точок ізотерми розчинності. Встановлено можливі види сполук. Всі вони синтезовані у монокристалічному вигляді. Проведено системне вивчення їх будови та низки властивостей.

Побудована ізотермічна діаграма розчинності системи у температурному інтервалі існування розчинів наочно ілюструє складність характеру взаємодії між структурними компонентами у досліджуваних об’єктах, стадійність перетворень та вказує на достатню чутливість й ефективність застосованого комплексу експериментальних методів для вирішення подібних завдань.

Механізм комплексоутворення можна пояснити з позицій конкуруючих заміщень молекул води у найближчому оточенні Ln^{3+} на NO_3^-– групи та впливу на ці процеси природи центрального атома-комплексо-утворювача, розупорядковуючої дії на структуру розчинів наявних однозарядних катіонів K^+, концентрації і характеру теплового руху структурних елементів. На опроцеси комплексоутворення виявлено значний вплив температурного чинника, необхідність певної енергії активації для таких перетворень, їх стадійність. Встановлені закономірності і особливості у сукупній поведінці структурних елементів у вивченій системі вказують, що протікаючі конкуруючі реакції є сильнодіючим технологічним фактором суттєво впливаючим на зміну активності структурних форм лантаноїдів.

За допомогою дериватографу і розробленого пристрою для ДТА із застосуванням РФА й елементного аналізу до 1000°C прослідковані термічні перетворення ви явленних координаційних сполук.

Значення температур виявлених ефектів, їх характер, природа систематизовані і зведені в таблицях. Держані дані дозволяють проводити ідентифікацію фаз. Встановлена низка особливостей та закономірностей. Робиться їх обґрунтування з позицій конкуруючих процесів.

Виходячи із особливостей технологічних процесів одержання оксидних

матеріалів, становлять інтерес межі концентраційних співвідношень компонентів, яким відповідають на фазовій діаграмі поля кристалізації вихідних нітратів РЗЕ, координаційних сполук, їх сумішей.

Результати досліджень термічних перетворень виявлених у системі нових твердих фаз свідчать про різний характер процесів перетворення сполук РЗЕ церієвої і ітрієвої підгруп, низько- і високотемпературних форм сполук «легких лантаноїдів». Термограми сполук елементів першої підгрупи характеризуються утворенням безводних нітратів. Із сполук з однойменним зовнішньосферним катіоном термостійкіші нітрати з більшим вмістом лантаноїду.

Встановлений факт наявності поліморфізму у кристалах калієвих сполук $K_2Ln(NO_3)_5(H_2O)_2]$ (Ln – La÷Sm). Явище можна пояснити тим, що у кристалах виникає розупорядкування, зумовлене доступністю реалізації декількох відмінних орієнтацій іонів NO_3^-. Цей вид розупорядкування можливий в силу симетричності як самого плоского NO_3^--ліганду, способу координації їх центральним атомом Ln^{3+}-комплексоутворювачем, так і способу упаковки комплексів у просторову будову. Розгляд поліморфного перетворення в інших кристалічних ізостехіометричних сполуках NH_4^+, Rb^+, Cs^+ обмежується природою Ln^{3+}, різною роллю H_2O у координаційному насиченні іону-комплексоутворювача, а також температурним інтервалом, в межах якого спостерігається температурна нестійкість сполук. Встановлено, що всі вказані нітрати мають одну розупорядковану фазу, але жодна пара з них не виявляє повністю аналогічну фазову поведінку, що відображає їх чутливість до розміру зовнішньосферного катіону.

Температурні властивості сполук ітрієвої підгрупи характеризуються відсутністю стійких безводних форм нітратів, низькими значеннями температури плавлення, дегідратацією із розплавленого стану, утворенням Ln_2O_3 (980°C).

Склад продуктів термічного перетворення (порядку 980°C) сполук церієвої підгрупи залежить від складу вихідних нітратів, ступеню летючості оксидів відповідних лужних металів. У продуктах термолізу сполук літію, натрію, калію, крім оксидів Me_2O, містяться також їх диоксолантаноїдати $MeLnO_2$. У продуктах розкладання сполук рубідія, цезія виявлені тільки Ln_2O_3.

Висновки

1. Результати дослідження свідчать, що процеси одержання оксидних РЗЕ-вмісних багатофункціональних матеріалів із використанням нітратів елементів різної електронної структури «хімічним змішуванням» вихідних компонентів при спільному виділенні продуктів із рідкої фази послідовним чи сумісним осадженням з наступним термообробленням відбуваються стадійно, через утворення низки проміжних фаз. Їх вміст і поведінка у кожному конкретному випадку потребують попередніх системних емпіричних знань про їх сумісну поведінку у повних концентраційних співвідношеннях у заданому температурному інтервалі. Протікаючі конкуруючі реакції є сильнодіючим технологічним фактором, що суттєво

впливає на зміну активності структурних форм Ln^{3+}.

2. Виявлено відмінності у поведінці структурних компонентів у системах лантаноїдів церієвої й ітрієвої підгруп, у їх характері взаємодії, стадійності, особливостях й закономірностях перебігу.

3. Держані нові знання виступають основою для:

– пошуку способів збільшення активності Ln-форм;

– з'ясування природи послідовних термічних перетворень у нітратних РЗЕ-вмісних багатокомпонентних системах різних агрегатних станів у ході їхнього термооброблення; умов утворення й існування, властивостей проміжних фаз; впливаючих факторів; можливих способів керування держання цільового продукту;

– при створенні сучасних досконалих низькозатратних технологій синтезу функціональних матеріалів різного призначення із відтворювальними властивостями.

[1] Dryuchko O.G., Storozhenko D.O., Bunyakina N.V., Ivanytska I.O., Khanyukov V.O., Kytayhora K.O. Search of methods for synthesizing photo-catalytically active layered perovskite-like phases of ree and transition elements / Collection of scientific articles " Energy, energy saving and rational nature use", Kazimierz Pulaski University of Technology and Humanities in Radom, Poland. – 2017, № 1-2 (7, 8), pp. 61–70.

[2] Dryuchko O.G., StorozhenkoD.O., Bunyakina N.V., Ivanytska I.O., Khanyukov V.O., Kytayhora K.O. Preparation of multifunctional layered oxide ree-containing materials / Academic journal. Series: Industrial Machine Building, Civil Engineering / Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University – 2017, Issue 2 (49), pp. 301–308.

[3] Дрючко О.Г., Стороженко Д.О., Бунякіна Н.В., Іваницька І.О., Нікіфорова Л.І., Китайгора К.О., Ханюков В.О. Особливості формування поліфункциональних РЗЕ-вмісних оксидних матеріалів з використанням нітратних прекурсорів / Збірник наукових праць. X Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми й перспективи розвитку академічної та університетської науки» (6-8 грудня 2017 року, Полтава), ПолтНТУ, 2017, С. 116–121.

ОТРИМАННЯ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ МІДІ, СРІБЛА ТА ЗОЛОТА ШИРОКОЇ КОЛІРНОЇ ГАМИ НА СКЛООСНОВІ, ЩО НЕ МІСТИТЬ СВИНЦЮ

Приходько А.В., Науменко С.Ю., Рижова О.П.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

Для покриття виробів із золота, срібла та міді застосовуються свинцеві силікатні емалі. Сполуки свинцю сприяють розтічності та високому блиску емалі. Однак, вони є дорогокоштуючими та дефіцитними сполуками. Перехід на безсвинцеві емалі особливо актуальний у зв'язку з високою токсичністю свинцю та його сублімацією при варці емалі і відповідними заборонами на його використання у виробництві. Вказане спонукає науковців до здійснення досліджень та розробки нових легкоплавких емалей з широкою гамою кольорів для кольорових металів, які не вміщують свинцеві сполуки, що допоможе зберегти національні традиції в декоративно прикладному і ювелірному мистецтві.

В якості базової безсвинцевої емалі, було обрано емаль 33-10, що була раніше розроблена на кафедрі хімічної технології кераміки і скла ДВНЗ «УДХТУ».

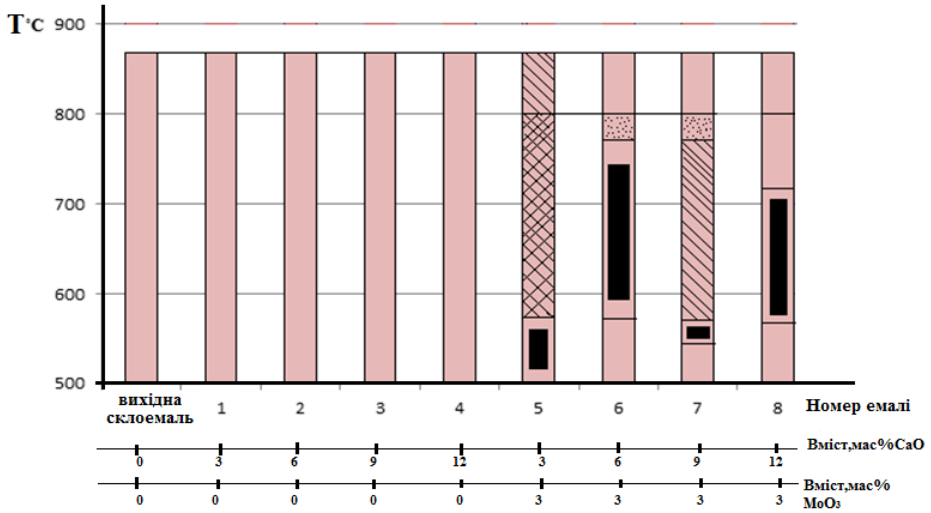
Для отримання широкої гами емалевих покриттів необхідно, щоб базова емаль була дещо заглушеною, тоді при додаванні забарвлюючого іона, колір її буде «розбілюватись».

CaO і MoO_3 – викликають ефективне глушіння, яке дозволяє отримати матеріал з високими декоративними властивостями.

Тому в вихідну емаль додавали понад 100 мас.% основного складу оксид CaO у кількості 3;6;9;12 мас.% (перша серія) та разом CaO 3;6;9;12 мас.% і глушник MoO_3 у кількості 3,0 мас.% понад 100мас.% (друга серія). Варка дослідних емалей відбувалась у шамотних тиглях в силітовій печі. Варіння емалі тривало 90 хв. при температурі 1250°С.

Визначили властивості дослідних фрит: кристалізаційну здатність стекол, температуру початку розм'якшення (ТПР), температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), показник заломлення, хімічну стійкость.

Результати кристалізаційної здатності стекол представленні на рис.1. спостерігається, що CaO у кількості 3-12 мас % не викликає кристалізації, а при додаванні MoO_3 у кількості 3 мас% кристалізація спостерігається у всіх склоемалях. Найбільша зона об'ємної кристалізації при t=560-880°С у складі №5, а найбільша зона опалесценції при t=560-880°С у скла №6, що потенційно може забезпечити отримання покриттів широкої колірної гами.



-умовна повна кристалізація

-часткова об'ємна кристалізація

-поверхнева кристалізація

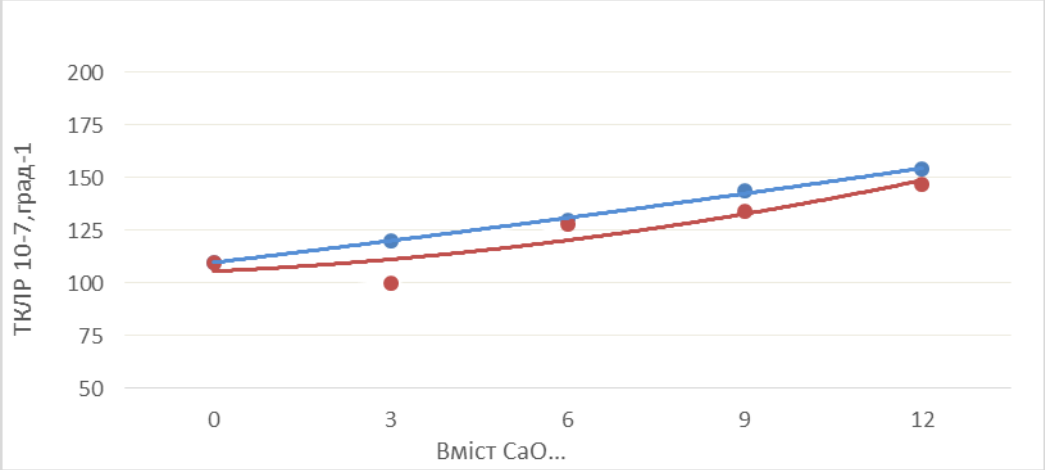
-опалесценція

-прозоре скло

Рисунок 1– Кристалізаційна здатність дослідних фрит

ТПР дослідних стекол знаходиться в межах 540-550°С, а ТКЛР від 110 до 154 · 10^{-7} град$^{-1}$, в залежності від вмісту CaO в базовій емалі 33-10. На наш погляд на ці результати впливає виділення кристалічної фази (рис.2).

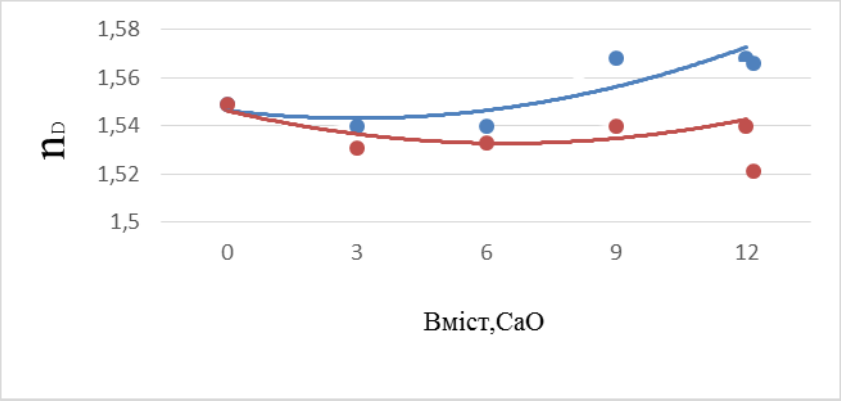
Показник заломлення визначався на поляризаційному мікроскопі



1 – скло яке містить CaO; 2 – скло, яке містить CaO та 3 мас% MoO_3

Рисунок 2 – Залежність ТКЛР від хімічного складу емалі імерсійним методом.

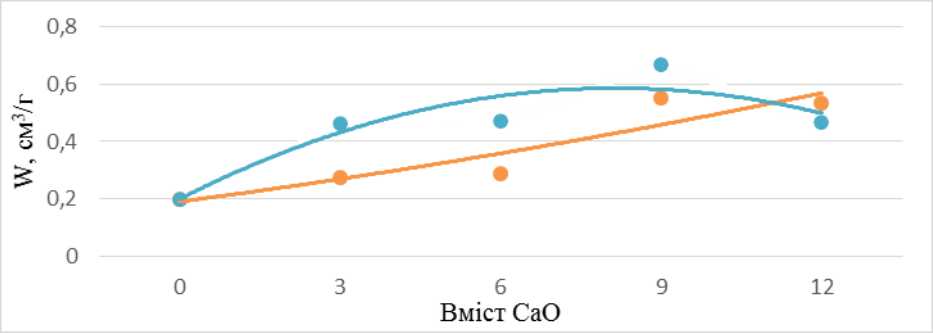
Значення показника заломлення дослідних емалей знаходиться в межах від 1,536 до 1,566 і відповідає значенням безсвинцевих складів. За результатами досліджень було побудовано графік залежності (рис. 3).



1-скло яке містить CaO; 2- скло, яке містить CaO та 3 мас% MoO_3

Рисунок 3 – Залежність показника заломлення від хімічного складу емалі

Водостійкість дослідних емалей визначалась зерновим методом. Всі дослідні склоемалі відносяться до третього класу водостійкості: межі значень W=0,28-0,670см^3/г. Графічна залежність водостійкості від складу емалей представлена на рис.4



1-скло яке містить CaO; 2 – скло, яке містить CaO та 3 мас% MoO_3

Рисунок 4 – Залежність хімічної стійкості від складу емалі

Як видно з рис. 4 введення в базову емаль 33-10 додатків CaO та MoO_3 незначно погіршує хімічну стійкість фрит.

Отриманні емалі наносили шлікерним методом на підготовленні мідні пластини 3х4см в 2 шари, та випалювали в муфельній печі. Режим випалу: температура 820°С час 3 хв.

Визначали оптичні властивості та якісні характеристики дослідних покриттів.

Аналіз отриманих даних вказує, що найкращими покриттями з високими оптичним характеристиками та властивостями є склади №2 та №6. Вони мають найкращі показники а саме №6-КДВ –51%; КДзВ – 45%; n_D –1,533; оцінка якості – 4; W – 0,470 см^3/г;гідролітичний клас 3/98; №2 – КДВ –37%; КДзВ –33%; n_D – 1,54; оцінка якості –3; W – 0,286 см^3/г; гідролітичний клас 3/98.

Для отримання широкої колірної гами ювелірних покриттів в якості основи були обрані безсвинцеві емалі 33-10, №2 і №6, які мають відповідні фізико-хімічні властивості.

З літературних даних було виявлено тип, кількість і співвідношення

барвників для отримання колірної палітри ювелірних емалей, які наносяться на кольорові метали (мідь, срібло, золото). Для отримання бірюзового і синього кольору використовували барвники CuO, CoO, SnO; для гами червоного кольору в дослідне скло додавали CdS і Se, а NiO і MnO_2 використовували для отримання світло і темно-фіолетових відтінків.

В результаті дослідження була розроблена широка колірна гамма безсвинцевих склопокриттів, яка включає: рожеві, бірюзові, сині, коричневі, червоні, жовті, помаранчеві, фіолетові палітри.

Отримані емалі можуть бути рекомендовані для використання у художніх майстернях з виготовлення золотих, срібних , мідних ювелірних виробів.

ОТРИМАННЯ СТІЙКИХ ПАРАФІНОВИХ ЕМУЛЬСІЙ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Шаповалова А.В., Крутько І.Г., Каулін В.Ю.

ДВНЗ «Донецький національний технічний університет», м. Покровськ

Парафінові емульсії в останні роки знаходять широке застосування в якості компонентів водовідштовхувальним композиції для виробництва деревно-стружкових плит, водостійких гіпсових композицій, водостійких бетонів, замаслювачів при виробництві скловолокна, а також у виробництві фанери, при виготовленні бетонних конструкцій та спеціальних видів бетону.

Парафінова емульсія – отримується шляхом диспергування парафіну в воді з додаванням емульгаторів і стабілізаторів – поверхнево-активних речовин (ПАР). Тип емульсії – аніонна. Парафінова емульсія складається з дисперсної фази (парафіни) і рідкого дисперсійного середовища (вода).

Для отримання емульсії, в основному, використовується парафін, який є дуже дорогою сировиною. Тому розробка нових рецептур, способів виробництва і використання більш дешевої сировини даного класу емульсій є актуальним завданням в наш час. В якості парафінової сировини використовували петролатум. Петролатум – суміш парафінів $C_{18}H_{38}$ –$C_{35}H_{72}$ і масла (7-38%), що отримується при депарафінізації залишкових нафтових масел.

Оскільки нафтовий віск не змішується з водою і є не змочуваною речовиною, процес приготування парафінових емульсії вимагає застосування спеціальних стабілізуючих агентів (емульгаторів). Емульгуючим компонентом парафінової емульсії є поверхнево-активна речовина (ПАР). В якості емульгатора використовують доступні поверхнево-активні речовини неіоногенного і аніонного типу.

Парафінові емульсії, приготовлені з використанням відповідних емульгаторів і добавок, повинні володіти рядом властивостей, які характеризують їх якість і область застосування. Обов’язкові вимоги до емульсій парафінових, направлені на забезпечення стабільності парафінових емульсій і їх водовідштовхувальної здатності.

Стабільність парафінових емульсій є одною з основних властивостей, що визначають терміни їх зберігання, а також здатність емульсій опору термічним ефектам і впливу електролітів при розведенні. У промислових процесах відбувається подача парафінових емульсій насосами і їх перетікання по трубопроводах, завдяки чому змінюється температура системи, а також виникають напруги зсуву. Для того щоб змоделювати поведінку емульсії в промислових умовах вивчають їх в’язкісно-температурні властивості Тому в роботі було досліджено вплив складу і кількості емульгатору та добавок на стійкість і в’язкість парафінових емульсій.

Таблиця 1 – Результати впливу складу і кількості емульгатори та добавки на стійкість і в'язкість парафінової емульсії

№ ем	Парафін		Емульгатор			Домішки, %	Стійкість, днів	В'язкість, с
	Тип	Кількість, %	Тип	Співвідношення мас. частки	Кількість, % до емульсії (парафін + вода)			
13	петролатум	50	ТЕА :СТК	0,7 : 1	8	-	18	90
14	петролатум	50	ТЕА :СТК	0,7 : 1	10	-	60	102
15	петролатум	50	ТЕА :СТК	1 : 1	8	-	24	100
16	петролатум	50	ТЕА :СТК	1 : 1	10	-	20	113
29	петролатум	50	ТЕА :СТК	0,7 : 1	8	2 І-20А	53	дуже в'язка
30	петролатум	50	ТЕА :СТК	0,7 : 1	10	4 І-20А	85	дуже в'язка
31	петролатум	50	ТЕА :СТК	0,7 : 1	8	2 ПМС	84	127
32	петролатум	50	ТЕА :СТК	0,7 : 1	10	4 ПМС	37	78

З таблиці 1 видно, що для емульсій (ем. №13, 14) (петролатум 50 %), збільшення кількості емульгатору (ТЕА:СТК – 0,7:1) від 8 до 10% збільшує стійкість з 18 до 60 днів і в'язкість парафінової емульсії з 90 до 102 с. При співвідношення ТЕА:СТК –1:1 збільшення кількості емульгатору від 8 до 10% на стійкість і в'язкість емульсії майже не впливає (15, 16). Але зміна складу емульгатору (співвідношення ТЕА:СТК з 0,7:1 до 1:1) при вмісту 10% знижує стійкість емульсій з 60 до 20 днів.

В якості спеціальних добавок для парафінової емульсії були досліджені індустріальне масло І-20А і поліметилсілоксан (ПМС) в кількості 2-4% для емульгатора ТЕА: СТК – 0,7:1.

Добавка індустріального масла І-20А збільшує стійкість і в'язкість парафінової емульсії на основі петролатуму. Чим вище витрата емульгатора і індустріального масла, тим більша стійкість парафінової емульсії (табл.1, ем. №29, 30).

Використання в якості добавки ПМС в кількості 2% при витраті емульгатора (ТЕА: СТК – 0,7: 1) 8% підвищує стійкість парафінової емульсії (з 18 до 84 днів) і в'язкість (з 90 до 127 с). Однак при витраті ПМС 4% і збільшенні витрати емульгатора до 10% стабільність і в'язкість парафінової емульсії на основі петролатуму знижуються відповідно до 37 днів і 78 с.

Таким чином, добавка ПМС і І-20А змінює стійкість парафінової емульсії на основі петролатуму, в залежності від доданої кількості поверхнево – активних речовин. Найбільш високою стійкістю характеризуються парафінові емульсії на основі петролатуму: для індустріального масла (витрата 4%) при витраті емульгатора (ТЕА: СТК – 0,7: 1) 10%; для ПМС (витрата 2%) при витраті емульгатора (ТЕА: СТК – 0,7: 1) 8%. Однак ці емульсії мають високу в'язкість.

Щоб знизити в'язкість парафінової емульсії досліджували вплив добавки парафіну до петролатуму при витраті добавки ПМС 2%.

Таблиця 2 – Результати впливу складу парафінової сировини і природи або типу добавки на стійкість і в'язкість парафінових емульсій.

№ ем.	Парафін		Емульгатор			Домішки	Стійкість, днів	В'язкість, с
	Тип	Кількість, %	Тип	Співвідношення мас. частки	Кількість, % до емульсії (парафін + вода)			
14	петролатум	50	ТЕА :СТК	0,7 : 1	10	-	60	102
36	петролатум + парафин	40+10	ТЕА :СТК	0,7 : 1	10	ПМС, 2	79	дуже в'язка
37	петролатум + парафин	30+20	ТЕА :СТК	0,7 : 1	10	ПМС, 2	80	87
30	петролатум	50	ТЕА :СТК	0,7 : 1	10	І-20А , 4	85	дуже в'язка

Результати показали, що збільшення кількості парафіну в складі парафінової сировини з 10 до 20% практично не впливає на стійкість парафінової емульсії (79-80 днів), однак дозволяє знизити її в'язкість до 87 с.

Оскільки парафінові емульсії повинні мати невелику в'язкість (не більше 30 с) для зручності їх використання, в роботі було також досліджено вплив кількості вмісту органічної фази і добавок масел І – 20А і ПМС на в'язкість парафінових емульсій. Залежність в'язкості парафінової емульсії від вмісту органічної фази наведена на рисунках 1 і 2.

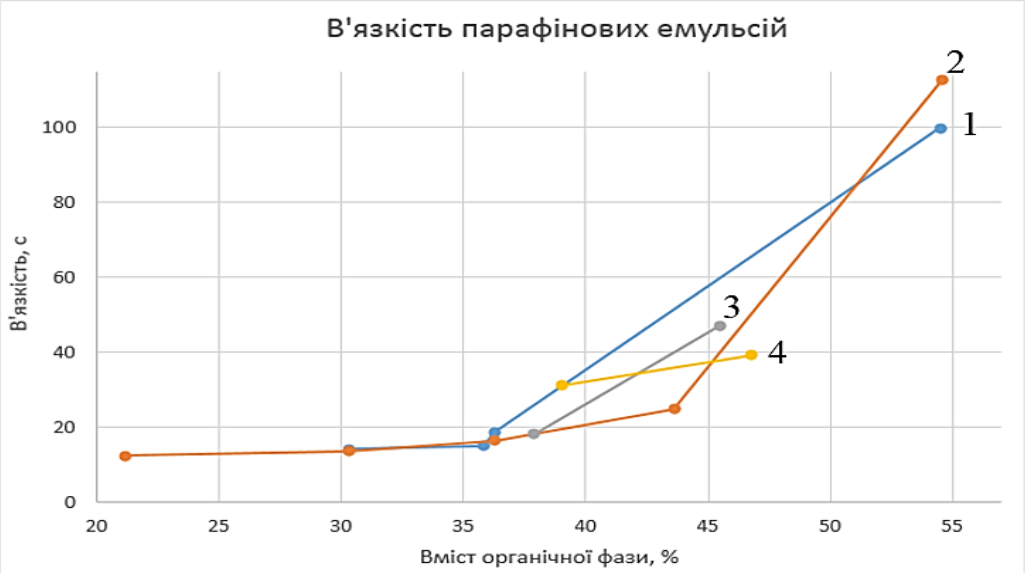


Рисунок 1 – Залежність в'язкості парафінової емульсії від вмісту органічної фази для емульсій: 1 – ТЕА:СТК – 1:1; емульгатор 8%; 2 – ТЕА:СТК – 1:1; емульгатор 10%; 3 – ТЕА:СТК – 0,7:1; емульгатор 8%; добавка І-20А 2%; 4 – ТЕА:СТК – 0,7:1; емульгатор 10%; добавка І-20А 4%.

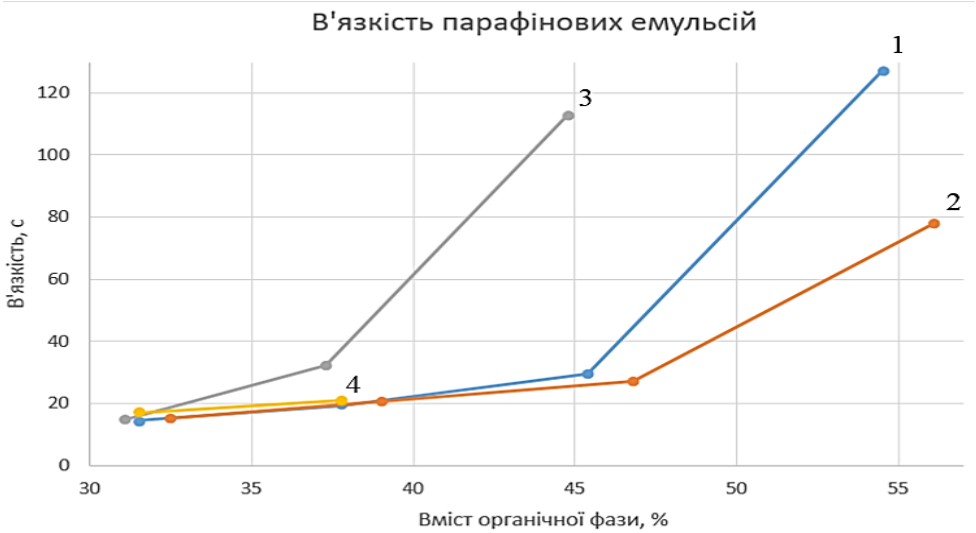


Рисунок 2 – Залежність в’язкості парафінової емульсії від вмісту органічної фази для емульсій: 1 – ТЕА:СТК – 0,7:1; емульгатор 8%; добавка ПМС 2%; 2 – ТЕА:СТК – 0,7:1; емульгатор 10 %; добавка ПМС 4%; 3 – ТЕА:СТК – 0,7:1; емульгатор 6 %; добавка ПМС 2%; 4 – ТЕА:СТК – 0,7:1; емульгатор 6%; добавка ПМС 4%.

Дослідження впливу кількості вмісту органічної фази і добавок (І – 20А, ПМС) на в’язкість парафінових емульсій показали, що чим більший вміст органічної фази, тим більша в’язкість парафінових емульсій. Для того, щоб парафінова емульсія мала в’язкість не більш 30 с, вміст органічної фази залежить від кількості емульгатора і типу добавки. В залежності від витрати добавки і кількості емульгатора вміст органічної фази не повинен перевищувати для: І – 20А 40-45 % ; ПМС 46-48 %.

Експериментальні дослідження дозволили встановити найбільш стабільні (84-85 днів) парафінові емульсії на основі петролатуму (50%) за таких умов: з добавкою 4% І – 20А кількість емульгатору (ТЕА:СТК 0,7:1) 10%, вміст органічної фази 56,1% (дуже в’язка); з добавкою 2% ПМС кількість емульгатору (ТЕА:СТК 0,7:1) 8%, вміст органічної фази 54,5%, в’язкість 127 с. Парафінові емульсії були необмежено розчиненні у воді, мали pH 8,6-8,9 і середній розмір часток не більше 1 мкм.

Отримані результати експериментальних досліджень будуть використані при проектуванні пілотної установки з метою отриманні дослідної партії стабільної парафінової емульсії для випробування в виробництві ДСП.

ОТРИМАННЯ ТИТАНОВИХ ПОКРИТТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ Ti_2O_3

Тарасенко Є.В., Рижова О.П., Науменко С.Ю.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

В умовах ринкової економіки винятково важливим є випуск конкурентноздатної продукції, що володіє високим рівнем техніко-експлуатаційних характеристик і естетико-споживчих властивостей. У зв'язку з цим, як в Україні, так і в усьому світі для емалювальної галузі найбільш актуальні такі проблеми: застосування нових матеріалів в емалюванні; розробка і впровадження ресурсозберігаючих принципово нових технологій, складів емалей і готових до вживання сухих сумішей і спосіб їхнього нанесення.

Титанові склоемалі займають важливе місце в емалювальній галузі промисловості та широко застосовуються для емалювання сталевого посуду і санітарно-технічних виробів. Вимоги до якості емальованого посуду постійно підвищуються як по відношенню до естетичних властивостей, так і щодо використання шкідливих компонентів в складі емалей. Для них велике значення мають декоративні якості – блиск, білизна та заглушеність. Але титанові склопокриття, мають ряд недоліків. Один з них – нестабільність білого кольору покриттів: поява жовтого або кремового відтінків. Актуальним питанням є розробка білих титанових емалей з покращеними декоративними властивостями: зменшення ступеню жовтизни та надання їм блакитного відтінку.

Для дослідження титанових емалей з метою підвищення їх якісних і оптичних характеристик в їх склад додавали модифікатори. В якості базових титанових емалей були обрані МФ-7 та МФ-11, раніше розроблені на кафедрі хімічної технології кераміки і скла ДВНЗ «УДХТУ». А в якості модифікаторів використовували чистий оксид титану (III) і композицію, яка складається з легкоплавкого скла і Ti_2O_3 у визначеному співвідношенні.

З результатів диференційно-термічного аналізу (рис.1). видно, що Ti_2O_3 дуже активно окислюється в повітряній атмосфері печі за реакцією: $2Ti_2O_3 + O_2 = 4TiO_2$ в інтервалі температур 550-700°С, в зв'язку з цим для збереження валентності Ti_2O_3 його переводили в склоподібний стан до початку процесу окиснення. При цьому тримання скла повинно відбуватися при низьких температурах до 550°С, при якій починається перетворення Ti_2O_3 до TiO_2 за результатами проведеного диференційно термічного аналізу.

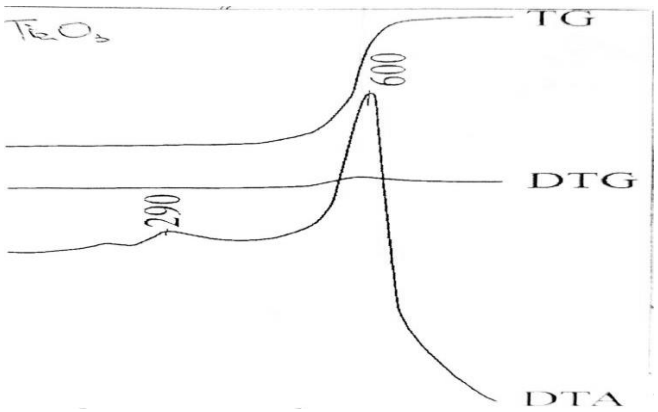


Рисунок 1 – Диференційно-термічний аналіз Ti_2O_3

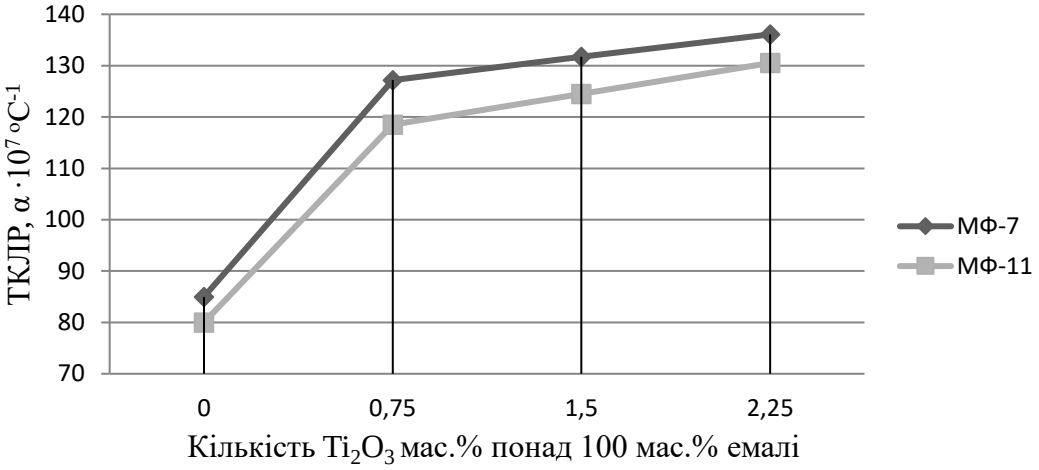
За результатами аналізу діаграм стану двохкомпонентних систем в якості вихідної було обрано систему Na_2O-P_2O_5. У зв'язку з тим, що в цій двохкомпонентній системі відома легкоплавка евтектика при 552°С в співвідношенні, мол.%: 56%Na_2O:44%P_2O_5 (рис. 2). Згідно з нею розрахували склад співвідношення, яке знаходиться в точці низької евтектики.

Рисунок 2 – Двохкомпонентна система Na_2O-P_2O_5

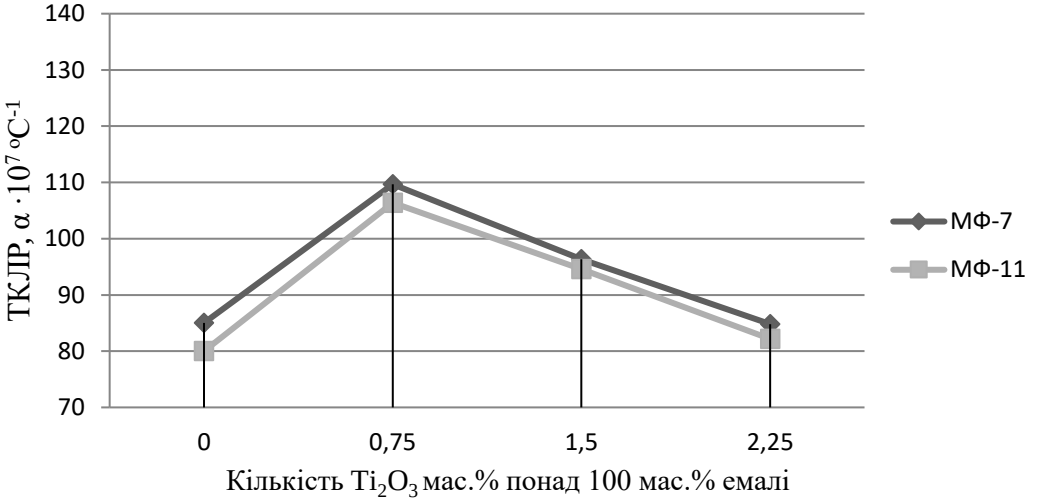
Була отримана композиція Ti_2O_3 – легкоплавке скло в системі Na_2O – P_2O_5 з оптимальним співвідношенням.

Для досягнення точних результатів досліду, задля порівняння впливу добавки чистого Ti_2O_3 та композиції, вміст компоненту Ti_2O_3 в композиції скла становить однакову кількість. Провели розрахунок необхідної кількості композиції для додавання в базові емалі і шихтовий склад емалей. Варили при температурі 1250-1270°С. Термін варіння дослідних емалей відрізнявся в залежності від типу добаки. Можемо зробити висновок, що при додаванні оксиду титану(III), час варки емалей зменшується, як у чистому виді так і в композиції, а колір фритт змінюється з білого до чорного.

Для отриманих емалей визначали фізико-хімічні властивості фрит і покриттів. Результати приведені на рисунках 3,4,5.



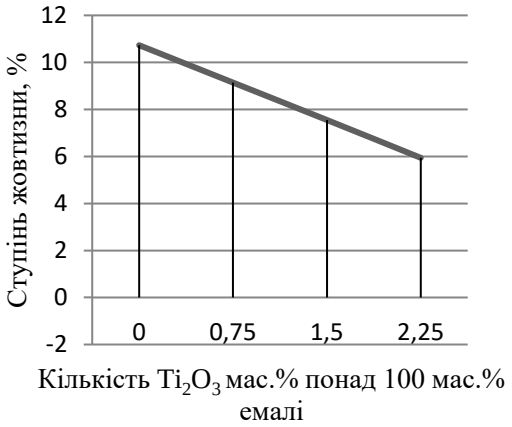
а)



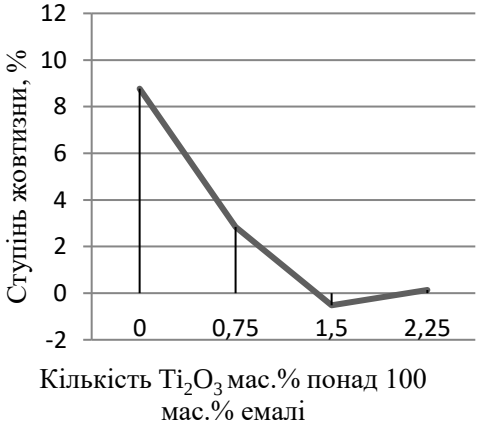
б)

Рисунок 3 – Залежність ТКЛР титанових емалей МФ-7 та МФ-11 від добавки оксиду титану (III) (а) від добавки Ti_2O_3 в складі композиції (б)

Характеристика впливу добавок Ti_2O_3 в чистому або в вигляді композиції залежить від базової титанової емалі: збільшення цих добавок в МФ-7 призводить до поступового зменшення ступеня жовтизни.

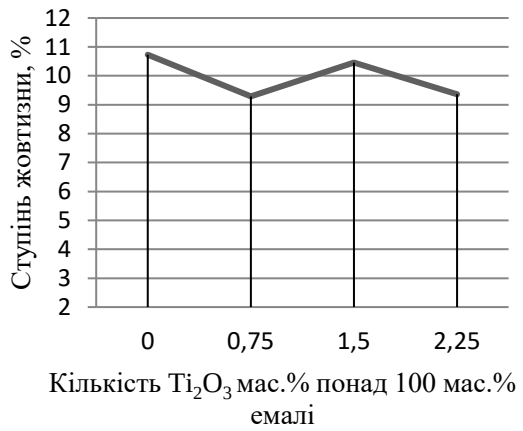


а)

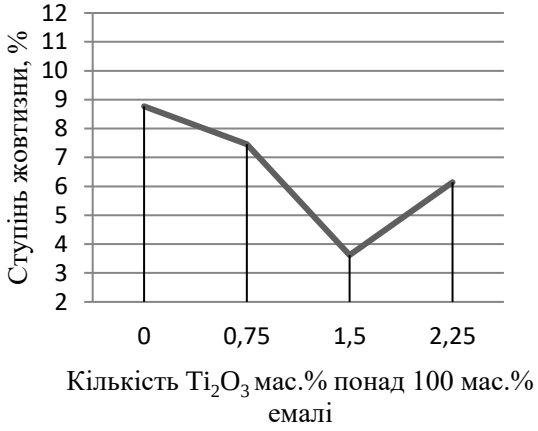


б)

Рисунок 4 – Залежність ступеня жовтизни емалей МФ-7 (а) та МФ-11 (б) від добавки оксиду титану (III) при $T_{опт}$ 820°С



а)



б)

Рисунок 5 – Залежність ступеня жовтизни емалей МФ-7 (а) та МФ-11 (б) від добавки Ti_2O_3 (в композиції) при $T_{опт}$ 820°С

У результаті проведених досліджень вирішено актуальне науково-технічне завдання, спрямоване на вдосконалення складів білих титанових емалей. Зокрема:

а) виявлено вплив отриманогоTi_2O_3 як в чистому виді так і в композиції легкоплавкого скла на основні властивості склопокриттів;

б) за комплексом властивостей покриттів найбільш привабливим як за зовнішнім виглядом, так і за оптичними показникам являється емаль МФ-11 з добавкою Ti_2O_3 1,5 мас.% понад 100 мас.% основного складу у вигляді композиції з легкоплавким склом системи Na_2O – P_2O_5: КДВ – 78,54%; КДзВ – 69%; ступінь жовтизни – 3,8%.

Отримані білі титанові склопокриття з різними відтінками сірого, кремового, блакитного відповідають вимогам до емалей для сталевого посуду, тому можуть бути рекомендовані для виробничих випробувань як емаль для нанесення на зовнішню поверхню сталевого виробу.

ПОЛІІОНЕНИ НА ОСНОВІ 1,2-ЕПОКСИ-4,7-ДИОКСОНОНЕН-8 І ТЕТРАГІДРО-1,4-ОКСАЗИНУ ЯК ПРИСКОРЮВАЧІ ПРОЦЕСУ СЕДИМЕНТАЦІЇ БЕНТОНІТОВОЇ ГЛИНИ З ВОДНОЇ УСПЕНЗІЇ

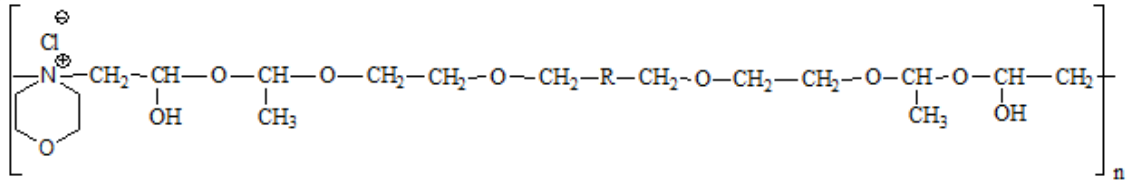
Янова О.С., Свердліковська О.С.

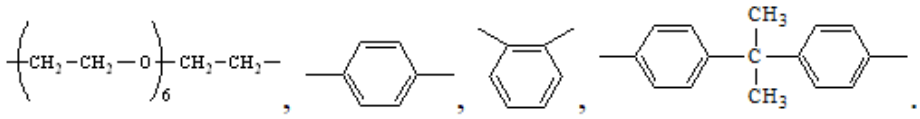
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

На сьогоднішній день досить широко розповсюдженим є метод очищення із застосуванням коагулянтів та флокулянтів. Зараз існує велика кількість реагентів, але поряд із ціною постає питання якості та доступності, тоді досить перспективним є дослідження нових реагентів та порівняння їх з вже існуючими засобами у промисловості.

Уперше проведено дослідження можливості застосування нових полііоненів на основі 1,2-епокси-4,7-диоксононен-8 і тетрагідро-1,4-оксазину (ПІЕТ) як коагулюючих реагентів для процесу очищення промислових стічних вод.

В якості об'єктів дослідження даної роботи обрано полііонени на основі похідних епоксидних сполук та тетрагідро-1,4-оксазину загальної формули:



де R = 

ПІЕТ є низькомолекулярними рідкими сполуками янтарного кольору, розчинними у воді та органічних розчинниках.

Встановлено високу коагулюючу здатність одержаних полііоненів. Виявлено, що зміна мутності бентонітової глини за рахунок самокоагуляції не спостерігається, проте після додавання до розчину полііоненів швидкість седиментації збільшується.

Виявлено залежність ефективності полііоненів і швидкості седиментації глини від концентрації і хімічної будови. При додаванні полііоненів з алкілароматичними радикалами відбувається більше осадження бентонітової глини у порівнянні з полііоненами з аліфатичними радикалами, а також максимальне осадження бентонітової глини при більшій концентрації полімеру у системі «бентонітова глина – полііонен».

Встановлено, що полііонени мають кращу коагулюючу здатність порівняно з поліакриламідом за рахунок іонного характеру взаємодії з поверхнею коагулюючих часток. Для оцінювання коагулюючої здатності ПІЕТ визначали межу коагуляції суспензії бентонітової глини у присутності цих сполук. На рисунку 1 наведено концентраційну залежність седиментації бентонітової глини через 150 хв після введення ПІЕТ.

У загальному випадку збільшення концентрації ПІЕТ у суспензії

бентонітової глини від 1 до 3 г/л приводить до втрати стійкості колоїдної системи бентонітової глини, за рахунок агрегації глобул, що обумовлює зростання коефіцієнту пропускання в області повільної коагуляції. В інтервалі концентрацій ПІ 3-9 г/л коефіцієнт світлопропускання зростає, що відповідає повній коагуляції бентонітової глини в області швидкої коагуляції. При цьому коагуляція відбувається з великою швидкістю при концентрації полііоненів (ПІ), що більша деякого критичного значення – порога коагуляції. Необхідно зазначити, що швидкість коагуляції зростає зі збільшенням концентрації, поки не досягне деякої межі, після якої не залежить від концентрації ПІ. Крім того, в області швидкої коагуляції відбувається повна дестабілізація часток дисперсної фази, що пов'язано, ймовірно зі стисканням дифузного шару, який складається у цьому випадку з аніонів при збільшенні концентрації електроліту. Подальше зростання концентрації (більше 9 г/л) ПІ зменшує коефіцієнт світлопропускання та суспензія бентонітової глини знову набуває стійкість. Показано, що досліджувані ПІЕТ мають більш високу коагулюючу здатність, ніж поліакриламід (ПАА), що застосовується у промисловості.

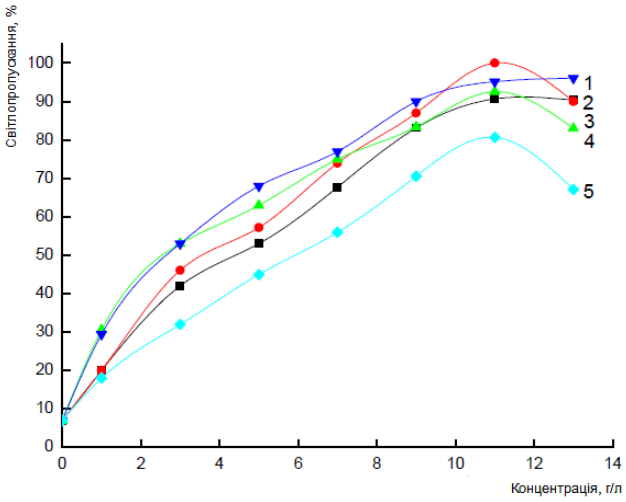


Рисунок 1 – Концентраційна залежність седиментації бентонітової глини через 150 хв після введення добавок: 1 – ПІ-1-4; 2 – ПІ-1-1; 3 – ПІ-1-2; 4 – ПІ-1-3, 5 – ПАА

У роботі проведено дослідження адсорбції ПІЕТ різної будови. Ізотерми адсорбції розчинів ПІЕТ в суспензії бентонітової глини відносяться до ізотерм типу С. Тобто, для адсорбції ПІЕТ характерно постійне число адсорбційних центрів в досліджуваній області концентрацій. При цьому в міру заповнення одних центрів з'являються нові, доступна для адсорбції поверхня пропорційно збільшується зі зростанням кількості адсорбованого з розчину речовини. Досліджено вплив ПІЕТ на розміри міцел бентонітової глини в об'ємі розчину. ПІЕТ діє за рахунок кулонівської взаємодії між атомом кисню в молекулі бентонітової глини (надлишковий негативний ефективний заряд) і електродонорною групою полімеру (надлишковий позитивний ефективний заряд).

Досліджувані ПІЕТ можна розділити на два типи: «гнучкі» та «жорсткі» за довжиною радикалів і наявність певних електродонорних груп. Чим більше електродонорних груп і довше ланцюг радикалів, тим більш «гнучкою» є макромолекула ПІЕТ. Сорбція для «гнучких» полімерів відбувається краще «жорстких» полімерів, навіть за схожості їх атомно-молекулярної будови і наявності функціональних груп. У розчині макромолекули ПІЕТ в суспензії бентонітової глини взаємодіють і адсорбуються за різними схемами, в залежності від гнучкості макромолекул ПІЕТ. Механізм дії «жорстких» макромолекул ПІЕТ з міцелами бентонітової глини обумовлено взаємодією макромолекули ПІЕТ з n-кількістю міцел бентонітової глини (утворюється лінійний агрегат полімеру). У випадку «гнучких» макромолекул взаємодія відбувається за рахунок розміщення макромолекули полімеру навколо міцели поверхнево-активної речовини (ПАР), тобто утворюється агрегат сферичної форми. Отже, адсорбція «гнучких» макромолекул ПІЕТ з міцелами бентонітової глини кількість адсорбованих молекул більше, ніж у випадку адсорбції «жорстких» макромолекул ПІЕТ з міцелами бентонітової глини. До «жорстких» належать полііонні алкілароматичні структури ПІ-1-2, ПІ-1-3, ПІ-1-4, а до «гнучких» – алкілароматичні ПІ-1-1. Встановлено кращу адсорбційну дію полііоненів з алкілароматичним фрагментом в пара-положенні ПІ-1-2 при осадженні бентонітової глини.

За результатами досліджень спостерігається зменшення колірності модельної системи стічної води у 8-11 разів, при використанні всіх типів ПІЕТ. Введення розчинів ПІЕТ у кількості 5-10 мл дозволяє досягти мінімальних значень колірності, порівняно з вихідним зразком.

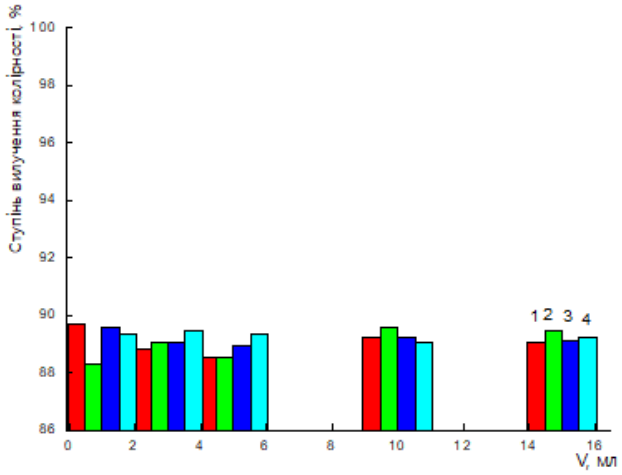


Рисунок 2 – Ступінь вилучення колірності модельної системи стічної води від об’єму (мл) введеного 1% розчину ПІЕТ за 10 хв: 1 – ПІ С-9-1; 2 – ПІ С-1; 3 – ПІ С-7-1; 4 – ПІ С-8-1

У роботі було визначено ефективність введення 1% розчину ПІЕТ для зниження мутності модельної системи стічної води при відстоюванні 10 та 20 хвилин.

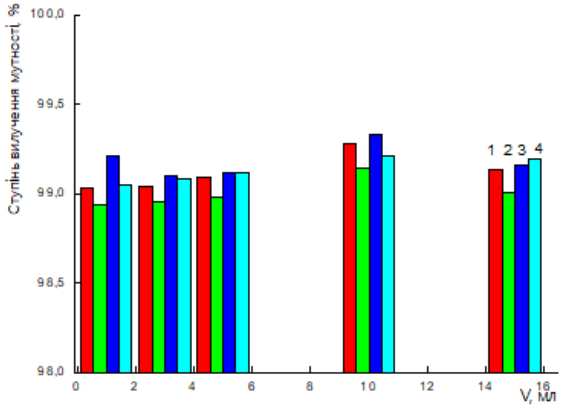


Рисунок 3 – Ступінь вилучення мутності модельної системи стічної води від об’єму (мл) введеного 1% розчину ПІЕТ за 10 хв: 1 – ПІ С-9-1; 2 – ПІ С-1; 3 ПІ С-7-1; 4 – ПІ С-8-1

Також у роботі досліджено залежність загальної кількості зважених частинок модельної системи стічної води від об’єму введеного 1% розчину усіх ПІЕТ для 10 хвилин відстоювання.

Поліонени на основі 1,2-епокси-4,7-диоксононен-8 та тетрагідро-1,4-оксазину можна з успіхом застосовувати у коагуляції та флокуляції водних суспензій і колоїдів при очищенні стічних вод.

РОЗРОБКА ГАЗОГІПСУ З ВИКОРИСТАННЯМ РІЗНИХ ГАЗОУТВОРЮВАЧІВ

Бабій А.І., Мусіна А.О., Сігунов О.О., Кравченко Т.В.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

Сучасне життя суспільства без ефективного функціонування будівельного комплексу просто неможливе. Рівень його розвитку впливає на формування пропорцій і темпів розвитку галузей господарства, розміщення продуктивних сил і розвиток регіонів. Будівельний комплекс підтримує у належному стані обороноздатність країни, створює передумови для зростання виробництва в усіх галузях господарства.

Окремим сектором в будівництві є виробництво ніздрюватих бетонів, які на ряду з високими будівельними характеристиками мають високі теплозахисні властивості. Енергозберігаючий фактор будівель і споруд в умовах складної енергетичної ситуації в Україні є одним з найважливіших.

Перспективним напрямком в виробництві ніздрюватих бетонів є проектування складів в яких відсутній портландцемент. В цьому зв'язку розробка будівельних сумішей, які вміщують в своєму складі активований газоутворювачем або піноутворювачем будівельний гіпс є актуальною.

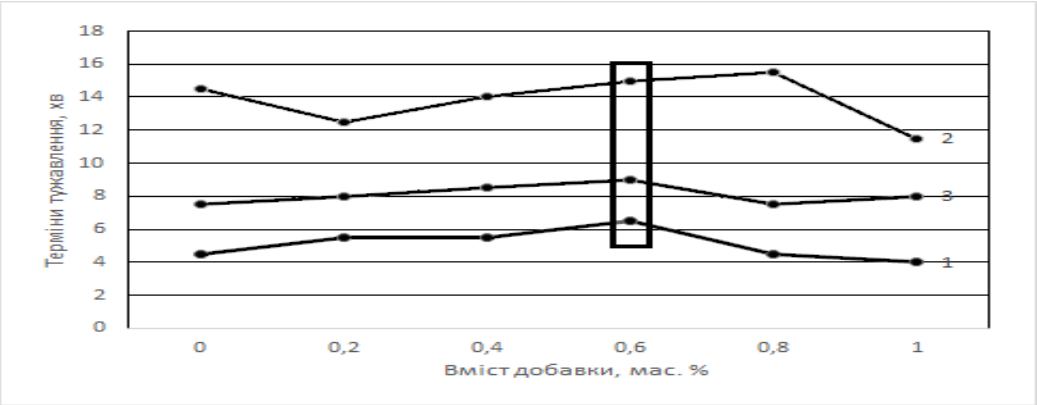
Метою даної роботи є розробка технології виготовлення газогіпсу з застосуванням різних газоутворювачів, в тому числі металічного кремнію та феросиліцію.

При виконанні роботи використовувались такі матеріали: гіпс будівельний марки Г-5, вапно ТОВ "Дніпровський завод будівельних матеріалів", алюмінієва пудра, хлорне залізо ($FeCl_3$), металічний кремній ($Si_{мет}$), сульфат алюмінію ($Al_2(SO_4)_3$), феросиліцій ($FeSi_2$), вапняк ($CaCO_3$), активатор (їдкий натр), ПАР.

Виготовлені композиції формували у вигляді кубів з ребром 7,07см з тіста нормальної густини (В/Г=0,7).

Перший етап розробки складів газогіпсових виробів був спрямований на пошук раціональної кількості хімічної добавки – уповільнювача тужавіння будівельного гіпсу. Необхідність вказаних досліджень викликана високою гідравлічною активністю газогіпсової композиції. Гіпсова композиція набирає певну міцність раніше початку процесу газоутворення, що не дозволяє отримати порувату структуру виробу зі зменшеною щільністю. В якості уповільнювача строків тужавлення використовували буру в кількості від 0,2 до 1 мас. % з шагом 0,2 %. З цією метою готувалося гіпсове тісто нормальної густини з різною кількістю хімічної добавки.

Аналіз результатів досліджень тужавіння будівельного гіпсу показав, що зі збільшеним вмістом бури до 0,6 мас. % усі строки тужавіння збільшуються відносно бездобавочного в'яжучого на 17-30% (рис. 1).



1 – строки початку тужавіння; 2 – строки кінця тужавіння;
3 – середнє значення строків тужавіння.

Рисунок 1 – Залежність строків тужавіння від вмісту добавки уповільнювача твердіння

Таким чином, для подальших досліджень по розробці складів газогіпсових виробів обрано вміст хімічної добавки в кількості 0,6 мас. %, що дозволить збільшити час процесу газоутворення при виготовленні виробів.

Другим етапом лабораторних досліджень спрямованих на отримання газогіпсових виробів, був підбір ефективного газоутворювача, який дозволив би отримати матеріал якомога меншої щільності з достатньою величиною межі міцності на стиск.

Дослідження спрямовані на можливість застосування Al-пудри в якості газоутворювача проводились на гіпсових композиціях, які містили 0,1; 0,2; 0,3 та 0,4 мас.% алюмінієвої пудри від кількості будівельного гіпсу. Визначення основних будівельно-технічних характеристик проводилося після повної сушки до постійної маси кубів в сушильній шафі при температурі 55˚С.

Результати досліджень показали, що при збільшенні кількості Al-пудри від 0,1 до 0,4 мас.%, кількість порового простору збільшується в порівнянні з кількістю стінок і щільність композиції зменшується (рис.2,а). Так, при вмісті Al-пудри:

а) 0,1мас.% був отриманий конструкційний газогіпс ($\rho > 0,9$ г/см^3);

б) від 0,2 до 0,3 мас.% – конструкційно-теплоізоляційний газогіпс ($0,9 < \rho < 0,5$ г/см^3);

в) 0,4 мас.% – теплоізоляційного призначення ,($\rho \leq 0,5$ г/см^3).

Наступним етапом лабораторних досліджень була розробка поризованих виробів на основі гіпсового в’яжучого, що містить в якості газоутворювача $FeCl_3$ Температура води під час досліджень складала 65˚С.

Аналіз результатів досліджень показав, що при збільшенні кількості $FeCl_3$ в композиції від 0,55 до 5,5 мас% інтенсифікується процес утворення вуглекислого газу, що призводить до утворення більшої кількості порового простору. Результатом цього є зменшення щільності композицій (рис. 2,б). Так при вмісті $FeCl_3$:

а) від 0,55 до 1,1 мас.% отримуємо газогіпс конструкційного призначення;

б) від 2,2 до 4,4 мас.% – газогіпс конструкційно-теплоізоляційного призначення.

в) вміст $FeCl_3$ більше 5мас.% дає можливість отримувати поризовані вироби на основі гіпсу, які можна віднести до теплоізоляційних.

Проведені лабораторні дослідження включали також розробку гіпсових виробів, які містили як газоутворювач металічний кремній.

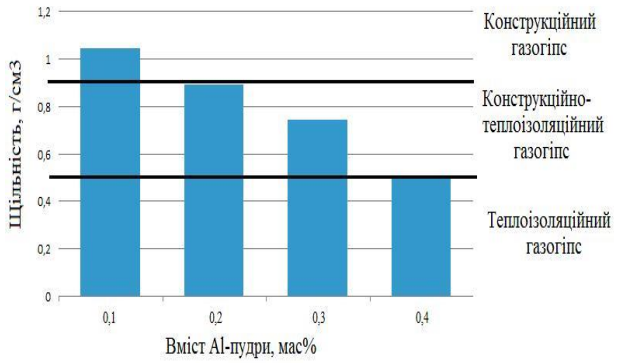
Результати досліджень показали, що при використанні $Si_{мет}$ в якості газоутворювача були отримані композиції конструкційного призначення, оскільки їх щільність перевищувала 0,9 г/см^3. Лише склад IV, який містить максимальну із запропонованих кількість лугу (вміст NaOH = 8,75 мас.% від кількості гіпсу), має значення щільності 0,75 г/см^3, що дозволяє віднести його до конструкційно-теплоізоляційних ніздрюватих виробів (рис. 2,в). Міцність на стиск всіх композицій знаходиться у відповідності до Держстандарту на цей вид виробів.

Наступний етап досліджень був спрямований на встановлення ефективності застосування $Al_2(SO_4)_3$ в якості газоутворювача.

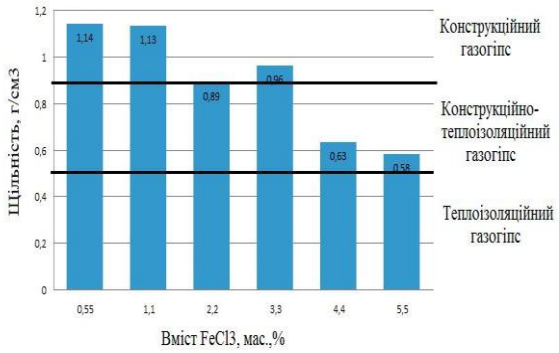
Аналіз результатів досліджень показав, що зі збільшенням вмісту в композиції сульфату алюмінію від 1,8 до 3,4 мас.%, кількість пор в зразках симбатно зростає.

Цей факт підтверджується і при аналізі результатів розрахунку щільності отриманих композицій: її значення зменшується з 0,91 г/см^3 для зразків складу №6 до 0,58 г/см^3 для зразків складу №1 (рис. 2,г). Всі склади отриманого газогіпсу можна віднести за призначенням до конструкційно-теплоізоляційних ($0,9<\rho<0,5$ г/см^3). Значення міцності для всіх композицій чітко корелюється з величинами щільності, проте має дещо знижені значення відносно Держстандарту України.

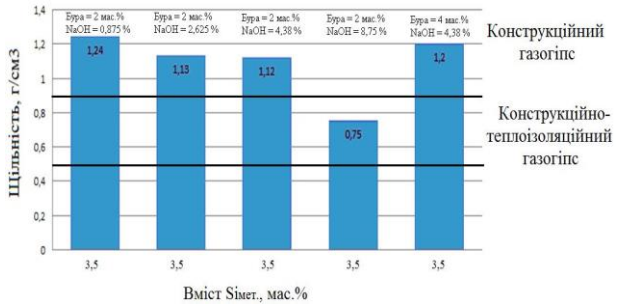
Останнім етапом лабораторних досліджень були випробування можливості застосування феросиліцію в якості газоутворювача. З цією метою були сформовані композиції різного складу, які містили різну кількість лугу (NaOH=0,875÷4,38 мас.%). При проведені досліджень спостерігалося не досить якісне газоутворення під час проведення вспучування гіпсового тіста. За класифікацією ніздрюватих виробів всі отриманні в’яжучі за призначенням можна віднести до конструкційного типу, оскільки його щільність була більша ніж 0,9 г/см^3 (рис. 2, д).



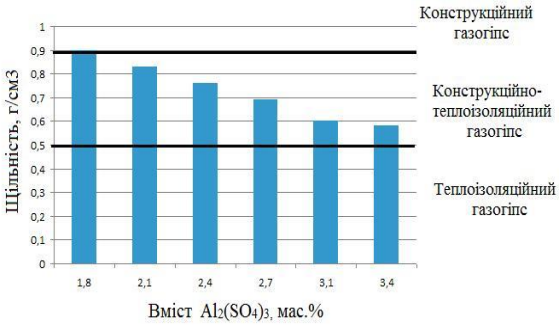
а)



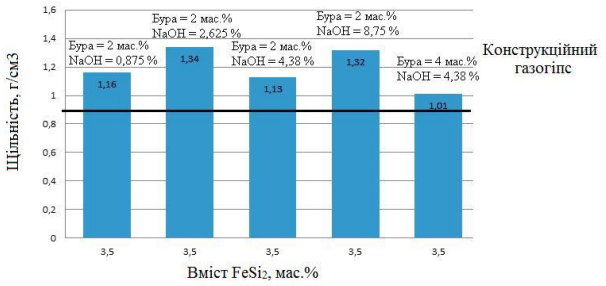
б)



в)



г)



д)

Рисунок 2 – Залежність щільності композиції від вмісту газоутворювача:

а – Al-пудра;
б – $FeCl_3$;
в – $Si_{мет.}$;
г – $Al_2(SO_4)_3$;
д – $FeSi_2$.

Отже, під час досліджень була проаналізована можливість використання досить широкого спектру газоутворювачів при розробці газогіпсу. Встановлено, що всі матеріали, які застосовані в якості газоутворювача дозволяють поризувати структуру будівельного гіпсу і отримати ніздрюватий матеріал.

В якості газоутворювача, який найефективніше поризує структуру будівельного гіпсу, необхідно запропонувати алюмінієву пудру та хлорид заліза (III).

РОЗРОБКА ІННОВАЦІЙНИХ ВОДООЧИСНИКІВ ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ НАСЕЛЕННЯ УКРАЇНИ ЯКІСНОЮ ПИТНОЮ ВОДОЮ

Борисов І.О., Гевод В.С.

ДВНЗ «Український Державний Хіміко-Технологічний Університет», м. Дніпро

Причиною погіршення якості водопровідної води є її вторинне забруднення у трубопроводах на шляху до споживача. Тому гостро стоїть проблема її доочистки до питної якості в місцях кінцевого споживання.

Загалом, водопровідна вода забруднена:

– продуктами корозії трубопроводів;

– ферментами біологічних зростань (природні ПАР);

– побічними продуктами хлорування.

Дані сполуки негативно впливають на організм людини, тому водопровідна вода повинна бути доочищена до питної якості.

Ринок фільтрів для доочищення водопровідної води представлений проточними системами. Їх недоліком є регулярна заміна витратних матеріалів, що істотно збільшує собівартість очищення води.

Актуальним є питання створення водоочисника, що не потребує витратних матеріалів. Таким чином, собівартість доочистки водопровідної води в ньому буде зменшена в рази.

Принцип дії інноваційного водоочисника заснований в об’єднанні фізико-хімічних та мікробіологічних процесів видалення забруднень (рис. 1).

Рисунок 1 – Виставкова модель інноваційного водоочисника

Під час очистки вода багаторазово проходить через піщане зернисте завантаження, водоповітряний ежектор та модернізований флотатор (бульбашково-плівковий екстрактор). Така система одночасно виконує роботу механічної та біологічної фільтрації, аерації та бульбашково-плівкової екстракції.

При проходженні через піщане зернисте завантаження вода піддається механічній фільтрації від зважених і колоїдних часток іржі, та біологічних зростань трубопроводів з утворенням коагулюма (рис. 2).

Рисунок 2 – Піщаний фільтр затримує механічні домішки

Згодом, у піщаному завантаженні розмножуються гетеротрофні бактерії, які починають виконувати роль біофільтра. Його життєдіяльність підтримується за рахунок аерації через ежектор. Розмножуючись, бактерії утилізують органічні домішки, які знаходяться у воді.

Під час аерації проходить обмінна абсорбція летючих органічних, та хлорорганічних сполук води на кисень повітря (рис. 3).

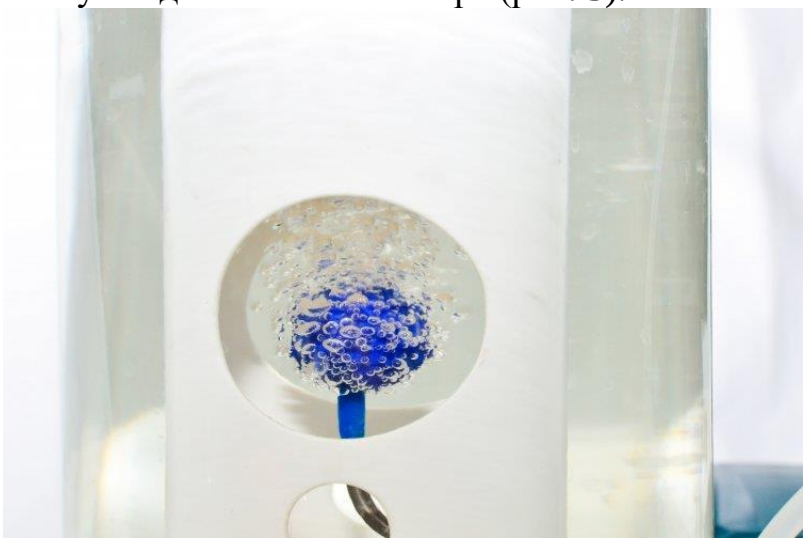


Рисунок 3. Аерація об’єму води видаляє летючі сполуки

Іншим важливим значенням аерації є адсорбція поверхнево-активних речовин та комплементарних по відношенню до них сполук на бульбашках повітря. Поверхнево-активні речовини водопровідної води виконують функцію флокулянта, збираючи неорганічні дисперсії та іони важких, і полівалентних металів. Також ПАР дезінфікують воду за рахунок нейтралізації негативного заряду бактерій.

Досягаючи межі розподілу фаз вода-повітря, бульбашки вивільняють накоплені забруднення. Через деякий час концентрація ПАР на межі розподілу фаз стає істотною. Починається їх вилучення у вигляді плівок через бульбашково-плівковий екстрактор (рисунок 4).

Рисунок 4 – Бульбашково-плівковий екстрактор вилучає забруднення

Забруднення виходять через трубку та зливаються у каналізацію. Очищена водопровідна вода залишається в апараті та відповідає питної якості (таблиця 1).

Таблиця 1 – Результати аналізів водопровідної та очищеної води

Параметр	Водопровідна вода	Очищена вода	ДСанПін 2.2.4-171-10
Кольоровість	20	12	< 20
Каламутність, мг/л	4	0,87	< 1,5
pH	7,2	8,2	6,5-8,5
Залиш. хлор, мг/л	1,2	0,01	< 0,5
Хлороформ, мг/л	0,15	не знайдено	0,06
Залізо, мг/л	0,3	< 0,1	< 0,2
Алюміній, мг/л	0,24	0,11	< 0,2
ПАР, мг/л	1,5	< 0,025	< 0,5
ЗМЧ (на $см^3$)	63	27	100

Під час очистки аерація стимулює розвиток бактерій біофільтру, які переробляють органічні домішки. Бактерії виділяють природні ПАР, котрі є інгібіторами бактеріальної активності. Але ПАР, в свою чергу, є стимуляторами флотаційного очищення води. Вони видаляються з біофільтру потоком повітря, не завдаючи йому шкоди.

Особливістю такої системи є синергізм та емерджентність процесів очистки води. Вони багатократно підсилюють один одного об’єднаним способом, властивості якого непритаманні процесам по окремості.

Інноваційний водоочисник працює без використання змінних картриджів та хімічних реагентів, що переводить його до класу екологічних пристроїв. Технічні характеристики представлені у таблиці 2.

Таблиця 2 – Технічні характеристики інноваційного водоочисника

№	Параметр	Значення
1	Об'єм води, що очищається	12 літрів
2	Час очищення	6 годин
3	Споживана потужність	30 Ват
4	Злив концентрату (від загального об'єму)	5-10 %
5	Маса без води	10 кг
6	Габарити	280х310х600 мм

Економічне обґрунтування водоочисника представлено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Економічне обґрунтування інноваційного водоочисника

Складова витрат	№	Параметр	Од. вим.	Значення
Електроенергія	1	Тариф	коп/кВт·год	168
	2	Енергоспоживання	кВт·год/л	0,015
	3	Витрати	коп/л	2,5
Комунальна водопровідна вода	4	Тариф для населення	коп/л	1,3
	5	Тариф + злив 10%	коп/л	1,4
Обслуговування	6	Промивка піску водою від коагулюма 1 раз/рік	–	–
Загальна вартість	7	Без тарифу на воду	коп/л	2,5
	8	З тарифом на воду	коп/л	3,9

Як видно з таблиці 3, собівартість очистки з урахуванням тарифу на воду становить до 4 коп/л, а без урахування тарифу – 2,5 коп/л.

Порівнюючи з собівартістю доочищення води найдешевшими конкурентними системами (проточні – від 40 коп/л, зворотньоосмотичні – від 50 коп/л), можна стверджувати, що собівартість доочищення води інноваційним водоочисником економічніше більш, ніж у 10 разів.

Розроблений водоочисник ефективно та економічно доочищає водопровідну воду без використання витратних матеріалів до питної якості. Це підтверджується санітарними показниками безпеки очищеної води та сертифікатами Міністерства охорони Здоров'я України.

[1] Гевод В.С., Гевод С.В. Водоочистка по принципу вращающегося колеса, Изд-во «Грани», Днепропетровск 2015, 242 с.

[2] Побутові водоочисники «Аквілегія» aquilegia.dp.ua

РОЗРОБКА КВАРЦОВОЇ КЕРАМІКИ З ПОКРАЩЕНИМИ ТЕХНОЛОГІЧНИМИ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Ольховська К.М., Хоменко О.С.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

Кварцова кераміка – це матеріал, що виготовляється на основі кварцового скла та відрізняється високою хімічною та термічною стійкістю. Застосовують кварцову кераміку в ракетній промисловості для виготовлення головних частин ракет, сопел ракетних двигунів та обтічників антен, а також в інших галузях – для створення капсул ядерних реакторів, футерівок печей та теплообмінників, відбивачів телескопів та радіотелескопів та ін.

Найбільш поширеним способом виготовлення кварцової кераміки є відливання зі шлікерів на основі бою кварцового скла у гіпсові форми. Але, маючи малу усадку, такий матеріал при вийманні з форми, легко руйнується, оскільки є крихким, тому необхідні наукові дослідження, результати яких дозволять підвищити міцність напівфабрикату та виробів після випалу.

Метою роботи явилось отримати щільний напівфабрикат, який буде легко вийматись з гіпсових форм, щільні зразки після випалу з високими фізико-механічними показниками, а також вивчити фазовий склад спеченого матеріалу.

При виготовленні кварцової кераміки як основний сировинний матеріал обрано бій кварцових трубок, який і визначає основні показники випалених виробів. Для досягнення мети було вирішено вводити до складу кварцового шлікеру диспергуючу добавку – збагачений каолін. Він, як глинистий компонент, здатний надавати шлікерам стійкість до осадження навіть у стані спокою, а також перетерпати повітряну усадку та збільшувати щільність напівфабрикату.

Первинна сировина була ретельно очищена, після чого доводилась до необхідної дисперсності у фарфоровому млині мокрим способом. Тонкість помелу визначалась залишком на ситі 0063 і становила 0,3%. Протягом 6 годин шлікер піддавали стабілізації при постійному перемішуванні. Формували зразки методом відливання в гіпсові форми. Відлитий напівфабрикат висушували при температурі 100-120°С, а потім випалювали при температурі 1200°С. При цьому зразки помірно нагрівали протягом 7 годин, витримка при максимальній температурі становила 2 години.

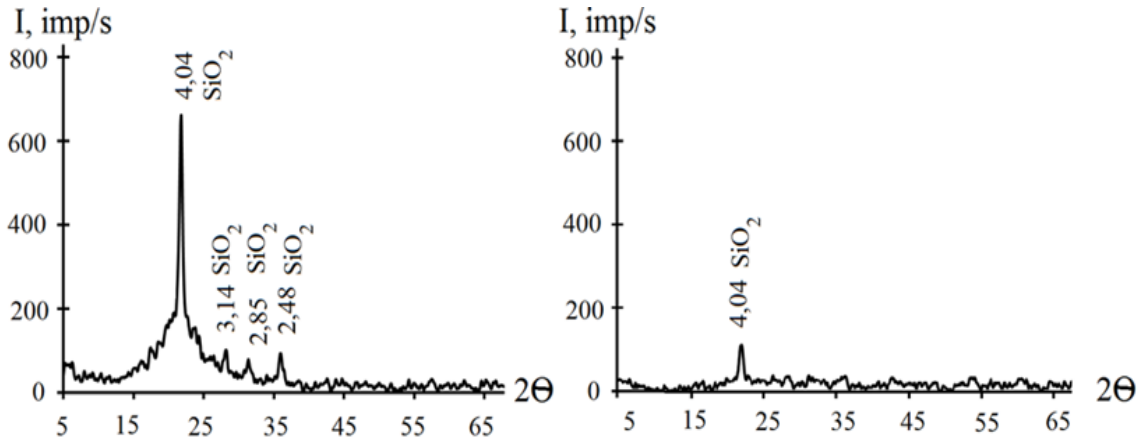
Збагачений каолін, як диспергуючу добавку, вводили до складу маси у кількості 5, 10 та 15 мас.%. При збільшенні кількості каоліну, шлікери потребували й більшої кількості води для отримання оптимальної текучості суспензії. При введенні 15 мас.% каоліну вологість шлікера збільшилась в 1,4 рази у порівнянні з кварцовим шлікером без добавок.

Для всіх шлікерів спостерігалось поліпшення реолого-технологічних характеристик, а саме – зниження схильності шлікера до осадження. Підвищення вологості шлікера за наявністю в ньому диспергуючої добавки призводить до появи повітряної усадки, завдяки чому напівфабрикат легко

виймається з гіпсової форми.

Введення каоліну позитивно впливає на характеристики напівфабрикатів та випалених зразків: водопоглинання зменшується з 20,7% без добавки до 12,4% з добавкою 15 мас.% каоліну, а механічна міцність збільшується з 46 до 64 МПа. Зазначене відбувається із-за утворення щільної упаковки структури, оскільки тонкодисперсні часточки каолініту заповнюють пустоти між більш крупними часточками кварцового скла.

Кварц при нагріванні та охолодженні здатний до модифікаційних перетворень зі зміною в об'ємі. Введення каоліну сприяє значному зменшенню схильності матеріалу до утворення кристобаліту під час випалу. Рентгенофазовий аналіз показав (рис.): у кераміці без диспергуючої добавки чітко ідентифікуються дифракційні максимуми, які характерні для кристобаліту, водночас як у кераміці з добавкою цих піків немає.



а б

Рисунок 1 – Рентгенограми зразків кварцової кераміки:
а – без добавки, б – з 10 мас.% добавки каоліну

Таким чином, проведені дослідження показали ефективність введення у кварцову кераміку збагаченого каоліну в кількості до 15 мас.%. Завдяки цьому покращуються реолого-технологічні властивості шлікера, а також зменшується схильність матеріалу до утворення кристобаліту під час випалу, що підвищує щільність структури виробів та покращує їх фізико-механічні показники.

РОЗРОБКА МОБІЛЬНОЇ УСТАНОВКИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА РІДКИХ ДОБРИВ

Варуха Д.О., Ільченко А.О., Скиданенко М. С.

Сумський державний університет, м. Суми

З метою підвищення врожайності хімічна промисловість пропонує низку варіантів рідких добрив, наприклад, рідкий аміак. Використання рідкого аміаку в якості добрива зібрав масу як прихильників так і тих, які негативно відносяться до цього, так як він є шкідливим для здоров'я людей і потребує використання спеціального обладнання як для зберігання так і для внесення в ґрунт. Внесення аміачної води не потребує спеціального обладнання так як є можливим використання традиційного, що значно дешевше. На даний час аміачна вода користується малим попитом це пов'язано з високою вартістю при її транспортуванні. Так як основну частину добрива займає вода, а витрачати значні кошти для її доставки недоцільно. В даній роботі буде розглянуто один із способів рішення даної проблеми. На сьогодні виготовлення аміачної води та рідких добрив відбувається в основному на великих хімічних підприємствах. В Україні лише близько 15% господарств застосовують аміачну воду. Ця цифра зумовлена браком техніки та обладнання для зберігання, транспортування та внесення її у ґрунт. Тому на даний час актуальним є розробка більш прогресивних способів виробництва з використанням мобільних установок.

В результаті виконання роботи було проаналізовано різні способи отримання аміачної води високої концентрації, виявлено недоліки відомих способів та розроблено власну технологію виробництва рідких добрив. Використовуючи сучасну систему інженерних розрахунків ChemCad проведеного моделювання хіміко-технологічного процесу (ХТП) та виконано комп'ютерне моделювання технологічної схеми. В ході дослідження були отримані графічні залежності основних параметрів технологічного процесу на основі яких було підібрано робочий тиск P = 0,2 МПа та температура t = 40°C. В результаті аналізу отриманих даних було розроблено та запатентовано декілька варіантів безперервного способу отримання аміачної води високої концентрації та рідких добрив з використанням мобільної установки. Виконавши розрахунок матеріального балансу по основним компонентам було визначено, що розроблена мобільна установка дозволяє отримувати 15 т/годину аміачної води концентрацією 25% та одночасно, при застосуванні азотної кислоти 15 т/годину нітрат амонію концентрацією 65%, а при застосуванні фосфорної кислоти 1,5 т/годину діамонійфосфата концентрацією 36%. Результати досліджень були апробовані на науково-технічних конференціях, що дало можливість виявити недоліки розроблених способів та шляхом оптимізації робочих параметрів та конструкції апаратів їх вирішити.

РОЗРОБКА РЕЦЕПТУРИ ЗВОЛОЖУЮЧОЇ СИРОВАТКИ ДЛЯ ОБЛИЧЧЯ ТА КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ГОТОВОГО ПРОДУКТУ

Миргородська В.Д., Авдієнко Т.М.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

Сироватка (serum) – це концентрований косметичний засіб, який відноситься до додаткових засобів догляду за шкірою. У сироватці концентрація активних компонентів у кілька разів вище, ніж у кремі. На відміну від кремів сироватки вибирають не за типом шкіри, а в залежності від проблем, які потрібно вирішувати або від віку людини. Сироватки являють собою прозорі суспензії або непрозорі емульсії в залежності від їх складу.

Косметичний засіб даного виду є точковим і водночас надзвичайно сильним «ударом», при якому шкіра відразу отримує потрібну кількість активних речовин в тій формі, в якій вона їх найлегше засвоює. Як правило, основа сироватки містить спеціальні речовини – енхансери, які і роблять шкіру більш проникною. Енхансери відкривають доступ до глибоких шарів шкіри, а активні речовини у високій концентрації зволожують, живлять, підтягують шкіру обличчя або оптимізують роботу сальних залоз – в залежності від того, для чого конкретна сироватка призначена. Завдяки тому, що концентрація активних речовин в сироватках вище, ніж в будь-якому кремі, застосування сироваток дозволяє значно поліпшити зовнішній вигляд шкіри і колір обличчя, скоротити прояв зморшок, підвищити пружність і тонус шкіри.

Існує велике різноманіття косметичних сироваток, але розроблялася рецептура зволожуючої сироватки для обличчя. Тому що проблема сухості шкіри обличчя досить розповсюджена, а використовувати крем не завжди зручно. Адже, на відміну від крему сироватка поглинається шкірою набагато швидше і не залишає на шкірі відчуття жирності.

Сироватку використовують як профілактичний засіб по догляду за шкірою, тому необхідно, вибираючи цей косметичний засіб, звертати увагу на склад компонентів. У роботі було детально розглянуто декілька варіантів базових рецептур. Після детального вивчення кожного компоненту існуючих рецептур, було обрано базову рецептуру та введено до її складу натуральні компоненти та запропоновано їх оптимальне співвідношення. При розробці рецептури було звернено особливу увагу на продукти бджолярства, а саме мед та прополіс, які є натуральними компонентами. Вони мають багато переваг у порівнянні з іншими складовими відносно вмісту корисних для шкіри речовин. У складі меду є повний набір мінеральних солей, вітаміни групи В та вітаміни А, С, РР, Н, Е і К, мікро- і макроелементи. Мед у кілька разів прискорює загоєння пошкоджених ділянок шкіри, використовується як антисептик, приймає активну участь в обмінних процесах.

Так як прополіс являє собою тверду речовину, доцільно використовувати його настоянку. До складу настоянки прополісу входять: мікроелементи, вітаміни (Е, А, С, Н, Р, вітаміни групи В), мінеральні

речовини (кальцій, магній, калій, цинк), амінокислоти (аланін, аспарин, лізин, поліглутаїнова кислота), флаваноїди (апигенін, акацетин, ерманин).

У процесі розробки рецептури косметичної сироватки для обличчя було розроблено декілька рецептур. Рецептури № 1, 2 і 3 були обрані для профільного методу сенсорного аналізу, який дозволив більш наглядно та детально порівняти консистенцію рецептур, виготовлених на основі 1% гіалуронової кислоти та меду (9%) – зразок №1, 1,5% гіалуронової кислоти та меду (9%) – зразок №2 та 1,5% гіалуронової кислоти та меду(4,3%) – зразок №3. Для оцінки інтенсивності характеристики консистенції профільним методом була використана словесно-балова шкала: 0 – признак відсутній; 1 – признак невиражений; 2 – признак слабо виражений; 3 – признак помірно виражений; 4 – признак сильно виражений; 5 – признак дуже сильно виражений.

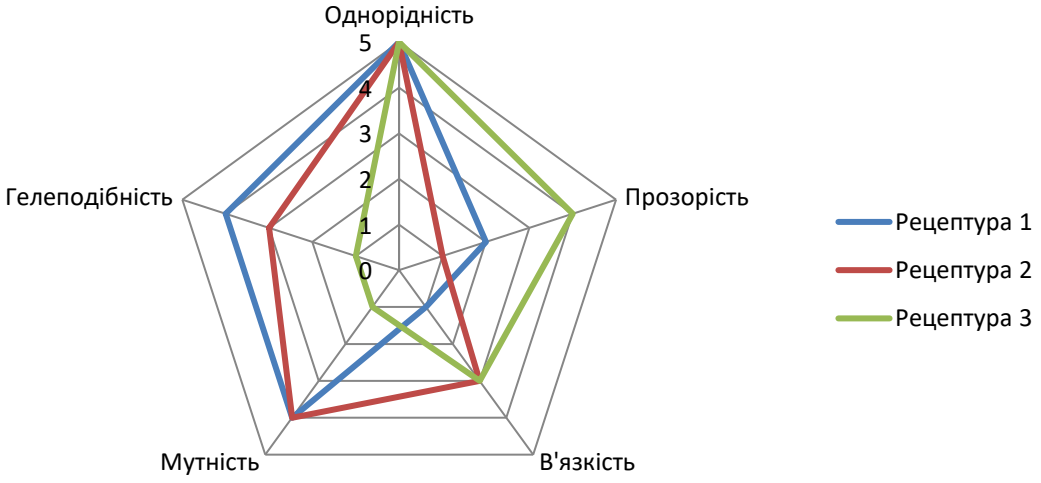


Рисунок 1 – Профілограма консистенції сироватки на

Аналіз профілограми консистенції показав, що найліпші характеристики консистенції сироватки на водній основі притаманні зразку, виготовленому за рецептурою №3 на основі 1,5%гіалуронової кислоти та меду(4,3%). У той час як зразки №1 та №2 занадто мутні та мають сильну гелеподібність, що викликає незручності при нанесені.

Для масляної сироватки також було розроблено декілька рецептур, які потом було перевірено профільним методом. А саме рецептури № 1, 2 і 3 були обрані для профільного методу сенсорного аналізу, який дозволив більш наглядно та детально порівняти консистенцію рецептур, виготовлених з використанням масла іланг-іланг – зразок №1, масла пачулі – зразок №2 та масла лемонграса – зразок №3. Для оцінки інтенсивності характеристики консистенції профільним методом була використана словесно-балова шкала: 0 – признак відсутній; 1 – признак невиражений; 2 – признак слабо виражений; 3 – признак помірно виражений; 4 – признак сильно виражений; 5 – признак дуже сильно виражений.

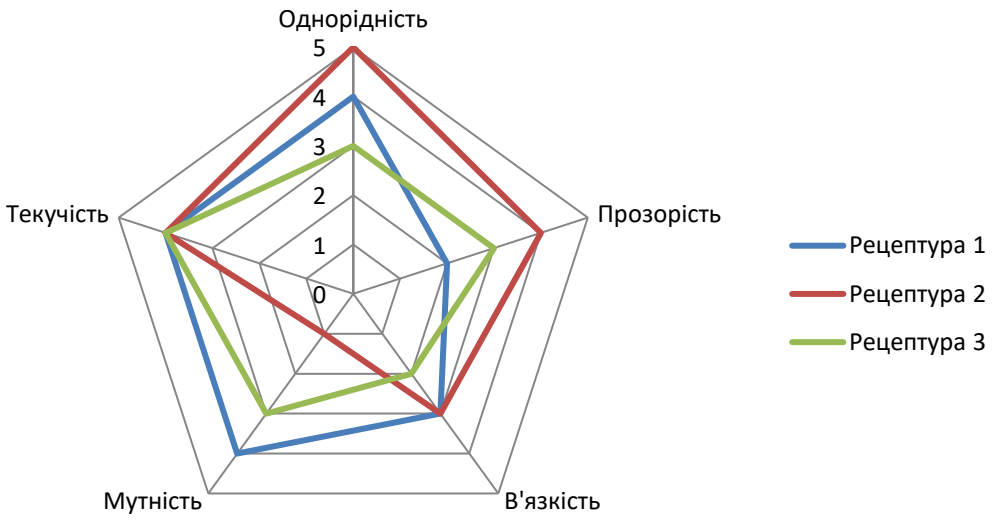


Рисунок 2 – Профілограма консистенції сироватки на масляній основі

З представленої профілограми видно, що кращі характеристики консистенції сироватки на масляній основі притаманні зразку, виготовленому за рецептурою №2 з використанням масла пачулі. У той час як зразки №1 та №3 занадто мутні та мають гіршу однорідність.

Розроблено прості та легкі у приготуванні рецептури косметичних сироваток для обличчя на натуральній основі, які є доступними та економічно вигідними. Для кращої дії сироватки та захисту шкіри у літній період краще використовувати сироватку на водній основі, а для зимового періоду – на масляній. Проведено контроль якості розроблених рецептур згідно ДСТУ, а для оцінки споживчих властивостей сироваток використано профільний метод аналізу.

Розроблені рецептури перевірено на підприємстві та рекомендовані до впровадження на виробництві.

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВІБРОПРЕСОВАНОГО ШАМОТНОГО ЛЕГКОВАГУ

Плетюк В.Є., Скородумова О.Б.

Національний університет цивільного захисту України, м. Харків

Легковагі шамотні вогнетривкі вироби широко використовуються для створення теплоізоляції теплових агрегатів у різних галузях промисловості, тому попит на них постійно росте. Традиційно шамотні легковаги марок ШЛ-0,4 і ШЛ-0,6 роблять пінометодом. Пінотехнологія проста, надійна, дозволяє одержувати продукцію зі стабільно повторюваними фізико-механічними властивостями.

Однак в умовах підвищених цін на енергоносії рентабельність цієї технології значно знизилася. Це пояснюється тим, що сирці, отримані пінометодом, мають вологість 50-55%, вимагають тривалого м'якого сушіння в тунельних сушилах, а це, у свою чергу, зв'язано зі значними витратами енергоносіїв.

Крім того, у складі спінюючої композиції, є карбамідоформальдегидна смола, що завжди містить мономер – формальдегід, що робить канцерогенний вплив на здоров'я людини.

Альтернативним рішенням є метод вібропресування шамотно-глинистих мас із вологістю 10-15%. Безсумнівно, така технологія дозволить помітно заощадити енергоресурси не тільки на сушіння сирцю, але й дозволить відмовитися від механічної обробки цегли після випалу (табл.1).

При цьому значно поліпшується екологічна обстановка на виробництві, скорочується кількість стадій, і, відповідно тривалість процесу.

У зв'язку із цим вибір напрямку досліджень по розробці вібропресованих шамотних легковагів представляється доцільним і актуальним.

Метою роботи було вдосконалення технології виробництва шамотного легковагу методом вібропресування шамотно-глинистих мас.

Для досліджень використовували глину дружковську глину ДН-2, бентоніт, каолін МК-3 Мурзинського родовища, бій пенолегковагих цегл ШЛ-0,4 і спучений перліт Параванського родовища з об'ємною вагою 50 і 100 кг/м^3. У якості пластифікуючої добавки використовували фосфатвміщуючу добавку й кастаменты: FS-10, Melflux і Genapol.

Вихідні компоненти й експериментальні зразки легковагу досліджували за допомогою диференційно-термічного (дериватограф Д-103, швидкість підйому температури 13°С/хв) і рентгенофазового (рентгенівський дифрактометр ДРОН-3М, CuKα – випромінювання) методів аналізу. Мурзинский каолін містить, в основному, каолініт низького ступеня впорядкованості, кварц і незначну кількість гідрослюдистих включень. Шамот містить муліт, кристобаліт і рентгеноаморфну фазу.

Каолін і шамотний пінолегковаг ШЛ-0,4 попередньо сушили при 90 – 100°С і подрібнювали до повного проходу через сито 2 мм. Спучений перліт використовували фракції 1-0 мм.

Процес ущільнення пресувальної маси залежить від багатьох факторів, основними з яких є: вологість маси, співвідношення пластичних і непластичних компонентів, дисперсність і фазовий склад компонентів шихти, величина їх вогнетривкості, наявність добавок.

Експериментальні зразки готовили при масовому співвідношенні компонентів: непластичні/пластичні = 70-75/30-25.

Тому що в складі мас для забезпечення міцності використовували високопластичний каолін і бентоніт, а для зниження вологості й підвищення однорідності маси – пластификуючу фосфатвміщуючу добавку, незначні зміни в дисперсному складі мас не дають помітних змін у властивостях зразків, відпресованих при високих тисках. Тому використовували мінімальний тиск пресування (маса засипання у форму вібропреса 1000 г), при якому відформований зразок може зберігати цілісність при витягуванні з форми, а при будь-яких небажаних відхиленнях у складі буде відбуватися його руйнування. Відформовані зразки сушили на повітрі при температурі 35-40°С і обпалювали при 1150-1180°С. В обпалених цеглах визначали уявну щільність і межу міцності при стиску (табл.1).

Таблиця 1 – Фізико-механічні властивості глино-шамотних зразків

№	Склад, мас.%								Воло-гість, %	Властивості	
	Глина	Шамот	Перліт М100	Бенто-ніт	ГМФ	FS-10	Melflux	Genapol		γ г/см^3	σ кг/см^2
1	25	55	15	5	0,3	–			25,9	0,69 0,68	17,6 20,5
2	25	55	15	5	0,3	0,03			20,0	0,67	11,8
3	25	55	15	5	0,3	–	0,03		18,4	0,69	12,2
4	25	55	15	5	0,3	–		0,03	20,0	0,67	12,5
5	20	60	15	5	0,5	0,03			14,9	0,66	13,8
6	20	60	15	5	0,5	–	0,03		14,9	0,66	9,5
7	20	60	15	5	0,5			0,03	17,7	0,67	13,4
8	20	55	20	5	0,5	0,03			21,6	0,66	16,8
9	20	55	20	5	0,5	0,05			17,7	0,69	14,0

При введенні добавок-пластифікаторів загальна вологість формувальної суміші значно знижується. Введення в шихту добавок Melflux та Genapol утрудняло усереднення зволоженої маси, тому після випалу міцність цегли була низкою. Сполучення добавок ГМФ і FS-10 сприяло зниженню уявної щільності зразків при достатній міцності, що дозволило вибрати в якості базового склад №8.

Було встановлено, що незначне перевищення температури випалу експериментальних зразків приводило до значного їхнього оплавлення й скривлення, а, виходить, глино-бентонітовий склад пластичної складової не технологічний. Тому в подальших дослідженнях використовували як глинистий компонент високопластичний вогнетривкий мурзинський каолін марки МК-3.

Аналіз дисперсного складу пресувальних мас показав, що при використанні спученого перліту з низькою об'ємною вагою й високою питомою поверхнею співвідношення зерно/тонка частина приблизно дорівнює 60/40, що відповідає найбільш щільному впакуванню часток полідисперсного складу, тому щільність і міцність обпаленої цегли ростуть. Однак висока дисперсність перліту вимагає більшого зволоження шихти, навіть при збільшенні кількості пластифікуючої добавки достатньої міцності, що дозволило вибрати в якості базового склад №11.

Таблиця 2 – Фізико-механічні властивості каоліно-шамотних зразків

№	Склад, мас. %					Властивості		
	Каолін	Шамот	Перліт		Добавка сверх 100 %	Вологість маси, %	γ г/см^3	σ кг/см^2
			М51	М100				
10	20	60	20	-	0,5	14,0	0,55	5,7
11	20	60	20	-	0,75	13,0	0,57	9,3
12	25	55	20	-	0,5	13,0	0,57	5,1
13	25	55	20	-	0,75	13,0	0,60	6,7
14	20	60	-	20	0,5	12,0	0,56	5,6
15	20	60	-	20	0,75	11,1	0,56	5,4
16	25	55	-	20	0,5	11,1	0,57	4,3
17	25	55	-	20	0,75	10,0	0,57	5,5

Використання спученого перліту з об'ємною вагою 100 кг/м^3 і меншою питомою поверхнею дозволяє знизити вологість пресовок до 10-11%. Присутність у пресувальних масах більших часток перліту збільшує вміст фракції 1 – 0,5 мм і приводить до одержання більше пухкого впакування зі співвідношенням зерно / тонка частина = 55/45, що знижує міцність цегли. Збільшення кількості пластифікуючої добавки однозначно сприяє підвищенню вмісту великих гранул у пресувальній масі незалежно від вмісту каоліну. Використання каоліну в кількості 25% приводить до додаткового розпушення структури експериментальних зразків за рахунок підвищення масової частки тонкої фракції в пресувальній масі.

Таким чином, у результі проведених досліджень показана можливість одержання вібропресованого шамотного легковагу. Розроблено склад шамотно-глинистих мас, показана перспективність використання фосфатвміщуючої добавки для поліпшення усереднення пресувальної маси й зниження її робочої вологості. Найбільше ефективно як глинистий компонент пластичний вогнетривкий каолін Мурзинського родовища.

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВОГНЕСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ ДЛЯ КОСТЮМІВ ПОЖЕЖНИХ НА ОСНОВІ ЛУЖНИХ ЗОЛІВ ТЕТРАЕТОКСИСИЛАНУ

Крадожон В.А., Потоцький Є.С., Скородумова О.Б.

Національний університет цивільного захисту України, м. Харків

Бойовий одяг пожежних – одяг, призначений для захисту тіла людини від небезпечних і шкідливих факторів навколишнього середовища, що виникають при гасінні пожеж та проведенні пов'язаних з ними першочергових аварійно-рятувальних робіт, а також від несприятливих кліматичних впливів. У зв'язку з ускладненням оперативно-тактичних завдань, виникла необхідність в розробці вогнестійкого захисного покриття по бойовому одязі, яке має: обмежувати доступ кисню до тканини; не давати усадку,не тріщати і не обсипатися при контакті з вогнем; не знижувати еластичність тканини; мати гідрофобну поверхню; високі фізико-механічні властивості; легко піддаватися відновленню цілісності шляхом нанесення додаткового шару після тривалої експлуатації костюма. Цим вимогам відповідають кремнеземисті покриття, отримані на основі гелів полікремнієвої кислоти.

Раніше розроблені нами гелеві покриття на основі композиції МТЕОС-ТЕОС задовольняли усім вимогам до захисних покриттів, але, у зв'язку з тим, що основний компонент метилтриетоксисилан більше не виготовляється заводом «Кремнійполімер», а в продажу є тільки німецького та китайського виробництва, виникла необхідність корегування розробленої технології, щоби відмовитися від коштовного МТЕОС. На першому етапі розглядався варіант технології покриттів, основі кислих золів ТЕОС, які піддавали коагуляції додаванням розчину лугу для переходу з кислої області pH у лужну. Але на відміну від золів МТЕОС-ТЕОС, в яких змінення pH від 3 до 8 забезпечувало стабільну в'язкість золю на протязі 30-40 хв, в золях ТЕОС при pH7-8 спостерігалася миттєва коагуляція. Тому луг потрібно було додавати обережно, до pH 6-7. При цьому в'язкість золю некеровано змінювалася, а при збільшенні обсягу – відтворюваність властивостей золю була дуже низька.

Беручи до уваги, що гідроліз ТЕОС можна проводити не тільки у кислому середовищі, а й за участі лугів при pH > 9, було зроблено припущення про можливість синтезу покриттів на основі лужних гелів

Мета роботи – розробити склад еластичного вогнестійкого покриття на основі лужних золів тетраетоксисилану.

Експериментальні золі отримували гідролізом тетраетоксисилану (ТЕОС) у присутності органічного розчинника та без нього в лужній області pH. Для досліджень використовували тетраетоксисилан, етилсилікат марок 32 та 40, Як каталізатори гідролізу використовували NaOH та NH_4OH. Як органічні розчинники використовували етанол різної концентрації, метанол.

Експериментальні покриття по тканинах готували методом просочення золем тетраетоксисилану. Після просочення і видалення зайвого золю експериментальні зразки сушили при кімнатній температурі в закритому об'ємі і на відкритому повітрі в умовах природного повітрообміну, а також при

нагріванні в сушильній шафі при 60-80°С. Нанесення дво-, три- та чотиришарового покриття проводили з перервами в 15-20 хв для підсушування попереднього шару.

Випробування на вогнестійкість проводили на лабораторній установці, витримуючи зразки у верхній частині полум'я газового пальника та визначаючи час загоряння тканини ($\tau_з$) та температуру займання покриття.

Відомо, що чим однорідніший гелевий прекурсор, тим більш активно проходить кристалізація фази при термообробці гелю. Тому визначали оптимальний вміст етилсилікату в вихідному гідролізаті за допомогою рентгенофазового аналізу, по зміненню інтенсивності характеристичного дифракційного максимуму кристобаліту (4,05 А) в гелях, термооброблених при 1000°С (рис.1). На кривій спостерігається максимум при 50% ТЕОС (тобто ТЕОС/вода=50/50), тому для подальших досліджень використовували саме це співвідношення. Визначали (теж по інтенсивності максимуму 4,05А), яку марку етилсилікату переважніше використовувати: ЕТС-32, ЕТС-40 або ТЕОС. Для цього розраховували вміст в етилсилікатах мономеру (ТЕОС) та будували криву кристалізації кристобаліту. Було встановлено, що доцільно використовувати ЕТС-32 та чистий ТЕОС.

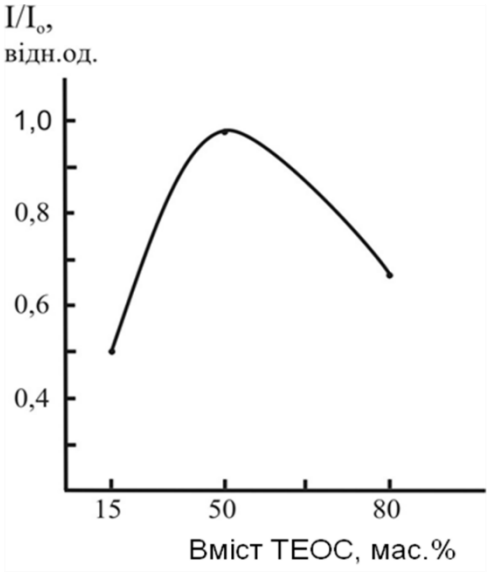


Рисунок 1 – Вплив спів відношення ТЕОС/вода на кристалізацію SiO_2 після термообробки при 1000°С

Вивчали вплив кількості лужного каталізатора на процес термодеструкції лужних гелів ТЕОС. При підвищенні вмісту лужного каталізатора загальні втрати маси зразків (Р) знижуються від 27,7% в гелі, що містить 0,3% каталізатора, до 12,43% в гелях з 0,75-1% каталізатора. З точки зору одержання щільних покриттів важливою характеристикою гелевого прекурсора є те, наскільки швидко він втрачає масу при нагріванні, що можна визначити, розраховуючи приріст втрат маси (ΔР) при підйомі температури.

Найбільш перспективним є застосування лужного каталізатора в кількості 0,75%, тому що саме така його кількість забезпечує мінімальну зміну маси гелю в інтервалі 200-500°С. Втрати маси експериментальних гелів починаються при 80°С, що дає можливість прискорювати формування покриття сушінням в сушильній шафі при 60-80°С. Використовуючи вибране співвідношення ТЕОС/вода = 50/50, а в якості каталізатора – NaOH в кількості 0,75%, досліджували вплив типу органічного розчинника на час займання оброблених зразків тканини. Для порівняння готували золі з таким же співвідношенням ТЕОС/вода без органічного розчинника, використовуючи в якості каталізатора концентрований розчин NaOH або NH_4OH.

Таблиця 1 – Визначення часу займання просочених зразків тканини

Кільк. просо-чень	Час займання $\tau_з$					
	«0»	Етанол 96%	Етанол 70%	метанол	Без розчинника	
					NaOH	NH_4OH
2	9	9	12	10	13	13
3		11	13	11	10	14
4		10	12	12	–	–

При збільшенні числа просочень до трьох вогнестійкість кілька зростає. Причому, чим менше в розчиннику горючих компонентів (як, наприклад, в 70% водному розчині етанолу), тим вище вогнестійкість. Це підтверджують результати випробувань тканин, просочених золями ТЕОС, отриманими без органічних розчинників: вогнестійкість у них вище, але зовнішній вигляд незадовільний, тканини стають помітно жорсткіше.

Широко відомо, що метанол забезпечує досить високу ступінь гомогенності композицій, тому реакція гідролізу ТМОС значно випереджає процес поліконденсації. При цьому старіння колоїдного розчину, що утворюється, відбувається зі швидкістю, що не заважає вільному виділенню в атмосферу розчинника, як привнесеного, так і того, що утворився при гідролізі.

Такий ефект проглядається і в нашому експерименті, тому що в разі неповного видалення метанолу з структури гелевого покриття відбувалося б його активне загоряння при низьких температурах і малому τз.

Зроблений висновок підтверджує рисунок 1: температура запалювання такого покриття зі збільшенням числа просочень зростає, а також зі збільшенням числа просочень, що свідчить про повне видалення метанолу з покриття ще на стадії гелеутворення.

З огляду на токсичність метанолу, звичайно, доцільніше використовувати менш шкідливі розчинники, наприклад, етанол. Однак, так як етанол завжди містить воду, ступінь однорідності золю знижується. При гелеутворенні в неоднорідному золі, отриманому в присутності 96% спирту, частина розчинника залишається у внутришньоглобульному просторі. При контакті з вогнем різкий нагрів призводить до часткового розкладання неоднорідного гелю і згорянню розчинника,який виділився, тому вогнестійкість покриття і температура його займання знижуються.

При використанні 70% спирту вода з нього бере участь в гідролізі тетраетоксисилану, тому етоксильних груп [$-OC_2H_5$] на поверхні кремнеземних глобул гелевого покриття значно менше. Це супроводжується підвищенням вогнестійкості покриттів і збільшенням температури загоряння.

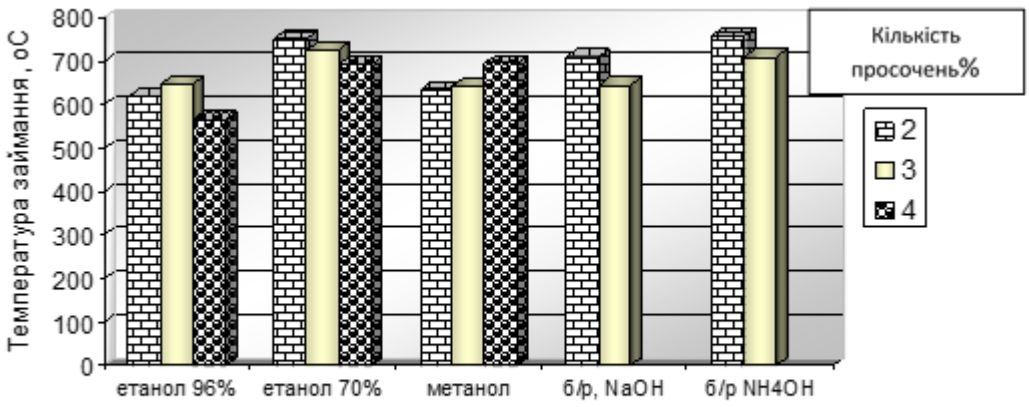


Рис.2. Вплив типу органічного розчинника на температуру займання покриттів

Досліджували вплив параметрів сушіння при отриманні багатошарових покриттів по тканинах, для чого використовували два режими: 1) природну сушку в закритому об'ємі (щоб розчинник дуже повільно випаровувався з покриття, не порушуючи його цілісності) і 2) примусова сушка при 60-80°С в сушильній шафі (для прискореного видалення розчинника). Площа глибокого пошкодження тканини знижується при збільшенні кількості просочень. Крім того, сушка покриттів при 60-80°С сприяє підвищенню їх вогнестійкості: площа пошкодження на цих зразках помітно менше, ніж у висушених при кімнатній температурі в закритому об'ємі. Можна зробити висновок про можливість багаторазового використання просочених тканин без додаткової обробки.

Таким чином, в результаті проведених досліджень: розроблено склад лужних гелів ТЕОС, встановлено, що оптимальна кількість лужного каталізатора складає 0,75%. Досліджено вплив типу органічного розчинника на вогнестійкість покриттів по тканинах. Встановлено, що найбільш ефективне використання 70% етанолу.

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ КЕРОВАНОЇ ДЕПОЛІМЕРИЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ПОЛІЕФІРІВ

Костюк І.М., Сова Н.В.

Київський національний університет технологій та дизайну, м. Київ

Вироби з полімерів є невід'ємною частиною повсякденного життя людини. Із зростанням обсягів виробництва полімерних виробів збільшується і кількість відходів. Проблема вторинної переробки відходів пластмас на сьогоднішній день є однією з найбільш важливих. Полімерні відходи – це відходи виробництва та вироби з полімерів, що втратили свої споживчі властивості. З полімерних відходів 10% піддаються організованій утилізації, через пункти прийому вторинної сировини, 90% неорганізованій утилізації – вивезенні на звалища твердих побутових відходів (ТБВ). В результаті утилізації шляхом накопичення на звалищах утворюються забруднені та змішані полімерні відходи, які не піддаються переробці класичними методами, що включають такі технологічні операції як: сортування, мийка, висушування, грануляція. Розробка методів, що передбачають багаторазове використання полімерних відходів у виробництві дозволяє раціонально використовувати та зберігати природні ресурси без шкоди для навколишнього середовища, а також надає можливість зменшити собівартість полімерної продукції та збільшити обсяги сировинної полімерної бази.

Метою роботи є розробка технологічних процесів вторинної переробки відходів сучасних марок поліетилентерефталату шляхом термічної та хімічної деполімеризації у мономерні чи олігомерні продукти.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

– вивчення впливу основних параметрів процесу деполімеризації на властивості мономерних та олігомерних продуктів з відходів поліетилентерефталату;

– розробка технології одержання ненасиченої поліефірної смоли на основі продуктів деполімеризації відходів ПЕТГ;

– дослідження можливості використання продуктів деполімеризації відходів ПЕТГ для створення поліуретанових композицій;

Поставлені в роботі задачі вирішувались на основі експериментальних досліджень з використанням стандартних та сучасних методів дослідження: віскозиметрії, ІЧ спектроскопії, титрування, визначення фізико-механічних властивостей. В процесі проведення досліджень на кафедрі ПЕТПХВ були створені та модернізовані установки для деполімеризації відходів поліетилентерефталату, удосконалено обладнання для визначення показника в'язкості та температури плавлення олігомерних продуктів.

Процес деполімеризації відходів гомополімеру ПЕТФ, відходів СПЕТФ та відходів ПЕТГ здійснювали в хімічному реакторі методом гліколізу, з використанням двоатомного спирту пропіленглікою (ПГ) і методом гліцеролізу з використанням багатоатомного спирту – гліцерину (ГЛ). Деполімеризацію проводили з різними співвідношеннями вихідних

компонентів, в різних середовищах та з різною тривалістю проходження реакції деполімеризації, температурою, що в свою чергу впливає на ступінь конверсії (%) продукту, вміст його компонентів, молекулярну масу та визначає сферу застосування. Ці фактори дають нам змогу здійснювати контрольований процес деполімеризації та отримувати продукти із заданими властивостями.

Процес гліколізу здійснювали в хімічному реакторі з мішалкою (рис.1), що оснащений термопарою та якірною мішалкою. Контроль основних технологічних параметрів проводився завдяки програмному забезпеченню з виходом на ПК. Деполімеризацію проводили при температурі 150-220°С, з тривалістю від 0,5 до 4 годин, в середовищі азоту і без нього, в присутності каталізатора ацетат цинку в кількості 0,5% (наявність каталізатора пришвидшує процес деполімеризації вдвічі).

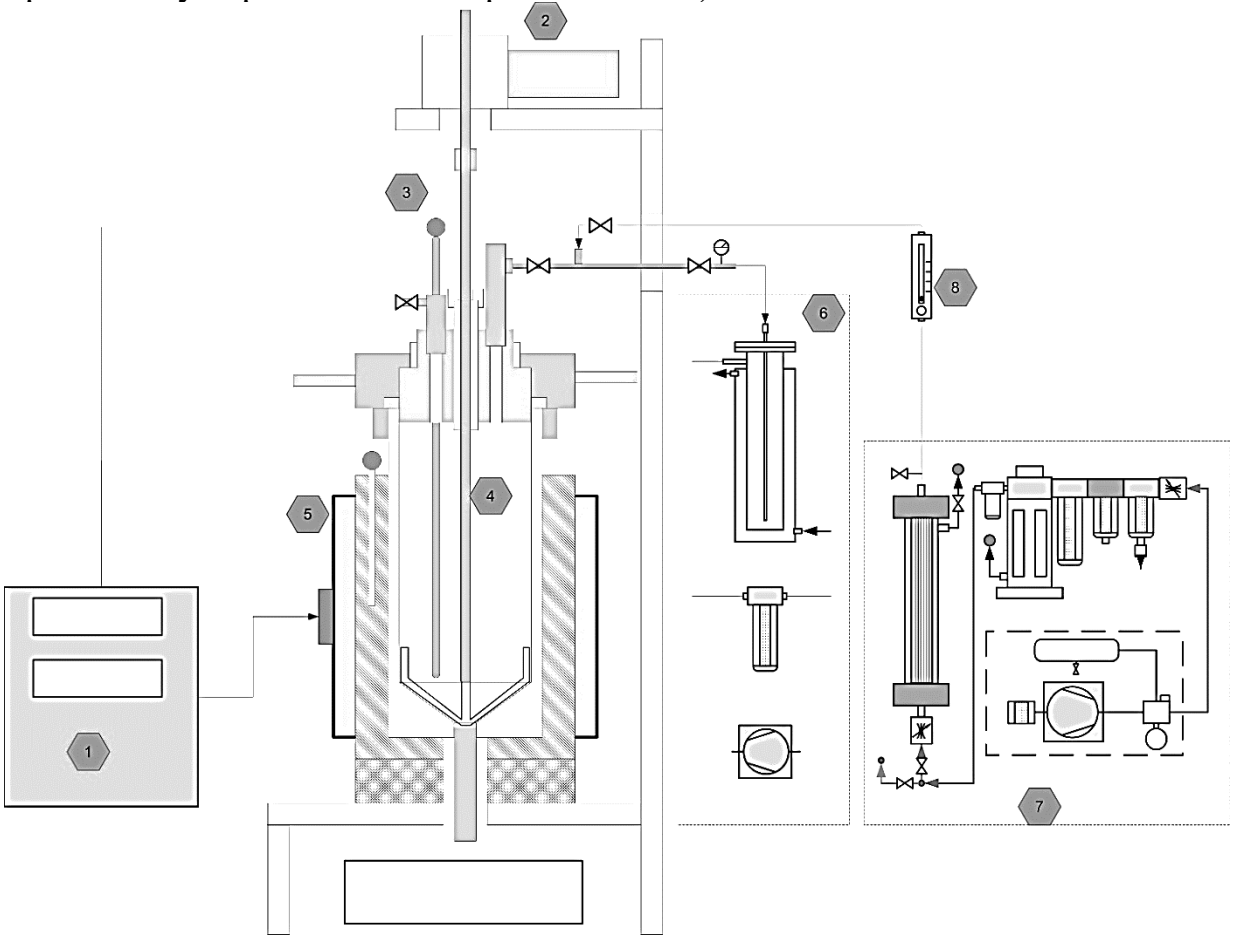


Рисунок 1 – Реактор періодичної дії: 1 – блок регулювання температури, 2 – привід мішалки, 3 – термопара, 4 – якірна мішалка, 5 – реактор з нагрівачем (300-400 Вт), 6 – вакуумна установна, 7 – генератор азаоту, 8 – регуляторподачі азоту.

Протягом всього процесу деполімеризації проводився відбір проб для визначення КЧ та ГЧ зразків з певним проміжком часу.

Досліджено процес деполімеризації в інертному середовищі азоту і без нього, на прикладі гліколізу первинного гомополімеру ПЕТФ та його первинного співполімеру ПЕТГ. Мінімальний вміст гліколю для проведення

деполімеризації було обрано 30%, оскільки його менша кількість нерівномірно розподіляється в реакційній суміші, а також залишаються непрореаговані відходи на дні реактора, що робить процес деполімеризації нетехнологічним. Отримані продукти в середовищі азоту відзначалася більш світлішим кольором та характеризувались зміною кислотного числа.

В середовищі азоту кислотне число продуктів деполімеризації зменшується, за рахунок зменшення окисних процесів, що в свою чергу зменшує кількість побічних продуктів. Тому подальші дослідження було прийнято проводити в середовищі азоту.

Дослідження основних закономірностей гліколізу відходів співполімеру ПЕТГ проведено у порівнянні з гомополімером ПЕТФ і його відходами, оскільки дані продукти раніше досліджувались.

В процесі проведення гліколізу первинного гомополімеру ПЕТФ, відходів СПЕТФ і ПЕТГ спостерігається зміна інтенсивності ступеня конверсії продукту деполімеризації для всіх зразків в залежності від температури процесу деполімеризації (рис.2).

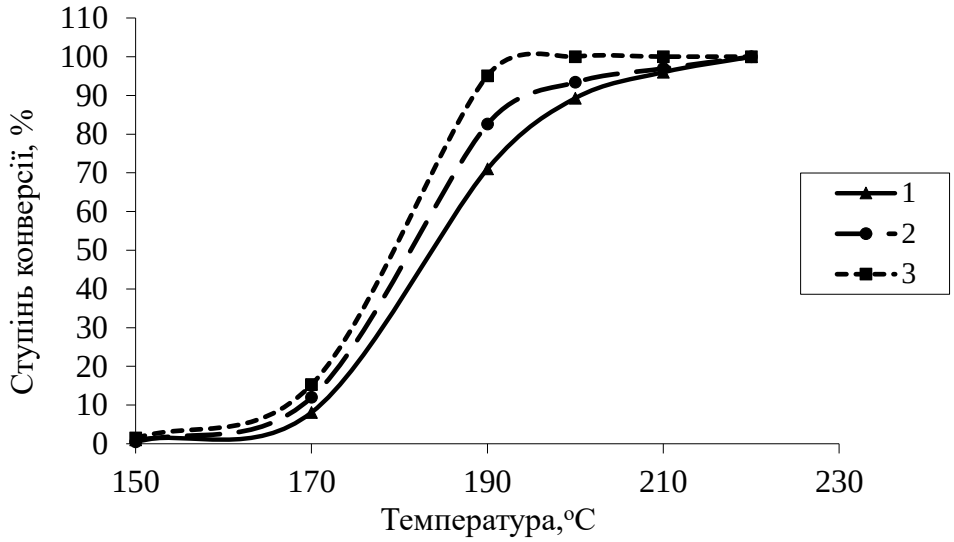


Рисунок 2 – Залежність ступеня конверсії від температури: 1 – ПЕТФ, 2 – СПЕТФ, 3 – ПЕТГ. Масове співвідношення ПГ/полімер як 50/50%, тривалість – 3 години.

З рисунку слідує, що більш інтенсивніше процес деполімеризації починається з 180°С і вище. Оптимальною температурою з високим ступенем конверсії (%) для проведення процесу де полімеризації обрано 210°С, виходячи із раціонального використання енергоресурсів.

Всі продукти гліколізу мають свої характеристики: в’язкість, кислотне та гідроксильне число, молекулярну масу, ці характеристики і визначають подальше їх застосування.

В роботі вирішено важливе наукове завдання, що полягає у встановленні особливостей процесів переробки відходів полімерів методом деполімеризації та використання продуктів деполімеризації для виробництва полімерних композитів різного призначення. В результаті проведення

наукових та експериментальних досліджень рекомендовані склад, способи та параметри отримання мономерів, ненасичених полімерних смол.

1. Встановлено, що відходи ПЕТГ швидше деполімеризуються, ніж відходи СПЕТФ, що пояснюється більшим вмістом аморфної фази в ПЕТГ порівняно з СПЕТФ. Хімічна будова ПЕТГ обумовлює низький вміст кристалічної фракції, що і визначає його властивості та властивості продуктів деполімеризації.

2. Доведено, що процес деполімеризації відходів СПЕТФ та ПЕТГ ефективно проводити безперервним методом – на екструзійному обладнанні із вмістом гліколю до 30% мас., а періодичним – в реакторі із вмістом гліколю від 30%мас. Запропоновано оптимальні технологічні режими деполімеризації відходів ПЕТГ та СПЕТФ: для періодичного методу – температура 210°С, тривалість 3 години, вміст гліколю 50% мас.; для безперервного методу – для СПЕТФ відповідно за зонами екструдеру:- I – 165°С , II – 265°С, III – 275°С та ПЕТГ – I – 160°С, II – 225°С, III – 235°С.

3. Встановлено, що продукти деполімеризації відходів ПЕТГ та СПЕТФ є відмінні за такими показниками як: температура плавлення, кислотне та гідроксильне числа, в’язкість, що підтверджено даними ІЧ спектроскопії. Запропоновано застосовування продуктів деполімеризації ПЕТГ для ППУ, а продуктів деполімеризації СПЕТФ – для синтезу НПС. Вивчено фізико-механічні властивості та морфологію наповнених ППУ композицій на основі продуктів деполімеризації СПЕТ.

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНОГО ПОЛІЕТИЛЕНУ

Савчук Б.П., Слєпцов О.О.

Київський національний університет технологій та дизайну, м. Київ

Використання поліетилену, функціоналізованого, малеїновим ангідридом (МА) – є перспективним та актуальним шляхом підвищення експлуатаційних характеристик виробів та розширення сфер їх застосування. Ці дані свідчать про важливість та актуальність проблеми модифікації поліолефінів з метою покращення їх властивостей та дослідження фізико-хімічних перетворень в процесі реалізації технологій їх одержання та переробки.

Метою роботи є вдосконалення процесу функціоналізації ПЕ, малеїновим ангідридом, підвищення ступеня щеплення, методами реакційної екструзії та твердофазної функціоналізації, розробка технології отримання функціоналізованого ПЕ.

Для досягнення поставленої мети було розглянуто закономірність впливу пластифікатору для ПЕ на ступінь щеплення МА. За рахунок зниження в’язкості системи полімер – малеїновий ангідрид пластифікатором, підвищується ступінь щеплення МА до поліолефінів.

Визначено, що використання вазелінового масла, в якості розчинника для вільно-радикального ініціатора, приводить до підвищення якості його розподілу в полімерній масі та зростання ступеня щеплення.

Щеплення функціональних груп до ПЕ це хороший спосіб поліпшення його властивостей і розширення області використання.

Функціоналізований ПЕ також використовується при отриманні сумішей двох несумісних гомополімерів для поліпшення міжфазної адгезії між ними. Щеплення функціональних груп до поліетилену може бути досягнуто шляхом суміщення ненасичених молекул, що несуть функціональні групи за допомогою радикальної полімеризації, ініційованої органічними пероксидами.

При близькій взаємодії молекули різних полімерів поводяться один відносно одного різним чином: одні притягуються, інші – відштовхуються. Деякі полімери можуть вступати один з одним у хімічну взаємодію, інші хімічно нейтральні. Характер взаємодії полімерів обумовлюється їх хімічним складом, в т.ч. полярністю, тобто наявністю електричних зарядів. Це явище називають сумісністю. Наприклад, поліпропілен добре поєднується з поліетиленом, але погано з поліамідами. Різним чином полімери взаємодіють з пігментами і мінеральними наповнювачами.

Модифікацію проводять в розплаві і в присутності вільно-радикальних ініціаторів, таких як пероксиди. При додаванні пероксидів в невеликій кількості до поліетилену, відщеплюється атом водню та утворюється вільний радикал. До утворених вільних радикалів приєднується мономер з функціональними групами.

Реакція функціоналізації в розплаві поліетилену з малеїновим

ангідридом в присутності радикального каталізатора, супроводжується утворенням полімеру, що містить функціональні групи малеїнового ангідриду, а також побічними реакціями — зшиванням полімеру або його деградацією. В поліетилені утворені вільні радикали можуть з'єднатись між собою, що призведе до утворення зшитої фракції.

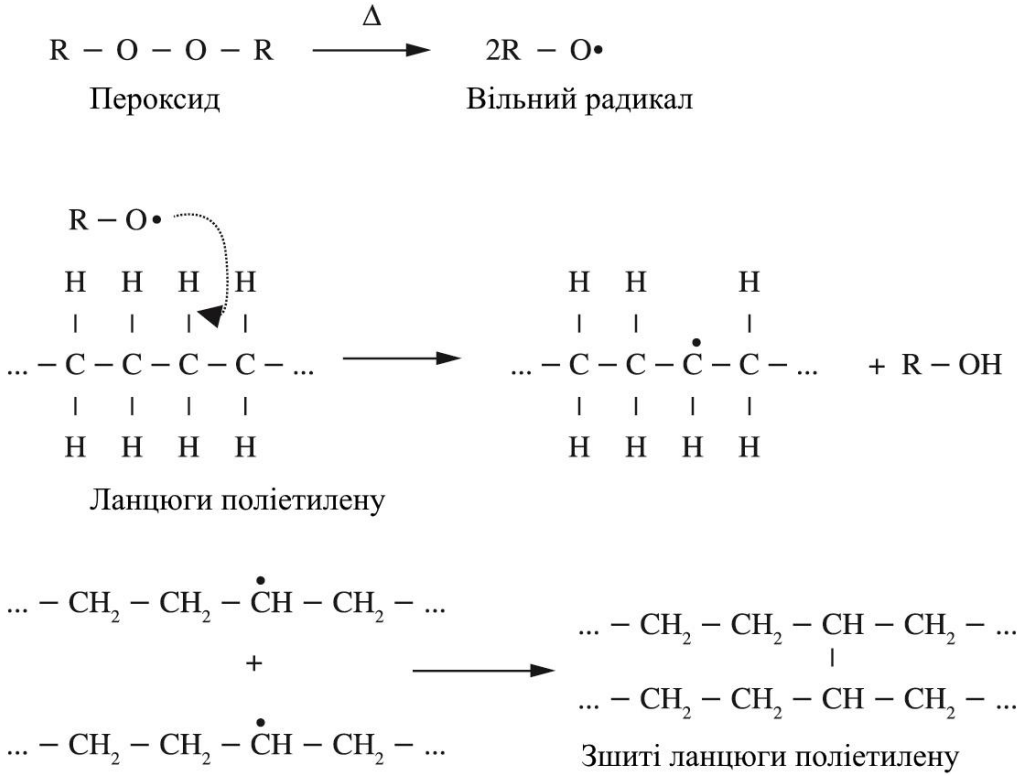


Рисунок 1 – Механізм утворення зшитих фракцій у поліетилені

Існує декілька способів отримання функціоналізованого поліетилену. Для даної мети екструдер є ідеальним ректором, в якому можна чітко контролювати вихідні параметри реакції такі як: температура з поступовим нагріванням, тиск, дозування, ступінь змішування та час перебування матеріалу в зоні проходження реакції. Змішування в процесі реакційної екструзії розширює можливості регулювання параметрів фазової структури багатокомпонентних полімерних матеріалів. В процесі одержання поліетилену, функціоналізованого малеїновим ангідридом, були поставлені наступні задачі:

– підвищити ступінь щеплення малеїнового ангідриду до полімеру;
– зменшити випаровування МА у навколишнє середовище;
– зменшити негативний вплив побічних реакцій на полімер.

Існують різні способи функціоналізації в залежності від виду обладнання, вихідного полімеру та добавок. Кожен процес має свої особливості та на напрями використання.

Після проведення реакції функціоналізації полімеру, малеїновим ангідридом, мономер щеплюється до полімеру не повністю, частина мономеру залишається непрореагованою, наповненою в полімері, інша частина потрапляє у навколишнє середовище (рис.3).

Важливою є екологічна сторона процесу одержання поліетилену,

функціоналізованого МА. Оскільки мономери, які використовуються для щеплення шкідливі для навколишнього середовища та організму людини, постає задача у збільшенні ступеня щеплення МА до полімеру та у пошуку безпечної евакуації мономерів.

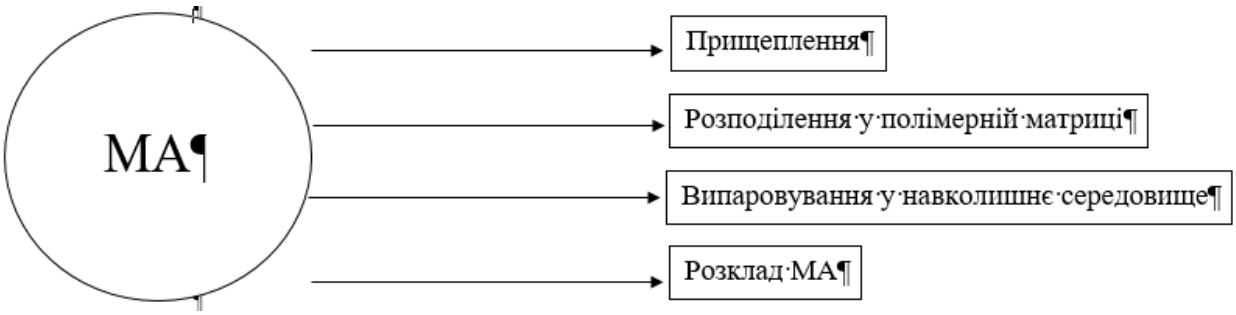


Рисунок 2 – Схема розподілу МА в процесі отримання функціоналізованого поліетилену

Було досліджено закономірності та вплив факторів на ступінь щеплення та міграцію мономерів у навколишнє середовище при застосуванні різних способів функціоналізації поліетилену.

Під час проведення дослідів було використано декілька методів функціалізації поліетилену малеїновим ангідридом. Було втановлено, що максимальний ступінь щеплення МА до ПЕ досягається методом твердофазної модифікації при температурі –110°С, тривалості процесу щеплення – 2 год, при вмісті мономеру МА – 3,5% мас., ініціатора пероксиду – 0,4% мас. та носія ВМ – 1,2% мас. При цьому забезпечується мінімальна втрата МА та є можливість повного видалення МА, що не прореагував, з готового продукту.

Отримання поліетилену, функціоналізованого малеїновим ангідридом, здійснюється у двороторному змішувачі при температурах нижчих за температуру плавлення полімерів. Спочатку в ємності 1 розчиняється радикальний ініціатор (ДКП) у ВМ при температурі 100-120°С та за допомогою дозатору розчину завантажується у реактор твердофазної модифікації в якому попередню завантажується МА та полімер через шнековий дозатор 4, попередньо зважений на ділянці 3. Реактор твердофазної модифікації перемішує суміш полімеру, розчину ініціатору при температурах 100-115°С на протязі 10-12 годин. Після завершення реакції реакторі створюється вакуум 0,8-0,9 атм. протягом 2 годин для видалення непрореагованих мономерів з готового продукту. Непрореаговані мономери видаляються вакуумною системою через вугільний фільтр 10. Далі полімерна суміш додатково продувається гарячим повітрям 100°С в евакуаторі з усереднювачем для видалення залишків МА.

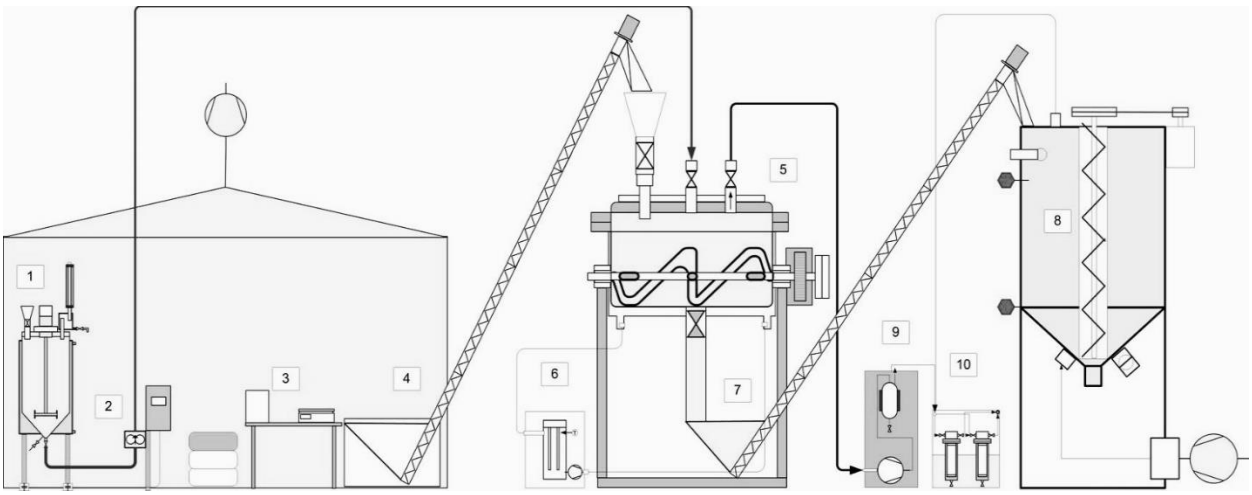


Рисунок 3 – Технологічна схема одержання поліетилену, функціоналізованого малеїновим ангідридом, методом твердофазної модифікації: 1 – ємність для розчинення ініціатору в ВМ; 2 – дозатор розчину; 3 – ділянка зважування полімеру та МА; 4 – шнековий транспортер; 5 – реактор твердофазної модифікації – двороторний змішувач; 6 – система нагріву реактора; 7 – шнековий транспортер; 8 – евакуатор непрореагованих мономерів з усереднювачем; 9 – вакуумна система; 10 – вугільний фільтр.

1. В результаті проведення наукових та експериментальних досліджень рекомендовані склад, способи та параметри отримання поліетилену, функціоналізованого МА та композицій з його використанням.

2. Розроблено спосіб підвищення ступеня щеплення МА до ПЕ, який складає для ПЕНГ 2,7%. Підвищення ефективності щеплення МА до ПЕ дозволило зменшити кількість випаровування МА у навколишнє середовище та підвищити його ефективність.

3. Визначені фізико-механічні та реологічні властивості функціоналізованого ПЕ та композицій на його основі.

4. Встановлено, що максимальний ступінь щеплення МА до ПЕ досягається методом твердофазної модифікації при температурі –110°С, тривалості процесу щеплення – 2 год, при вмісті мономеру МА – 3,5% мас., ініціатора пероксиду – 0,4% мас. та носія ВМ – 1,2% мас. При цьому забезпечується мінімальна втрата МА та є можливість повного видалення МА, що не прореагував, з готового продукту.

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕТИ МОДИФІКАЦІЇ ГРАНУЛЬОВАНИХ НІТРАТІВ ЦЕЛЛЮЛОЗИ ПЛАСТИФІКАТОРАМИ

Середа В.І., Тищенко С.Д.

Шосткинський інститут Сумського державного університету, м. Шостка

Важливе значення в хімічній промисловості має проблема модифікації полімерних матеріалів з метою надання їм необхідних фізико-хімічних, механічних та балістичних характеристик. Існує безліч методів, які дозволяють регулювати властивості полімерних виробів. Одним з ефективних методів регулювання характеристик полімерних матеріалів є насичення їх поверхні пластифікаторами (сорбційне насичення). Такий підхід використовується для підвищення експлуатаційної ефективності полімерних виробів. Зокрема, насичення поверхневих шарів гранул на основі нітратів целюлози низькомолекулярними речовинами, які мають пластифікуючу дію відносно нітратів целюлози, дозволяє забезпечити необхідні характеристики енергонасичених матеріалів. Крім того, такий технологічний прийом дозволяє задавати характер зміни швидкості горіння порохових елементів за товщиною сгоряючого шару, а відповідно, керувати газоприходом при пострілі.

З метою підвищення енергетичних характеристик нітратів целюлози звичайно вводять вибухові компоненти, що мають більшу ніж нітрати целюлози питому теплоту горіння (нітроефіри, гексоген та інше). З урахуванням наявності сировинної бази, а також набуття нітратом целюлози комплексу необхідних фізико-хімічних характеристик найбільш вигідною добавкою в теперішній час є нітроефіри, у тому числі нітрогліцерин. Його введення може здійснюватися, наприклад, при приготуванні нітрат целюлозної маси або лаку.

В промисловості використовують два способи модифікації нітратів целюлози. В першому з них пластифікатор розчиняють у відповідному розчиннику та отриманий розчин наносять на поверхню нітратцелюлозних елементів. Розчинник при цьому видаляється на стадії сушіння. При використанні іншого способу нітрати целюлози обробляють водною емульсією пластифікатора або його розчина в ємнісному апараті з мішалкою. В цьому випадку нітратцелюлозні елементи контактують з дисперсною фазою емульсії, і пластифікатор проникає в їх поверхневі шари. Очевидно, що здійснити такий спосіб можливо, коли пластифікуючий склад не змішується з водою.

Ефективне насичення нітратцелюлозних гранул можливе при забезпеченні доступу молекул пластифікуючої речовини до поверхні нітратцелюлозних гранул за всією її площиною. Це досягається в тому випадку, коли пластифікуючий склад, який контактує з поверхнею, знаходиться в рідинному стані. З таких пластифікаторів нітратів целюлози найбільш доступними є камфора, що розчиняється в етиловому спирті, та дибутилфталат, що утворює емульсію з водою. Можна уявити, що рівномірний контакт рідинної фази з поверхнею нітратцелюлозних гранул

відбувається при зануренні їх в розчин пластифікуючого складу.

Крім того в теперішній час всі пластифікатори нітратів целюлози, що використовуються для модифікації, мають від'ємний термохімічний коефіцієнт. Відповідно, разом зі зменшенням швидкості горіння поверхневих шарів, така модифікація веде до зниження енергетики нітратів целюлози. Тому з метою усунення цього недоліку в даній роботі розглянуті питання з використання в якості модифікатора пластифікатора з позитивним термохімічним коефіцієнтом – нітрогліцерин. Теоретична можливість такої модифікації випливає з того, що зниження швидкості горіння шарів нітрат целюлозних елементів за рахунок ущільнення їх структури може превалювати над термохімічним ефектом. Але у зв'язку зі складністю та небезпекою прямого насичення нітрату целюлози нітрогліцерином в роботі пропонується в якості джерела нітрогліцерину використовувати баліститні склади, що утилізуються.

Насичення гранульованих нітратів целюлози представляє собою сорбційно-дифузійний процес. Пластифікатор сорбується поверхнею нітрат целюлозних гранул з послідуючою дифузією вглиб. Відомості щодо досліджень цього процесу в літературі відсутні. Тому в даній роботі для обґрунтування технологічних режимів модифікації нітратів целюлози, гранульованих лаковим способом, була поставлена задача встановити србційні закономірності модифікації нітрат целюлозних гранул при використанні пластифікаторів. Найбільш повну характеристику процесу насичення дають кінетичні залежності, що подаються у вигляді кривих зміни в часі кількості пластифікатора, що міститься в нітраті целюлози. Тому дослідження включали експериментальне визначення цих залежностей при різних умовах його проведення.

На рисунку 1 наведені кінетичні криві насичення нітратцелюлозних гранул камфорою з розчину, отримані при температурі t = 50°C, щільності гранул ρ_∂ = 1500 кг/м^3 і різним вмістом камфори в розчині.

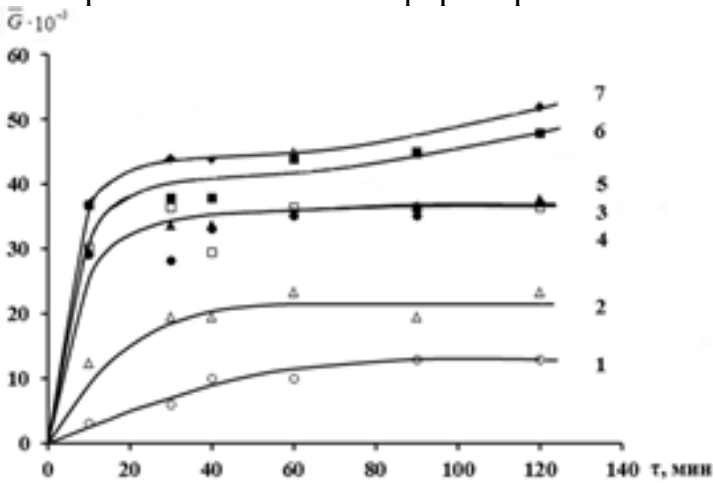


Рисунок 1 – Кінетичні криві насичення нітратцелюлозних гранул камфорою при різному початковому її вмісті в розчині: 1 – Сн = 1%; 2 – 5%; 3 – 10%; 4 – 15%; 5 – 20%; 6 – 25%; 7 – 30%

Тут і далі в якості характеристики насичення використовувалася відносна кількість пластифікатора, який перейшов в порох

$$\overline{G} = G / M ,$$

де G – маса пластифікатора, який перейшов в нітратцелюлози;

M – маса зразка вихідного нітрату целюлози.

Аналогічним чином були побудовані кінетичні криві при зміні інших параметрів процесу насичення нітрату целюлози камфорою. З їх аналізу випливає, що в розглянутих умовах процес насичення гранульованих нітратів целюлози камфорою практично досягає рівноважного стану при використанні розчинів з її початковою масовою часткою від 1 до 20%. Для розчинів, що мають початкову масову частку більше 20% характерний подальший підйом кривих при продовженні насичення (криві 6, 7 на рисунку 1). Можна припустити, що при дуже великому часі витримки гранул в розчині ($\tau \to \infty$) зростання вмісту камфори в них після досягнення рівноваги буде спостерігатися і при малих концентраціях камфори в розчині.

Таким чином, кінетичні криві насичення нітратцелюлозних гранул пластифікатором при великих концентраціях розчину, мають два перегини і можуть бути віднесені до кінетичних кривих двустадійного типу: на першій стадії відбувається досить швидке досягнення рівноважного стану, на другій – більш повільне підвищення вмісту пластифікатора в гранулах, що виражається в підйомі кривої.

Такий тип кінетичних кривих свідчить про аномалії процесу насичення, яка характерна для дифузії низькомолекулярних речовин в деяких полімерних матеріалах.

Розроблена фізична модель процесу насичення на підставі процесів адсорбції та дифузії пластифікатора. Особливість такої моделі полягає в тому, що досягнення на поверхні гранул концентрації пластифікатора, при якій температура склування нітрату целюлози стає рівній температурі процесу, призводить до пластифікації цієї поверхні та прилягаючих до неї шарів з утворенням пластифікованої зони.

Такі ж закономірності спостерігаються при використанні в якості пластифікатора дибутилфталату, що вказує на однаковий механізм сорбційного насичення гранульованого нітрату целюлози незалежно від пластифікатора та способу насичення.

При цьому на підставі експериментальних даних було показано, що при сорбційному насиченні відбувається зміна фізичного стану нітратцелюлозних гранул з утворенням пластифікованої зони.

Отримані експериментальні дані також показали, що при введенні в нітратцелюлозні гранули приблизно 10% (мас.) камфори або дибутилфталату досягається максимальне ущільнення їх полімерної основи, для чого слід очікувати зменшення їх швидкості горіння.

Результати з насичення нітрогліцерином нітрату целюлози, що представлені на рисунку 2, свідчать про те, що відносний вміст нітрогліцерину в нітраті целюлози росте монотонно зі збільшенням масової

частки етилацетату у водному середовищі. При чому в діапазоні, що досліджується, ця залежність має лінійний характер.

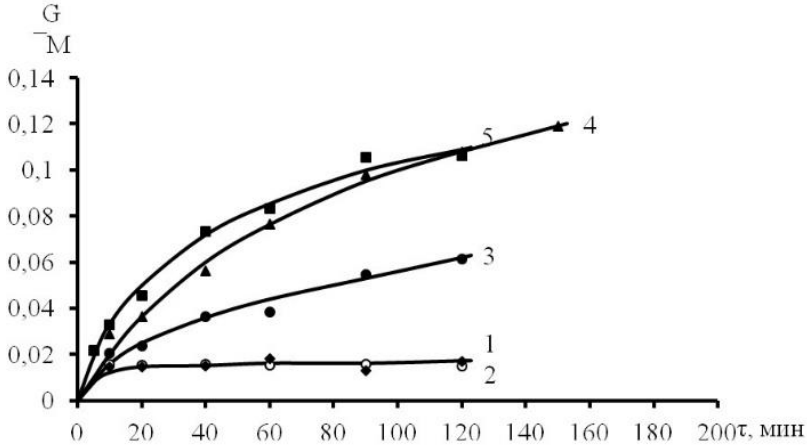


Рисунок 2 – Зміна в часі вмісту нітрогліцерину в нітраті целюлози при різній масовій частці етилацетату у водному середовищі ($m_{БП}$=2,67 г; $m_{ПП}$=3,0 г; V=400 см^3; t=20°C; n=400 об/хв.): 1 – k=0%; 2 – 1,0 %; 3 – 3,0 %; 4 – 4,3 %; 5 – 5,7%.

Вміст нітрогліцерину в нітратцелюлозних гранулах росте також зі збільшенням маси баліститного складу, що завантажується у змішувач, тобто кількості нітрогліцерину, що вводиться в систему. Але ця залежність має екстремальний характер в умовах постійної концентрації етилацетату у водному середовищі. Вміст нітрогліцерину в нітраті целюлози зі збільшенням маси баліститного складу спочатку росте в нітраті целюлози, а потім при досягненні визначеного значення починає зменшуватисьт.

Це можна пояснити недостатністю етилацетату для набухання баліститного складу при великій кількості, що ускладнює дифузію нітрогліцерину. Зі збільшенням температури швидкість насичення нітрату целюлози нітрогліцерином росте, проте незалежно від температури нітрат целюлози насичується до визначеного значення відносно вмісту нітрогліцерину, в умовах проведення даного експерименту рівного G/M≈0,13.

Таке ж явище спостерігається і при насиченні нітрату целюлози інертними флегматизаторами, що, мабуть, визвано здатністю пластифікаторів нітратів целюлози утворювати з останніми міжмолекулярні зв’язки (насичення відбувається до тих пір, поки нітрат целюлози здатний утворювати такі зв’язки).

Ріст відносного вмісту нітрогліцерину в нітраті целюлози має місце і зі збільшенням частоти обертів мішалки. При цьому змінюється характер кінетичних кривих насичення, при меншій частоті обертання кінетичні криві мають більш виражений двустадійний характер насичення.

Таким чином, отримані дані показують, що підбираючи режимні параметри процесу насичення можна регулювати вміст нітрогліцерину в піроксиліновому поросі і швидкість насичення.

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ НІКЕЛЕВИХ ПОКРИТТІВ З ПІДВИЩЕНОЮ КОРОЗІЙНОЮ СТІЙКІСТЮ В УМОВАХ ТРОПІЧНОГО ВОЛОГОГО КЛІМАТУ

Підбуртний М.О., Кохановський Я.В., Ущаповський Д.Ю., Лінючева О.В.

НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ

Нікель і його сплави характеризуються високою корозійною стійкістю як у звичайних атмосферних умовах, так і в багатьох агресивних середовищах. Це значною мірою пов'язано з досить високою термодинамічною стійкістю металу і утворенням на нікелі і його сплавах в окислювальних середовищах оксидних плівок, які пасивують поверхню.

В умовах тропічного і субтропічного клімату швидкість корозії блискучих нікелевих покриттів є більшою у порівнянні зі швидкістю корозії у помірних широтах. Це зумовлено рядом факторів: вищою температурою і вологістю повітря та наявність випарів органічних кислот. В атмосфері тропічного вологого клімату блискучі нікелеві покриття досить швидко вкриваються продуктами корозії нікелю зеленого кольору, втрачаючи свої декоративні та захисні властивості. Для підвищення корозійної стійкості нікелевих покриттів може бути здійснено електроосадження сплавів нікелю з міддю, хромом, молібденом, вольфрамом. Крім цього, додатково використовується фінішна обробка покриттів композиціями на основі мінеральних масел, що містять поверхнево-активні речовини – інгібітори корозійного руйнування. Відповідно до вищенаведеного, розробка енергоефективного та екологічно безпечного способу підвищення корозійної стійкості гальванічних нікелевих покриттів та терміну їх експлуатації в умовах тропічного вологого клімату є важливим науково-практичним завданням.

У даній роботі, зокрема, розроблено слабокислий сульфатно-амонійний електроліт для осадження напівблискучих покриттів зі сплаву Ni-W, що містять від 4 до 8 мас.% вольфраму. На основі корозійних випробувань у парах оцтової кислоти, встановлено, що відповідний вміст W забезпечує в п'ять разів вищу корозійну стійкість розроблених покриттів, в порівнянні з блискучими нікелевими покриттями.

Для підвищення корозійної стійкості Ni-W покриттів, шляхом зменшення крихкості та кількості тріщин у покритті, запропоновано введення до складу розчину електроліту сульфату магнію та використання імпульсно-реверсного струмового режиму електролізу.

На основі результатів промислових корозійних випробувань проведених на виробництві Collini Gmbh Австрія, зразків з покриттями у камерах сольового та оцтово-сольового туману встановлено, що підвищення корозійної стійкості відповідних покриттів досягається шляхом нанесення багатошарового Ni-W покриття зі зменшеною (до 3 мкм) товщиною мідного підшару.

Перевагою розробленого електроліту є порівняно низька концентрація нікелю та органічних комплексоутворюючих сполук, що спрощує очищення стічних вод та робить електроліт екологічно безпечним.

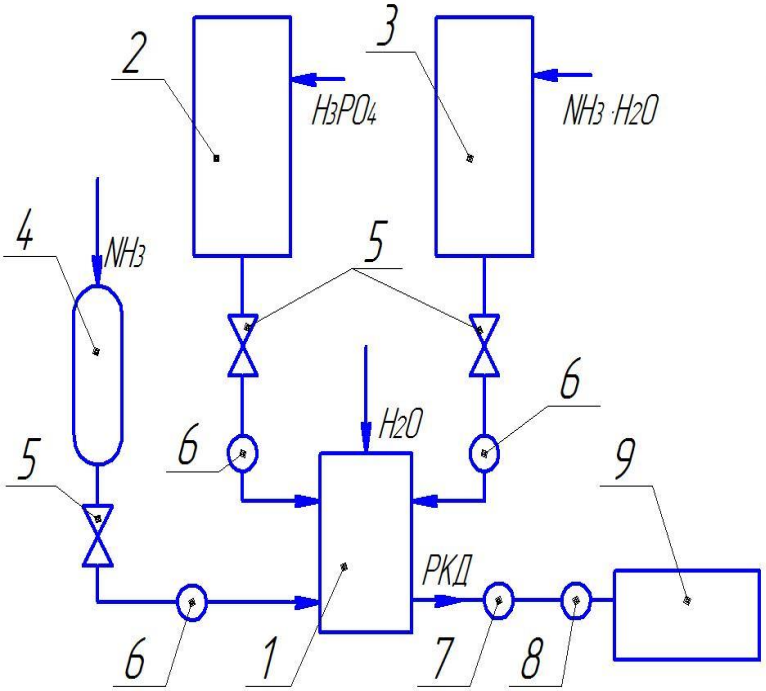
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ АЗОТНО-ФОСФОРНИХ РОЗЧИНІВ

Савенков А.С., Семенцова Т.Ю.

НТУ «Харківський Політехнічний Інститут», м. Харків

Актуальною проблемою для України є розробка ефективних рідинних азотно-фосфорних добрив з мінімальними капітальними затратами [1]. Виробництво азото-фосфорних добрив в рідкому виді дозволить підняти врожайність рослин спростити механізм внесення добрив в грунт та зменшити витрати на персонал, обладнання, будівлі [2].

На кафедрі хімічної технології речовин, каталізу та екології створено експериментальну установку для нейтралізації фосфорно-кислотних розчинів аміачною водою і проведене експериментальне дослідження процесу нейтралізації. Під час проведення експерименту вивчалися такі технологічні умови: зміну концентрацій фосфорної кислоти та аміачної води, перемішування реагентів, температура і час взаємодії.



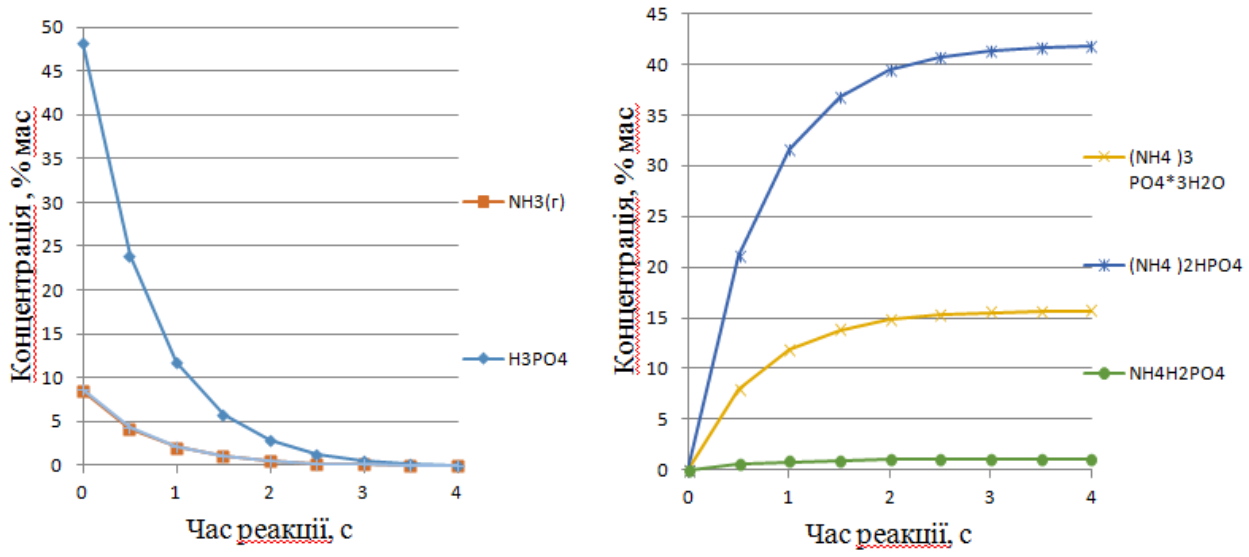
Позиція	Апарат
1	Реактор
2	Збірник фосфорної кислоти
3	Збірник амічної води
4	Балон з аміаком
5	Вентилі
6	Терморегулятори
7	PH-метр
8	Електрохімічний аналізатор
9	Збірник РКД

Рисунок 1 – Схема експериментальної установки

Параметри процесу: pH= 6,0-7,5; T = 318-343 K; $C(NH_3 \cdot H_2O)$ = 25%; $C(H_3PO_4)$ = 85%.

Експериментальними дослідженнями встановлені технологічні параметри взаємодії гідрату аміаку з фосфорною кислотою за температури процесу (343-373) K, мольне співвідношення (H) NH3 : H_3PO_4 (0,5-5) : 1, час взаємодії 3-4 с, інтенсивність перемішування ώ = 80-120 об/хв. (Re = 200-300).

Фрагмент експериментальних даних наведено на рисунку 2.



а б

Рисунок 2 – Залежність зміни концентрації компонентів від часу реакції: а – початкових реагентів; б – утворення ортофосфатів амонію

Аналіз отриманих експериментальних даних дозволив запропонувати механізм процесу взаємодії в системі $NH_3 \cdot H_2O$ – H_3PO_4:

$$NH_3 \cdot H_2O \xrightarrow{K1} NH_4^+ + OH^- \quad (1)$$
$$NH_3 + H_2O \xrightarrow{K2} NH_4^+ + OH^- \quad (2)$$
$$NH_4^+ + OH^- \xrightarrow{K3} NH_3 \cdot H_2O \quad (3)$$
$$H_3PO_4 + OH^- \xrightarrow{K4} H_2PO_4^- + H_2O \quad (4)$$
$$H_2PO_4^- + OH^- \xrightarrow{K5} HPO_4^{-2} + H_2O \quad (5)$$
$$HPO_4^{-2} + OH^- \xrightarrow{K6} PO_4^{-3} + H_2O \quad (6)$$
$$NH_4^+ + H_2PO_4^- \xrightarrow{K7} NH_4H_2PO_4 \quad (7)$$
$$2NH_4^+ HPO_4^{-2} \xrightarrow{K8} (NH_4)_2HPO_4 \quad (8)$$
$$3NH_4^+ PO_4^{-3} \xrightarrow{K9} (NH_4)_3PO_4 \quad (9)$$
$$2 H_3PO_4 \xrightarrow{K10} H_4P_2O_7 + H_2O \quad (10)$$
$$H_4P_2O_7 + 2 OH^- \xrightarrow{K11} H_2P_2O_7^{-2} + 2H_2O \quad (11)$$
$$H_2P_2O_7^{-2} + OH^- \xrightarrow{K12} HP_2O_7^{-3} + H_2O \quad (12)$$
$$HP_2O_7^{-3} + OH^- \xrightarrow{K13} P_2O_7^{-4} + H_2O \quad (13)$$
$$2 NH_4^+ + H_2P_2O_7^{-2} \xrightarrow{K14} (NH_4)_2H_2P_2O_7 \quad (14)$$
$$3 NH_4^+ + HP_2O_7^{-3} \xrightarrow{K15} (NH_4)_3HP_2O_7 \quad (15)$$
$$4 NH_4^+ + P_2O_7^{-4} \xrightarrow{K16} (NH_4)_4P_2O_7 \quad (16)$$

Наведені хімічні рівняння (1-16) були використані для створення кінетичної моделі процесу нейтралізації. Використовуючи закон діючих мас для опису швидкості перебігу реакцій нейтралізації в системі та запропонований механізм і з урахуванням експериментальних даних було розроблено наступну систему кінетичних рівнянь (табл. 1):

Таблиця 1 – Система кінетичних рівнянь

$NH_3 \cdot H_2O$	$x_1 \cdot x_2 \cdot K_2 - x_0 \cdot K_1$
NH_4^+	$x_0 \cdot K_1 - x_1 \cdot x_2 \cdot K_2 - x_1 \cdot x_5 \cdot K_6 - 2 \cdot x_1^2 \cdot x_6 \cdot K_7 - 3 \cdot x_1^3 \cdot x_4^3 \cdot x_7 \cdot K_8 - 2 \cdot x_1^2 \cdot x_{12} \cdot K_{13} - 3 \cdot x_1^3 \cdot x_{13} \cdot K_{14} - 4 \cdot x_1^4 \cdot x_{14} \cdot K_{15} + x_4 \cdot x_{18} \cdot K_{16}$
OH^-	$x_0 \cdot K_1 - x_1 \cdot x_2 \cdot K_2 - x_2 \cdot x_3 \cdot K_3 - x_2 \cdot x_5 \cdot K_4 - x_2 \cdot x_6 \cdot K_5 - 2 \cdot x_2^2 \cdot x_{11} \cdot K_{10} - x_2 \cdot x_{12} \cdot K_{11} - x_2 \cdot x_{13} \cdot K_{12} + x_4 \cdot x_{18} \cdot K_{16}$
H_3PO_4	$-2 \cdot x_3^2 \cdot K_9 - x_2 \cdot x_3 \cdot K_3$
H_2O	$x_3^2 \cdot K_9 + x_2 \cdot x_6 \cdot K_5 + x_2 \cdot x_3 \cdot K_3 + x_2 \cdot x_5 \cdot K_4 + 2 \cdot x_2^2 \cdot x_{11} \cdot K_{10} + x_2 \cdot x_{12} \cdot K_{11} + x_2 \cdot x_{13} \cdot K_{12} - x_4 \cdot x_{18} \cdot K_{16} - 3 \cdot x_1^3 \cdot x_4^3 \cdot x_7 \cdot K_8$
$H_2PO_4^-$	$x_2 \cdot x_3 \cdot K_3 - x_1 \cdot x_5 \cdot K_6 - x_2 \cdot x_5 \cdot K_4$
HPO_4^{-2}	$x_2 \cdot x_5 \cdot K_4 - x_2 \cdot x_6 \cdot K_5 - x_1^2 \cdot x_6 \cdot K_7$
PO_4^{-3}	$x_2 \cdot x_6 \cdot K_5 - x_1^3 \cdot x_4^3 \cdot x_7 \cdot K_8$
$NH_4H_2PO_4$	$x_1 \cdot x_5 \cdot K_6$
$(NH_4)_2HPO_4$	$x_1^2 \cdot x_6 \cdot K_7$
$(NH_4)_3PO_4$	$x_1^3 \cdot x_4^3 \cdot x_7 \cdot K_8$
$H_4P_2O_7$	$x_3^2 \cdot K_9 - x_2^2 \cdot x_{11} \cdot K_{10}$
$H_2P_2O_7^{-2}$	$x_2^2 \cdot x_{11} \cdot K_{10} - x_2 \cdot x_{12} \cdot K_{11} - x_1^2 \cdot x_{12} \cdot K_{13}$
$HP_2O_7^{-3}$	$x_2 \cdot x_{12} \cdot K_{11} - x_2 \cdot x_{13} \cdot K_{12} - x_1^3 \cdot x_{13} \cdot K_{14}$
$P_2O_7^{-4}$	$x_2 \cdot x_{13} \cdot K_{12} - x_1^4 \cdot x_{14} \cdot K_{15}$
$(NH_4)_2H_2P_2O_7$	$x_1^2 \cdot x_{12} \cdot K_{13}$
$(NH_4)_3HP_2O_7$	$x_1^3 \cdot x_{13} \cdot K_{14}$
$(NH_4)_4P_2O_7$	$x_1^4 \cdot x_{14} \cdot K_{15}$
NH_3	$-x_4 \cdot x_{18} \cdot K_{16}$

де $K_1 \ldots K_{16}$ – константи швидкості процесу нейтралізації фосфорної кислоти для реакцій (1-16) відповідно.

x_0 ... x_{18} – кількість моль: x_0 – $NH_3 \cdot H_2O$, x_1 – NH_4^+, x_2 – OH^-, x_3 – H_3PO_4, x_4 – H_2O, x_5 – $H_2PO_4^-$, x_6 – HPO_4^{-2}, x_7 – PO_4^{-3}, x_8 – $NH_4H_2PO_4$, x_9 – $(NH_4)_2HPO_4$, x_{10} – $(NH_4)_3PO_4$, x_{11} – $H_4P_2O_7$, x_{12} – $H_2P_2O_7^{-2}$, x_{13} – $HP_2O_7^{-3}$, x_{14} – $P_2O_7^{-4}$, x_{15} – $(NH_4)_2H_2P_2O_7$, x_{16} – $(NH_4)_3HP_2O_7$, x_{17} – $(NH_4)_4P_2O_7$, x_{18} – NH_3.

Систему кінетичних рівнянь вирішували чисельним методом пакета MathCad і визначались зміни концентрацій компонентів, ступені перетворення і константи швидкостей. Значення констант швидкостей наступні: K_1=4,38; K_2=0,4; K_3=18,3; K_4=12,1; K_5=5,6; K_6=0,58; K_7=13,4; K_8=6,2; K_9=2,03; K_{10}=0,68; K_{11}=1,54; K_{12}=0,1; K_{13}=0,89; K_{14}=10,2; K_{15}=3,8; K_{16}=4,12.

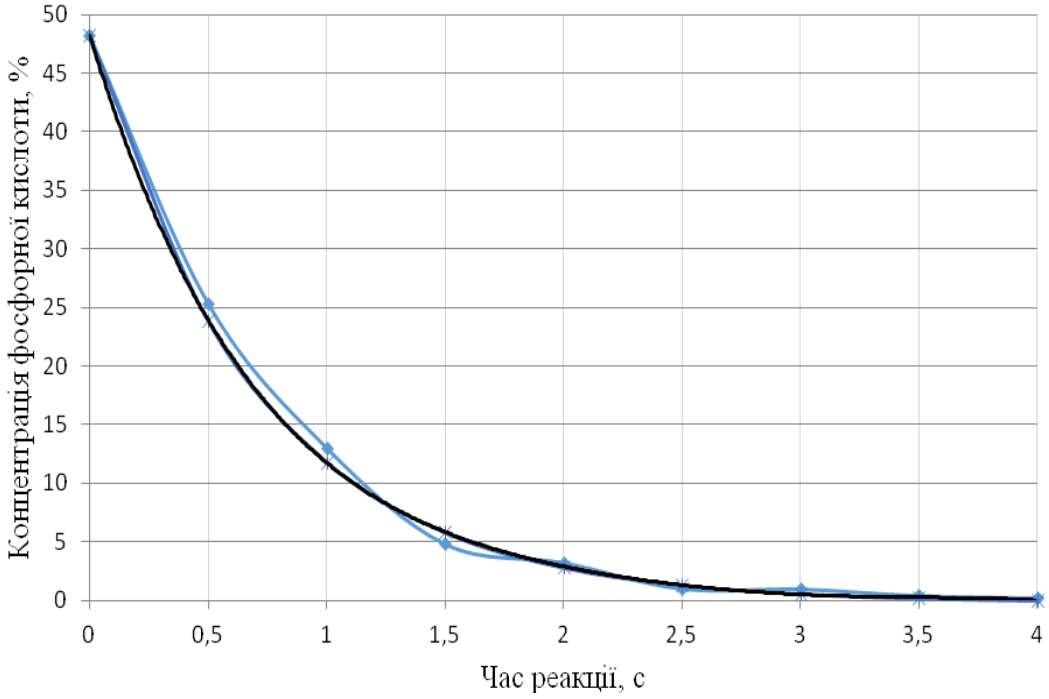


Рисунок 3 – Залежність зміни концентрації фосфорної кислоти від часу реакції. (Точки – експериментальні дані, лінія – розрахунок по моделі)

Адекватність запропонованої кінетичної моделі експериментальним даним наведена на рисунку 3. З графіку видно, що фосфорна кислота майже повністю нейтралізується амонійною водою за 3-4 с. Похибка розрахунків складає 1-2%. Створена кінетична модель дозволяє розрахувати технологічні параметри отримання рідких азотно-фосфорних добрив ($NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_3PO_4$, $(NH_4)_2H_2P_2O_7$, $(NH_4)_3HP_2O_7$). Рідке добриво містить, % мас: N – (8-9) і P_2O_5 – (26-28).

[1] Астрелин І. М. Технологія фосфорних добрив, кислот і солей: підручник/ І.М. Астрелін, Л.Л. Товажнянский, О. Я. Лобойко та ін. – Харків: НТУ «ХПІ», 2011. – 288 с.

[2] А.С. Савенков, И.М. Рыщенко, И.С. Белогур. Исследование процесса нейтрализации азотно-кислотных растворов из низкосортных фосфоритов Хімічна промисловість України. Київ: "ДІА". – 2016. – №3/4. – С. 74-80.

ФЛЕКСОГРАФСЬКІ ПОЛІГРАФІЧНІ ФАРБИ

Пономаренко І.О., Свердліковська О.С.

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

Світ флексографського друку порівняно з іншими видами друку стає все ширше і яскравіше. І це повно і наочно відображає весь спектр сучасних досягнень в області флексографських друкарських фарб для друкування пакувальної і етикеткової продукції.

Для флексографського друку останнім часом створюються принципово нові види друкарських фарб. Причинами їх появи можна вважати успіхи науки, а також прагнення поряд з підвищенням екологічної безпеки спростити роботу друкаря, забезпечити ще більш високу якість відбитків і отримання нових візуальних ефектів. Не в останню чергу потужним стимулом розвитку тут виступає рекламний фактор.

На сьогоднішній день актуальним є створення нових рецептур флексографських фарб, які б задовольняли основні вимоги друкарських фарб – екологічність та простоту в роботі.

Об’єктом дослідження даної роботи є флексографська друкарська фарба, склад та рецептура якої наведено у табл. 2.1-2.2.

Таблиця 1 – Склад флексографської друкарської фарби

Компоненти фарби	Призначення
Пігмент порошкоподібний	Фарбувальна речовина
Натуральні масла	Розчинник
Уайт-спіріт	Розчинник
Алкідні смоли	В’яжуча речовина
Алкідний лак	В’яжуча речовина
Вазелінове масло	Загущувач
Сикатив	Допоміжні речовини
Іонні рідини	Модифікуюча добавка

Таблиця 2 – Рецептура флексографської друкарської фарби

Блакитна фарба		Жовта фарба	
Компонент фарби	Відсоткове співвідношу-ння, %	Компонент фарби	Відсоткове співвідношу-ння, %
Пігмент блакитний на основі окису заліза ТС886	35	Пігмент жовтий на основі окису заліза ТС313	30
Алкідна смола IZELKYD RAP S 45×60	45	Алкідний лак ПФ-170	40
Уайт-спіріт	11	Полімеризована лляна олія	21
Вазелінове масло «Віола»	5	Вазелінове масло «Віола»	5
Сикатив темний RENESANS	3	Сикатив темний RENESANS	3
Іонна рідина С-20-3	1	Іонна рідина С-20-3	1

Розроблено новий склад друкарської флексографської фарби синього кольору на основі блакитного пігменту (окис заліза ТС886, 35%), алкідної смоли IZELKYD RAP S 45ˣ60 9(45%), уайт-спіріту (12%), вазелінового масла «Віола» (5%), темного сикативу RENESANS (3%); друкарської флексографської фарби жовтого кольору на основі жовтого пігменту (окис заліза ТС313, 30%), алкідного лаку ПФ-170 (40%), полімеризованого лляного масла (22%), вазелінового масла «Віола» (5%), темного сикативу RENESANS (3%).

Показано, що глянець нової флексографської фарби (як у випадку жовтого кольору, так й у випадку блакитного кольору) кращий за прототип імпортної флексографської фарби у 1,02-1,11 рази та 1,01-1,12 рази відповідно. Найкращою за глянцем є флексографська фарба блакитного кольору без ІР. Досягнутий результат глянцу флексографської фарби дозволяє створити більш насичене зображення та високу зносостійкість матеріалу. Тобто збільшення блиску поверхні дозволяє покращити її атмосферостійкість за рахунок більш високого відбиття поверхні, а також утримувати менше вологи і забруднення.

Встановлено, що криюча здатність невисушеної плівки жовтої і блакитної флексофарби порівняно з прототипами вища у 1,3-2,3 рази та 1,7-1,9 рази відповідно. Однак криюча здатність висушеної плівки прототипу вища за нової флексографської жовтої і блакитної фарби у 2,3-2,8 і 3,3-3,9 рази відповідно. Це, ймовірно, пояснюється наявністю у складі фарби як розчинника флексоспирту. Узагальнюючи все вищесказане можна зробити висновок, що криюча здатність нової флексографської фарби вища за криючу здатність прототипу, що обумовлено чисельним зменшенням витрат фарби на одиницю поверхні, товщини фарбувального шару, а, отже, задрукований матеріал найбільш точно повторюватиме колірний тон фарби. Необхідно зазначити, що найкращою за криючою здатністю є жовта фарба з ІР.

Виявлено, що показники оптичної густини нової флексографської фарби без додавання ІР (жовтої і блакитної фарби) вищі за імпортну флексографську фарбу у 1,3-1,7 рази відповідно, а показники оптичної густини флексографської фарби з ІР (жовтої і блакитної фарби) у порівнянні з імпортною фарбою, навпаки, зменшились у 1,4-1,5 рази відповідно. Найкращий показник оптичної густини флексофарби спостерігався для блакитною фарби без ІР. Отримані результати дозволяють змінити товщину фарбового шару.

Встановлено, що твердість флексографської блакитної фарби вища за прототип блакитної виробничої фарби у 1,4 рази, а показники твердості жовтої фарби, навпаки, менші за показники жовтої виробничої фарби у 1,4 рази. Тому найкращою за показником твердості є флексографська блакитна фарба. Завдяки високій твердості підвищується механічна міцність барвистого шару та подовжується довговічність відбитку.

Усі досліджувані зразки знаходяться в оптимальних значеннях відносної густини за алкідною основою (0,9-1,2 г/см^3). Відносна густина фарби впливає на витрати фарби: чим вона нижча, тим менше витрат фарби при нанесенні. При оптимальних значеннях обох досягається рівномірний

барвистий шар та гладкість плівки. Найкращий результат спостерігається для жовтої фарби з додаванням ІР.

Виявлено, що швидкість висихання блакитної фарби і блакитної фарби з ІР кращі за швидкість висихання прототипу жовтої виробничої і блакитної фарби у 1,3-2 рази відповідно. Жовта фарба та жовта фарба з ІР має гірші показники, що, ймовірно, пояснюється наявністю в складі в'яжучої основи – алкідного лаку. Найкращою за швидкістю висихання є флексографська блакитна фарба без ІР. Цей показник дозволяє з економити час висихання.

Адгезія друкарських поліграфічних флексографських фарб показала, що всі зразки фарб мають відмінні результати за шкалою оцінювання паралельних надрізів (1_1), натомість зразки прототипу імпортної блакитної та жовтої фарби отримали гірші результати за шкалою оцінювання паралельних надрізів 3_1 та 2_1 відповідно, відбулося відшаровування покриття частковими та цілими смугами. Встановлені показники адгезії дозволяють забезпечити високу термостійкість, добру покривну здатність та зчеплення фарби з поверхнею.

Таким чином, найкращою за глянцем, оптичною густиною лугостійкістю, кислотостійкістю, твердістю, швидкістю висихання, теплостійкістю та адгезією – друкарська фарба синього кольору, а за криючою здатністю та відносною густиною – друкарська фарба жовтого кольору з ІР. Оптимальним складом нової флексографської фарби є друкарська фарба синього кольору наступного складу: пігмент блакитний на основі окису заліза ТС886 (35%), алкідна смола IZELKYD RAP S 45×60 9(45%), уайт-спіріт (12%), вазелінове масло «Віола» (5%), сикатив темний RENESANS (3%).

ХІМІЧНЕ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД, ЗАБРУДНЕНИХ БАРВНИКАМИ ТА ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ

Редька К.В., Солодовнік Т.В.

Черкаський державний технологічний університет, м. Черкаси

На сьогоднішній день в Україні набуває все більшого значення питання, яке пов'язане з раціональним використанням водних ресурсів та покращенням якості води. Очистка стічних вод від барвників та поверхнево-активних речовин (ПАР) є актуальним для стоків текстильної, легкої, харчової, та нафтопереробної промисловостей, яких в Україні налічується більше 100, а вибір ефективних, економічно доцільних та легкодоступних матеріалів для процесів очистки є найважливішим питанням сьогодення.

Для проведення лабораторних досліджень використовували установку Floculator 2000 виробництва ТМ «Kemira» (Фінляндія). Даний апарат складається з шести механічних мішалок, під'єднаних до центрального програмувача часу та режимів перемішування та лабораторних стаканів, об'ємом 1 дм^3. Прилад додатково обладнаний pH-електродом для контролю рівня pH у досліджуваних зразках води.

В якості коагулянту використовували 10% розчин $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ і у стакани додавали різні його обсяги, в яких містилось від 20 до 70 мг/дм^3 безводної солі, з кроком 10 мг/дм^3.

В якості флокулянтів використовували розчини хітозану та поліакриламіду. 1% розчин хітозану, ТМ «Біопрогрес», готували додаванням 1 см^3 льодяної оцтової кислоти до 1 г хітозану і доведенням до мітки у мірній колбі на 100 см^3 дистильованою водою. 1% розчин поліакриламіду готувався додаванням до 1 г сухої речовини дистильованої води. Об'єм доводився до мітки у мірній колбі на 100 см^3.

Для приготування забарвлених розчинів 0,1 г барвника (активний яскраво-синій 3СВТ) було розчинено в 1 дм^3 дистильованої води і перемішано на магнітній мішалці зі швидкістю 20 об/хв. Даний розчин використовувався як вихідний для приготування модельних розчинів з концентрацією барвника 0,02 г/дм^3. Для того щоб створити розчини наближені, до виробничих стоків, були додані солі жорсткості: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ і $CaCl_2 \cdot 5H_2O$.

Якість очистки забарвлених розчинів визначали за ступенем кольоровості очищених зразків візуальним методом. Модельні розчини, що містять аніонні поверхнево-активні речовини визначали на вміст залишкових АПАР після очистки фотометричним методом.

Очищення модельних забарвлених розчинів проводили по методиці Джар-тесту з супутнім додаванням розчину хітозану. Одержані експериментальні дані, що наведені на рисунку 1, показують, що оптимальна доза коагулянту для найкращого освітлення модельного розчину а також для найшвидшого осадження пластівців склала 40 мг/дм^3. Також було помічено, що осад у даній пробі має більш щільну структуру.

Встановили, що кількість коагулянту впливає на ступінь очищення кольорової води, характер утвореного осаду, час осадження пластівців.

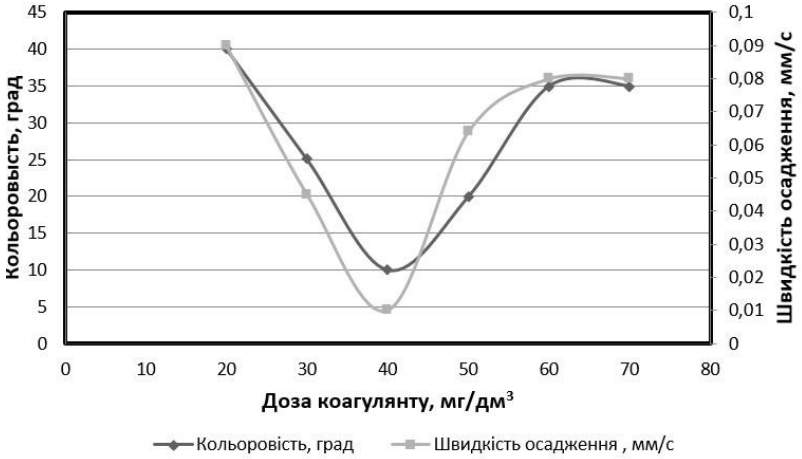


Рисунок 1 – Вплив доз коагулянту на кольоровість розчину та швидкість осадження пластівців

Наступним кроком дослідження було визначення впливу доз коагулянту $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ на очищення модельних розчинів від поверхнево-активних речовин. Дози коагулянту вводили зі збільшенням концентрації від 20 мг/дм^3 до 70 мг/дм^3. В якості флокулянту до модельних розчинів також додавали поліакриламід.

Згідно з отриманими даними, що наведені на рисунку 2 виявили, що необхідна доза $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ для найповнішого освітлення води становила 50 мг/дм^3, саме при цій концентрації коагулянту відбулось найшвидше осадження часток (табл. 1) і найповніше освітлення розчину.

Провівши фотометричний аналіз очищених проб води на вміст ПАР виявили, що у зразку води, де відбулось більш повне освітлення вміст ПАР становив 0,23 г/дм^3, при граничному допустимому значенні води для питних потреб 0,5 г/дм^3, але кращий результат показала проба води, в яку додали розчин з концентрацією $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 40 мг/дм^3, яка склала 0,21 г/дм^3 (рис. 3).

Таблиця 1 – Швидкість осадження часток залежно від концентрації коагулянту

Час вимірювання, хв	Концентрація коагулянту у розчині, мг/дм^3					
	20	30	40	50	60	70
	Вимірювана висота освітленого шару, мм					
1	2	3	4	5	6	7
30	68	71	82	97	85	68
25	63	65	75	86	75	62
1	2	3	4	5	6	7
20	52	61	61	76	60	58
15	34	46	50	54	49	34
10	13	24	28	38	32	15
5	5	7	12	16	14	6
0	0	0	0	0	0	0

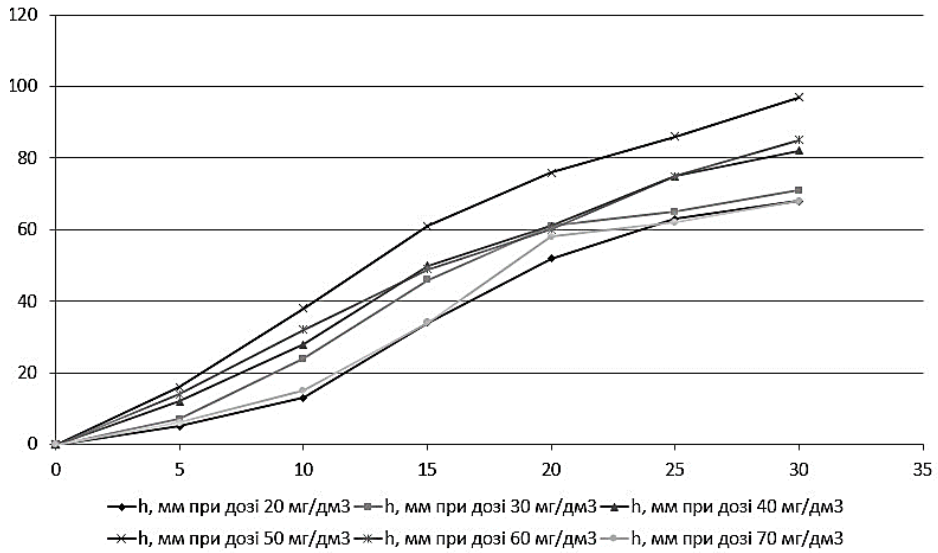


Рисунок 2 –Залежність висоти освітленого шару h від концентрації коагулянту

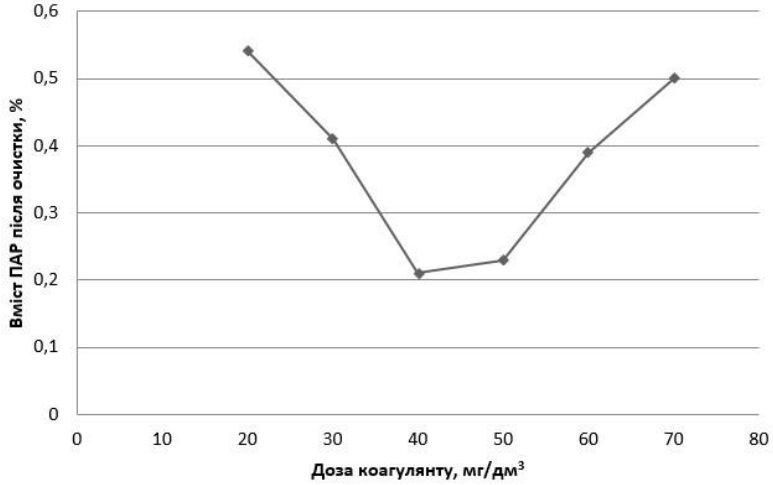


Рисунок 3 – Вплив дози коагулянту на залишковий вміст ПАР у пробах

Також було встановлено, що ступінь очищення забарвлених вод та зразків, що містять ПАР залежить від значення pH. Для забарвлених розчинів до зразків води з pH 2, 4, 6, 8, 10, 12 вводили по 40 мг/дм^3 10% розчину коагулянту $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ і по 2 см^3 1% розчину хітозану. Ступінь очищення визначали за шкалою кольоровості. Аналогічно проводили досліди для зразків з вмістом АПАР, але замість хітозану використовували 1% розчин поліакриламіду. Залишковий вміст АПАР у очищених розчинах визначали фотоколориметичним методом. На рисунку 4 відображено результати досліджень. Визначено, що значення pH однаково впливає на коагуляцію та флокуляцію таких забрудників, як активні барвники та аніонні поверхнево-активні речовини.

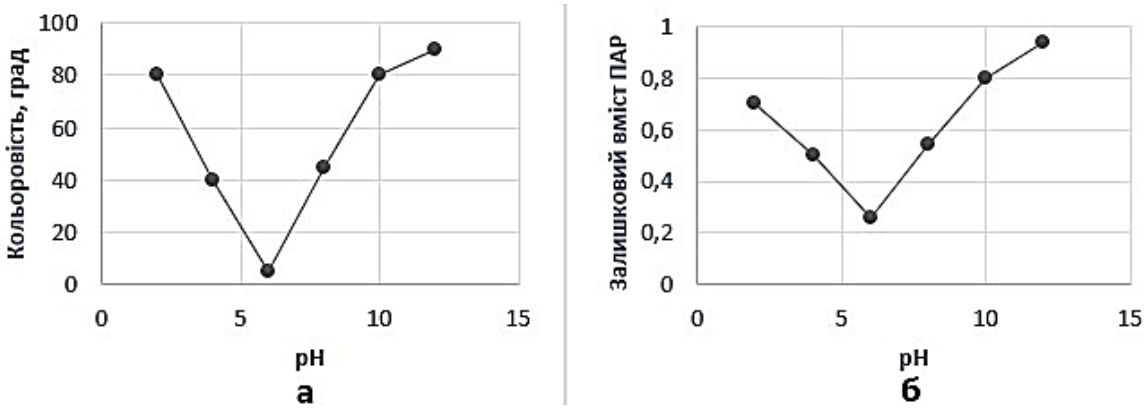


Рисунок 4 – залежність очистки модельних розчинів від значення pH: а – забарвлених; б – забруднених АПАР

При порівнянні флокулюючої здатності поліакриламіду і хітозану на розчинах, забруднених ПАР, дослід проводили при pH = 6, з вмістом ПАР у зразках води 1 г/дм^3 та з додаванням дози розчину коагулянту $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 40 мг/дм^3.

За результатами дослідження, що наведені у таблиці 2 визначили, що при використанні хітозану утворювався пухкий осад з великою поверхнею. Осад пластівців, утворених за допомогою поліакриламіду, мав твердішу структуру, частки мали більшу вагу, освітлена вода була прозорішою.

Таблиця 2 – Показники ефективності використання хітозану та поліакриламіду при очищенні води від ПАР

Флокулянт	Час повного осадження часток, хв.	Висота шару осаду, мм	Вміст ПАР після очищення, г/дм^3
Хітозан	48	56	0,18
Поліакриламід	27	42	0,23

Флокулююча здатність обох зразків майже однакова, та вибір поліакриламіду є більш вигідним з економічної точки зору.

Отже, осаджувальні методи очистки є ефективними для вод, забруднених барвниками і ПАР, а ступінь очистки залежить від значення pH, концентрації коагулянту та флокулянту, а також від ступеня забрудненості води.

ІМЕННИЙ ВКАЗІВНИК

А

Авдієнко Т.М. 82
Антонюк В.В. 47

Б

Бабій А.І. 71
Байрачний Б.І. 15
Богдан І.С. 7
Борисов І.О. 75

В

Варуха Д.О. 81

Г

Гевод В.С. 75
Гудзь А.В. 13

Д

Двуреченський С.В. 22
Дзязько Ю.С. 33
Дрючко О.Г. 51

Є

Ємець В.Ю. 51

Ж

Желавська Ю.А. 15

З

Зінченко А.О. 29

І

Ільченко А.О. 81

К

Каулін В.Ю. 59
Каширіна Я.О. 36
Кєуш Л.Г. 7
Коверя А.С. 7
Комар О.В. 33
Костюк І.М. 92
Кохановський Я.В. 104
Кравченко Т.В. 71
Крадожон В.А. 88
Красінський В.В. 47
Крутько І.Г. 59
Кучеренко А.М. 43

Л

Лінючева О.В. 104

М

Манойло Є.В. 18
Миргородська В.Д. 82
Моравський В.С. 43
Моцарь А.В. 18
Мусіна А.О. 71

Н

Науменко С.Ю. 55, 63

О

Олійник Д.Ю. 10
Ольховська К.М. 79

П

Паньків М.П. 43
Підбуртний М.О. 104
Плетюк В.Є.....85
Пономаренко І.О.....109
Пономарьова Л.М. 33
Потоцький Є.С. 88
Приходько А.В. 55

Р

Радецька О.О. 26
Редька К.В. 112
Рижова О.П.....55, 63

С

Савенков А.С. 105
Савчук Б.П.....96
Свердліковська О.С. 67, 109
Семенцова Т.Ю. 105
Семенюк Б.Я. 40
Середа В.І. 100
Сігунов О.О. 71
Скиданенко М. С. 81
Скородумова О.Б. 10, 85, 88
Слєпцов О.О. 96
Сова Н.В.....92
Сокольський Г.В. 36
Солодовнік Т.В. 112
Стороженко Д.О. 51

Т

Тараненкова В.В. 26
Тарасенко Є.В. 63
Терновенко С.В. 13
Тищенко С.Д. 100
Тополь М.Є. 10

У

Ущаповський Д.Ю. 104

Ф

Фіногенов О.М. 15

Х

Хамула Н.В. 47
Ханюков В.О. 51
Хоменко О.С. 79

Ч

Чуприна К.В. 26

Ш

Шабанова Г.М. 26
Шаповалова А.В. 59

Я

Янова О.С. 67
Яценко А.П. 29

Збірник тез доповідей II туру Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт зі спеціальності «Хімічні технології та інженерія». – Дніпро, 2018. – 112 с.

Збірник містить тези доповідей про сучасний стан та перспективи розвитку хімічної технології. В роботах студентів розглянуто проблеми синтезу, інноваційні методи дослідження і переробки матеріалів у хімічній технології.

Конференція проведена за підтримки ресурсу sciendar.com

Над електронним макетом збірника працював **Бондар Д. В.**

Віддруковано:
Редакційно-видавничий комплекс ДВНЗ УДХТУ,
49005, Дніпро, пр. Гагаріна,8
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №5026 від 16.12.2015 р.
Підписано до. друку 14.05.2018. Формат 60х84 1/16.
Папір офсетний №1.
Друк різограф. Гарнітура Times New Roman.
Облік.-видавн. арк. 5,09.
Тираж 100 прим. Зам. № 25.