

ISBN 978-617-7478-58-3

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДВНЗ «УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-  
ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

Всеукраїнський конкурс  
студентських наукових робіт  
зі спеціальності

**«Хімічні технології  
та інженерія»**

Збірник тез конкурсних робіт

ДНІПРО ~ 2020



## ЗМІСТ

АНАЛІЗ СИРОВИНИ К ПРОЦЕСАХ ПЕРЕЕТЕРИФІКАЦІЇ ОЛІЙ ТА ЖИРІВ <i>Ніколаєва В. Г., Пушкарьов Ю. М.</i> .....	7
ВДОСКОНАЛЕННЯ СКЛАДІВ БЕЗКЛІНКЕРНИХ ЗАКЛАДНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ВІДПРАЦЬОВАНОГО ПРОСТОРУ ШАХТ ГІРНИЧО-ЗБАГАЧУВАЛЬНОГО КОМПЛЕКСУ <i>Калішченко Ю. Р., Стаднік В. О., Сігунов О. О., Мусіна А. О.</i> .....	10
ВИДАЛЕННЯ НІТРАТІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПІД ДІЄЮ ПРИРОДНИХ ДЕНІТРИФІКАТОРІВ <i>Чернова А. С., Гевод В. С.</i> .....	16
ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕАКЦІЇ АЦЕТИЛУВАННЯ ФЕРОЦЕНУ <i>Нестерова О. Ю., Тимошенко К. І.</i> .....	21
ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМІРКОВИХ БЕТОНІВ З МЕТАЛІЧНИМ КРЕМНІЄМ В ЯКОСТІ ГАЗОУТВОРЮВАЧА <i>Остапенко М. І., Сігунов О. О., Мусіна А. О., Кравченко Т. В.</i> .....	22
ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МЕТОДУ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ НА ВОГНЕСТІЙКІСТЬ ТКАНИН <i>Тополь М. Є., Скрипник М. С., Скородумова О. Б.</i> .....	24
ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГОЕКОЛОГІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ПРОМИСЛОВО-ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ <i>Шумило К. П., Белянська О. Р.</i> .....	27
ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ СПІКАННЯ ТЕРМОСТІЙКОЇ КЕРАМІКИ <i>Нетреба О. О., Голєус В. І.</i> .....	32
ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНА ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ВІНІЛХЛОРИДУ <i>Степасюк Б. В., Гаєвська Т. А., Білокопитов Ю.В.</i> .....	33
ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦІЯ МІДІ З КОНЦЕНТРОВАНИХ НІТРАТОВМІСНИХ РОЗЧИНІВ З ЇХ ПОДАЛЬШОЮ РЕГЕНЕРАЦІЄЮ <i>Більченко О. Ю., Ущановський Д. Ю., Фроленкова С. В.</i> .....	38

КІНЕТИКА ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ МЕТОДОМ АЛЬДОЛЬНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ НА В–Р–V–W–O <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub> КАТАЛІЗАТОРІ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ <i>Павлюк А. С., Піх З. Г.</i> .....	40
КОЛЬОРОВІ ЕМАЛІ ДЛЯ МІДИ ХУДОЖНЬОГО ТА ЮВЕЛІРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ <i>Гуржій В. Є., Нагорна Т. І.</i> .....	46
КОРОЗІЙНА ПОВЕДІНКА БЛИСКУЧИХ НІКЕЛЕВИХ ПОКРИТТІВ В ПАРАХ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ <i>Якубенко В. В., Ущановский Д. Ю., Лінючева О. В.</i> .....	47
НОВІ МОЖЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ КАРОТИНОВІСНИХ ХАРЧОВИХ ЕМУЛЬСІЙ <i>Карабут В. О., Вашкевич О. Ю.</i> .....	49
ОДЕРЖАННЯ ЦИРКОНІЄВИХ КОАГУЛЯНТІВ ІЗ РІЗНОЮ ОСНОВНІСТЮ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ <i>Анохіна А. О., Смотраєв Р. В.</i> .....	50
ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ ФРАКЦІЇ C <sub>9</sub> У ЗВОРОТНІЙ ЕМУЛЬСІЇ <i>Коновалова Л. С.</i> .....	52
ОТРИМАННЯ КОЛЬОРОВИХ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ ПІГМЕНТНИМ СПОСОБОМ ЗАБАРВЛЕННЯ <i>Загорулько Ю. Ю., Рижова О. П., Науменко С. Ю.</i> .....	55
ПОВЕРХНЕВА МОДИФІКАЦІЯ ГРАНУЛЬОВАНИХ НІТРАТІВ ЦЕЛЮЛОЗИ ЛАКОВИМ СПОСОБОМ АКТИВНИМ ПЛАСТИФІКАТОРМ <i>Середа В. І., Яковлев Є. В.</i> .....	56
ПОГЛИНАЛЬНІ ОЛИВА <i>Савченко В. В.</i> .....	58
РОЗРОБКА АСОРТИМЕНТУ ДИЗАЙНЕРСЬКОГО КАРТОНУ <i>Степаненко А. О., Свердліковська О. С.</i> .....	62

СИНТЕЗ І РХ/МС АНАЛІЗ N-(1-ІЗОТІОЦІАНАТО-2,2,2-ТРИХЛОРЕТИЛ)АМІДУ КОРИЧНОЇ КИСЛОТИ, ЯК ПОПЕРЕДНИКА ПРЕПАРАТУ SALUBRINAL <i>Ломинога Є. Р., Задорожній П. В.</i> .....	64
ІМЕННИЙ ВКАЗІВНИК .....	67



# АНАЛІЗ СИРОВИНИ К ПРОЦЕСАХ ПЕРЕТЕТЕРИФІКАЦІ ОЛІЙ ТА ЖИРІВ

Ніколаєва В. Г., Пушкарьов Ю. М.

---

*Одеський національний політехнічний університет, Одеса*

---

Жири є невід'ємною складовою раціону людини. З їх допомогою до організму людини надходить енергія, яку організм запасає та використовує за необхідністю. Як відомо якість продуктів що надходить до організму людини напряду впливає на стан її здоров'я. Згідно з даними Euromonitor International від 2018 року попит на олійно-жирову продукцію виріс по всьому світу на 2,3% та продовжує зростати. З'являється все більше рекомендацій та вимог до продуктів. Велике значення почали наділяти не тільки фізичним та смаковим якостям, а й біохімічним властивостям. Тому як продукт буде впливати на організм споживача, залежить най більше значення при випуску його на ринок. Питання вибору між багатокомпонентними, з поліпшеними фізичними властивостями та звичайними тваринними і рослинними жирами до сих пір відкрито. Зараз існує два основних засобу підвищення якості жирів: гідрогенізація та переетерифікація [1].

Переетерифіковані жири, на відміну від гідрованих, мають високу біологічну цінність. Переетерифікація сумішей тугоплавких жирів з рідкими рослинними оліями забезпечує найбільшу ступінь перетворення важко засвоюваних організмом високоплавких гліцеридів у низькоплавкі, що підвищує харчову цінність жирової суміші.

В якості сировини для переетерифікації може використовуватись свинячий або молочний жир. Сировина повинна відповідати ГОСТ 25292-82 «Жири тваринні топлени харчові», а продукти переробки яких повинні відповідати ДСТУ 4445:2005 «Спреди та суміші жирові. Загальні технічні вимоги» [2].

Жиринокислотний склад олій та жирів значно відрізняється не тільки в залежності від виду рослини чи тварини, але й в межах одного найменування [3].

У «насичених» жирних кислот всі зв'язки заповнені і з'єднуються між собою ковалентними зв'язками; у «ненасичених» з'єднаннях присутні цис- і транс- подвійні зв'язки. Ненасичені жирні кислоти в трансформі не здатні виконувати свої функції в складі біологічних структур.

Виконано аналіз на жирнокислотний склад свинячого та молочного жирів. Для аналізу було обрано хроматографічний метод заснований на розщепленні тригліцеридів з утворенням метилових естерів жирних кислот в присутності КОН. Міжнародно визнана методика ISO 5509 дозволяє розглядати співвідношення метилових естерів як співвідношення жирних кислот.

Для відображення жирнокислотного складу в олійно-жировій промисловості, і зокрема у хроматографічному аналізуванні, окрім повних назв прийняті також схематичні позначення. Перша частина – буквенне





мононенасичена оліїнова (С 18:1) кислота 44%. Поліненасичені кислоти представлені лінолевою (С 18:2) кислотою 4,51%. При цьому ми можемо побачити що вміст транс-ізомерів жирних кислот дуже малий, (елаїдінова кислота Tr 18:1= 0,31%).

У дослідженому зразку молочного жиру характерні коротколанцюгові жирні кислоти: масляна (С 4:0 =3,54%), капронова (С 6:0 = 2,72%), капрілова (С 8:0 =1,68%), капрінова (С 10:0 = 3,66). Також у молочному жирі присутня мононенасичені оліїнова ( С 18:1) кислота 18,84%. Поліненасичені кислоти представлені лінолевою (С 18:2) кислотою 2,33%.

Таблиця 1 – Звідна таблиця основних якісних та кількісних показників свинячого та молочного жирів

Назва килоти	Шифр	Вміст, %	
		Свячий жир	Молочний жир
Капрінова	С 10:0	0,06	3,66
Лаурінова	С 12:0	0,06	4,02
Міристинова	С 14:0	1,18	12,33
Пальмітинова	С 16:0	25,84	29,88
Стеаринова	С 18:0	19,44	8,20
Олеїнова	С 18:1	44,20	18,84
Лінолева	С 18:2	4,51	2,33
Транс-ізомери	Tr 18:1	0,31	2,37
	Tr 18:2	0,03	0,51

Як видно з наведених у таблиці 1 даних, склад свинячого та молочного жирів має суттєво відрізняється. Для свинячого жиру характерна наявність вуглеводнів С14 – С18, у той час, як молочний жир містить також вуглеводні молекули С4 – С12, до 14% та більш високий вміст транс-ізомерів.

### Висновок

Визначені вимоги до сировини та продукції у процесі переробки жирів у харчові продукти.

Методом хроматографічного аналізу було встановлено жирно-кислотний склад жирів, які використовуються у процесах переестерифікації.

1. Рощина Е. В., Бань М. Ф., Кириленко Н. М. Безопасность гидратированных переэтерифицированных жиров // Развитие инновационной экономики: результаты, проблемы, перспективы: сборник научных статей международной научно-практической конференции, посвященной 50-летию основания университета, Гомель, 9-10 октября 2014 г. / Белкоопсоюз, Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации; под науч. ред. С. Н. Лебедевой. – Гомель, 2014. – С. 242-245.

2. Музыка Л. Производство мягких маргаринов с улучшенными физиологическими свойствами // Масложировой комплекс: научно-практический журнал., 2006. – №6(12). – с.35-38. – ISSN 2308-8257

3. Ричард О'Брайен Жиры и масла. Производство. Состав и свойства. Применение: перевод с англ. 2-го изд. – Санкт-Петербург: Профессия, 2007.

# ВДОСКОНАЛЕННЯ СКЛАДІВ БЕЗКЛІНКЕРНИХ ЗАКЛАДНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ВІДПРАЦЬОВАНОВОГО ПРОСТОРУ ШАХТ ГІРНИЧО-ЗБАГАЧУВАЛЬНОГО КОМПЛЕКСУ

Калішенко Ю. Р., Стаднік В. О., Сігунов О. О., Мусіна А. О.

---

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро*

---

В теперішній час сформоване економічне становище на гірничодобувних підприємствах України та світова практика управління гірничим тиском, визначили основний напрямок дослідних і конструкторських робіт орієнтований на пошук, обґрунтування параметрів і розробку технологій, що передбачають зниження витрат на видобуток та закладку виробленого простору при високому рівні кількісних і якісних показників вилучення корисної копалини з надр.

Тому, актуальним завданням є розробка ресурсозберігаючих технологій та закладних сумішей з використанням альтернативних складових, а також технологій закладання виробленого простору, що забезпечують підвищення ефективності відпрацювання багатих руд на великих глибинах, за рахунок підвищення несучої здатності закладних масивів і зниження витрат на їх зведення тощо [1-3].

Метою дослідницької роботи є дослідження механічної та хімічної активації закладних сумішей, що не містять цементної складової, шляхом помелу сировинних матеріалів в млинах різних типів подрібнення.

При виконанні дослідницької роботи в якості досліджуваних сировинних матеріалів закладної суміші використовувались: річковий пісок та доменний гранульований шлак ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат» з добавкою 1 мас.% вуглемийної породи (далі ПАТ «ДМК»).

В якості досліджуваних активаторів використовувались: гіперпластифікатор полікарбоксилатний РС-95 (країна-виробник – Китай) та лігносульфонат натрію європейський (торгівельна марка «DomsjöLignin DS10» (країна-виробник – Швеція).

З метою встановлення характеристик питомої поверхні, яка формується при подрібненні сировинних матеріалів закладної суміші на підприємствах гірничо-збагачувальних комплексів, зокрема ДП «Східний гірничо-збагачувальний комбінат», помелу в лабораторному кільовому млині МБЛ  $\varnothing 0,5 \times 0,28$  м піддавались доменний гранульований шлак (ДГШ) ПАТ «ДМК» та річковий пісок.

Також були проведені помели ДГШ та піску в лабораторному вібраційному млині М-10 (кафедра ХТКС та БМ ДВНЗ УДХТУ) та лабораторному струменевому млині «УДХТУ» (кафедра матеріалознавства ДВНЗ УДХТУ).

Помел матеріалу у вібраційному млині виконувався при завантаженні його до 3 дм<sup>3</sup> сталевими кульками діаметром 8-16 мм з частотою коливання ексцентрикового валу 3000 коливань/хвилину. Відбір проб розмеленого матеріалу виконувався через 1, 2, 5, 10 та 15 хвилин помелу.

Помел матеріалу у струменевому млині виконувався при рівномірній

подачі в камеру матеріалу протягом 10-15 сек. Специфіка помелу в млині не дозволяє провести відбір проб через певні проміжки часу, оскільки загальний цикл помелу від завантаження матеріалу до зупинки млина тривав всього ~30 сек.

Таким чином, помел матеріалів в різних млинах показав, що найбільш специфічним з точки зору принципу роботи є струменевий млин, в якому вихідні налаштування обладнання дозволили отримати продукт дисперсністю 1355 та 1311 см<sup>2</sup>/г для ДГШ та піску, відповідно, протягом 30 сек.

Аналіз результатів показав, що для одержання питомої поверхні ~1350 см<sup>2</sup>/г необхідно проводити розмел матеріалу протягом:

- для доменного гранульованого шлаку: з використанням вібромлина протягом 1 хв; з використанням кульового млина протягом 30 хв;
- для річкового піску: з використанням вібромлина протягом 2,5 хв; з використанням кульового млина протягом 15 хв.

Відомо, що одним із основних показників ефективності в'язучих композицій є швидкість гідратації та набору міцності при твердінні. На ці показники впливає значна кількість фізико-хімічних факторів. Одними із таких показників, які є в безпосередньому зв'язку з формуванням міцностних показників виступає характер поверхні зерен та їх форма в продукті подрібнення сировини.

Вважаємо, що актуальним є дослідження можливості підвищення міцності на стиск безцементних закладних сумішей, шляхом подрібнення їх сировинних матеріалів в помольних агрегатах різного типу. Дослідження форми розмелених частин і є предметом цієї частини лабораторних досліджень.

Для встановлення мікроструктури компонентів закладної суміші були підготовлені проби доменного гранульованого шлаку та річкового піску після помелу їх в кульовому, вібраційному та струменевому млинах. Встановлення мікроструктури матеріалів проводилося в прохідному світлі за допомогою поляризаційного мікроскопу USB DigitalMicroscope «ММ-2288-5X-BN» зі збільшенням в 230 крат. Підготовлені проби для покращення контрастності оброблювались ізопропіловим спиртом.

Аналіз результатів показав, що розмелені зерна піску в залежності від типу подрібнюючого пристрою мають наступні середні розміри: у кульовому млині – 0,0542 мм; у вібраційному млині – 0,0918 мм; у струменевому млині – 0,0445 мм.

Таким чином, виходячи з розмірів зерен можна зауважити, що при досягненні однакової питомої поверхні гранулометричний склад ДГШ та піску в значному ступені відрізняється в залежності від типу помольного агрегату: більше ніж в 2 рази шлак подрібнюється гірше в порівнянні з піском у кульовому млині; майже в 1,5 рази шлак подрібнюється краще в порівнянні з піском у вібраційному млині; гранулометричний склад продуктів помелу шлаку та піску приблизно рівний у струменевому млині.

Що стосується форми кристалів розмелених матеріалів в різних млинах, слід звернути увагу на наступне. Доменний гранульований шлак

розмелений в кульовому млині має зерна неправильної призматичної, випуклої форми, яка наближається до округлої.

Цей же матеріал розмелений у вібраційному млині веде себе по іншому: зустрічається значна кількість кристалів витягнутої голчастої форми з гострими кутами та сильно розвиненою конфігурацією.

Зерна ДГШ розмелені в струменевому млині за середніми розмірами в 2-2,5 рази менші за такі, після помелу в кульовому та вібраційному млинах, до тієї ж питомої поверхні. Форма кристалів – випуклі призми з рваними краями. Проте, досить часто зустрічаються й зерна з обкатаними краями.

Таким чином, з аналізу форми кристалів розмеленого ДГШ, який в закладній суміші виступає в якості в'язучого, можна зробити висновок, що найбільш гідравлічно активним повинен бути шлак розмелений у вібротлині, оскільки має зерна найбільш розвиненої конфігурації. Наступним за активністю повинен бути ДГШ розмелений в струменевому млині, а останнім – в кульовому.

Що стосується розмелу річкового піску, то найбільше часток округлої форми спостерігається також в кульовому млині. Найбільш неправильна форма часток формується при помелі піску в струменевому млині: як правило, це призми неправильної тригональної та тетрагональної форм. Не в значній кількості присутні частинки округлої форми «галькоподібної» форми.

Приблизно таку ж характеристику можна надати й піску розмеленому у вібраційному млині. Різниця полягає в тому, що розмір зерен більший майже вдвічі в порівнянні зі струменевим і кульовим млинами, що свідчить про більшу складність помелу піску в цьому агрегаті.

Таким чином, з аналізу форм кристалів розмеленого річкового піску, можна зробити висновок, що найбільш ефективним з точки зору формування більш міцної структури при твердінні повинен бути матеріал подрібнений в струменевому, дещо в меншому ступені у вібраційному млинах.

В подальших дослідженнях з метою встановлення залежності будівельно-технічних характеристик закладних сумішей, зокрема щільності, межі міцності на стиск, водотвердого співвідношення були заформовані зразки-кубики розміром  $((7,07 \times 7,07 \times 7,07) \cdot 10^{-2})$  м.

З метою пошуку найбільш раціонального складу шлако-піщаної композиції, вміст ДГШ складав 5, 10, 15 та 30 мас. %.

Водотверде співвідношення в залежності від досліджуваної композиції з метою додержання нормальної густини коливались в межах  $V/T = 0,25-0,3$ .

З метою коректного визначення впливу на основні будівельно-технічні характеристики закладних сумішей принципу подрібнення в різних агрегатах ДГШ та пісок розмелювались до приблизно однієї питомої поверхні ( $S_{\text{пит}} = 1300 - 1350 \text{ см}^2/\text{г}$ ).

Необхідно зазначити, що дослідження по визначенню будівельно-

технічних характеристик закладних сумішей розмелених в кульовому млині з урахуванням лабораторних випробувань раніше проведених на кафедрі ХТВМ ДВНЗ УДХТУ [4-5], виконані тільки для закладної суміші, яка містила 15 мас.% ДГШ.

Аналіз результатів досліджень показав, що раціональним вмістом шлаку в закладних сумішах розмелених в струменевому і вібраційному млинах є 10 мас.%, оскільки показники  $\sigma_{\text{стиску}}$  саме для цих зразків в марочному віці мають найвищі значення.

Найбільш раціональним для помелу шлако-піщаної суміші є використання струменевого млина. Межа міцності на стиск в марочному віці для закладних сумішей розмелених на цьому млині на 11,4% вища ніж для таких, що розмелені на вібраційному млині, і на 20,0% – за допомогою кульового млина.

Проведені дослідження, представлені вище, дозволили встановити вплив виду помельного агрегату на основні будівельно-технічні характеристики.

Проте значення міцностних характеристик отримані під час таких досліджень виявились відносно невисокими практично для всіх складів. І хоча найбільш конкретну оцінку міцності закладних сумішей проводять, як правило, в 6 місячному віці, раціональним є підвищити ці характеристики, зокрема шляхом хімічної активації.

З цією метою зважені хімічні добавки, такі як гіперпластифікатор РС 95 та лігносульфонат натрію, повністю розчиняли у воді затворення та додавали до сухої суміші, після чого суміш перемішували з розтиранням.

Відповідно до сертифікатів аналізу добавок, які надавались їх постачальниками, були обрані раціональні діапазони їх вмісту в композиції.

Так для лігносульфонату натрію був обраний вміст в складі закладної суміші в кількості 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 мас.% від вмісту ДГШ в суміші.

Для гіперпластифікатору РС 95 був обраний вміст в кількості 0,3; 0,6; 0,9 мас.% від вмісту ДГШ в суміші.

Внаслідок обмеженої кількості хімічних добавок дослідження з усіма концентраціями були проведені для закладних сумішей, розмелених тільки в кульовому млині.

Для закладних сумішей розмелених в струменевому и вібраційному млинах були обрані концентрації добавок, які показали найвищі показники межі міцності на стиск при помелі в кульовому млині.

Аналіз результатів показав, що найбільш раціональним вмістом хімічної добавки гіперпластифікатора РС 95 є 0,3 мас.% від вмісту шлакової складової. Додавання добавки в цій кількості дозволяє збільшити міцність в марочному віці в порівнянні з бездобавочною композицією на 10%.

Найбільш раціональним вмістом лігносульфонату натрію як активатора закладної суміші є 0,2 мас.% від вмісту ДГШ. Добавка дозволяє на 32% підвищити марочну міцність в порівнянні з бездобавочною композицією.

Подальші дослідження по хімічній активації закладних сумішей,

розмелених в струменевому і вібраційному млинах вміщують (від кількості шлакової складової):

- 0,3 мас.% гіперпластифікатора РС 95;
- 0,2 мас.% лігносульфонату натрію.

Аналіз результатів досліджень по використанню хімічних добавок показав, що спостерігається збільшення межі міцності на стиск для зразків закладних сумішей, компоненти яких розмелені в струменевому млині (в порівнянні з бездобавочними зразками):

- на 5% при використанні 0,2 мас.% лігносульфонату натрію;
- на 12% при використанні 0,3 мас.% гіперпластифікатору РС 95.

Застосування добавок для зразків закладних сумішей розмелених у вібраційному млині не показало збільшення міцності в порівнянні з бездобавочними.

Проте необхідно зазначити, що як для закладних сумішей, компоненти, яких розмелені у вібраційному млині, так і для закладних сумішей після помелу в струменевому млині використання хімічних добавок дозволило істотно збільшити пластичність суміші. Занурювання конусу в приборі СТРОЙЦНИЛ складає:

- для бездобавочних закладних сумішей  $\approx 5$  см;
- для закладних сумішей із застосуванням обох хімічних добавок  $\approx 12$  см.

Факт такого суттєвого збільшення рухомості закладної суміші дозволить в значному ступені зменшити вміст води затворення в композиції, що в свою чергу призведе до збільшення в пізні строки твердіння (3-6 місяців) міцностних характеристик масиву.

Саме цей напрямок збільшення міцностних характеристик шлакопідщаної закладної суміші для заповнення виробленого простору шахт і буде предметом подальших лабораторних досліджень.

---

1. Оптимизация составов закладочных смесей. Часть 1. Анализ химико-минералогического состава и физико-технических показателей шлаков Донецко-Приднепровского региона / Кулик В. А., Салей А. А., Кравченко Т. В., Сигунов А. А., Стрельченко И. С. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2004. – №2. – С.54-60.

2. Оптимизация составов закладочных смесей. Часть 2. Сравнительная оценка гидравлической активности твердеющих шлаков / Кулик В. А., Салей А. А., Кравченко Т. В., Сигунов А. А., Стрельченко И. С., Журавская Е. А. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – №4. – с.38-41.

3. Оптимизация составов закладочных смесей. Часть 3. Определение прочностных показателей твердеющих закладочных смесей / Кулик В. А., Салей А. А., Кравченко Т. В., Сигунов А. А., Стрельченко И. С. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2005. – №5. – С.62-65.

4. Сігунов, О. О. Комплексна активація закладних сумішей [Текст] // Ю. Р. Калішенко, О. О. Сігунов, Т. В. Кравченко / Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів: збірник тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції, 10-11 жовтня 2018 р. / ДВНЗ "Український державний хіміко-технологічний університет". – Дніпро, ФОП "Середняк Т.К." – С.70-71.

5. Сігунов, О. О. Вплив помелу на властивості закладних сумішей для відпрацьованих шахт [Текст] // В. О. Стаднік, Т. В. Кравченко, А. О. Мусіна, О. О. Сігунов / Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів: збірник тез доповідей Міжнародної науково-технічної конференції, 10-11 жовтня 2018 р. / ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”. – Дніпро, ФОП "Середняк Т. К." – С.72-73.

## ВИДАЛЕННЯ НІТРАТІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПІД ДІЄЮ ПРИРОДНИХ ДЕНІТРИФІКАТОРІВ

Чернова А. С., Гевод В. С.

---

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро*

---

Здоров'я і тривалість життя значною мірою визначається якістю питної води. У всьому світі спостерігається загрозливе зростання вмісту забруднюючих, в тому числі нітрогенвмісних речовин у поверхневих і підземних водах, які сприяють виникненню ряду небезпечних захворювань. У зоні надмірного застосування мінеральних добрив і пестицидів значно частіше зустрічаються гострі респіраторні захворювання, захворювання печінки і серцево-судинної системи, а також утворюються ракові пухлини в шлунково-кишковому тракті, у дітей до 5 років виникає метгемоглобінемія. За статистикою Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ), у всьому світі в результаті отруєння нітратами в воді вмирає 3,5 млн. чоловік [1].

Джерела забруднення природних вод нітратами:

- промислові і господарсько-побутові стічні води;
- стоки з сільськогосподарських угідь та зрошуваних полів, на яких застосовують азотні добрива;
- процеси нітрифікації амонійних іонів, що відбуваються в середині водойм, під дією нітрифікуючих бактерій за участю кисню;
- атмосферні опади, які поглинають оксиди азоту, що утворюється при атмосферних електричних розрядах.

Гранично допустима концентрація (ГДК): нітратів – 45 мг/дм<sup>3</sup>, нітритів – 0,5 мг/дм<sup>3</sup>, амонію – 0,5 мг/дм<sup>3</sup>, низькомолекулярних нітросо-амінів – 0,03 мкг/дм<sup>3</sup> [2].

Нітратні забруднення, що перевищують ГДК, відзначаються практично на всій території України за винятком її західних областей. В річку Дніпро і його водосховища потрапляє близько 500 тис. тон сполук азоту. Київське, Канівське і Дніпродзержинське водосховища забруднені нітрат-іонами в кількості, що перевищує ГДК в 11-16 разів, річка Дунай – 12-15 разів, Дністер – 13-19 разів [3-4].

Наразі для видалення нітратів з питної води застосовують іонообмінну та адсорбційну фільтрації, катодне відновлення і електродіаліз, баромембранну фільтрацію і біофільтраційне відновлення нітратів до молекулярного азоту в фільтруючих пристроях з рухомими і нерухомими носіями з прикріпленою мікрофлорою.

Фізичні та хімічні методи, такі як іонообмін, зворотний осмос, нанофільтрація та електродіаліз, демонструють недостатню селективність для видалення нітратів. Крім того, корисність цих процесів обмежена внаслідок їх дорогої експлуатації та подальшої проблеми утилізації розсолу нітратних відходів, що утворюються [4].

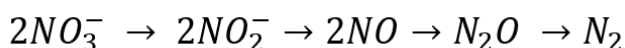
Біологічна денітрифікація має перевагу через те, що кінцевим продуктом реакції є безпечні сполуки нітрогену (N<sub>2</sub>), метод є екологічним, доступним для децентралізованого водопостачання та забезпечує високу



ефективність видалення нітрат-іонів.

Сутність методу полягає в тому, що гетеротрофні бактерії-денітрифікатори («*Fluorescens*», «*Denitrificans*», «*Puascvaneum*») в процесі своєї життєдіяльності для окиснення органічної речовини використовують зв'язаний кисень нітрат- і нітрит-іонів, відновлюючи їх до молекулярного азоту. Процес біологічної денітрифікації проводиться в анаеробних умовах у присутності органічних речовин, необхідних для життєдіяльності бактерій.

Реакція мікробіологічної денітрифікації є багатостадійною:



Переваги біологічної денітрифікації: високі показники очищення, багаторазове очищення від забруднень, відсутність концентрованих відходів – розсолів нітратів, мала кількість шлаку, обмежений хімічний вплив, метод є екологічним.

Недоліки: необхідність доочищення вихідної води від залишків життєдіяльності мікроорганізмів, розчинених органічних речовин; потенційна вразливість до умов навколишнього середовища. [4]

Метою даної роботи було показати, що зміна режиму експлуатації денітрифікуючого біофільтра з безперервно проточним способом фільтрації на періодично-витіснювальний, дозволяє в пристроях децентралізованої водопідготовки істотно спростити конструкцію і оптимізувати матеріалоємність обладнання, необхідного для видалення нітратів з води проблемних джерел. Видалення з води нітрат-іонів здійснювали методами прямої і витіснювальної біофільтрації з використанням фільтруючих пристроїв U-подібної форми, в якості виробів point of use.

Для здійснення гетеротрофної денітрифікації було застосоване фільтруюче завантаження, що складалось з профільованих пустотілих поліпропіленових роликів з вирощеними на їх поверхні денітрифікуючими біообростанням. Для здійснення автотрофної денітрифікації U-подібний корпус був заповнений сумішшю з гранульованої сірки і мармурової крихти в співвідношенні 1:1,5 [5]. В якості донора електронів використовували сірку і вуглецевий газ як джерело вуглецю.

На поліпропіленовому завантаженні денітрифікуючі біообростання проявляють себе істотно активніше ніж на завантаженні, з суміші гранул сірки і мармуру. Це пов'язано з тим, що у водному середовищі для інкубування денітрифікуючих гетеротрофів поряд з нітратами є і надлишок легко засвоюемого розчиненого органічного вуглецю (добавка етанолу).

Поява денітрифікуючих гетеротрофів на поліпропіленовому завантаженні призводить до підвищення лужності водного середовища, а в системі із завантаженням сірка-мармур поява і життєдіяльність автотрофного біообростання не викликає помітного зниження рН інкубаційного розчину через те, що мармур (вапняк), взаємодіючи з кислотою, що продукується денітрифікуючими бактеріями, забезпечує стабілізацію рН у воді.

Роботу біофільтруючих завантажень досліджували в U-подібних корпусах пристроїв при трьох режимах фільтрації: безперервно проточному режимі в замкнутому контурі; прямоточному режимі у відкритій системі; періодично витісняльному режимі у відкритій системі.

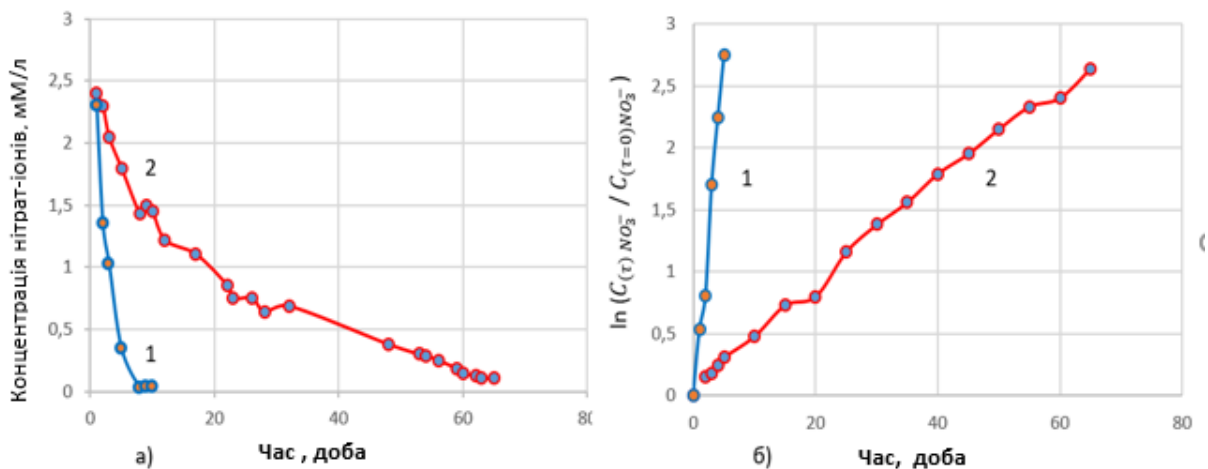


Рисунок 1 – а)Динаміка процесів гетеротрофної (1) і автотрофної (2) денітрифікації при безперервно проточному режимі обробки води, яка містить нітрат, в замкненому контурі U-подібних біофільтрів; б)Результат обробки графіків рис. 1а в напівлогарифмічних координатах.

Вичислені константи швидкостей реакції дорівнюють  $0,56 \text{ добу}^{-1}$  ( $6,48 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$ ) і  $0,04 \text{ добу}^{-1}$  ( $4,6 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$ ) для гетеротрофної і автотрофної денітрифікації, відповідно. При однакових концентраціях нітрат-іонів у водному середовищі швидкість гетеротрофної денітрифікації приблизно в 14 разів вище, ніж швидкість автотрофної денітрифікації.

При вихідних концентраціях нітрат-іонів у воді, яка подається на біофільтрацію (195-204 мг/л) для досягнення ГДК (45 мг / л), гідравлічні терміни перебування фільтрованої води в просторах кожного з денітрифікуючих завантажень повинні складати приблизно 5 і 50 діб. Це вимагає застосування спеціальних дозуючих пристроїв та догляду за ними у процесі експлуатації біофільтрів.

Альтернативою цьому є *витісняльний* режим біофільтраційної денітрифікації. В U-подібні пристрої щодоби, в один і той же час, залпом подавали по 2,5 літри води, яка містить нітрат, на обробку в денітрифікатор з поліпропіленовим завантаженням і по 1,7 літра води, яка містить нітрат, в денітрифікатор із завантаженням з суміші «сірка-мармур»[6].

Динаміку послідовного переміщення порцій води, яка піддається денітрифікації, відображає серія стовпчиків з індексом у1 (рис. 2Б). При цьому висоти стовпчиків з індексами у2 і у3 показують як відбувається зниження концентрації нітрат-іонів в порціях води при автотрофній та гетеротрофній денітрифікації, відповідно.

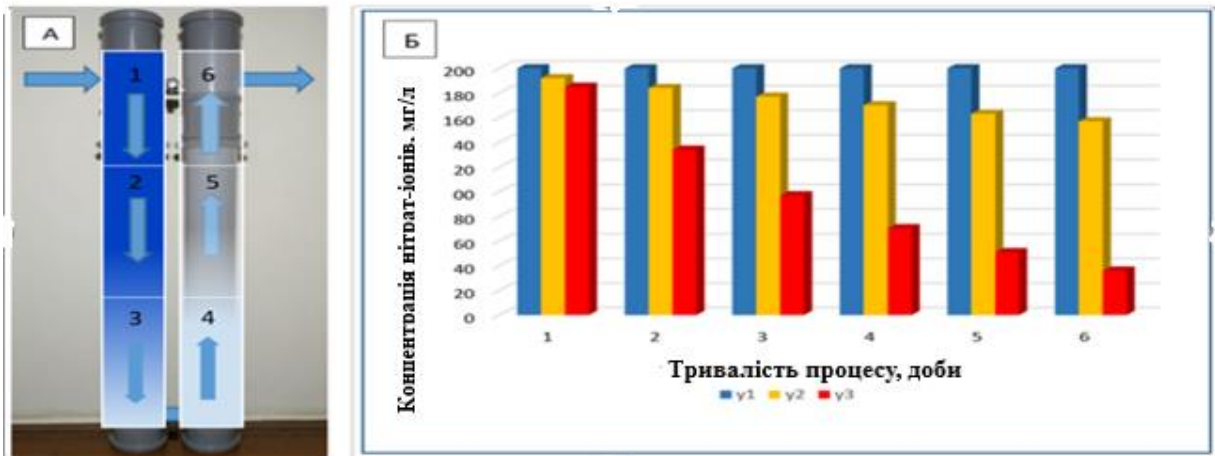


Рисунок 2 – Динаміка переміщення порцій води за траєкторією біофільтрації в U-подібних пристроях з поліпропіленовим і сірчано-мармуровим завантаженням і результати змін концентрації нітратів в воді.

З рисунку 2 видно, що ефективність гетеротрофної денітрифікації значно вища за автотрофну, за 6 діб порція води з початковою концентрацією нітратів 190 мг/л переміщається від вхідної ділянки біофільтра до його вихідної ділянки з концентрацією 35 мг/л. (Обсяг порового простору поліпропіленового фільтруючого завантаження в корпусі біофільтра становить 15 дм<sup>3</sup>) [6].

Ефективність процесів біовідновлення нітратів дуже висока і може досягати 100%, однак є необхідність доочищення вихідної води від залишків життєдіяльності мікроорганізмів і дезінфекції для відповідання стандартам мікробіологічно безпечної питної води. Одним з варіантів вирішення проблеми вилучення продуктів метаболізму денітрифікуючих бактерій з води, що очищується, може бути об'єднання процесів витіснювальної біофільтрації і вдосконаленої флотації (бульбашково-плівкової екстракції) за участю біо-індукованих сурфактантів [7].

1. <http://akvo.com.ua/produkcija/problemy-s-vodoj/article/ochistka-vody-ot-nitratov-i> – Режим доступа: – віддалений доступ (інтернет)

2. Донченко Л. В. Безопасность пищевой продукции. В 2 ч. Часть 2 : учебник для академического бакалаврата / Л. В. Донченко, В. Д. Надыкта. – 3-е изд., испр. и доп. – Москва : Издательство Юрайт, -2019. – 161 с.

3. Иевлева О. С. Методы удаления нитратов их природных и питьевых вод / О. С. Иевлева, В. В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2006. – т. 28, № 3. – С. 256-273.

4. V.B. Jensen. Drinking Water Treatment for Nitrate // V.B. Jensen, J.L. Darby, C. Seidel; Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 2014. – pp. 2203–2286.

5. Zhou W. L. Autotrophic denitrification for nitrate and nitrite removal using sulfur-limestone /W. L. Zhou, Y. J. Sun, B.T. Wu et al.// Journal of Environmental Sciences – 2011. – P.1761-1769.

6. Гевод В. С. Очищення питної води від нітратів методом витіснювальної біофільтрації / В. С. Гевод, А. С. Чернова// Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: матеріали VI Міжнар. наук.-практ. конф., 14-15 листопада 2019 р./ Київ, НТУУ «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» – Київ, 2019. – С 82-85.

7. Гевод В. С. Адсорбция поверхностно-активных веществ на воздушных пузырьках и влияние соотношения их размеров на производительность пузырьково-пленочной экстракции/ В. С. Гевод, И. А. Борисов, А. С. Чернова// Вісник Черкаського державного технологічного університету – Черкаси, 2019. – С 118-126.

# ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕАКЦІЇ АЦЕТИЛУВАННЯ ФЕРОЦЕНУ

Нестерова О. Ю., Тимошенко К. І.

*Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара, Дніпро*

Фероцен – це найбільш вивчений органічний  $\pi$ -комплекс перехідного металу. Фероцен і його похідні знайшли широке застосування в науці і техніці: на їх основі синтезують термостійкі полімерні матеріали, вони мають антидетонаційну активність, їх застосовують для каталізу хімічних реакцій, а також використовують в біології і фармакології. До того ж ацилпохідні є самим багаточисленним класом сполук фероцену, через які отримують ряд інших похідних фероцену, таких як алкілпохідні, спирти, кислоти, естери фероценового ряду.

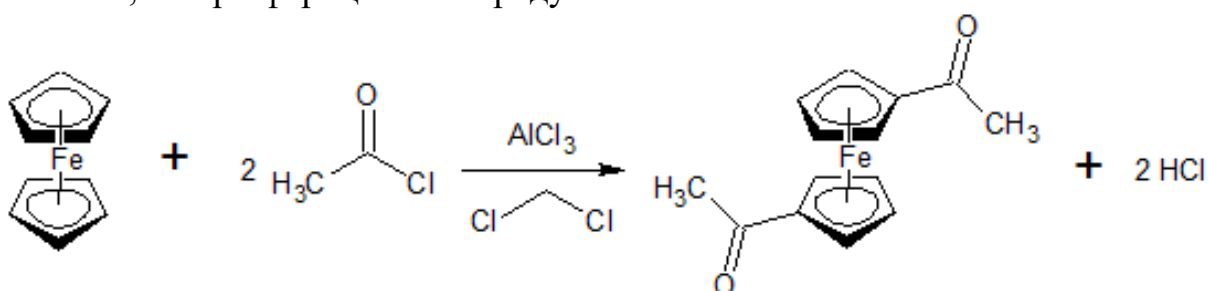


Рисунок 1 – Ацилювання фероцену ацетилхлоридом

Актуальність роботи пов'язана з необхідністю кінетичного дослідження реакції ацетилювання фероцену як стадії виробництва відповідного алкілпохідного фероцену, яке застосовується у якості регулятора горіння твердого ракетного палива.

Метою роботи було визначення кінетичних параметрів (порядку реакції, константи швидкості реакції) процесу ацетилювання фероцену під дією ацетилхлориду у присутності каталізатора хлориду алюмінію.

Проведено моніторинг концентрацій речовин у процесі ацетилювання фероцену за температурами 20, 30, 40°C при різному порядку змішування компонентів.

Показано, що реакція ацетилювання фероцену, яка послідовно проходить з утворенням спочатку моноацетилфероцену, далі діацетилфероцену у присутності каталізатору хлориду алюмінію, не має прямого кінетичного визначення її швидкості. Розраховано співвідношення констант швидкості реакції ( $k_2/k_1$ ) утворення діацетил- ( $k_2$ ) та моноацетил- фероцену ( $k_1$ ). Встановлено, що в усіх дослідах при заданому співвідношенні реагентів константа швидкості  $k_1 > k_2$ .

Визначено, що порядок змішування компонентів в реакції ацетилювання фероцену дозволяє регулювати повноту перетворення вхідної речовини в продукти реакції і є більш важливим, ніж температура проведення процесу в інтервалі 20-40°C.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМІРКОВИХ БЕТОНІВ З МЕТАЛІЧНИМ КРЕМНІЄМ В ЯКОСТІ ГАЗОУТВОРЮВАЧА

Остапенко М. І., Сігунов О. О., Мусіна А. О., Кравченко Т. В.

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро*

Газобетон – різновид пористого бетону; будівельний матеріал, що представляє собою штучний камінь з рівномірно розподіленими по всьому об'єму сферичними порами діаметром 1-3 мм. Якість газобетону визначають рівномірність розподілу, рівність обсягу і закритість пір. Основними компонентами цього матеріалу є цемент, вапно, кварцовий пісок і спеціалізовані газотворювачі.

В якості ефективних конструкційно-теплоізоляційних матеріалів зарекомендували себе газобетони, що містять в якості газотворювача металічний кремній [1, 2]. Проте потребують ретельного вивчення показники морозостійкості та теплопровідності таких композицій.

Під час проведення лабораторних досліджень для виготовлення ніздрюватих бетонів використовувались наступні сировинні матеріали: портландцементний клінкер ВАТ «Івано-Франківськ Цемент», гіпсовий камінь Артемівського родовища, вапно ВАТ «Дніпропетровський будівельний завод стінових матеріалів», річковий пісок, металічний кремній.

Були розроблені композиції неавтоклавного ніздрюватого бетону з застосуванням  $Si_{мет}$  в кількості 3, 4 мас.%. Встановлення показників морозостійкості газобетону включало випробування бетону на зразках-кубиках з ребром 70 мм відповідно до державного стандарту [3]. Сутність методу полягає у визначенні зниження міцності на стиск, втрати маси бетону у водонасиченому стані при багаторазовій дії навперемінного заморожування і відтавання.

Аналіз результатів досліджень (рис. 1, 2) показав, що морозостійкість досліджених композицій неавтоклавного газобетону, які містять  $Si_{мет}$  в якості газотворювача, знаходилась в межах F25-F50, Ці показники задовольняють вимогам технічних умов на дану продукцію [3].

Вимірювання та визначення коефіцієнта теплопровідності проводилося на приборі ИТ-λ-400 з використанням методу динамічного калориметра. Вимірювання теплопровідності проводили на зразках діаметром  $15 \pm 3$  мм і висотою  $5 \pm 0,1$  мм. Для покращення теплового контакту зразків використовували теплостійке мастило ПМС-40. Випробування проводили при температурі  $23 \pm 2^\circ C$  і відносній вологості 52%.

Аналіз результатів вимірювань показав, що за показниками теплопровідності розроблені композиції неавтоклавного газобетону конструкційно-теплоізоляційного призначення відповідали значенням  $0,17-0,29$  Вт/(м·К), що задовольняє державному стандарту України.

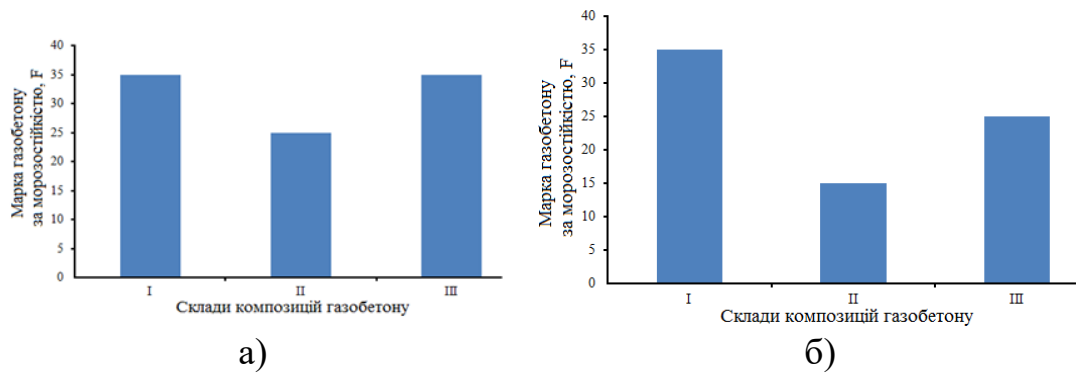


Рисунок 1 – Залежність морозостійкості від складу газобетону, що містить Si<sub>мет</sub> в кількості: а) 3 мас.%; б) 4 мас.%

За результатами проведених досліджень виробникам неавтоклавного газобетону конструкційно-теплоізоляційного призначення був рекомендована композиція, яка містить: цементу – 26 мас.%, вапна – 21 мас.%, піску – 53 мас.%.

---

1. Термодинамический анализ реакций в системе Si-Ca(OH)<sub>2</sub> / А.А. Салей, Л.А. Снежко, А.А. Сигунов, Т.В. Кравченко, Л.А. Хмарская, М.Н. Кононович // Вестник Нац. технич. ун-та “ХПИ”. – 2015. – №30 (1139). – С. 85-91.

2. Дослідження впливу дисперсності компонентів газобетону на його основні будівельні властивості / А.А. Салей, А.А. Сигунов, Т.В. Кравченко, Л.О. Хмарська // Вопросы химии и химической технологии. – 2015. – №5. – С. 75-78.

3. ДСТУ Б В.2.7-45:2010. Бетони ніздрюваті. Загальні технічні умови. [Текст] – На зміну ДСТУ Б В.2.7-45-96; надано чинності 2010-11-01. – М.: Національний стандарт України, 2010. – 41 с.

# ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ МЕТОДУ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ НА ВОГНЕСТІЙКІСТЬ ТКАНИН

Тополь М. Є., Скрипник М. С., Скородумова О. Б.

*Національний університет цивільного захисту України, Харків*

У попередніх дослідженнях було показано, що введення до складу кремнійорганічного золю водних розчинів антипіренів призводило до утворення силікофосфатних сполук змінного складу, що значно погіршувало еластичність покриттів. У даному дослідженні було розглянуто вплив черговості нанесення золю і розчину антипірену, а також способу їх нанесення (просоченням або розпиленням) на попередньо висушену або вологу поверхню першого шару покриття.

Експериментальні золі отримували гідролізом кремнійорганічної речовини у присутності органічного розчинника – етанолу в умовах перемінного рН. Коагуляцію гідролізату ініціювали за допомогою водного розчину аміаку. Методи нанесення двох шарів покриття на зразки тканин наведені на рисунку 1.



Рисунок 1 – Методи нанесення покриттів та їх умовне позначення

Було встановлено, що еластичність зразків тканин залежить від методу нанесення покриття. При нанесенні другого шару покриття на вологу поверхню першого шару отримували дуже жорсткі зразки тканини, на поверхні яких утворюється велика кількість нальоту, що значно погіршує еластичність тканини, та при контакті з вогнем дає значну усадку та збільшує площу пошкодження зразка. Тому наносити другий шар покриття на вологу поверхню недоцільно.

Вогнестійкість просочених зразків тканини залежить не тільки від концентрації розчину антипірену, але і від методу нанесення: помітне збільшення вогнестійкості спостерігається в разі нанесення 20% розчину



ДАГФ на висушене кремнійорганічне покриття просоченням (ЗСАП) або розпиленням (ЗСАР). При цьому температура зворотного боку зразків помітно нижче при використанні 20% розчину ДАГФ

Тканини, просочені розчинами антипірену 10 і 15% концентрації, не втрачали свого зовнішнього вигляду, зберігають м'якість і еластичність, а бінарне покриття не помітно. При використанні більш високих концентрацій антипірену (20 і 30%) жорсткість тканин підвищується, причому метод нанесення другого шару (просоченням або розпиленням) і черговість шарів вже мають значення.

При використанні 30% розчину ДАГФ на покриттях присутній яскраво виражений білий неоднорідний наліт в разі нанесення другого шару на вологий нижній шар. Така ж тенденція простежується і при використанні 20% розчину ДАГФ. При нанесенні 20 і 30% розчину антипірену на висушений шар кремнійорганічного покриття методом розпилення еластичність і м'якість тканини зберігається, а білий наліт відсутній. При цьому вогнестійкість таких покриттів трохи вище.

Площу загального і глибокого пошкодження тканин визначали за допомогою програмного забезпечення CorelGraw12 у відсотках від загальної площі зразка, що знаходиться в зоні дії вогню при випробуваннях. Результати випробувань наведені на рисунку 2.

Як видно з рисунків, площа загального пошкодження зразків просочених тканин помітно нижче, ніж у непросочених тканин, причому в разі використання 20%-го розчину ДАГФ різниця найбільш яскраво проявляється, особливо при використанні стадії сушки нижнього шару покриття (АСЗП, ЗСАП, ЗСАР).

глибокого пошкодження тканини в 2-3 рази нижче, ніж у непросоченого зразка. Найменша площа пошкодження тканини спостерігається при використанні методів АЗСП і ЗСАР. З огляду на те, що покриття по методу АЗСП – більш жорсткі і менш еластичні, ніж покриття, отримані за методом ЗСАР, для подальших досліджень пропонується використовувати нанесення 20% розчину ДАГФ розпиленням на висушену поверхню гелевого покриття.

Використання бінарного покриття демонструє синергетичний ефект від дії кремнійорганічного покриття (зразок Е1) і дії антипірену (зразки Е2 і Е3).

В результаті проведених досліджень розроблено методи нанесення вогнестійких кремнійорганічних покриттів по текстильним матеріалам.

Досліджено вплив концентрації антипірену на вогнестійкість просочених зразків бавовни, а також залежність температури зворотного боку просочених зразків від концентрації розчинів антипірену

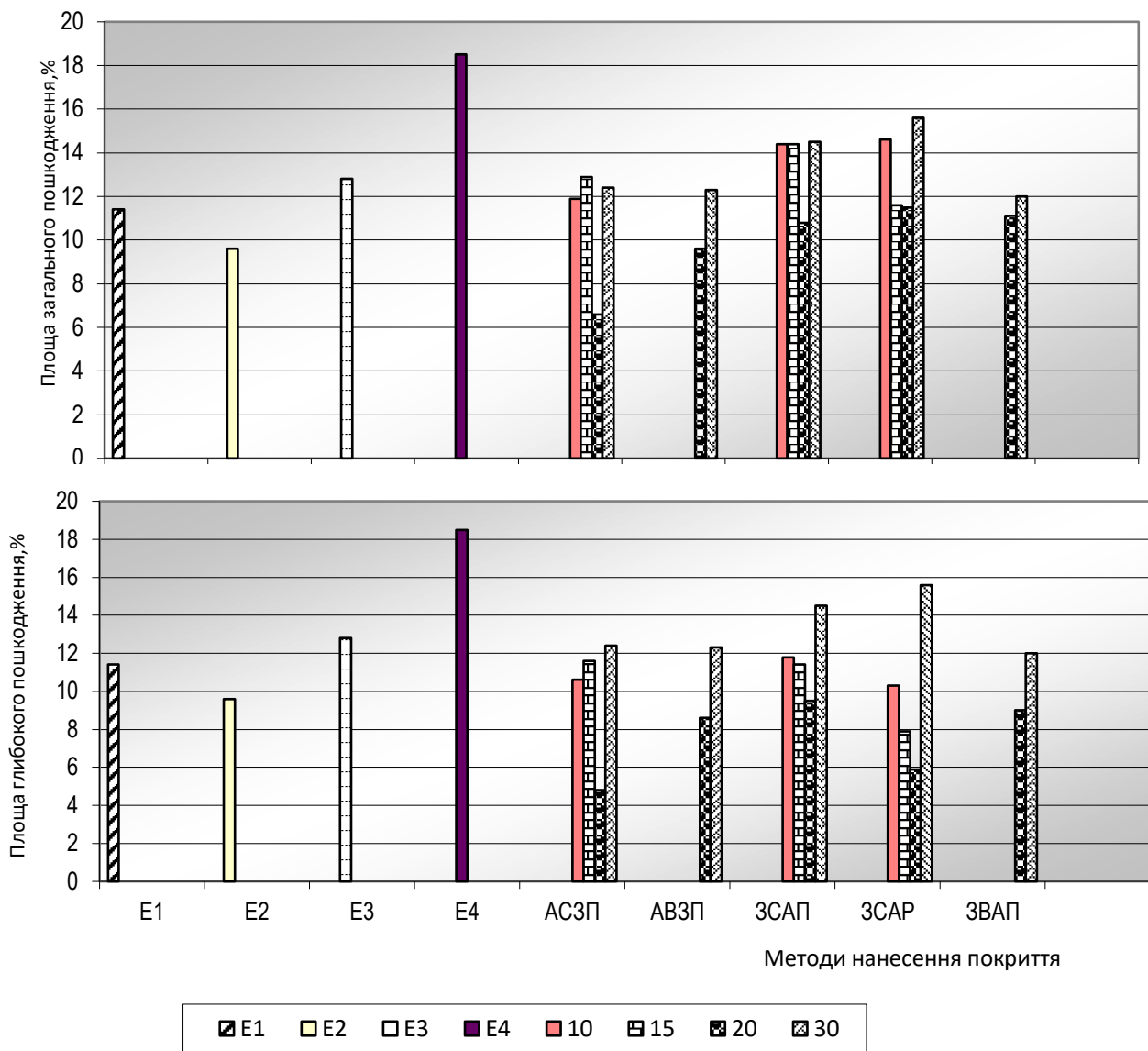


Рисунок 2 – Вплив методу нанесення покриттів на площу глибокого пошкодження зразків тканин після випробувань на вогнестійкість

Зразки просочені: E1 – золем, E2 – 20% розчином антипірену, E3 – 30% розчином антипірену. E4 – не просочений зразок

Встановлено, що для подальших досліджень пропонується використовувати нанесення 20% розчину ДАГФ розпиленням на висушену поверхню гелевого покриття. Вивчено вплив методу нанесення покриттів на площу глибокого та загального пошкодження зразків тканин після випробувань на вогнестійкість.

# ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГОЕКОЛОГІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ПРОМИСЛОВО-ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ

Шумило К. П., Белянська О. Р.

*Дніпровський державний технічний університет, Дніпро*

Із розвитком промисловості нашої держави спостерігається масове накопичення промислово-побутових відходів, що суттєво погіршує екологічний стан довкілля [1,2]. Одним із шляхів утилізації та знешкодження таких відходів є процес метанового бродіння [2]. Серед технологій, що використовуються для перероблення побутових відходів, найбільш широко рекомендованою в якості екологічно безпечної технології є анаеробне зброджування [1].

В процесі дослідження енергоекологічної технології переробки промислово-побутових відходів використовували комплекс конструктивно – технологічних методів – подрібнення, перемішування та підтримання сталої температури та мікробіологічних методів – додавання активного мулу та шламу розчину кальцієвої селітри (РКС).

Передбачається, що кальцієвмісний шлам прискорює процес анаеробного зброджування, тому як вирівнює показник рН до 6,9-7,2 в зброджувальному середовищі [3].

Кінетику виділення біогазу з 1 кг сухої суміші побутових відходів і кальцієвмісного шламу показано на рисунку 1 [3].

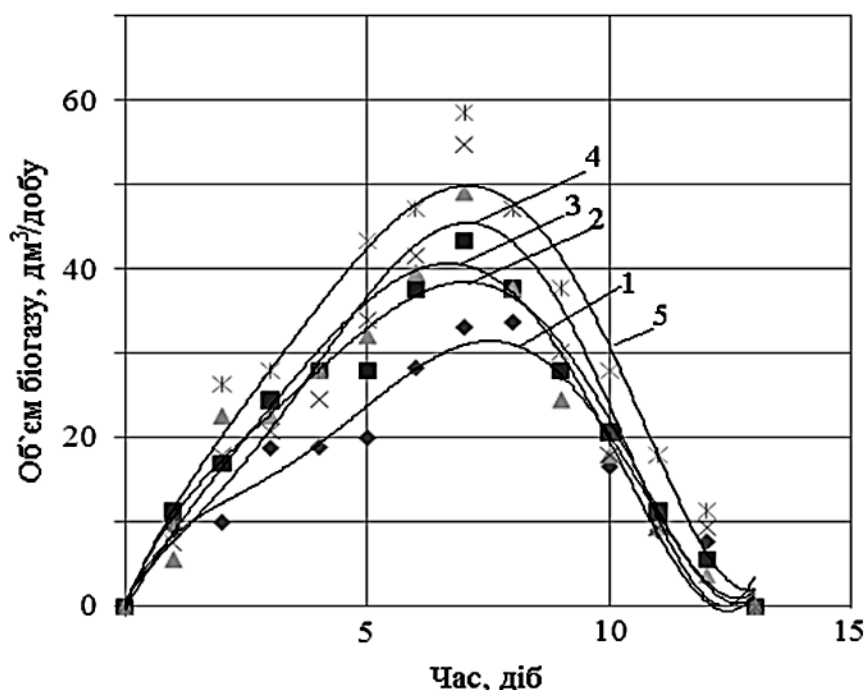


Рисунок 1 – Кінетика виділення біогазу з 1 кг сухої суміші побутових відходів і кальцієвмісного шламу

1 – суміш побутових відходів; 2, 3, 4, 5 – суміш побутових відходів при додаванні кальцієвмісного шламу відповідно 5, 8, 10, 15 % на суху речовину

Процес бродіння проходив з різною швидкістю виділення біогазу. Спостерігалось максимальне виділення біогазу з 1 кг сухої сировини на 7-9 добу. Виявлено, що швидкість виділення біогазу протягом 12 діб має однаковий тип проходження процесу (в перші 4-6 діб кількість біогазу зростає, а на 7-9-у добу знижується) [3].

Встановили, що при додаванні шламу РКС в суміш побутових відходів, що піддаються анаеробному зброджуванню, концентрацією 8-10%. При попередній обробці сировини фрезерною мішалкою процес прискорюється у 0,6-0,7 разів. Загальна кількість утвореного біогазу через 20 діб становить 0,53-0,58 дм<sup>3</sup>/кг в порівнянні з контрольною пробою, в яку шлам не додавали, 0,32 дм<sup>3</sup>/кг.

Дослідили кінетику зміни вологості комплексного добрива в процесі його отримання з промислових відходів при додаванні різноманітних концентрацій кальцієвмісного шламу та активного мулу (вихідний субстрат) методом анаеробного зброджування. Відомо, що чим ефективніше проходить процес зброджування тим більше виділяється біогазу та швидше знижується вологість субстрату.

Кінетика переміни вологості комплексного добрива при концентрації кальцієвмісного шламу 5–8% на суху речовину наведено на рисунку 2 [1].

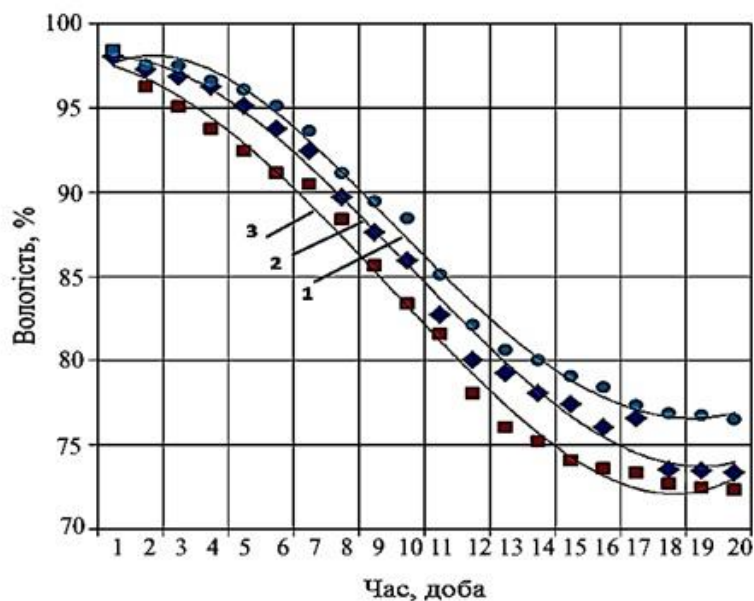


Рисунок 2 – Кінетика зміни вологості комплексного добрива з концентрацією шламу РКС 5 та 8% на суху речовину

1 – суміш побутових відходів; 2,3 – суміш побутових відходів при додаванні кальцієвмісного шламу 5 та 8% на суху речовину

Визначено, що додавання кальцієвмісного шламу концентрацією менше 5% економічно не вигідно так як не покриває економічні витрати. Швидкість зміни вологості субстрату при додаванні кальцієвмісного шламу концентрацією 8% протікала більш інтенсивно в порівнянні з контрольною пробою до якої кальцієвмісні шлами та активний мул не додавались. Найінтенсивніше процес зниження вологи протікав на 7-12 добу, вологість знизилася на 15,3-18,7% [1].

Кінетика переміни вологості комплексного добрива при концентрації кальцієвмісного шламу 10–13% на суху речовину наведено на рисунку 3.

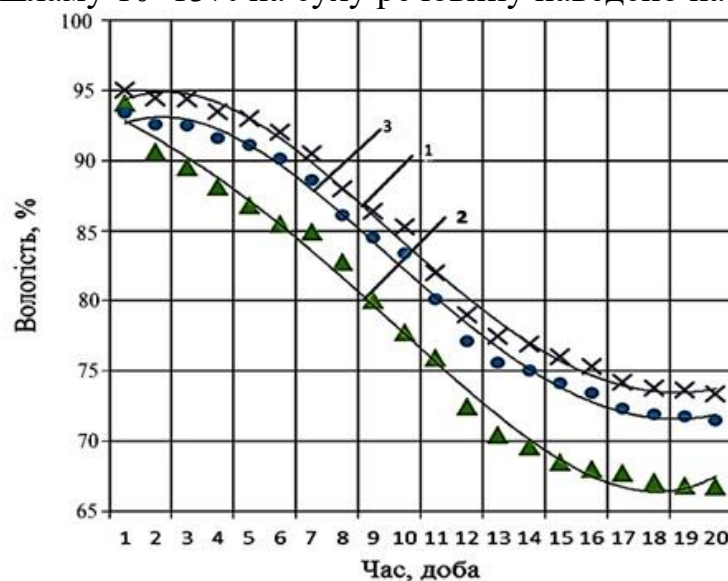


Рисунок 3 – Кінетика зміни вологості комплексного добрива з концентрацією шламу РКС 10 та 13% на суху речовину

1 – суміш побутових відходів; 2 – суміш побутових відходів при додаванні кальцієвмісного шламу 10 та 13% на суху речовину

При додаванні кальцієвмісного шламу концентрацією 10 та 13% швидкість спадання вологості добрива сповільнилась. Найбільш інтенсивно процес протікав на 7-12 добу, вологість вихідного субстрату в цей проміжок часу знизилася на 10,7-15,6%.

Кінетика зміни вологості субстрату при концентрації кальцієвмісного шламу 15-18% на суху речовину наведено на рис. 3 [4].

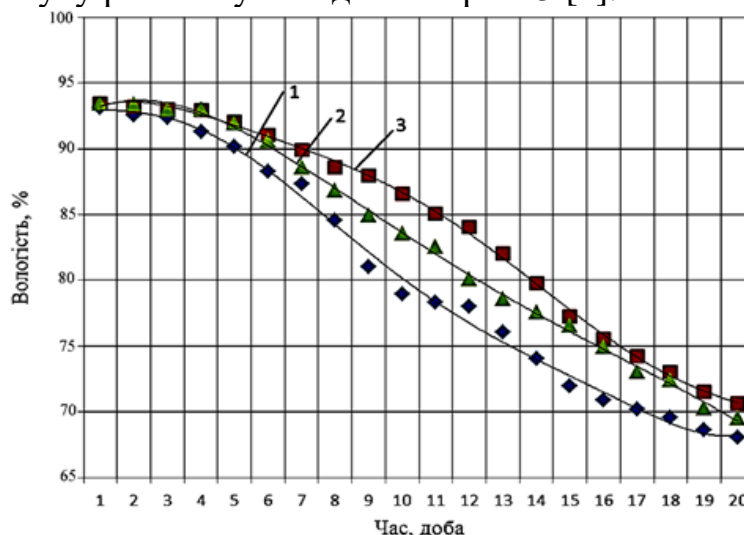


Рисунок 3 – Кінетика зміни вологості комплексного добрива з концентрацією шламу РКС 15 та 18% на суху речовину

1 – суміш побутових відходів; 2 – суміш побутових відходів при додаванні кальцієвмісного шламу 15 та 18% на суху речовину

Найбільшу активність протікання процесу анаеробного зброджування спостерігали на 7-12 добу. Більш ефективною виявилася концентрація шламу 8-13% на суху речовину. Вологість субстрату до анаеробного зброджування склала до 92-95%, тоді як вологість субстрату без шламу РКС та активного мулу – до 80-83%. Ефективність процесу анаеробного зброджування знизилася при концентрації шламу більше 15% що пояснюється суттєвим впливом такої концентрації шламу на життєдіяльність метаноутворюючих бактерій. Встановили, що при додаванні до промислових відходів активного мулу та кальцієвмісного шламу концентрацією 8-13% на суху речовину, вологість добрива збільшується в 1,1-1,3 рази [4].

Дослідили показники якості комплексного добрива отриманого методом анаеробного зброджування з додаванням кальцієвмісного шламу концентрацією 5-18% на суху речовину та активного мулу (таблиця 1) [1]. Масова частка вологи в добриві не перевищує 67,5-73,3%. Вологість добрива зростає зі зменшенням концентрації шламу РКС. Зольність добрива – 31,2-32,5% та кислотність добрива – 6,5 вказує на нейтральне середовище.

Таблиця 1 – Усереднені показники якості комплексного добрива

Найменування елемента	Концентрація мікро- та макроелемента, %					
	5	8	10	13	15	18
Al	0,022	0,024	0,047	0,036	0,083	0,099
N	32,697	34,54	36,583	32,788	32,972	33,025
Si	0,032	0,033	0,019	0,066	0,025	0,038
P	0,026	0,018	0,01	0,01	0,018	0,018
S	0,045	0,048	0,051	0,045	0,046	0,046
Cl	0,12	0,127	0,135	0,121	0,121	0,121
K	30,697	32,428	34,346	30,782	30,954	31,005
Ca	34,778	36,739	38,912	34,874	35,07	35,127
Ti	0,054	0,043	0,039	0,057	0,043	-
Cr	0,009	0,011	0,007	0,008	0,02	0,006
Mn	0,027	0,023	0,024	0,02	0,013	0,012
Fe	1,268	1,116	0,863	0,972	0,401	0,375
Cu	0,007	0,005	0,005	0,005	0,009	0,008
Zn	0,028	0,03	0,032	0,029	0,029	0,029
Sr	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Ag	0,013	0,014	0,015	0,013	0,013	0,013
Cd	0,014	0,015	0,016	0,014	0,014	0,014
Tb	0,144	0,152	0,161	0,145	0,146	0,146
W	0,005	0,003	0,003	0,003	0,006	0,006
Re	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

Концентрація металів в добриві не перевищує гранично допустиме значення, тому добриво є безпечним для навколишнього середовища. При додаванні шламу РКС концентрацією 5-18% на суху речовину, добриво

містить Са 34,778-38,912%, К 30,697-34,346 %, Р 0,01-0,026% та N 32,697-36,583%. Для найбільш ефективною для подальшого використання добрива слід враховувати отримані показники якості. Найбільший вміст Са, К та N містить добриво з концентрацією шламу РКС 10%.

Висновки: Встановлено, що ведення процесу анаеробного зброджування в мезофільному режимі при додаванні до нього шламу концентрацією 8-13% зменшує вологість отриманого добрива в 1,1-1,3 рази, одночасно при попередній обробці сировини фрезерною мішалкою процес зброджування прискорюється у 0,6-0,7 разів. Загальна кількість утвореного біогазу через 20 діб становить 0,53-0,58 дм<sup>3</sup>/кг в порівнянні з контрольною пробою, в яку шлам не додавали, 0,32 дм<sup>3</sup>/кг. Експериментально визначено вплив добавки кальцієвмісного шламу РКС на якість отриманого комплексного добрива. Концентрація металів в добриві не перевищує гранично допустиме значення, тому добриво є безпечним для навколишнього середовища. При додаванні шламу РКС концентрацією 5-18% на суху речовину, добриво містить, %: Са 34,778-38,912, К 30,697-34,346, Р 0,01-0,026 та N 32,697-36,583.

---

1. Шумило К. П. Дослідження енергоекологічного методу переробки промислово-побутових відходів / К. П. Шумило, О. Р. Белянська, К. С. Красніков, Н. В. Мірошніченко // Журнал «Актуальные научные исследования в современном мире». – 2019. №8(52). – С. 75-80.

2. Шумило К. П. Дослідження інтенсифікації процесу метанового бродіння промислово-побутових відходів/ К. П. Шумило, О. Р. Белянська, Ю. О. Мягка, Т. Є. Біленко// Тези Восьмої Всеукраїнської науково-практичної конференції «Майбутній науковець – 2017» м. Северодонецьк: Східно-український нац. ун-т ім. В. Даля, 1 грудня 2017 р. – С.113

3. Шумило К. П. Дослідження кінетики виділення біогазу із суміші побутових відходів із додаванням кальцієвмісного шламу / К. П. Шумило, Т. Є. Біленко, Ю. О. Мягка, О. Р. Белянська // Тези Першої Міжнародної (Одинадцятої Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2018)» м. Вінниця 27–29 березня 2018 р. – С.237.

4. Шумило К. П. Дослідження енергоекологічного методу переробки промислово-побутових відходів/ К. П. Шумило, О. Р. Белянська, Л. В. Ващенко, Т. Ю. Івашина// Тези міжнародного наукового симпозіуму «Тиждень еколога-2019» м. Кам'янське, 7-10 жовтня 2019 р. – С.222-223.

# ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ СПІКАННЯ ТЕРМОСТІЙКОЇ КЕРАМІКИ

Нетреба О. О., Голеус В. І.

---

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро*

---

Серед силікатних матеріалів кварцове скло відрізняється найбільшою термостійкістю. Керамічна технологія є найбільш поширеною технологією виготовлення виробів з кварцового скла. Важливою технологічною операцією в цій технології є процес спікання, від перебігу якого залежать основні якісні показники кварцової кераміки [1].

Особливістю процесу спікання кварцової кераміки є те, що цей процес супроводжується одночасно кристалізацією кварцового скла. Тому при обпалюванні виробів з кварцової кераміки необхідно обирати таких температурно-часовий режим її спікання, який би запобігав її кристалізації.

В зв'язку з цим науково-дослідні роботи, які спрямовані на дослідження та розробку оптимального температурно-часового режиму спікання кварцової кераміки, є актуальними та сприяють вдосконаленню її технології. Тому метою даної роботи було встановити за допомогою математичного моделювання процесу спікання за «рідинним механізмом» залежність усадки та відносної щільності кварцової кераміки від температурно-часового режиму її обпалювання.

При моделюванні процесу спікання використовували відомі формули, які описують залежність значень відносної щільності та усадки кварцової кераміки від режиму обпалу. Необхідні дані про властивості кварцового скла запозичені з довідкової літератури [2].

На основі результатів розрахункових досліджень процесу спікання кварцової кераміки за «рідинним механізмом» встановлено наступне:

– ущільнення кварцової кераміки при її спіканні в основному залежить від в'язкості розплаву кремнезему при температурах обпалювання;

– суттєві зміни властивостей, які оцінюють процес спікання кварцової кераміки (усадка та відносна щільність), починаються при досягненні температури  $\geq 1250^{\circ}\text{C}$ , при якій в'язкість кремнезему дорівнює  $\leq 10^{12,5}$  П;

– одержати щільну кварцову кераміку з відотною щільністю  $\rho=1$  можна при довготривалому спіканні при температурі не менше  $1400^{\circ}\text{C}$ , при якій в'язкість кремнезему дорівнює  $10^{10}$  П;

– серед дослідних температурно-часових режимів спікання найбільш прийнятним для одержання кварцової кераміки з максимально можливою відотною щільністю ( $\rho=0,90-0,92$ ) є режим, який передбачає обпалювання кераміки при температурі  $1400^{\circ}\text{C}$  протягом 1-1,5 годин. З метою зменшення вірогідності кристалізації скла досягнення вказаної температури необхідно проводити з максимально можливою швидкістю.

---

1. Пивинский Ю. Е., Ромашин А. Г. Кварцевая керамика – М.: Металлургия, 1974. – 264 с.

2. Леко В. К. Свойства кварцевого стекла [Текст] / В. К. Леко, О. В. Мазурин – Л.: «Наука», 1985. – 166 с.



# ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛІТИЧНА ПЕРЕРОБКА ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ВІНІЛХЛОРИДУ

Степасюк Б. В., Гаєвська Т. А., Білокопитов Ю.В.

*Національний авіаційний університет, Київ*

Хлорорганічні відходи виробництва вінілхлориду (ВХ) утворюються при прямому і окиснювальному хлоруванні етилену і виділяються на стадії ректифікації і зневоднення 1,2-дихлоретану і ВХ. В середньому, на одну тону вінілхлориду утворюється близько 30 кг відходів, які є продуктами поліхлорування етилену наступного складу (% мас.): 1,2-дихлоретан 40-43, 1,1,2-трихлоретан (ТХЕ) – 30-35; перхлоретилен і тетрахлоретани (сумарно) – 23-35, а також смолисті речовини – 7 [1]. Як видно з вищевказаних даних, найбільшу частку цих відходів займають 1,2-дихлоретан і 1,1,2-трихлоретан. 1,2-дихлоретан, останній направляється на рецикл, а практичне використання 1,1,2-трихлоретану майже неможливе через відсутність ефективних технологій переробки.

Завдяки своїй будові ТХЕ є потенційним джерелом для синтезу важливих хлорорганічних речовин. У ході реакції дегідрохлорування ТХЕ, можливим є утворення декількох продуктів (рис. 1).

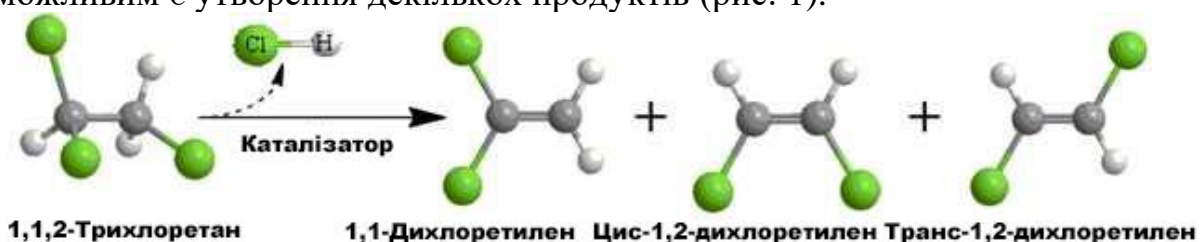


Рисунок 1 – Можливі продукти реакції дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану.

Серед цих речовин найбільшу цінність має вініліденхлорид, що є мономером для полімерної галузі. А цис- і транс- 1,2-дихлоретилени мають обмежене застосування у промисловості [2].

З огляду на це, найперспективнішим шляхом переробки ТХЕ є синтез Вініліденхлориду. Вініліденхлорид (1,1-дихлоретилен, ВДХ) – мономер, що використовують для синтезу полімерів і кополімерів з вінілхлоридом, акрилонітрилом, та іншими акрилатами, з яких отримують синтетичні волокна, плівки, пластики. Вироби, до складу яких входить ВДХ мають ряд цінних якостей: не підтримують горіння, є непроникними для рідин і газів, мають високу стійкість до агресивних середовищ і дії розчинників.

Сучасне промислове виробництво вініліденхлориду базується на рідкофазному дегідрохлоруванні 1,1,2-трихлоретану (ТХЕ) з використанням стехіометричних кількостей гідроксидів кальцію або натрію [3].

Недоліком даного методу є відносно малий вихід цільового продукту, утворення великої кількості забруднених неорганічними і хлорорганічними речовинами стічних вод, необхідність використання додаткових енергетичних і матеріальних ресурсів для розділення і очищення продуктів.

На заміну цьому застарілому способу виробництва може прийти гетерогенно-каталітичний процес дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану з одержанням 1,1-дихлоретилену. До його переваг можна віднести простоту апаратурного оформлення, легкість у керуванні, повноту переробки сировини і зменшення кількості відходів. Однак необхідно розробити такий гетерогенний каталізатор, який би мав високу продуктивність, селективність щодо цільового продукту, довгу тривалість роботи без втрати активності.

З літературних джерел відомо, що в ході реакції дегідрохлорування молекули ТХЕ ( $\text{CHCl}_2(\alpha)\text{-CH}_2\text{Cl}(\beta)$ ) утворення вініліденхлориду відбувається на основних каталітичних центрах завдяки відриву більш реакційноздатного  $\alpha$ -протона. Тоді як відрив  $\beta$ -протона призводить до утворення ізомерних 1,2-дихлоретиленів [2].

Тому постає проблема пошуку каталізатора такої основності, яка б забезпечувала високу селективність утворення ВДХ.

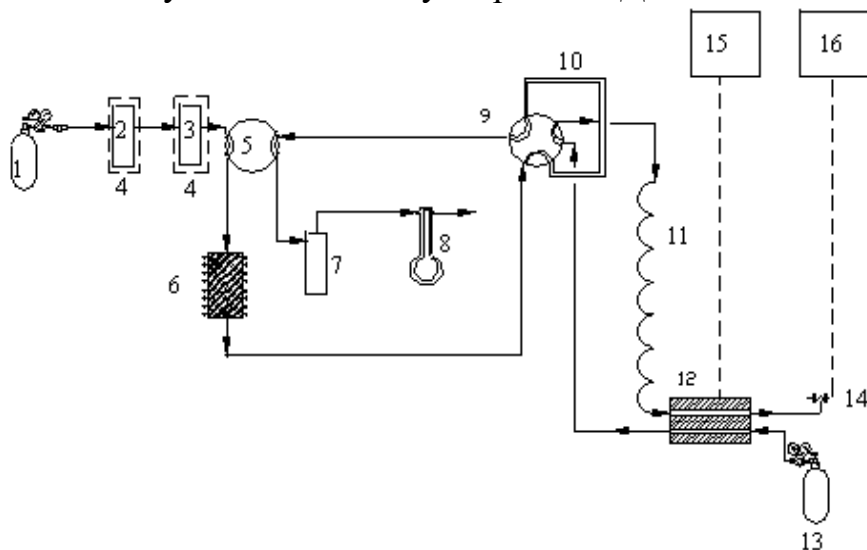


Рисунок 2 – Принципова схема дослідної установки:

1 – балон з аргоном, 2 – випарювач, 3 – конденсатор, 4 – термостат, 5 – чотириходовий кран, 6 – реактор, 7 – уловлювач продуктів, 8 – реометр, 9 – кран-дозатор, 10 – калібрований об'єм, 11 – хроматографічна колонка, 12 – детектор за теплопровідністю (ДТП, катарометр), 13 – балон з гелієм, 14 – полум'яно-іонізаційний детектор (ПІД), 15, 16 – Аналого-цифровий перетворювач (АЦП).

Перед початком дослідження нами були проведені термодинамічні розрахунки на основі вільних енергій утворення речовин задля встановлення оптимальних умов проведення процесу [4]. Встановлено, що максимальний вихід вініліденхлориду (~37%) спостерігається в температурному діапазоні 350-450 К.

Досліди з гетерогенно-каталітичного дегідрохлорування 1,1,2-трихлоретану проводили безградієнтному проточно-циркуляційному скляному реакторі системи Корнейчука з нерухомим шаром каталізатора. Хроматографічний аналіз продуктів реакції проводили на хроматографічній колонці діаметром 3 мм, 3 м завдовжки, заповненій OV-225 (3%) на носії Inerton-super (0,16-0,20 мм) при температурі 40°C і швидкості газу-носія 20 см<sup>3</sup>/хв, (рис. 2).

Дослід з визначення питомої поверхні каталізатора проводили за методом теплової десорбції аргону. Основність поверхні визначається на основі даних про адсорбцію оксиду вуглецю (IV).

### Результати дослідження.

У ході даної роботи були досліджені каталітичні властивості та властивості поверхні наступних речовин: MgO CaO SrO, BaO, PbO, 10% CsCl/SrO, 10% CsCl/BaO, 10% CsCl MgO/SiO<sub>2</sub>. Ці каталізатори було обрано на основі літературного аналізу проблеми. Результати каталітичного дегідрохлорування наведені у таблиці 1.

Таблиця 1 – Результати каталітичного дегідрохлорування на досліджуваних каталізаторах

Каталіза- тор	t, год	T, °C	Об'ємна швидкість подачі, год <sup>-1</sup>	C <sup>o</sup> <sub>ТХЕ</sub> , об.%	X, %	Селективність,%			
						ВХ	ВДХ	транс- ДХЕ	цис- ДХЕ
MgO	0.5	190	180	8.4	63	0	97	1	1
	2	190	180	8.4	14	0	87	8	4
	2.2	190	180	8.4	12	0	83	9	6
CaO	1	200	180	1.9	20	4	86	8	0
	4	300	180	1.9	100	36	55	7	1
	5	200	180	1.9	4	17	43	7	31
SrO	1.	298	214	10.2	100.0	2.8	91.0	5.4	0.8
	3	298	214	10.2	84.1	6.8	90.1	3.0	0.0
	4	298	214	10.2	78.7	5.7	87.7	2.8	3.8
BaO	1.0	250	159	9.8	32.0	0.9	87.5	6.8	4.7
	5	300	159	9.8	29.4	25.3	51.2	10.5	12.9
10% CsCl / SrO	1.3	295	273	11.1	81.2	15.3	34.1	6.5	44.0
	4.1	295	273	11.7	91.1	11.0	35.1	10.1	43.9
	5.0	295	273	12.3	52.3	12.1	29.9	11.0	47.0
10% CsCl / BaO	1	266	201	9.8	100.0	10.1	88.8	1.0	0.0
	2	244	201	9.8	100.0	9.7	87.1	3.2	0.0
	3.5	200	201	9.8	50.1	0.0	98.6	1.4	0.0
10% CsCl MgO / SiO <sub>2</sub>	1.5	200	120	2	48.2	0.5	94.0	3.2	2.2
	5	302	120	2	100.0	3.4	84.9	5.5	6.3
	10	302	120	2	100.0	1.6	85.3	5.7	7.4
PbO	0.5	300	312	5	100.0	2.6	83.9	13.6	0.0
	10.5	301	312	5	99.8	4.1	90.0	5.3	0.6
	12.5	302	312	5	99.9	4.6	89.4	4.7	1.2

Таблиця 2 – Результати визначення питомої поверхні та основних властивостей поверхні оксидних каталізаторів до і після проведення процесу дегідрохлорування

Зразок	До/після роботи	Маса, г	$V_{Ag}$ , адсорбованого, мл	$S_{заг}$ , м <sup>2</sup>	$S_{пит}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{CO_2}$ , мл	$V_{CO_2}$ , моль/м <sup>2</sup> ·10 <sup>19</sup>
MgO	До роботи	1.9730	50.94	240.95	122.1	3.20	0.04
	Після роботи	0.9920	18.37	86.90	87.60	0	0
CaO	До роботи	2.0405	1.03	4.87	2.4	0.4	0.30
	Після роботи	1.0372	0.76	3.6	3.5	0.39	0.29
SrO	До роботи	1.0460	0.70	3.31	3.20	1.33	1.07
	Після роботи	1.0009	0.38	1.8	1.80	0.16	0.24
BaO	До роботи	1.1363	0.73	3.45	3.03	1.50	1.18
	Після роботи	1.1830	1.01	4.78	4.00	1.01	0.57
10%CsCl/ BaO	До роботи	1.5012	0.53	2.52	1.7	1.13	1.2
	Після роботи	1.4518	2.20	10.41	7.1	1.60	0.4
10%CsCl/ SrO	До роботи	0.5140	0.31	1.47	2.8	0.52	0.97
	Після роботи	0.5100	0.54	2.55	5.1	0.07	0.08
PbO	До роботи	5.8418	0.79	3.72	0.64	0.39	0.28
	Після роботи	2.0012	0.40	1.90	0.96	0.22	0.30

### Висновки.

Як видно з результатів, багато каталізаторів виявились неефективними у даній реакції. Це обумовлено малою активністю, швидкою дезактивацією, неможливістю регенерації, а також низькою селективністю до утворення цільового продукту.

Проте, серед них можна виділити PbO і каталітичну систему 10% CsCl MgO/SiO<sub>2</sub>. Вони не містять у своєму складі благородних металів, що суттєво впливає на їх ціну та робить більш доступними. Ці каталізатори відрізняються невеликим вмістом активних компонентів, простотою синтезу, мають достатню активність і селективність до ВДХ. Результати роботи цих каталізаторів можна вважати задовільними, проте необхідно проводити пошук стабілізації їх параметрів.

Значення  $S_{пит}$ , яке знайдено для PbO та є близьким до того, яке вже повідомлялося у літературному джерелі [5] і становить 0,6 м<sup>2</sup>/г та 1,9 м<sup>2</sup>/г відповідно. Відмінність у кількості поглинутого CO<sub>2</sub> і основністю каталізаторів SrO і CaO пояснюється сильними різницями величин питомих поверхонь каталізаторів. Необхідно відзначити і те, що основність поверхні всіх досліджуваних каталізаторів зменшувалася після проведення процесу дегідрохлорування, що є сигналом про дезактивацію каталізатора. Зменшення площі поверхні каталізаторів може бути пов'язане із фазовими перетвореннями, яким сприяє реакція хлорування.

Вища селективність, яку ми спостерігаємо в процесі ДГХ ТХЕ, може

свідчити про те, що утворення ВДХ, цис-ДХЕ, транс-ДХЕ і ВХ відбувається не тільки за рахунок дегідрохлорування, але й іншим чином, наприклад, хімічною взаємодією ТХЕ з каталізатором.

Дослідження систем, заснованих на простих і подвійних оксидах магнію, кальцію, плюмбуму і кремнію є перспективним напрямком в розробці промислового селективного каталізатора дегідрохлорування ТХЕ.

- 
1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2015 році. – К.: Міністерство екології та природних ресурсів України, ФОП Грінь Д.С. – 2017. – 308 с
  2. Трегер Ю.А., Гужновская Т.Д., Интенсификация хлорорганических производств. Высокоэффективные каталитические системы, Москва, “Химия” 1989
  3. Jung C., Zimmermann A., Germ. Patent 529604; Frdl. 1929, 17, 116
  4. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. – 806 с. + таблицы.
  5. Mochida I., Yasumoto Y., Fujitsu H., Kojima Y. Catalytic Dehydrochlorination of 1,1,2-Trichloroethane (TCE) into 1,1-Dichloroethene (DCE) over Cesium Nitrate Supported on Silica Gel. // ChemInform Abstract: – 1992. – Volume 23. – Issue 51
  6. Степасюк Б. В., Зікрата О. В., Гаєвська Т.А., Спаська О.А. Вплив природи поверхні оксидного каталізатора на його активність в реакції дегідрохлорування 1,1,2-Трихлоретану // Інноваційні технології. Київ, 2019. С.343-347

# ЕЛЕКТРОЕКСТРАКЦІЯ МІДІ З КОНЦЕНТРОВАНИХ НІТРАТОВМІСНИХ РОЗЧИНІВ З ЇХ ПОДАЛЬШОЮ РЕГЕНЕРАЦІЄЮ

Більченко О. Ю., Ушаповський Д. Ю., Фроленкова С. В.

---

*НТУУ «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Київ*

---

Сьогодні екологія виходить на перший план, особливо такі зміни стосуються хімічного виробництва. Гостро постає питання регенерації розчинів та їх повернення зворотно на виробництво.

Основним джерелом забруднення навколишнього середовища є важкі метали та концентровані розчини, наприклад травлення. Актуальність роботи полягає в регенерації концентрованих нітратовмісних розчинів для травлення міді шляхом електроекстракції з подальшим поверненням металу у виробництво.

При аналізі літературних даних було виявлено, що для регенерації аміачних розчинів травлення міді методом електроекстракції відомі дослідні установки, які відрізняються надійністю в експлуатації та високою продуктивністю [1-3]. У зв'язку з розробками систем електрохімічної регенерації виник інтерес до нітрато та хлоридо вмісних розчинів травлення.

Мета даної роботи полягає в удосконаленні технології регенерації металеві міді з відпрацьованих нітрато та хлоридо вмісних розчинів травлення методом електроекстракції.

Дослідження проводяться при густинах струму від 10 до 20 А/дм<sup>2</sup>. В роботі використовувалась герметична з катодом із нержавіючої сталі 12Х18Н9 та двома анодами – ОРТА. Шляхом герметизації установки та встановлення двох ємностей поглиначів із розчином К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> було усунуто надходження викидів хлору в атмосферу лабораторного приміщення.

В ході проведених досліджень були розроблені технологічні засади очищення водного середовища та регенерації міді з концентрованих нітратно-хлоридно-сульфатних розчинів методом електроекстракції. Встановлено, що, у досліджуваному розчині з вмістом іонів міді 2 М, за малих густин струму < 5 А/дм<sup>2</sup> на катоді відбувається осадження солеподібних осадів, очевидно CuCl та основних солей міді. За густин струму 10...25 А/дм<sup>2</sup> осаджуються компактні дрібнокристалічні осадки міді. Це пов'язано з інтенсифікацією перемішування розчину, що відбувається внаслідок збільшення катодної густини струму та зменшення міжелектродної відстані. Інтенсифікація перемішування зменшує перенапругу електроосадження міді та підлюговування прикатодного шару [4].

Подальші дослідження будуть спрямовані на удосконалення технологічних засад очищення водного середовища електрохімічними методами, оптимізацію струмового режиму процесу електроекстракції міді та удосконалення напівпромислової установки для регенерації відпрацьованих промислових нітратовмісних травильних розчинів.

- 
1. Скубилин М.Д. Проблемы ресурсосбережения и экологической безопасности в гальванотехнологии / М.Д. Скубилин, А.В. Письменов, Б.А. Гусев // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2004. – №2. – С. 46-51.
  2. Бондаренко А.С. Регенерация травильных растворов при травлении печатных плат.
  3. Блутштейн С. Процесс травления печатных плат / С.Блутштейн // Компоненты и технологии. –2002. –№2. – С.124-125.
  4. Background technology for purification of polluted aquatic environment and regeneration of concentrated waste nitrate-chloride-sulfate industrial solutions, Ushchapovskiy, D.Yu., Linyuchev, O.G., Motronyuk, T.I., Linyucheva, O.V., Bilchenko, O.Yu., / KPI Science News. – 2019. – № 5-6. – С. 95-100.

# КІНЕТИКА ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ МЕТОДОМ АЛЬДОЛЬНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ З ФОРМАЛЬДЕГІДОМ НА В–Р–V–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> КАТАЛІЗАТОРІ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ

Павлюк А. С., Піх З. Г.

---

*Національний університет «Львівська політехніка», Львів*

---

Акрилова кислота (АК) є одною з найбільш цінних речовин органічного синтезу. Завдяки високій реакційній здатності АК, полімерні матеріали на її основі виявляють відмінні експлуатаційні властивості (механічна міцність, високі оптичні властивості, опір до зовнішніх факторів). З огляду на це, АК активно використовується в широкому спектрі виробництв: синтезі САП (суперабсорбентні полімери), виробництві органічного скла, лакофарбової продукції, модифікаційних добавок до бетонів [1-3]. На сьогодні, світовий ринок АК становить ~ \$ 550 мільйонів на рік, 40 країн світу є експортерами АК та понад 100 країн – її імпортують. В результаті, попит на АК з кожним роком зростає. Сьогодні основним методом одержання АК в промисловості є двох стадійне окиснення пропілену, який є речовиною нафтового походження. Тому, зважаючи на стрімко зростаючий попит та високу актуальність АК – розробка нових альтернативних методів її виробництва є важливим завданням [4, 5].

Спираючись на численні праці, особливий науковий інтерес викликає метод газозфазної альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, з огляду на невелику кількість стадій процесу та відносно низьку вартість вихідної сировини, що зумовлює його технологічну та економічну переваги [6, 7]. Однак, промислове виробництво АК за даним методом досі не впроваджено через низьку ефективність існуючих каталізаторів для проведення процесу. Тому, розробка нових каталізаторів є важливим науково-технічним завданням.

Як відомо, найчастіше для реакції альдольної конденсації використовують каталізатори основного типу, які забезпечують високі значення селективності, в той час як показники активності каталізатора залишаються невисокими. Каталізатори кислотного типу навпаки забезпечують вищу конверсію, однак їх використання зумовлює одержання значної кількості побічних продуктів реакції [8 – 10]. В результаті, можна зробити висновок про важливість як кислотних так і основних властивостей для ефективного проведення процесу альдольної конденсації. В результаті, велика кількість наукових праць присвячено розробці модифікованих кислотно-основних біфункціональних каталізаторів. В попередніх роботах встановлено, що каталізатори складу В–Р–V–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> є ефективними для процесу альдольної конденсації оцтової кислоти (ОК) з формальдегідом (ФА) з одержанням акрилової кислоти [11]. Також виявлено значний вплив поруваної структури на активність каталізатора [12]. Відомо, що різні типи обробки носія можуть зумовлювати зміни в його кристалічній структурі, активувати поверхню, та, як результат, змінювати каталітичні властивості.



Тому, вирішено проаналізувати вплив температури обробки носія на активність каталізатора.

Альдольна конденсація є важливою органічною реакцією, через формування нових С-С зв'язків; однак, точний механізм даної реакції на гетерогенних каталізаторах досі не встановлений. Зважаючи на це, актуальною задачею є вивчення кінетики даної реакції та прогнозування її механізму для створення математичної моделі для подальшої оптимізації процесу.

### Результати та обговорення

В попередніх роботах найкращі результати показав каталізатор В-Р-В-В-Ох/SiO<sub>2</sub> на носії силікагель (конверсія X = 74.3%, селективність S = 90.5%, вихід Y = 67.6%), з утворенням побічного продукту ацетону (АЦ). Однак, враховуючи те, що сировиною для виробництва силікагелю є силікат натрію (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), одержаний носій містить домішки іонів натрію та інших металів, які можуть знижувати активність каталізатора. Тому, в якості альтернативи до силікагелю вибрано носій аеросил (А-200). Через використання іншої сировини та методів приготування, аеросил має стабільний якісний склад. Крім того, додатковою перевагою альтернативного носія є його вітчизняне походження (Калуш, Україна). Також, в попередніх роботах встановлений взаємозв'язок гідротермальної обробки носія (ГТО) з активністю каталізатора [13]. Тому, для вивчення впливу ГТО носія на каталітичну активність проведено ряд експериментів. На основі отриманих даних виконано порівняння каталізатори з різними температурами модифікації носія (табл. 1).

Таблиця 1 – Порівняння активності синтезованих каталізаторів

	Конверсія, %	Селективність, %	Вихід, %
Без обробки	66,5	91,2	60,6
ГТО 100	60,7	92,4	56,1
ГТО 125	69,9	93,7	65,5
ГТО 150	71,7	92,3	66,2
<b>ГТО 175</b>	<b>73,1</b>	<b>94,1</b>	<b>68,6</b>
ГТО 200	72,7	91,1	66,3

Одержані результати показують, що гідротермальна обробка при 100°C знижує активність каталізатора. Це може бути пов'язано зі зміною фізико-хімічних властивостей носія, що потребує подальшого вивчення. При збільшенні температури обробки носія від 125°C і вище спостерігається зростання всіх параметрів ефективності процесу, що підтверджує загальний позитивний вплив ГТО на активність каталізатора. Слід також зазначити, що каталізатори на основі аеросилу мають вищі значення селективності

АК (94,1%) порівняно з попереднім найкращим каталізатором на носії силікагель (90,5%), де АЦ є єдиним побічним продуктом. Виходячи з отриманих результатів, каталітична система на основі аеросилу А-200 з температурою обробки 175°C є оптимальною для процесу альдольної конденсації ОК з ФА.

Наступним етапом роботи було проведення кінетичного дослідження реакції конденсації ОК з ФА на каталітичній системі складу В-Р-V-W-O/SiO<sub>2</sub> з температурою ГТО 175 °С. Дослідження проводилися в реакторі проточного типу зі стаціонарним шаром каталізатора та низькою конверсією вихідних реагентів. Вивчено вплив концентрацій реагентів (ОК з ФА) на швидкість їх перетворення та швидкість утворення продуктів реакції. Концентрацію ОК та ФА змінювали в діапазоні 1,12·10<sup>-3</sup> – 3,73·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> та 1,27·10<sup>-3</sup> – 4,22·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> відповідно. Коли концентрація одного з реагентів змінювалася, концентрації інших підтримували постійними, шляхом введення гелію в реакційну суміш. Кінетичний експеримент проводили при чотирьох температурах: 563, 593, 623, 653 К.

З експериментальних даних пораховано, що швидкість утворення АК в присутності цієї каталітичної системи має порядок приблизно 0,7-0,9 за ОК та 0,5-0,7 за ФА, що вказує на гальмування реакції як оцтовою кислотою, так і формальдегідом. Також встановлено, що швидкість утворення ацетону має порядок трохи менший від нульового за ФА і становить від 1 до 2 за ОК. Це підтверджує, що формальдегід не бере участі в утворенні ацетону та гальмує цей процес. На основі цього результату, запропоновано наступну схему реакції, яка продемонстрована на рис. 1:

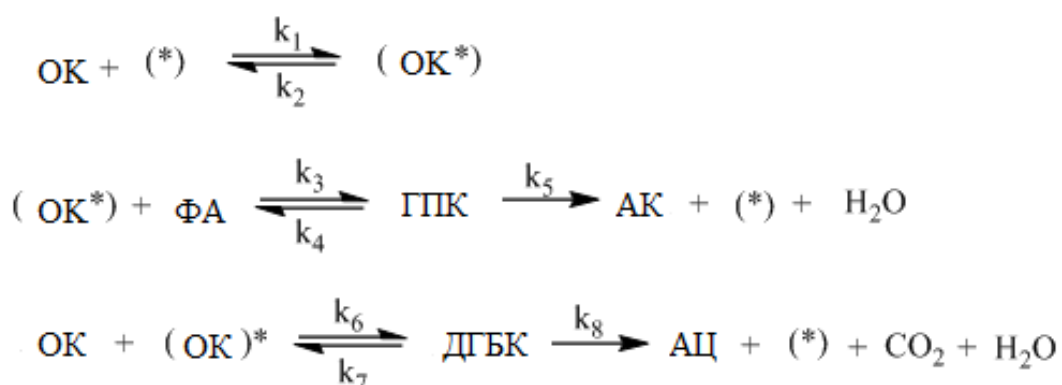


Рисунок 1 – Схема реакції альдольної конденсації ОК з ФА на В-Р-V-W-O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>

де: (\*) – вільний активний центр поверхні каталізатора, (ОК\*) – адсорбована активована молекула ОК (метилена компонента), (ГПК) – адсорбована 3-гідроксипропанова кислота, (ДГБК) – адсорбована 3,3-дигідроксибутанова кислота.

Отримуємо кінетичну модель реакції альдольної конденсації ОК з ФА у газовій фазі (1-4):

$$W_{AK} = \frac{k_1 \cdot K_1^{e\phi} \cdot C_{OK} \cdot C_{\phi a}}{1 + K_1^{e\phi} \cdot C_{\phi a} + K_2^{e\phi} \cdot C_{OK}} \quad (1)$$

$$W_{OK} = k_1 \cdot \frac{K_1^{e\phi} \cdot C_{OK} \cdot C_{\phi a} + 2 \cdot K_2^{e\phi} \cdot C_{OK}^2}{1 + K_1^{e\phi} \cdot C_{\phi a} + K_2^{e\phi} \cdot C_{OK}} \quad (2)$$

$$W_{AII} = \frac{k_1 \cdot K_2^{e\phi} \cdot C_{OK}^2}{1 + K_1^{e\phi} \cdot C_{\phi a} + K_2^{e\phi} \cdot C_{OK}} \quad (3)$$

$$W_{\phi A} = \frac{k_1 \cdot K_1^{e\phi} \cdot C_{OK} \cdot C_{\phi a}}{1 + K_1^{e\phi} \cdot C_{\phi a} + K_2^{e\phi} \cdot C_{OK}} \quad (4)$$

де:

$$K_1^{e\phi} = \frac{k_5 \cdot k_3 \cdot (k_7 + k_8)}{k_7 \cdot k_4 \cdot k_2 + k_7 \cdot k_2 \cdot k_5 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_4 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_5}$$

$$K_2^{e\phi} = \frac{k_8 \cdot k_6 \cdot (k_4 + k_5)}{k_7 \cdot k_4 \cdot k_2 + k_7 \cdot k_2 \cdot k_5 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_4 + k_8 \cdot k_2 \cdot k_5}$$

На основі запропонованих кінетичних рівнянь (1-4) розраховано кінетичні параметри (табл.2).

Таблиця 2 – Константи швидкості кінетичних рівнянь та їхні енергії активації

<b>T, K</b>	<b><math>K_{e\phi 1} \cdot 10^{-2}</math>, дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·с</b>	<b><math>K_{e\phi 2} \cdot 10^{-3}</math>, дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·с</b>	<b><math>k_1</math>, дм<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·с</b>
598	49,36	2,43	0,000006498
623	60,48	4,03	0,00000714
648	75,34	4,93	0,000008346
673	80,96	7,25	0,000009329
<b>E<sub>a</sub>, кДж/моль</b>	<b>22,91</b>	<b>46,74</b>	<b>16,67</b>

На основі одержаних кінетичних закономірностей та математичної моделі реакції проведено оптимізацію досліджуваного процесу. Оптимальними умовами проведення процесу є температура 375°C, час контакту 6 с, за яких конверсія оцтової кислоти становить 63,8%, селективність утворення акрилової кислоти – 94,2%, а її вихід – 60,1%.

В таблиці 3 продемонстровано високе співпадіння теоретично розрахованих та експериментальних даних. Це свідчить про задовільність одержаної кінетичної моделі досліджуваному процесу.

Таблиця 3 – Теоретично розраховані та експериментально одержані значення конверсії ОК, селективності та виходу АК при часі контакту 6 с

Час контакту, 6 с	Конверсія, %	Селективність, %	Вихід, %
Експеримент	64,5	94,1	60,9
Теорія	63,8	94,2	60,1

### Висновки

Синтезовано новий В–Р–V–W–O<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> каталізатор для газофазної альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом в акрилову кислоту з носієм вітчизняного походження та стійким хімічним складом (аеросил А-200). Встановлено, що розроблений каталізатор ефективний у реакції альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом, що дозволяє отримувати акрилову кислоту з виходом 68,7% та селективністю 94,1%. Вивчено кінетичні закономірності проходження реакції альдольної конденсації на цьому каталізаторі. Відповідно до запропонованих кінетичних рівнянь, розраховано кінетичні параметри, які описують реакцію альдольної конденсації оцтової кислоти з формальдегідом на розробленому каталізаторі та виконана оптимізація процесу.

---

1. Flegeau, K., Pace, R., Gautier, H., Rethore, G., Guicheux, J., Visage, C. (2017). Toward the development of biomimetic injectable and macroporous biohydrogels for regenerative medicine. *Advances in Colloid and Interface Science*, 247, 589-609, doi: 10.1016/j.cis.2017.07.012.

2. Yan, B., Mahmood, A., Liang, Y., Xu, B.Q. (2016). Sustainable production of acrylic acid: Rb<sup>+</sup>- and Cs<sup>+</sup>-exchanged Beta zeolite catalysts for catalytic gas-phase dehydration of lactic acid. *Catalysis Today*, 269, 65-73.

3. Xu, X. B., Lin, J. P., Cen, P. L. (2006) *Advances in the research and development of acrylic acid production from biomass*. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14, 419-427.

4. Vitry, D., Morikawa, Y., Dubois, J. L., Ueda, W. (2003). Mo-V-Te-(Nb)-O mixed metal oxides prepared by hydrothermal synthesis for catalytic selective oxidations of propane and propene to acrylic acid. *Applied Catalysis*, 251, 411-424.

5. Kum, S. S., Jo, B. Y., Moon, S. H. (2009). Performance of Pd-promoted Mo-V-Te-Nb-O catalysts in the partial oxidation of propane to acrylic acid. *Applied Catalysis*, 365, 79.

6. Wang, Y. N., Lang, X. W., Zhao, G. Q., Chen, H. H., Fan, Y. W., Yu, L. Q., Ma, X. X., Zhu, Z. R. (2015). Preparation of Cs-La-Sb/SiO<sub>2</sub> catalyst and its performance for the synthesis of methyl acrylate by aldol condensation. *RSC Advances*, 5, 32826-32834.

7. Zuo, C. C., Pan, L. S., Cao, S. S., Li, C. S., Zhang, S. J. (2014). Catalysts, kinetics and reactive distillation for methyl acetate synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 10540-10548.
8. Li, J. H., Tai, J. R., Davis, R. J. (2009). Hydrocarbon oxidation and aldol condensation over basic zeolite catalysts. *Catalysis Today*, 116, 226-233.
9. Ai, M., Fujihashi, H., Hosoi, S., Yoshida, A. (2003). Production of methacrylic acid by vapor-phase aldol condensation of propionic acid with formaldehyde over silica-supported metal phosphate catalysts. *Applied Catalysis*, 252, 185-191.
10. Bailey O.H., Montag R.A., Yoo J.S. (1992). Methacrylic acid synthesis: I. Condensation of propionic acid with formaldehyde over alkali metal cation on silica catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 88 (2), 163-177.
11. Skubiszewska-Zieba, J., Khalameida, S., Sydoruk, V. (2016). Comparison of surface properties of silica xero- and hydrogels hydrothermally modified using mechanochemical, microwave and classical methods. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 504, 139-153.
12. Nebesnyi, R., Ivasiv, V., Dmytruk, Y., Lapychak, N. (2013). Acrylic acid obtaining by acetic acid catalytic condensation with formaldehyde. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6/6(66), 40–42.
13. Кубицька І.І. Основи технології виробництва акрилової кислоти за реакціями конденсації / афтореф. дис. на здобуття вченого звання канд. техн. наук: спец. 05.17.04./ Нац. ун-т «Львівська політехніка». – Львів, 2015. – 21 с.

## КОЛЬОРОВІ ЕМАЛІ ДЛЯ МІДІ ХУДОЖНЬОГО ТА ЮВЕЛІРНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Гуржій В. Є., Нагорна Т. І.

---

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро*

---

У виробництві художніх та ювелірних виробів найчастіше використовуються емалі з токсичними сполуками свинцю. Вони є легкоплавкими, блискучими та мають яскравий колір. Але сполуки свинцю є токсичними та можуть негативно впливати на здоров'я людини. Тому актуальним є питання розробки нових складів екологічних яскравозабарвлених емалей для кольорових металів.

Метою роботи було розробити безсвинцеві склади емалей яскравих кольорів та з їх використанням виготовити художній виріб в національному українському стилі.

Для дослідження використовували базову напівпрозору натрійборосилікатну склоемаль, яка раніше була розроблена на кафедрі хімічної технології кераміки та скла, та має високу якість покриття. До складу вказаної емалі додавали забарвлюючі компоненти та отримували кольорові склофрити. В якості барвників використовували оксиди міді, кобальту, заліза та сполуки  $CdS$ ,  $Se_{me}$  та  $K_2Cr_2O_7$ . Забарвлення таких емалей відбувається за іонним механізмом під час варіння. Слід зазначити, що використовувані в роботі барвникові компоненти потребують різних умов варіння, а саме: варка синіх, зелених емалей відбувається в окислювальному середовищі, а емалі червоних кольорів потребують відновного середовища. Для емалей червоного кольору вказане забезпечується коригуванням складу шихт та застосуванням необхідних сировинних матеріалів, а також дотриманням певного режиму варки.

В роботі було розроблено склади та технологічні умови отримання емалей для міді зеленого, синього, червоного та “морської хвилі” кольорів. Дослідні склофрити піддавали помелу та з додаванням органічної зв'язки наносили на елементи виробу, які були попередньо вкриті шаром фондону та білої емалі. Випал покриттів проводили при температурі  $800^{\circ}C$  протягом 3 хв.

З використанням вказаних емалей було розроблено ескіз та отримано готовий виріб – мідний пасок. Для його декорування був обраний традиційний український орнамент – символ восьмикутної зірки, а застосовувана техніка перегородчастої емалі дозволила використати чіткий геометричний малюнок.

Готовий виріб був представлений на конференції 24<sup>th</sup> International Enamellers Congress в Америці, м. Чикаго.

## КОРОЗІЙНА ПОВЕДІНКА БЛИСКУЧИХ НІКЕЛЕВИХ ПОКРИТТІВ В ПАРАХ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

Якубенко В. В., Ущатовский Д. Ю., Лінючева О. В.

---

*НТУУ «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Київ*

---

Блискучі нікелеві покриття широко використовуються в промисловості як захисно – декоративні покриття. Однак існує проблема корозійного руйнування блискучих нікелевих покриттів в побутових умовах, які за жорсткістю можуть бути наближені до тропічного вологого клімату. Встановлення механізму корозії блискучих нікелевих покриттів в парах оцтової кислоти визначає актуальність роботи.

При аналізі літературних даних було виявлено, що до нашого часу не було точно встановлено механізм впливу сірки на корозійну поведінку блискучих нікелевих покриттів. У ряді робіт згадується, що сірка включається в покриття внаслідок введення в електроліт блискоутворювачів, при цьому вона підвищує швидкість корозії даних покриттів. Матуліс [1] встановив, що під час осадження нікелю в присутності сахарину, на катоді одночасно відбуваються дві реакції: гідрування сахарину без відщеплення сірки (сірка з органічним ланцюгом) та з повним відщепленням сірки від молекули з формуванням бензаміду та сульфаміду. Дослідження Буткена та Моцкуте [2] підтвердили, що під час осадження сплаву вміст бензаміду в суміші продуктів розпаду сахарину значно нижче, ніж при звичайному нікелюванні. Також вони зазначили, що стійкість до корозії залежить від способу включення сірки в покриття.

У роботі [3] досліджено вплив сірки на розчинення та пасивацію нікелю в кислому середовищі. Було зроблено висновки, що наявність моношару адсорбованої сірки на нікелі збільшує швидкість розчинення нікелю в активній області та розширює область анодних потенціалів активного розчинення.

Для встановлення механізму корозії блискучих нікелевих покриттів та оцінки якості отриманих покриттів було використано наступні методи: візуальний огляд, зняття поляризаційних кривих, метод неруйнівного енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу (ЕДРФА для прямого вимірювання масової частки хімічних елементів у зразках), растрова електронна мікроскопія (SEM- дослідження поверхні зразків), визначення стійкості в парах оцтової кислоти.

В ході дослідження було встановлено, що підвищення вмісту сірки від 0,049 до 0,25 мас.% у блискучих нікелевих покриттях призводить до збільшення швидкості катодного процесу відновлення кисню в 6 мл/л розчині оцтової кислоти у два рази.

На основі вимірювання потенціалів блискучих нікелевих осадів у парах оцтової кислоти, встановлено, що корозія блискучих нікелевих осадів, як з вмістом сірки 0,049 мас.% так і 0,25 мас.%, може відбуватись лише з кисневою деполіаризацією (потенціал близько 0 В (НВЕ)).

На основі SEM-досліджень видозміни поверхні нікелевих осадів в

процесі експонування у парах концентрованої оцтової кислоти встановлено утворення «стільникової» структури продуктів корозії. Запропоновано схему процесу корозійних руйнувань блискучих нікелевих покриттів в парах оцтової кислоти, яка демонструє формування на поверхні металу короткозамкнених гальванічних елементів, катодами у яких виступають сірковмісні сполуки (сульфіди) нікелю, а анодом поверхня металу основи.

Запропоновано способи підвищення корозійної стійкості блискучих нікелевих покриттів шляхом додаткового нанесення фінішних шарів з композицій пасиваторів або кремнійорганічних сполук. Запропоноване додаткове промаслювання фінішних покриттів мінеральним мастилом дало змогу суттєво підвищити їх захисні властивості та корозійну стійкість нікелевих покриттів у цілому.

---

1. Матулис, Ю. Ю. Блестящие электрохимические покрытия / Ю. Ю. Матулис. – Вильнюс: Минтис, 1969. – 615 с.

2. R. V. Butkene and P. V. Motzkute, 19 Reap. konf. electrochem. Lit. SSSR, Vilnius, 1983.

3. J. Oudar. Role of adsorbed sulphur in the dissolution and passivation of nickel and nickel-sulphur alloys/ J. Oudar, P. Marcus//J. Applications of Surface Science Volume 3, Issue 1, July 1979, Pages 48-67



## НОВІ МОЖЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ КАРОТИНОВМІСНИХ ХАРЧОВИХ ЕМУЛЬСІЙ

Карабут В. О., Вашкевич О. Ю.

---

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро*

---

Каротиноїди є незамінними речовинами, вони не синтезуються в організмі людини, проте є корисними для її здоров'я. Їх біологічний спектр впливу починається від фотозахисної, антирадикальної, антиоксидантної, А-вітамінної функцій і до взяття участі у регуляції ензиматичної активності.

Незважаючи на велике число продуктів, що містять каротиноїди, їх кількість у раціоні людини є недостатньою через їх термонестабільність та сезонність овочів та фруктів. Тому необхідно штучно насичувати продукти харчування такими біологічно-активними речовинами.

Важливим є сировина та спосіб отримання каротиноїдів.

Рослини роду *Tagetes L.*, однорічні трав'янисті рослини родини айстрових, є популярною сировиною для отримання каротиноїдів. Вони цікаві тим, що не входять до раціону людини, та є багатими на біологічно-активні речовини.

Як спосіб виділення каротиноїдів обрали екстракцію. Дослідження показали, що додаткова термічна обробка рослинної сировини (до 80°C) збільшує вихід каротиноїдів в екстракті. Такий результат деякі вчені пояснюють руйнуванням клітинної структури (змінюю фізіологічного стану клітинної стінки), тобто при екстрагуванні з лікарської рослинної сировини відбувається дифузія БАР із внутрішніх структур частинки матеріалу.

Екстрагентами обрали: етиловий спирт 96%, соняшникова олія, ацетон, петролейний ефір та суміш соняшникової олії з харчовими ПАВ (лактилат натрію та гліцерин моностеарат 90). Ефективними розчинниками вважають петролейний ефір та ацетон, які можуть забезпечувати повне виділення каротиноїдів. Проте очищення екстракту від органічних екстрагентів є дуже трудомістким. Цікавими для подальшого використання в харчовій та косметичній промисловості є саме масляні екстракти з використання ПАВ:

– суміш масла та харчових ПАВ є безпечним екстрагентом, крім того вони дозволяють отримати концентрат біологічно-активних речовин у вигляді емульсійної системи і робить їх придатними до використання у харчовій продукції та косметичних засобах;

– ліпіди покращують засвоєння каротиноїдів;

– наявність ПАВ полегшує дифузію каротиноїдів з клітин рослини в екстрагент.

# ОДЕРЖАННЯ ЦИРКОНІЄВИХ КОАГУЛЯНТІВ ІЗ РІЗНОЮ ОСНОВНІСТЮ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

Анохіна А. О., Смотраєв Р. В.

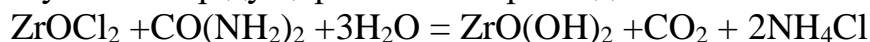
*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро*

Одним з найпоширеніших і відомих методів видалення фосфатів і зважених частинок зі стічних вод є процес коагуляції. Коагуляція – це процес, який забезпечує агломерацію дрібних частинок у більші флоки, які можна видалити швидше та ефективніше, ніж малі частки. Під час цього процесу необхідно використовувати спеціальні хімічні речовини – коагулянти, для забезпечення швидкого та високоефективного процесу осадження протягом очищення стічних вод.

Найбільш поширені коагулянти – це коагулянти на основі алюмінію. Але ці коагулянти мають низку недоліків, як то зниження ефективності при низькій температурі, можуть бути причиною хвороби Альцгеймера тощо. Тому пошук ефективних неорганічних коагулянтів, або методів підвищення їх ефективності наразі є актуальною науково-прикладною задачею.

Мета роботи – розробка ефективних коагулянтів на основі преполімеризованого оксихлориду цирконію, що мають різний ступінь преполімеризації (основність), для очищення води від зважених домішок та фосфат-іонів.

Для одержання коагулянтів був використаний метод сумісного гідролізу оксихлориду цирконію із карбамідом:



Цей метод використовують для повільного контрольованого гідролізу солей металів і дозволяє керувати ступенем гідролізу рівномірно у всьому реакційному об'ємі без локальних пересичень [1, 2].

Для досліджень було отримано преполімеризовані коагулянти із основністю (%): 0; 33; 51; 58; 80. Концентрація  $\text{ZrO}_2$  у рідкому коагулянті – 12% (мас.). Досліджувані дози коагулянтів: 0,25-2,0 ммоль-Ме/л.

Ефективність коагулянтів досліджували на модельній стічній воді складу (мг/л): ортофосфати – 15; зважені речовини – 100. Досліджено видалення мутності, зважених частинок та ортофосфатів. Для порівняння ефективності коагулянтів на основі преполімеризованого оксихлориду цирконію були використані промислові коагулянти на основі преполімеризованого оксихлориду алюмінію: РАХ-18 – основність 41% (Kemira, Швеція); РАХ-17 – основність 43% (НБК СВК, Україна).

Було визначено, що при низьких дозах (0,25 ммоль/л) преполімеризовані коагулянти на основі цирконію ефективно удають зважені частинки та мутність (ступінь очищення близько 90%). Найбільш ефективним є коагулянт зі ступенем преполімеризації 51% (ступінь очистки води від мутності 91%). При підвищенні дози цих коагулянтів до 1,5 ммоль/л ступінь очищення від мутності та зважених частинок збільшується до 97-100%.

Ступінь очищення води від ортофосфатів досягає 97-99% при дозі

коагулянтів 1,5 ммоль/л в незалежності від типу коагулянту. У той же час, при низьких дозах коагулянтів ступінь очищення коагулянтів на основі цирконію із низьким ступенем преполімерізації значно вищий ніж промислових коагулянтів.

Отже, можна зробити наступні рекомендації з використання розроблених коагулянтів, а саме:

– стічну воду із низькою концентрацією ортофосфатів доцільно очищувати коагулянтами із ступенем гідролізу 33-51%: доза коагулянту 0,5 ммоль/л, ступінь очищення від мутності та зважених частинок складатиме близько 97%.

– стічну воду, що містить ортофосфати доцільно очищувати цими ж коагулянтами із дозою 1,5 ммоль/л, що дозволить очистити воду від всіх досліджуваних домішок на 99%.

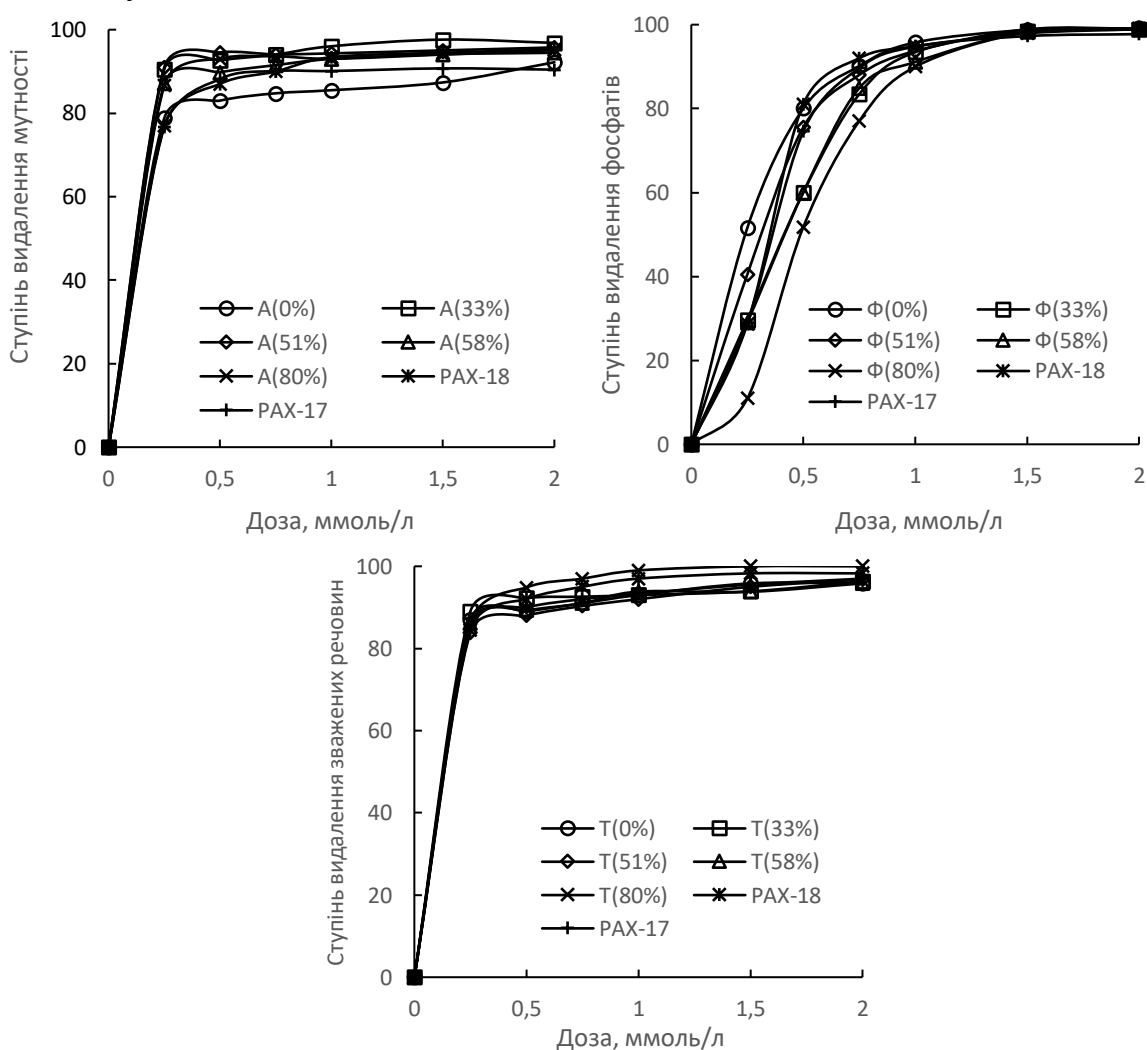


Рисунок 1 – Залежність ступеню видалення мутності (а), ортофосфатів (б) та зважених речовин (в) від дози коагулянтів

1. Sorochkina K., Smotraiev R., Chepurna I. Zirconium and aluminum oxyhydroxides particles formation during sol-gel process. Coll. and Surf. A: Physicochem. and Eng. Asp. 2015, 484, 56–61.

2. R.V. Smotraiev, E.O. Sorochkina, A.V. Dzuba, Y.D. Galivets Sorbents based on xerogels of zirconium, aluminum and manganese oxyhydroxides. Odes'kyi Politechnichniy Universytet. Pratsi, Issue 1(48), 2016

# ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ ФРАКЦІЇ C<sub>9</sub> У ЗВОРОТНІЙ ЕМУЛЬСІЇ

Коновалова Л. С.

---

*Національний університет «Львівська політехніка», Львів*

---

Споживання в хімічній промисловості значної кількості продуктів природного походження зумовило потребу у використанні їх синтетичних аналогів. Серед штучно одержаних замінників широко використовуються олігомери (вуглеводневі смоли) аліфатичного та ароматичного ряду, які отримують на основі побічних продуктів нафтопереробки. Відомі також за торговою назвою – "нафтополімерні смоли".

Однією з головних складових забезпечення рентабельності хімічного виробництва є їх кваліфіковане використання. Утилізація відходів нафтохімічних виробництв одночасно вирішує екологічні проблеми та дозволяє отримувати дешеві продукти на основі вторинної сировини. Одним з основних методів використання побічних продуктів піролізу є одержання на їх основі олігомерів (вуглеводневих смол).

Актуальною задачею є розробка технології одержання олігомерів, та вдосконалення існуючих технологічних процесів на основі вуглеводневої фракції C<sub>9</sub> – побічного продукту піролізу виробництва етилену. Розширення асортименту олігомерів у відповідності до запитів промисловості, скорочення витрат матеріалів і енергоресурсів з метою збільшення виходу продукту і покращення його фізико-хімічних і експлуатаційних характеристик.

Існуючі технології синтезу олігомерів на основі вуглеводневої фракції C<sub>9</sub> мають ряд суттєвих недоліків: висока температура (453-473 К) і тривалість процесу (6-8 год.) – для ініційованого і термічного методів; необхідність додаткової стадії відмивання каталізатора та високий показник колірності олігомерів – для каталітичного методу. Складним і енергозатратним є виділення цільового продукту із розчину вуглеводнів.

Низькотемпературна (303-333 К) емульсійна олігомеризація дозволяє проводити олігомеризацію вуглеводнів фракції диспергованих у середовищі води. Вуглеводневі смоли одержані таким чином характеризуються невисоким показником кольору та вузьким діапазоном молекулярно-масового розподілу.

У роботі було досліджено емульсійну олігомеризацію вуглеводневої фракції C<sub>9</sub> у зворотній емульсії.

У першому розділі роботи було встановлено оптимальні умови та рецептуру олігомеризації у зворотній емульсії.

Склад реакційної суміші:

Дисперсійне середовище – фракція C<sub>9</sub>;

Дисперсна фаза – вода;

Емульгатор 2-го роду – полігліцерол полірицинолеат, «Естер А»;

Ініціатор (розчинний у дисперсійному середовищі) – пероксид бензоїлу, ди-трет-бутил пероксид;

Для визначення оптимальної концентрації емульгаторів, досліджували зміну поверхневого натягу фракції С9 за розчиненням у ній емульгаторів з різним значенням концентрації (0,1-1,6%). Для дослідження поверхневого натягу розчину емульгаторів та їх оптимальної концентрації, використовували сталагмометрію.

Було встановлено, що оптимальна концентрація ПГПР – 0,8%, а для «Естеру А» – 0,6%.

Для визначення оптимального співвідношення компонентів дослідження проводили при таких умовах: концентрація ПГПР 0,8%мас, концентрація пероксиду бензоїлу 1%мас, при температурі 333 К, час – 3 години. Були досліджені такі об'ємні співвідношення компонентів [фракція С9] : [вода]: [1:1], [1:2], [1:3], [1:4], [2:1], [3:1].

Було встановлено, що оптимальним є співвідношення [фракція С9] : [вода] = [3:1], яке забезпечує одержання вуглеводневої смоли з найвищим виходом.

Для визначення оптимальних концентрації ініціатора та температури реакції дослідження проводили у температурному інтервалі 303-353 К при концентраціях ініціаторів у перерахунку на фракцію С9 – 0,5; 1,0; 1,5%мас. Як ініціатори використовували пероксид бензоїлу та ди-трет-бутил пероксид.

Було встановлено, що оптимальною концентрацією ініціатора є 1%, а температурою – 353 К. Кращий вихід продукту спостерігається при використанні ди-трет-бутил пероксиду.

Для визначення впливу характеристик води використовували дистильовану, водопровідну та знекиснену воду.

Було встановлено, що використання дистильованої і знекисненої води є недоцільним, оскільки вихід продуктів та їх фізико-хімічні властивості незначно залежать від цього фактору.

У другому розділі роботи було досліджено використання непрореагованих вуглеводнів, визначено структуру та властивості вуглеводневих смол.

Особливістю низькотемпературної олігомеризації є те, що цінний компонент фракції С9 – дициклопентадієн (ДЦПД) не вступає у реакцію вільнорадикальної полімеризації і є малоактивним у реакціях кополімеризації. Тому для забезпечення маловідходності і максимального ступеня переробки вуглеводневої сировини запропоновано здійснювати коолігомеризацію фракції С9 в дві стадії. Перша стадія – низькотемпературна дисперсійна олігомеризація, а друга стадія – докоолігомеризація ( $T = 453$  К) в розчині непрореагованих залишків фракції С9 дисперсійної олігомеризації.

Використання вуглеводневих смол у лакофарбовій промисловості та антикорозійних покриттях обумовлено в першу чергу легкою доступністю. Вони мають ряд цінних властивостей: стійкість до дії кислот, води та лугів, досить високі діелектричні властивості, високу адгезію. Для встановлення можливого подальшого застосування одержаних олігомерів було

досліджено поведінку вуглеводневих смол у різних агресивних середовищах.

Середовища для проведення дослідження: кисле (10% розчин соляної кислоти); лужне (10% розчин гідроксиду натрію); 10% розчин хлориду натрію; нейтральне (дистильована вода).

Встановлено, що у кислому (10 % соляна кислота) і лужному (10% гідроксид натрію) та у нейтральному середовищах композиції відносно стійкі протягом 33 діб, що характеризує їх високою тривкістю в нейтральних й агресивних середовищах.

Для встановлення складу одержаних смол використовували ІЧ-спектр.

Олігомери, одержані емульсійною коолігомеризацією, містять у своєму складі стирен-вінілтолуенові ланки. При коолігомеризації непрореагованих вуглеводнів отримують смолу з високим вмістом циклопентадієнових ланок, і в меншій мірі ланок стирену і вінілтолуену, які не вступили в реакцію на першій стадії процесу.

За своїми властивостями усі одержані олігомери відповідають регламентованим значенням показників згідно ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нафтополімерну лакофарбову синтетичну.

---

1. Думский Ю. В. Химия и технология нефтеполимерных смол / Ю. В. Думский, Б. И. Но, Г. М. Бутов. – М.: Химия. 1999. – 312 с.

2. Фуч У.В. Вивчення впливу природи емульгатора на процес коолігомеризації в емульсії вуглеводневої фракції / У.В. Фуч, Б.О.Дзіняк, Р.О. Субтельний // Восточно-Европейский журнал передових технологій. Технологии органических и неорганических веществ. – 2015.- №4/6 (65). – С.54-57.

3. Фуч У.В. Коолігомеризація ненасичених вуглеводнів фракції С9 у зворотніх емульсіях / У. В. Фуч, З.Ю. Савчин, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк // Науковий Вісник НЛТУ України. Технологія та устаткування лісовиробничого комплексу. – 2015. – №25.3. – С. 178–183.

4. Дисперсійна коолігомеризація суміші ненасичених вуглеводнів фракції С9 [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.04 / Оробчук Оксана Михайлівна ; Нац. ун-т "Львів. політехніка". – Львів, 2015. – 21 с. : табл., рис.

5. Оробчук О.М., Субтельний Р.О., Мареш З.Ю., Дзіняк Б.О. Двостадійний спосіб ініційованої коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С9 // Вісник Нац. ун-ту «Львів. політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування : зб. наук. пр. Л. : Вид-во Нац. ун-ту «Львів. політехніка», 2014. – № 787 . – С.153-157.

6. Субтельний Р. Хімічна стійкість та вологопоглинання вуглеводневих смол / Р. Субтельний, М. Підсадок, О. Оробчук, Б.Дзіняк // ІХ міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості». Матеріали конференції Львів, 14–18 травня 2018 р.. – 2018. – С. 306–309.

## ОТРИМАННЯ КОЛЬОРОВИХ ЕМАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ ПІГМЕНТНИМ СПОСОБОМ ЗАБАРВЛЕННЯ

Загорулько Ю. Ю., Рижова О. П., Науменко С. Ю.

---

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро*

---

Емалювання металевої основи дозволяє вирішувати питання дизайну виробів побутового і промислового призначення, у тому числі з використанням їх декоративно-художньої ручної і автоматизованої обробки. Тому отримання кольорових склоемалевих покриттів для різних металів та моделювання їх кольору згідно заданим характеристикам не залежно від базової емалі є актуальною темою.

Метою роботи було отримання забарвлених склопокриттів з широким спектром кольорів на основі трьох основних: жовтий-синій-червоний, використовуючи симплекс-решітчастий план та за допомогою отриманих даних удосконалити програму «COLOR», яка забезпечує передбачення кольору за співвідношенням пігментів.

В якості основи для отримання яскраво-забарвлених склопокриттів використовували безфтористі емалі №16 та №32, які були раніше розроблені на кафедрі ХТКС УДХТУ та емалі ЕСП-210+210н з ТОВ «Новомосковський посуд», а також емаль №1095 виробництва міжнародної компанії FERRO .

Для забарвлення покриттів використовували пігменти: червоний 1038, синій 109, жовтий 237963 у кількості 6 : 4 : 4 мас.ч. відповідно, які додавались на помел у різних співвідношеннях згідно з планом Шеффе. Шлікер наносили на підготовлені металеві зразки і випалювали в інтервалі температур 780 – 840°C протягом 4 хв (оптимальна температура 800°C). Найбільш якісними виявилися покриття на основі складів №16 і №1095, при додаванні всіх видів пігментів. Тому подальші дослідження проводились на їх основі. Було виявлено, що при однаковому співвідношенні пігментів, колір покриттів змінюється в залежності від основи, в яку вони вводяться. Так покриття на основі складу №16 мали кольори різних відтінків більш затемнені, ніж на основі №1095. При цьому спектр кольорів був найрізноманітніший: жовтий – помаранчовий – червоний – фіолетовий – синій – зелений – коричневий – сірий. Коефіцієнт дзеркального відбиття при 800°C змінювався в межах 42-59% для емалі № 16 і 50-64% для емалі № 1095.

На основі результатів були отримані математичні моделі, які використовувались для удосконалення комп'ютерної програми «COLOR», що дає можливість прогнозування колірних характеристик емалевих покриттів, які забарвлені пігментами у визначених співвідношеннях.

# ПОВЕРХНЕВА МОДИФІКАЦІЯ ГРАНУЛЬОВАНИХ НІТРАТІВ ЦЕЛЮЛОЗИ ЛАКОВИМ СПОСОБОМ АКТИВНИМ ПЛАСТИФІКАТОРМ

Середа В. І., Яковлев Є. В.

---

*Шосткинський інститут Сумського державного університету, Шостка*

---

Важливе значення в хімічній промисловості має проблема модифікації полімерних матеріалів з метою надання їм необхідних фізико-хімічних, механічних та балістичних характеристик. Одним з ефективних методів регулювання характеристик полімерних матеріалів є поверхнева модифікація. В застосуванні до гранульованих нітратів целюлози це досягається шляхом насичення поверхневих шарів гранул (сорбційне насичення). Такий підхід використовується для підвищення експлуатаційної ефективності полімерних виробів [1, 2, 3]. Зокрема, насичення поверхневих шарів гранул на основі нітратів целюлози низькомолекулярними речовинами, які мають пластифікуючу дію відносно нітратів целюлози, дозволяє забезпечити необхідні характеристики енергонасичених матеріалів [3, 4].

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 [5]. Його введення може здійснюватися, наприклад, при приготуванні нітрат целюлозної маси або лаку.

В цій роботі в якості джерела нітроефіру використовували баліститний матеріал, що містить його  $40 \pm 0,9\%$ . Цей матеріал розчиняли в етилацетаті, а отриманий лак диспергували у водному середовищі. Утворену емульсію змішували з гранулами нітрату целюлози, заздалегідь виготовленими лаковим способом [6]. Процес насичення проводили при температурі  $20^\circ\text{C}$ . В ході дослідів варіювали час насичення –  $\tau$ , а також модуль емульсії –  $m_e$ , який є масовим відношенням води і лаку в емульсії і характеризує концентрацію нітроефіру в дисперсійному середовищі.

Аналіз включав визначення вмісту нітроефіру в нітратцелюлозних гранулах, оцінку фізичного стану полімерної основи гранул в процесі насичення нітроефіром.

В результаті проведених експериментальних досліджень встановлені кінетичні закономірності процесу насичення нітратцелюлозні гранул активним пластифікатором. З цих залежностей випливає, що в процесі насичення досягається рівноважний стан, а відповідне йому значення рівноважного вмісту нітроефіру в гранулах залежить від величини відношення води і складу, що використовується для насичення. Зі збільшенням цього відношення значення рівноважного вмісту нітроефіру зменшується. Аналіз мікрофотографій зрізів насичених нітроефіром гранульованих нітратів целюлози дозволяє зробити висновок, що фізичний стан, а відповідно структура досліджуваних гранул змінюється в залежності



від величини відношення води і складу, що використовується для насичення, а також часу насичення.

Встановлені закономірності процесу насичення гранульованих нітратів целюлози показали, що математичний опис цього процесу на основі рішення рівняння дифузії Фіка в даному випадку не має достатніх підстав.

На підставі експериментальних досліджень запропоновані емпіричні залежності для розрахунку кількості нітроефіру, що перейшов в гранульований нітрат целюлози. За цією кількістю розраховується основна його енергетична характеристика – питома теплота горіння.

- 
1. Бабич Р. Прочнее, тверже, долговечнее/ Р.Бабич//Полимеры – деньги. – 2006, № 3.
  2. Будовская Л.Д. Диффузия н-фторалкил(мет)акрилатов в фторполимерные сетчатые матрицы/ Л.Д. Будовская, В.Н. Иванов, В.И. Коник, Л.Н. Оскар, Л.Ю. Тихонова, В.В. Шиманин//Высокомол. соед., А. 1988. Т 30, № 7. – С. 1528-1533.
  3. Михайлов Ю.М. Порох флегматизированный//Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь/ Под ред. Б.П. Жукова. – М.:Янус – К, 2000. – С. 435-437.
  4. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Г. Парфит, К. Рочестер. – М.: Мир, 1986. – 488 с.
  5. Пат. 3732130 США, МПК С 06 D 5/06. Тринитроаминогуанидиновый порох с неокисленным пластификатором / Flanagan J.E., Hanry V.E. Заявл. 14.10.71; опубл. 08.05.73.
  6. Лукашов В.К. Ефіри целюлози. Гранулювання лаковим способом / В.К. Лукашов, Є.М. Никонов, Т.П. Мороз, Т.М. Старикова, В.В. Ключкин // Хімічна промисловість України. – 2009. – №2. – С. 20-24.

## ПОГЛИНАЛЬНІ ОЛИВА

Савченко В. В.

---

*НТУ «Харківський політехнічний інститут», Харків*

---

Бензолні вуглеводні відносяться до найважливіших хімічних продуктів, на основі яких базується сучасний органічний синтез. В усіх технічно розвинутих країнах спостерігається стійкий ріст споживання бензола, толуола, ксилолів, які являються основними складовими сирового бензолу.

В даний час відбулося погіршення якості олива і підвищення його схильності до осадоутворення. В зарубіжних оливах не нормується вміст фенолів, що є важливим показником якості олив. Також має місце знос оливопроводів і трубного пучка печі вогневого нагріву олива, скорочення витрати олива на зрошення скрубєрів і дистиляцію, низька інтенсивність роботи регенераційної колони. В зв'язку з цим збільшується втрата бензолних вуглеводнів і підвищення витрати олива. Тому певний практичний інтерес представляє аналіз технології і експлуатаційних властивостей поглинального олива, забезпечуючи ефективне вилучення бензолних вуглеводнів із коксового газу.

Актуальність наукової роботи полягає у підвищенні інтенсивності і ефективності вловлювання бензолних вуглеводнів розширеними методами досліджень поглинального олива.

Метою даної роботи є дослідження експлуатаційних властивостей поглинальних олив та надання рекомендацій щодо зниження втрат бензолних вуглеводнів і зниження витрат олив.

На більшості вітчизняних заводів в якості поглинача для вловлювання бензолних вуглеводнів із коксового газу застосовують кам'яновугільне поглинальне оливо. Гарне поглинальне оливо повинно володіти наступними властивостями:

1. достатня поглинальна здібність по відношенню до всіх компонентів сирового бензолу при низьких температурах і мала концентрація їх в газі, а також хороша здібність легко виділять їх при нагріві;

2. температура початку кипіння поглинального олива повинна бути значно вище температури кипіння поглинальних компонентів сирового бензолу, щоб при відгоні сирового бензолу в нього потрапляла мінімальна кількість поглинача;

3. достатня фізико-хімічна стійкість, яка забезпечує стабільність поглинальних властивостей олив при тривалій роботі;

4. оптимальна в'язкість, при якій може бути досягнуто рівномірне і вільне стікання олива по насадці скрубєра;

5. мінімальна теплоємність, при якій витрата тепла на нагрів олива при відгоні сирового бензолу буде невисока;

6. оливо повинно не утворювати з водою емульсій і легко відстоюватись від води.

В якості кам'яновугільного поглинального олива застосовують

фракцію кам'яновугільної смоли, яка википає в межах 230-300°C. Для використання указаної фракції в якості поглинача сирого бензолу вона попередньо піддається хімічній очистці для видалення фенолів і піридинових основ.

Свіже кам'яновугільне оливо повинно відповідати наступним технічним умовам (оливо не повинно давати осаду при охолодженні до температури 0°C):

Густина, кг/м<sup>3</sup> – 1040

Вміст води, % не більше – 0,5

Відгін до 230°C, % не більше – 1

Відгін в інтервалі 230-300°C, % не більше – 95

Вміст фенолів, % не більше – 0,7-0,8

Вміст нафталінна, % не більше – 8-13

В'язкість при 230°C, °Е, не більше – 2

Молекулярна маса – 170-180

Вміст фенолів в оливі обмежується тому, що вони утворюють з водою емульсії, які важко розділяються і підвищують в'язкість олива.

Підвищений вміст низькокиплячих фракцій призводить до зростання в сирому бензолі баластних компонентів, тому що при дистиляції насиченого бензолними вуглеводнями олива вони переходять в сирій бензол, збільшуючи вихід сольвент-нафти, киплячій, як правило, вище 180°C. Встановлення мінімального відгону до 300°C забезпечує малий вміст в оливі висококиплячих компонентів, що володіють підвищеною в'язкістю і схильні до утворення осадів. Випадання кристалічних осадів на насадці скрубєрів і в зрошувальних пристроях є однією з серйозних причин, що призводять до погіршення роботи абсорбційної апаратури і до значного підвищення витрати олива.

Втрата поглинальним оливом значної частини легких фракцій з сирим бензолом підвищує температуру кристалізації олива, що викликає необхідність підвищення температури уловлювання навіть в холодну пору року. На практиці це призводить до зменшення ступеня уловлювання бензолних вуглеводнів. Перевагою кам'яновугільного поглинального олива є його велика поглинальна здатність. Тому енергетичні витрати, пов'язані з перекачуванням оборотного олива, будуть менше. Кам'яновугільне оливо добре відділяється від води, не утворюючи стійких емульсій.

Недоліком кам'яновугільного поглинального олива є його недостатня хімічна стійкість. У процесі тривалої роботи збільшуються густина олива і його в'язкість, а також підвищується температура його кипіння, знижується кількість відгону до 300°C, збільшується молекулярна маса (з 170-180 до 200-220).

Ці зміни якості олива пов'язані з відгонкою його легко закипаючої складової при багаторазовому нагріванні, з ущільненням (полімеризацією) олива від впливу на нього компонентів коксового газу (кисню, сірководню і ненасичених сполук). Утворені полімери розчиняються в кам'яновугільному оливі, знижуючи його поглинальну здатність. При накопиченні

в поглинальному оливі значної кількості полімерів вони можуть випадати з нього у вигляді осадів, які забивають насадку скрубєрів і погіршують процес уловлювання бензолних вуглеводнів.

Було розглянуто оливи вітчизняних і зарубіжних заводів. Після їх аналізу можна зробити висновки що:

1. Дані вхідного контролю не завжди дозволяють адекватно оцінювати якість свіжого олива і в поєднанні з економічними критеріями правильно вибрати найкращі зразки поглинача.

2. Вибір постачальника свіжого олива в значно мірою визначає видатковий коефіцієнт поглинального олива, а також його винесення з очищеним коксівним газом і вплив на роботу цеху сіркоочищення.

3. Пропонується визначити додаткові показники якості свіжого олива, що впливають на експлуатаційні умови роботи бензолного відділення, такі як здатність до емульгування, рН водної витяжки олива, здатність поглинання сірководню.

4. В процесі експлуатації олива необхідно додатково визначити рН водної витяжки олива, корозійну агресивність олива, в'язкість, коксове число. Це дозволяє вчасно припинити небажані процеси погіршення якості олива.

5. Витрата поглинального олива і його схильність до осадоутворення можуть бути знижені за рахунок зниження виносу пилоподібних класів з камер коксування. Контроль за даним процесом вионується визначенням механічних домішок у маслі.

6. Швидкість корозії Сталь 3 в водній витяжці з полімерів по відношенню до оборотного олива підвищується вдвічі, що говорить про важливість роботи регенератора для виведення агресивних солей, що викликають корозію.

7. Зниження ступеня уловлювання бензолних вуглеводнів за рахунок низької якості поглинального олива може бути компенсовано збільшенням його подачі на бензолні скрубєри.

---

1. MarekVecer. Life cycle of was hoil for benzol absorpion from coke oven gas / MarekVecer, IvanKoutnik, KamilWichterle // Chem. Eng. Technol. – 2019. – № 42(00) – P. 1-8.

2. Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [Под ред. Е.Т. Ковалева]. – Харьков: ИД «ИНЖЭК», 2009. – 450 с.

3. Белов К.А. Интенсификация работы бензолных отделений на коксохимических заводах / Белов К.А., Лазорин С.Н. – Харьков, 1988. – 141 с.

4. Гребенюк А.Ф. Улавливание химических продуктов коксования / А.Ф. Гребенюк, В.И. Коробчанский, Г.А Власов, С.И. Кауфман. – Донецк: Східний видавничий дїм, 2002. – 228 с.

5. Банников Л.П. Регрессионный анализ параметров технологического процесса улавливания бензолных углеводородов из коксового газа / Л.П. Банников // Кокс и химия. – 2014. – № 11. – С. 30-33.

6. Чешко Ф.Ф. О некоторых особенностях низкопиролизированных каменноугольных смол / Ф.Ф. Чешко, Н.П. Скрипченко, Л.П. Банников, В.В. Карчакова, Э.Е. Прохач // Кокс и химия. – 2014. – № 6. – С. 34-38.
7. Машек В.О. О качестве каменноугольного поглотительного масла / В.О. Машек // Кокс и химия, 2003. – №3. – С. 50-51.
8. Лейбович Р.Е. Технология коксохимического производства / Лейбович Р.Е., Яколева Е.И., Филатова А.Б. – М., «Металлургия», 1982. – 360 с.
9. Назаров В.Г. Перспективные технологии обработки коксового газа / В.Г. Назаров, Б.Д. Зубицкий // Кокс и химия, 2008. – №2. – С. 35-41.
10. Нестеренко С.В. Коррозионная активность каменноугольного поглотительного масла и стойкость конструкционных материалов оборудования бензольных отделений / С.В. Нестеренко, Л.П. Банников, Ю.Н. Скрипий, И.А. Клемин // Кокс и химия. – 2018. – № 4. – С. 40-46.

## РОЗРОБКА АСОРТИМЕНТУ ДИЗАЙНЕРСЬКОГО КАРТОНУ

Степаненко А. О., Сverdліковська О. С.

---

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро*

---

Дизайнерський папір – це вид картонів, виготовлених з целюлози без додавання макулатури.

Основні властивості паперу: білизна, гладкість, пружна еластичність, пластичність, вибраність, непрозорість, міцність поверхневого шару, площинність.

Мета роботи: розробка нових складів і розширення спектру екологічного дизайнерського картону низької вартості.

Методика синтезу дизайнерського паперу: підготовка вторичної сировини, розмол паперової маси, підготовлюємо розчини для синтезу, підготовка розчинів для синтезу, проведення синтезу, витримка протягом 15 годин, промивка маси, формування маси, сушіння при температурі 30-50°C.

Методика знаходження водопоглинання паперу: проведення випробувань з різних за розміром відібраних аркушів, додатковий зразок для визначення тривалості витримання зразка у певній рідині, заповнювання водою або іншою рідиною, температура рідини повинна бути  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , зважування в тарованому контейнері, зразки для випробувань витримання в рідині протягом часу, у вертикальному стані, результат підбирають з значень: низька стійкість до води –  $5 \text{ хв} \pm 5 \text{ с}$ ; середня стійкість до води –  $30 \text{ хв} \pm 1 \text{ хв}$ ; висока стійкість до води –  $24 \text{ год} \pm 15 \text{ хв}$ , тривалість визначається часом, за яким відбувається просочення зразка, зразки виймають, утримуючи їх у вертикальному положенні, дають стекти з них рідині протягом  $120 \pm 5 \text{ с}$ , підвісивши за один кут, після витримання в легколеткій рідині зразки по одному виймають за допомогою пінцета і дають вільно стекти рідині зі зразка протягом 3 с, надлишок вилучають, помістивши кожний зразок окремо на  $60 \pm 3 \text{ с}$  між двома аркушами фільтрувального паперу і двома скельцями під важок масою  $0,50 \pm 0,01 \text{ кг}$ .

Тривалість моменту виймання кожного зразка до кінця його зважування це повинна перевищувати 120. Визначення водопоглинання проводять для кожного випробуваного зразка.

Методика визначення вологості паперу: для знаходження вмісту вологи в папері з різних місць паперового аркуша беруть кілька зразків масою 2-5 г, на технічних та аналітичних вагах зважуються пусті тиглі, на аналітичних вагах зважуються відібрані зразки паперу, потім папір у тиглі поміщається до сушильної шафи та висушується при температурі 100-105°C до постійної маси, приблизно через 1-1,5 години тигель виймають з сушильної шафи, охолоджують в ексікаторі і зважують.

Методика визначення зольності паперу: прожарка тигелю і доведення його до постійної ваги, прожарка тигелю і доведення його до постійної ваги, зваження пустого тигелю на технічних та аналітичних вагах, нарізка паперу з різних ділянок аркуша, повторне зваження на технічних та аналітичних вагах, папір в тиглі обережно спалити, золу прожарити у муфельній печі при

температурі 500-800°C, 1-1,5 години до постійної ваги поки зола не стане білою, охолоджуємо в ексикаторі, зважити золу на аналітичних вагах з точністю до 0,0001 г.

Розроблено новий екологічний дизайнерський картон на основі вторинної сировини (паперу) низької вартості. Розширено спектр кольорової гама дизайнерського паперу.

Проведено системне дослідження оптичних властивостей дизайнерський папір на основі вторинної сировини (паперу).

Виявлено покращення експлуатаційних властивостей принципово нового дизайнерського картону, що дозволяє вирішувати економічні і екологічні проблеми сучасності.

Встановлено, що досліджувані товщина і маса зразків: паперу без барвників у присутності крохмалю збільшилась на 16% і зменшилась на 21%, відповідно.

Показано, що щільність і пухлість дизайнерського паперу на основі вторинної сировини (офісного паперу) без барвників у присутності крохмалю збільшилась на 35%.

Визначено, що вологість та гідрофільність дизайнерського паперу на основі вторинної сировини (офісного паперу) без барвників у присутності крохмалю збільшилась на 6% і зменшилася на 12%,

Встановлено, що відносне подовження дизайнерського паперу на основі вторинної сировини без барвників у присутності крохмалю збільшилась на 13%.

Встановлено, що межа міцності дизайнерського паперу на основі вторинної сировини (офісного паперу) без барвників у присутності крохмалю збільшилась на 30%; без барвників без крохмалю зменшилася на 18%.

Показано, що до складу дизайнерського паперу на основі вторинної сировини зольність без барвників у присутності крохмалю збільшилась на 7%.

# СИНТЕЗ І РХ/МС АНАЛІЗ N-(1-ІЗОТІОЦІАНАТО-2,2,2-ТРИХЛОРЕТИЛ)АМІДУ КОРИЧНОЇ КИСЛОТИ, ЯК ПОПЕРЕДНИКА ПРЕПАРАТУ SALUBRINAL

Ломинога Є. Р., Задорожній П. В.

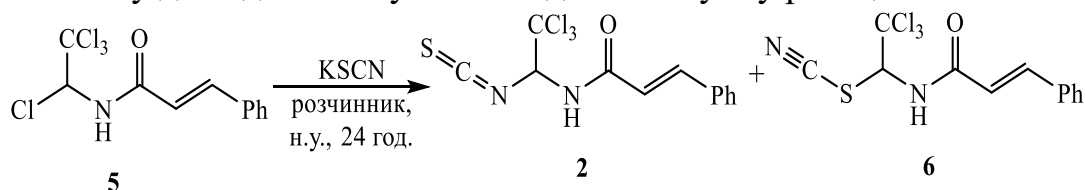
*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро*

З кожним роком на світовому ринку з'являється усе більше нових лікарських препаратів саме синтетичного походження. Незалежні дослідження вчених у різних країнах світу показують, що одними з найбільш перспективних є тиоціанати та ізотіоціанати. Було становлено, що ці сполуки проявляють дуже активну та специфічну антимікробну, протизапальну та антиканцерогенну властивості. Проте іншим напрямком дослідження цих сполук є використання їх як вихідних речовин для синтезу інших лікарських препаратів.

Однак синтез вихідного ізотіоціанату є доволі складним процесом, що насамперед пов'язано зі специфічністю будови цієї сполуки. Основною проблемою є складнощі прогнозування напрямку реакції. Тому актуальність розробки ефективних методів синтезу не викликає сумніву.

Саме тому основною метою дослідної роботи стала розробка ефективного методу синтезу N-(1-ізотіоціанато-2,2,2-трихлоретил)аміду коричної кислоти, який є синтоном експериментального препарату *Salubrinal*.

В основу дослідження було покладено наступну реакцію:



З метою з'ясування залежності селективності даної реакції від умов нами було проведено даний синтез у шести різних розчинниках: ацетонітрил безводний; ацетонітрил – вода (1:1); ацетон; метанол; етанол; діоксан – вода (1:1).

В залежності від природи розчинника продукти даної реакції були отримані у різних співвідношеннях. Склад реакційної суміші аналізували за допомогою методу рідинна хроматографії з мас детектуванням (РХ-МС). У якості еталонів використовували раніше отримані сполуки з чітко доведеною будовою.

На основі отриманих даних було розроблено ефективний метод синтезу N-(1-ізотіоціанато-2,2,2-трихлоретил)аміду коричної кислоти, який є синтоном експериментального препарату *Salubrinal*. Показано що:

1. Природа розчинника має ключове значення на селективність реакції N-(1,2,2,2-тетрахлоретил)аміду коричної кислоти з роданідом калія.

2. Найбільш оптимальним розчинником для проведення даної реакції є безводний ацетонітрил, а не ацетон, як вважалося раніше.



---



## ІМЕННИЙ ВКАЗІВНИК

<hr/>	
<b><i>А</i></b>	
Анохіна А. О.....	50
<hr/>	
<b><i>Б</i></b>	
Белянська О. Р. ....	27
Білокопитов Ю.В.....	33
Більченко О. Ю.....	38
<hr/>	
<b><i>В</i></b>	
Вашкевич О. Ю. ....	49
<hr/>	
<b><i>Г</i></b>	
Гаєвська Т. А. ....	33
Гевод В. С. ....	16
Голеус В. І.....	32
Гуржій В. Є.....	46
<hr/>	
<b><i>З</i></b>	
Загорулько Ю. Ю. ....	55
Задорожній П. В. ....	64
<hr/>	
<b><i>К</i></b>	
Калішенко Ю. Р.....	10
Карабут В. О.....	49
Коновалова Л. С. ....	52
Кравченко Т. В. ....	22
<hr/>	
<b><i>Л</i></b>	
Лінючева О. В.....	47
Ломинога Є. Р.....	64
<hr/>	
<b><i>М</i></b>	
Мусіна А. О. ....	10, 22
<hr/>	
<b><i>Н</i></b>	
Нагорна Т. І.....	46
Науменко С. Ю.....	55
Нестерова О. Ю.....	21
Нетреба О. О.....	32
Ніколаєва В. Г.....	7
<hr/>	
<b><i>О</i></b>	
Остапенко М. І.....	22
<hr/>	
<b><i>П</i></b>	
Павлюк А. С.....	40
Піх З. Г. ....	40
Пушкарьов Ю. М.....	7
<hr/>	
<b><i>Р</i></b>	
Рижова О. П. ....	55
<hr/>	
<b><i>С</i></b>	
Савченко В. В. ....	58
Свердліковська О. С.....	62
Середа В. І. ....	56
Сігунов О. О. ....	10, 22
Скородумова О. Б.....	24
Скрипник М. С. ....	24
Смотраєв Р. В. ....	50
Стаднік В. О.....	10
Степаненко А. О.....	62
Степасюк Б. В.....	33
<hr/>	
<b><i>Т</i></b>	
Тимошенко К. І.....	21
Тополь М. Є.....	24

---

**У**

Ущাপовский Д. Ю. ....	47
Ущাপовський Д. Ю. ....	38

---

**Ф**

Фроленкова С. В. ....	38
-----------------------	----

---

**Ч**

Чернова А. С. ....	16
--------------------	----

---

**Ш**

Шумило К. П. ....	27
-------------------	----

---

**Я**

Яковлев С. В. ....	56
Якубенко В. В. ....	47

Збірник тез доповідей II туру Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт зі спеціальності «Хімічні технології та інженерія». – Дніпро, 2020. – 70 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](https://sciendar.com)**

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

Віддруковано:  
Редакційно-видавничий відділ ДВНЗ УДХТУ,  
пр.Гагаріна,8 , Дніпро, 49005  
Свідотство суб'єкта видавничої справи ДК № 5026 від 16.12.2015р.  
Підписано до друку 25.05.2020  
Формат 60x84 1/16  
Папір офсетний №1  
Друк різнограф. Гарнітура Times New Roman.  
Обл.-вид. арк. 3,14.  
Тираж 300 прим. Зам. № 88.