

Індекс 74556

ХІМІЧНА ПРОМІСЛОВОСТЬ України

1
2016

IX Міжнародна виставка LABComplex. Аналітика. Лабораторія. Біотехнології. HI-TECH – традиційне місце зустрічі лідерів лабораторної індустрії

18-20 жовтня 2016 року у ВЦ «КиївЕкспоПлаза» відбудеться IX Міжнародна виставка LABComplex – головна подія лабораторної індустрії України, у рамках якої представлений весь спектр обладнання, технологій, спеціалізованих меблів, витратних матеріалів, а також комплекс послуг по створенню, оснащенню, модернізації всіх типів і видів лабораторій різних галузей промисловості, науково-дослідної сфери та медицини.

Мета виставки – в умовах стрімких євроінтеграційних процесів сприяти підвищенню кваліфікації фахівців галузі, обміну досвідом з міжнародними колегами, побудові довгострокових ділових відносин і впровадженню інноваційних науково-технічних рішень у більшість галузей промисловості України.

Серед експонентів – вітчизняні та світові виробники, постачальники обладнання, матеріалів і технологічних рішень для лабораторій різного профілю.

Відвідувачі виставки – керівники та фахівці контрольно-інспекційних органів, підприємств різних галузей і науково-дослідних інститутів, лабораторій з контролю якості, виробничих, випробувальних, клініко-діагностичних та інших типів і видів лабораторій.

Організатори виставки – **Національна академія наук України та Компанія LMT.**

Захід проходить за підтримки – профільних Комітетів Верховної Ради України, Кабінету Міністрів України, Міністерства аграрної політики та продовольства України, Міністерства економічного розвитку і торгівлі України, Міністерства освіти і науки України, Міністерства охорони здоров'я України, Міністерства екології та природних ресурсів України, Міністерства енергетики та вугільної промисловості України, Національної академії аграрних наук України, Національної академії медичних наук України, Державної служби України з питань безпечності харчових продуктів та захисту споживачів, Державної служби України з лікарських засобів, Державної екологічної інспекції України.

Генеральний партнер: «ХІМЛАБОРРЕАКТИВ».

Партнери та учасники (2008-2015 рр.): ALT Україна, Укроргсинтез, ШимЮкрейн, Intertech Corporation, LLG-Ukraine, Wenk LabTec Ukraine, Донау Лаб Україна, Макролаб ЛТД, LGS Standarts, Новації, LECO-Україна, СОК ТРЕЙД, АЛСІ-ХРОМ, АЛСІ ЛТД, Мелітек-Україна, TOKYO BOEKI TECHNOLOGY LTD, DiaVeritas, СТАСЕНКО і Партнери, LLC SARTORIUS ICR, Аналітек, IKA Werke, БАЛТІК БІО ТРЕЙД, БРУКЕР ОПТИКС УКРАЇНА, ЗАВЛАБ, Абботт Лабораторізі, Нікомед, Ріана Альянс, CCS Services, Спектран, ТЕХНОПРОЛАБ, Манкор, Термо Техно Україна, Склоприлад, Термоінжиніринг, Шелтек Україна, ЮНІЛАБ, Біола, Елватех, МіксЛаб, Агроприлад, Labor-Technik, ОПТЕК, BIO-RAD Laboratories, Roche Diagnostics, Вектор-Бест-Україна, Укр Діагностика, Інтеро, НВЛ Гранум, Укрбіо, Лаблайф, Рамінтек, МК КВЕРТІМЕД-Україна, НВФ Сіместа ВААЛ, Інтермедика, ВСМ Україна, Біо Тест Мед, ПФ Б.А.Т., ТЕСПРО, ОКБ Спектр, Лабікс, Лаб Партнер, Діамеб та багато інших.

Світові торгові марки, які представлені протягом восьми років: Thermo Fisher Scientific, Shimadzu, Kett, Retsch, IKA-Werke Gmbh & Co. KG, CEM, Nabertherm GmbH, NETZSCH-Geratebau GmbH, Agilent Technologies, Becton Dickinson Biosciences, METTLER TOLEDO, BINDER GmbH, EPPENDORF, Olympus, LECO, INSTRON-Division of ITW Limited, Precisa, Leica Microsystems, Leica Biosystems, Waters, Merk Millipore, PerkinElmer, TA Instruments, Kern, Carl Zeiss, Roche Diagnostics, Abbott Molecular, Bio-Rad, BioSystems S.A, Sysmex, Spectro Analytical Instruments GmbH, Acros organics, Nikon, BINDER GmbH, ESCO, BRUKER, JEOL, Rigaku, OXFORD Instruments Analytical, DENYO, Photron, Beckman Coulter та багато інших.

Для експонентів платформа LABComplex – ефективний маркетинговий інструмент для розвитку бізнесу, підвищення впізнання бренду, виведення новинок на ринок, розширення бази ділових контактів.

Тематика виставки охоплює всі аспекти комплексного забезпечення лабораторій та лабораторного аналізу у різних галузях промисловості, наукових дослідженнях і медицині.

Для фахівців учасники виставки представляють новинки аналітичного обладнання, лабораторні контрольно-вимірювальні прилади, загальнолабораторне обладнання, комплексні рішення, необхідні для оснащення лабораторій будь-якого профілю, мобільні лабораторії, лабораторні меблі та посуд, інструменти та витратні матеріали, різні реактиви, індикатори, тест-системи та реактиви, засоби індивідуального захисту, спецодяг і багато іншого.

Виставка – унікальний інтегрований проект, який об'єднує найбільшу спеціалізовану виставку, яка не має аналогів в Україні, і змістовну науково-практичну та ділову програми.

Під час роботи виставки LABComplex відбудуться конференції, семінари, круглі столи, присвячені фундаментальним і прикладним дослідженням, а також питанням розвитку галузі. Організаторами заходів традиційно виступлять експерти державних науково-дослідних установ, вітчизняних і міжнародних асоціацій, закладів післядипломної освіти, вищих навчальних закладів, тренінгових компаній:

НАУКОВО-ПРАКТИЧНІ ПРОГРАМИ:

- «Дні харчової промисловості та аграрного сектора»
- «Дні фармацевтичної промисловості»
- «Дні ветеринарної медицини»
- «Дні лабораторної медицини»

А також науково-практичні заходи для фахівців різних галузей промисловості, науково-дослідної сфери.

Серед топових подій виставки – Українська лабораторна школа, яка включає в себе актуальні майстер-класи на діючому обладнанні з можливістю персонального тестування, кваліфіковані поради експертів, нові методи і методики досліджень.

ХІМІЧНА ПРОМИСЛОВІСТЬ України

№ 1(132)

2016

Заснований у вересні 1993 р.
Виходить 6 разів на рік

ЗМІСТ

Нові технологічні процеси

*Лобойко О.Я., Гринь Г.І., Тovaжнянський Л.Л.,
Маркова Н.Б., Авіна С.І.*

Платиноїдний каталізатор окиснення аміаку.
Механізм утворення та уловлювання втрат 3

Брей В.В., Варварін А.М., Прудіус С.В.

Селективна конверсія тетрагідрофурфурилового спирту
у δ -валеролактон та його амідування у δ -валеролактам
на $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі 7

Большанина С.Б., Сердюк В.А., Воробьева И.Г.

Хромсодержащие технологические отходы.
Повышение эффективности регенерации 13

Римар Т.Е., Крючкова К.Ю.

Теплоізоляційні матеріали на основі рідкого скла.
Порівняння процесів їх отримання шляхом конвективного
нагрівання та мікрохвильовим випромінюванням 18

Ісак О.Д., Мороз О.В.

Використання відходів кам'яновугільної смоли для синтезу
флуорантенимідазольних барвників 23

Нові види матеріалів та хімічних продуктів

Рымар Т.Э., Унковская В.В.

Теплоизоляционный материал на основе
карбамидоформальдегидной смолы с использованием
жидкостекольных гранул и различных газообразующих
агентов. Изучение свойств 32

Нові хімічні технології та устаткування

Андреев І.А., Воронін Л.Г., Мартиненко Я.М.

Віброкструйне формування фібробетонних виноградних
стовпчиків 37

Мінеральні добрива та засоби захисту рослин _____

<i>Лановець О.П., Лепешкіна М.І., Березненко Н.М.</i> Створення мікрокапсульованих форм хімічних речовин, що використовуються в сільському господарстві.....	40
<i>Корнієнко Я.М., Куріньовський О.В., Гайдай С.С., Любека А.М., Мартинюк О.В.</i> Моделювання процесу грануляції гетерогенних рідких систем у псевдозрідженому шарі.....	44

Засновники журналу:

**Міністерство промислової політики України,
Українське хімічне товариство, Союз хіміків України,
АТ “ВНДХІМПРОЕКТ”**

Друкується згідно з рішенням
ВЧЕНОЇ РАДИ
(протокол № 90 від 04.02.2016)
Видавець — Союз хіміків України

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Головний редактор: **Голубов О.Г.**
Заступники головного редактора: **Мешков В.В., Піднебесний А.П.**

Члени редакційної колегії:

*Астрелін І.М., Бурмістр М.В., Глікін М.А.,
Горбатко В.С., Грищенко С.Г., Данилов Ю.Б.,
Кухар В.П., Лапін Є.В., Нечаєв О.І., Новіков І.М.,
Новогіцин О.В., Походенко В.Д., Слободяник М.С.*

Редакція:

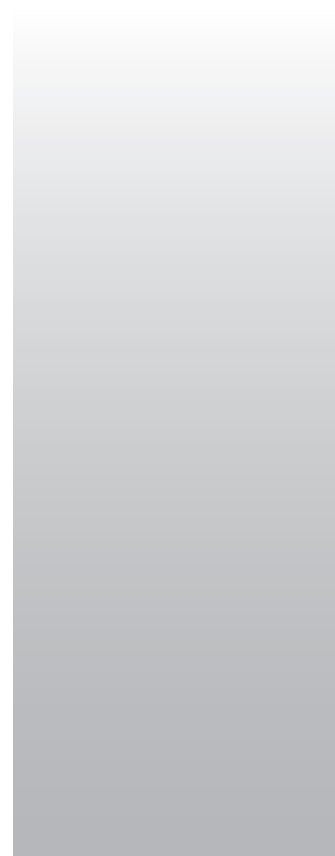
Науковий редактор: Оніщенко С.Є.
Відповідальний редактор: Бабенко Л.Г.

Адреса редакції:
02002, Київ, вул. М. Раскової, 15
Союз хіміків України
Тел./факс: 516•58•32; e-mail: office@chemunion.org.ua
сайт: www.chemunion.org.ua

**Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу
масової інформації серія КВ № 6887 від 22.01.2003 р.**

Здано до набору 10.02.16. Підп. до друку 22.02.16.
Формат 60×84/8. Друк офсетний. Папір офсетний № 1.
Ум. друк. арк. 6,5. Наклад: 250 пр. Зам. 0050.
Оригінал-макет та друк — видавництво “ДІА”,
м. Київ, вул. Васильківська, 45, тел.: 257•16•15.
Реєстраційне свідоцтво суб’єкта видавничої справи
серія ДК № 1149 від 12.12.2002 р.

За достовірність викладеного матеріалу відповідальність несе автор. За зміст реклами відповідальність несе рекламодавець.
У разі передруку посилання на журнал “Хімічна промисловість України” є обов’язковим.
Редакція залишає за собою право скорочувати статті та робити редакційну правку.



УДК 546.92:66.097.3

Рецензент:
Байрачний Б.І. — д.т.н., професор
Національного технічного університету
“Харківський політехнічний інститут”

О.Я. Лобойко — д.т.н., професор, зав. кафедри, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут” (НТУ “ХПІ”)

Г.І. Гринь — д.т.н., професор, НТУ “ХПІ”

Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ — д.т.н., професор, НТУ “ХПІ”

Н.Б. Маркова — ст. наук. співроб., НТУ “ХПІ”

С.І. Авіна — к.т.н., ст. викладач, НТУ “ХПІ”

ПЛАТИНОЇДНИЙ КАТАЛІЗАТОР ОКИСНЕННЯ АМІАКУ. МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ ТА УЛОВЛЮВАННЯ ВТРАТ

За результатами досліджень втрат та уловлювання платиноїдного каталізатора окиснення аміаку запропоновано механізм утворення таких втрат і фактори, що на нього впливають. Встановлено подвійний характер цих втрат, які утворюються за рахунок механічної та хімічної ерозії каталізатора. Аналіз відпрацьованих у промисловому контактному апараті поглинальних мас на основі кальцій(II) оксиду підтвердив запропонований механізм.

По результатам исследований потерь и улавливания платиноидного катализатора окисления аммиака предложены механизм образования таких потерь и факторы, которые на него влияют. Установлен двойственный характер этих потерь, которые образуются за счет механической и химической эрозии катализатора. Анализ отработанных в промышленном контактном аппарате поглотительных масс на основе оксида кальция(II) подтвердил предложенный механизм.

У виробництві нітратної кислоти під час контактного окиснення аміаку на платиноїдному сітчастому каталізаторі значна частина його в результаті ерозії, яка обумовлена високою температурою (~900 °С) та впливом лінійної швидкості аміачно-повітряної суміші (понад 7,5 м/с), виноситься разом з нітрозними газами і осідає на внутрішній поверхні використовуваного обладнання та в газопроводах. Питомі безповоротні втрати платиноїдного каталізатора в сучасних агрегатах виробництва нітратної кислоти складають у середньому 0,150–0,175 г/т- HNO_3 . Тому питання уловлювання каталізатора є дуже важливим для України, яка не має своїх ані родовищ, ані виробництв платиноїдів.

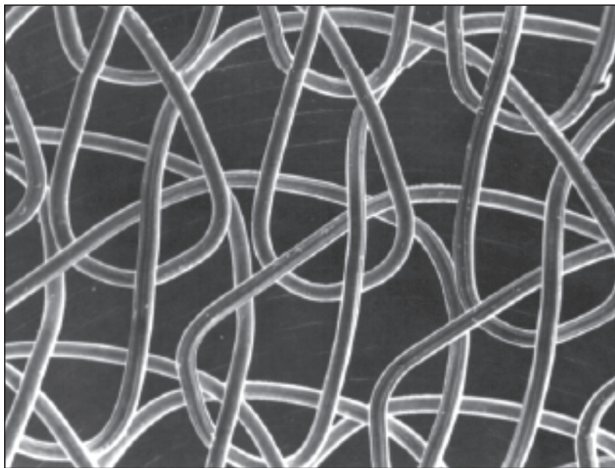
До теперішнього часу платиноїди уловлюються різноманітними фільтрами (сорбентами), які, як правило, встановлюються після контактного апарата в зоні температур нижче 250–280 °С. Ступінь уловлювання платиноїдів такими фільтрами дорівнює 30–40% від загальних втрат. Інша частина платиноїдного

каталізатора осідає на внутрішніх металевих поверхнях апаратів і в комунікаціях, із яких їх важко вилучати. Для більш повного уловлювання платиноїдів із нітрозного газу, що містить NO , NO_2 , H_2O , O_2 , N_2 , необхідно фільтри або сорбенти розміщувати безпосередньо в контактному апараті під каталізаторними сітками, тобто, у місці утворення цих втрат. Але для цього необхідно мати відповідні сорбенти і фільтри, які могли б працювати в області високих температур (900 °С) та в агресивному середовищі оксидів азоту. Для таких умов із численних експериментальних досліджень різноманітних хімічних сполук неорганічного характеру найкращим було визначено кальцій(II) оксид [1]. Приготовлені на його основі поглинальні маси (сорбенти) пройшли тривалі промислові випробування на хімічних підприємствах. Дослідження відпрацьованих у промислових умовах поглинальних мас (сорбентів) показали, що для створення кращої сорбційної здатності платиноїдів, що втрачаються, необхідно встановлення механізму утворення втрат і уловлювання платиноїдного каталізатора.

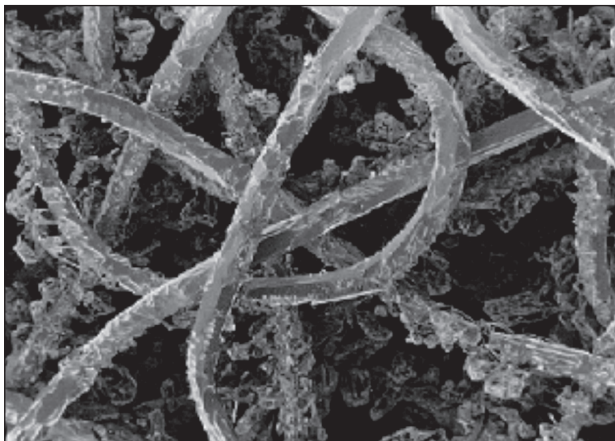
З часом роботи поверхня платиноїдного каталізатора поступово змінюється, спосте-

рігається різний ступінь готовності часточок Платини до механічного відщеплення [2]. На поверхні платиноїдних сіток з'являються численні проявлення ерозії (рис. 1), амплітуда якої досягає найбільшої величини приблизно після 2000 годин роботи каталізатора [3].

У силу цієї обставини каталітичний вплив платиноїдного каталізатора (поверхні дроту сіток) на окиснення аміаку знижується. До цього слід додати, що велику роль у процесі ерозії відіграє ступінь очищення повітря від домішок і, особливо, аміаку від дрібнодисперсного залізного пилу каталізатора його синтезу. Якщо аміак недостатньо очищується від нього (а повністю очистити його від дрібнодисперсних часточок заліза дуже проблематично), то швидкість руйнування і, отже, втрати платиноїдного каталізатора зростають. Це пов'язано з тим, що твердість, наприклад магнетиту і гематиту, за шкалою Мооса [4, 5] складає 5,5–6,75 одиниці, заліза — 4, тоді як Платини — лише 3,5. Усі ці фактори впливають на механізм утворення втрат і, як наслідок, дуже коштовний плати-



а



б

Рис. 1. Поверхня платиноїдного каталізатора: а — до початку його роботи; б — після 2000 годин роботи

ноїдний каталізатор безповоротно втрачається. Ймовірно, за лінійної швидкості на вході в контактний апарат окиснення аміаку близько 7,5 м/с аміачно-повітряна суміш, що містить сполуки заліза, потрапляючи на платиноїдний каталізатор з температурою близько 900 °С, викликає його механічну ерозію, що й обумовлює утворення втрат. Це один із аспектів механізму формування втрат каталізатора.

Другий аспект у цих дослідженнях полягав в аналізі відпрацьованих у промисловому контактному апараті поглинальних мас (сорбентів), що були виготовлені на основі кальцій оксиду, який добре уловлює платиноїди, що втрачаються. Такі маси завантажувались безпосередньо в контактний апарат у корзину із жаростійкої сталі, яка установлювалась під каталізаторні сітки. Маса, відпрацьована за різний проміжок часу в промисловому апараті, вивантажували і піддавали всебічним фізико-хімічним дослідженням з метою встановлення механізму утворення втрат каталізатора і їх уловлювання.

Проведений якісний аналіз на наявність Платини у відпрацьованій масі показав, що після розчинення її у хлоридній кислоті в нерозчиненому залишку-шламі (рис. 2) міститься набагато менше платиноїдів, ніж у фільтраті, що дозволяє зробити висновок про двоякий характер втрат.

Тобто, поверхня поглинальної маси адсорбує більшу частину Платини, яка, скоріш за все, до адсорбції знаходилась в пароподібному стані і мала окиснену поверхню, а також фізичні дрібнодисперсні часточки платиноїдів, які мають дуже незначні розміри.

Тому, з точки зору встановлення механізму утворення безповоротних втрат і уловлювання платиноїдного каталізатора, викликає інтерес проведення петрографічних, фазово-мінералогічних і рентгеноструктурних досліджень відпрацьованих зразків поглинальних

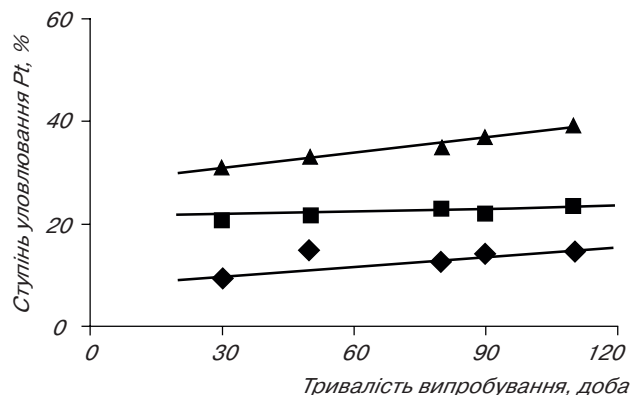


Рис. 2. Залежність ступеня уловлювання платиноїдів від тривалості випробування поглинальної маси (промислові випробування): \blacklozenge — у шламі; \blacksquare — у фільтраті; \blacktriangle — загальний вміст Pt

мас, що має велике значення для ефективного підбору відповідних поглиначів (сорбентів).

У разі дослідження під мікроскопом відпрацьованих у промисловому апараті гранул поглинальної маси можна легко переконатися, що на їх поверхні виникла суцільна полікомпонентна кірка новоутворень (рис. 3), яка має середню товщину близько 40–50 мкм.

На рис. 3 видно ізометричні зерна $Pt(NH_3)_2(NO_2)_3$, а також уламки Pt (темні плями) і зерна магнітної фракції. Проведений спектрографічний аналіз кірки в інтервалі хвиль 2000–3000 Å показав, що в зразку поряд з Платиною присутнє й залізо.

Проведені дослідження також показали, що більша частина речовин кірки в хлоридній кислоті розчиняється, набуваючи світло-бурого забарвлення, а в осад випадають уловлені масою частинки механічно відщепленої Платини, яка має металевий блиск.

Аналіз фільтрату після розчинення відпрацьованої поглинальної маси в хлоридній кислоті й осадження із розчину Платини у вигляді хлорплатинату за допомогою амоній хлориду, з наступним фільтруванням осаду, його сушкою та прожарюванням з отриманням платинової черні, ще раз підтверджує, що платиноїдний катализатор втрачається також і за рахунок хімічної ерозії.

В імерсійних препаратах під поляризаційним мікроскопом (рис. 4) чітко спостерігається наявність зернин магнітної фракції і окремих уламків Pt та подовжених пластинчастих і голчастих кристалів, що характеризуються зеленим забарвленням і середнім світлозаломленням у межах 1,785–1,799 з косим загасанням. Це дозволяє згідно з даними [6] віднести їх до нітрату Платини, що містить амоній $Pt(NH_3)_2(NO_2)_3$ і кристалізується в моноклінній сингонії.

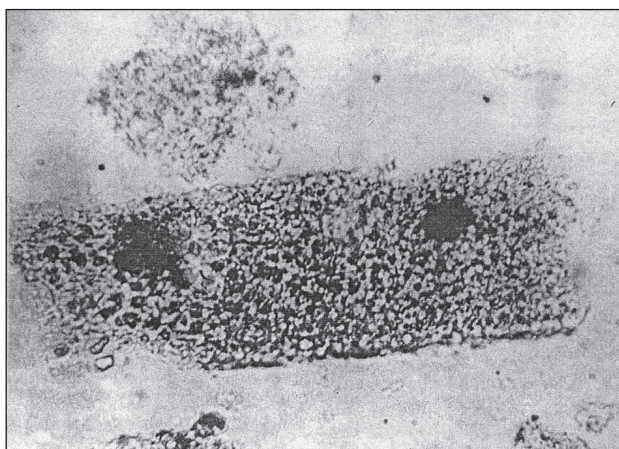
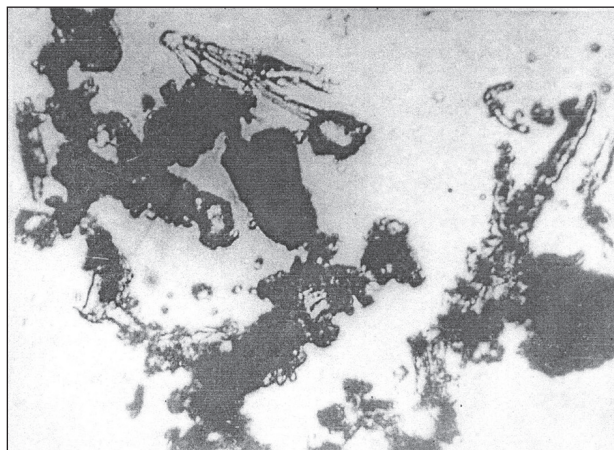


Рис. 3. Мікроструктура кірки новоутворень на гранулах (збільшення у 250 разів)



Збільшення у 250 разів

Рис. 4. Дані імерсійної мікроскопії

Згідно з даними Ремі [7] є підстава допустити також присутність нітратів Платини, що містять амоній у цис- і транс-формі, які знаходяться в метастабільному стані.

За результатами досліджень поперечного перерізу (зламу) відпрацьованої в контактному апараті гранули поглинальної маси можна констатувати, що лише поверхнева зона гранул бере активну участь у контактних процесах, тоді як основна маса (до 90%) фактично в процесі уловлювання не бере участі, що потребує розроблення сорбентів з розвиненою активною поверхнею і відповідною пористістю.

Під час дослідження нерозчинного у хлоридній кислоті залишку кірки встановлено наявність магнітної і немагнітної фракцій. Що стосується існування подвійних кисневих сполук типу $CaO \cdot PtO$ і $CaO \cdot PtO_2$, у вигляді самостійних фаз цим методом їх встановити не вдалося.

У зв'язку з цим слід зазначити, що хоча спорідненість Платини і кисню дуже мала, декілька оксидів Платини отримано й описано Нараї-Сабо [8].

Оксид Платини(II) PtO характеризується своєрідною атомною решіткою структурного типу В17. Оксид Платини(IV) PtO_2 утворює гексагональну шарувату решітку, тоді як кальцій(II) оксид (основа сорбенту, що уловлює платиноїди) завжди кристалізується в структурному типі NaCl (В1) з міжплощинною відстанню $d = 4,810 \text{ \AA}$. Ця обставина деякою мірою ускладнює утворення комплексу $CaO + PtO \rightarrow CaO \cdot PtO$.

Аналіз продуктів розчинення та осадження у відбитому світлі показав, що розмір зерен, які складають агрегат і характеризуються металевим блиском, знаходиться в межах часток від мікрону до 2 мкм. Зустрічаються також агрегати розміром 40–50 мкм, а іноді й більше. Усе це підтверджує подвійний характер втрат платиноїдного катализатора.

Був також виконаний рентгеноструктурний аналіз зеленої кірки новоутворень на рентгеновському дифрактометрі ДРОН-3М у випромінюванні залізного аноду в камері Дебая $d = 57,3$ мм. Проведене в попередньому аналізі якісне порівняння рентгенограм зразків свіжо-приготовленої (на основі СаО) та відпрацьованої маси показало, що основними складовими зеленої кірки відпрацьованої маси є фази, які не були зафіксовані в зразку свіжоприготовленої. Крім того, як видно із рентгенограм, лінії початкового зразка (СаО) суцільні, а на рентгенограмах “зеленого” зразка уздовж дебаєвського кільця чітко видно крапки, котрі свідчать про більш великі розміри зерен у цьому зразку.

Під час дослідження фазового складу за даними авторів [9, 10] були побудовані теоретичні рентгенограми для різних сполучень Са, Pt, Fe. Крім того, будувалися рентгенограми для PtO та Pt₃O₄, дані для яких відсутні у наведених авторів. Тому теоретичні рентгенограми для PtO будувалися на основі даних про міжплощинні відстані інтенсивності ліній PdO, оскільки їх структури співпадають за даними Пірсона [11], з урахуванням того, що розміри елементарної комірки PtO приблизно в 5,34/5,31 раза більші, ніж для PdO. Порівняння теоретичних рентгенограм з отриманою показало, що в досліджуваному зразку поглинальної маси присутні фази СаО, PtO, Fe₂O₃ (можливо присутній Паладій, оскільки, як зазначено вище, їх структури майже співпадають). Підтверджено також присутність металічної Платини. Крім указаних, у зразках знаходяться й інші фази сполук Платини, оскільки не всі лінії на рентгенограмі вдалось ідентифікувати, що не виключає присутність нітратних та амонійних сполучень Платини. Однак лінії Pt₃O₄ на рентгенограмі не знайдено.

Проведені дослідження показали наявність фази PtO, хоча, як зазначалось вище, спорідненість Платини і кисню дуже мала. Це дозволяє деякою мірою стверджувати, що в процесі окиснення аміаку на платиноїдному каталізаторі не останню роль відіграє окиснена Платина, що, у свою чергу, призводить до пошуку таких поглинальних мас, які з оксидами Платини, що випаровуються під час високотемпературного окиснення аміаку на платиноїдному каталізаторі,

утворювали б комплексні сполучення. Маса на основі кальцій оксиду відноситься саме до такого роду композиції.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Лобойко А.Я. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии неорганических веществ / А.Я. Лобойко, В.В. Кутовой, А.С. Савенков [и др.] ; под. ред. А.Я. Лобойко. — Харьков : Основа, 1993. — 216 с.
2. Атрощенко В.И. Улавливание платиноидного катализатора, теряемого при окислении аммиака / В.И. Атрощенко, А.Я. Лобойко, Е.Г. Седашева, Л.В. Музыченко, Я.Г. Белик // Изв. вузов “Химия и химическая технология”. — 1974. — № 10. — С. 1587–1590.
3. Савенков А.С. Реакція окиснення аміаку. Втрата платиноїдного каталізатора / А.С. Савенков, С.І. Авіна // Хімічна промисловість України. — 2010. — № 5. — С. 7–10.
4. Физико-химические свойства элементов. Справочник / под редакцией чл.-корр. АН УССР Г.В. Самсонова. — К. : Наукова думка, 1965. — 808 с.
5. Физико-химические свойства окислов. Справочник / под ред. чл.-корр. АН УССР Г.В. Самсонова. — К. : Metallurgia, 1978. — 472 с.
6. Винчелл А.Н. Оптические свойства искусственных минералов / А.Н. Винчелл, Г.В. Винчелл ; пер. с англ. Н.Н. Курцевой и Н.Н. Овсянниковой ; [под ред. д.геол.-мин.н. В.В. Лапина]. — М. : Изд-во “Мир”, 1967. — 526 с.
7. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. II / Г. Реми. — М. : Изд-во “Мир”, 1966. — 836 с.
8. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия / И. Нараи-Сабо. — Будапешт : Изд-во АН Венгрии, 1969. — 504 с.
9. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. — М. : Изд-во “Физматлит”, 1961. — 863 с.
10. Brindley G.W. Index to the X-ray powder data file / G.W. Brindley. — ASTM Special Technical Publication, 48–E, 6, Philadelphia, 1958.
11. Pearson W.B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys / W.B. Pearson. — New York : Pergamon Press, 1958. — P. 129.

Стаття надійшла до редакції 16 січня
2016 року

УДК 544.47

Рецензент:
Зажигалов В.О. — д.х.н., професор, чл.-кор.
НАН України, зав. відділу окислювальних
гетерогенно-каталітичних процесів Інституту
сорбції та проблем ендоекології НАН України

В.В. Брей — д.х.н., професор, чл.-кор. НАН України, заст. директора з наукової роботи, Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, м. Київ (ІСПЕ НАН України)

А.М. Варварін — к.х.н., ст. наук. співр., ІСПЕ НАН України

С.В. Прудіус — к.х.н., ст. наук. співр., ІСПЕ НАН України

СЕЛЕКТИВНА КОНВЕРСІЯ ТЕТРАГІДРОФУРФУРИЛОВОГО СПИРТУ У δ -ВАЛЕРОЛАКТОН ТА ЙОГО АМІДУВАННЯ У δ -ВАЛЕРОЛАКТАМ НА $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛІЗАТОРІ

Досліджено парофазну конверсію відновлювального тетрагідрофурфурилового спирту у δ -валеролактон, як мономера для виробництва поліестерів, на мідьвмісних оксидних каталізаторах у потоці водню при 260–300 °С. Показано, що $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ каталізатор забезпечує 50% конверсію спирту з 88% селективністю за лактоном за температури 280 °С. Визначено умови парофазного амідування δ -валеролактону у δ -валеролактамі, як мономера для виробництва поліамідних волокон Nylon-5, у потоці аміаку, водню та водяної пари на мідьвмісних оксидах. Встановлено, що 70% вихід за δ -валеролактамом при 89% конверсії лактону досягається на $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі при 270 °С.

Исследована парофазная конверсия возобновляемого тетрагидрофурфурилового спирта в δ -валеролактон, как мономера для производства полиэфиров, на медьсодержащих оксидных катализаторах в потоке водорода при 260–300 °С. Показано, что $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ катализатор обеспечивает 50% конверсию спирта с 88% селективностью по лактону при температуре 280 °С. Определены условия парофазного амидирования δ -валеролактона в δ -валеролактаме, как мономера для производства полиамидных волокон Nylon-5, в потоке аммиака, водорода и водяного пара на медьсодержащих оксидах. Установлено, что 70% выход по δ -валеролактаму при 89% конверсии лактона достигается на $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе при 270 °С.

Останніми роками використання рослинної біомаси замість нафти та газу, як сировини для хімічної промисловості, розглядається як одне із пріоритетних завдань хімічної технології та біотехнології [1]. У 2004 році американськими вченими було визначено 12 відновлювальних блок-речовин, які є перспективними для одержання сучасного асортименту продуктів хімічної промисловості [2]. У 2010 році до блок-речовин справедливо було додано фурфурол, а також етанол, молочну кислоту та ізопрен [3].

Фурфурол, який одержують шляхом кислотної дегідратації збагаченої пентозанами рослинної сировини [4, 5], застосовують для виробництва фурфурилового та тетрагідрофурфурилового спиртів, фурану, тетрагідрофурану та інших хімікатів [4]. Щорічне світове виробництво фурфуролу знаходиться на рівні 300–700 тис. т [6]. Тетрагідрофурфуриловий спирт (THFA), який одержують за добре відомою технологією гідрування фурфуролу, застосовується переважно як розчинник. Проте нещодавно японські вчені [7] запропонували каталізатор для прямої конверсії THFA в 1,5-пентандіол [7], який можна використовувати для одержання поліестерів.

Безумовно, актуальним є пошук селективного каталізатора для прямого дегідрування тетрагідрофурфурилового спирту до δ -валеролактону. Цей лактон може використовуватись для одержання поліестерів з високими механічними властивостями, а також кополімерів для застосування, зокрема, у медицині та фармації [8–13]. Важливо, що поліестери на основі δ -валеролактону відносяться до біодеструктивних полімерів [9]. Відомості щодо прямої трансформації THFA у δ -валеролактон у літературі є нечисленними. Цей лактон фіксували як побічний продукт конверсії THFA у тетрагідрофуран на Cu -вмісних каталізаторах при 300–315 °С [14, 15].

Амідування δ -валеролактону аміаком до δ -валеролактаму становить інтерес з точки зору одержання поліаміду Nylon-5 на основі фурфуролу, який відноситься до відновлювальних блок-сполук. Такі поліамідні волокна адсорбують більше вологи і менше електризуються в порівнянні з волокнами, що одержують з ϵ -капролактаму [16]. Незважаючи на цю перевагу, поліамід Nylon-5 майже не виробляють. Взагалі, δ -валеролактамі можна одержати з дефіцитного циклопентандієну за такою ж схемою як ϵ -капролактамі продукують з бензолу [17].

У цій роботі викладено результати щодо селективного дегідрування тетрагідрофурфури-

лового спирту до δ -валеролактону на розробленому Cu/ZnO-Al₂O₃ каталізаторі [18]. Також наведено дані щодо парофазного амідування цього лактону на мідьвмісних оксидних каталізаторах.

Метою публікації є привернення уваги промисловців до стадійної схеми конверсії фурфуролу в δ -валеролактон та δ -валеролактаму як мономерів для виробництва поліестерів та поліамідних волокон.

Експериментальна частина

Каталізатори одержували методами співосадження гідроксидів та просочування оксидів. Співосадження Cu-вмісних оксидів проводили з 1,25 М водних розчинів нітратів Cu(NO₃)₂·3H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O еквімолярним розчином (NH₄)₂CO₃ до рН ~7. Осади відмивали, висушували за температури 110 °С та кальцинували при 350 °С 4 год. Одержані зразки маркували відповідно до їх складу, наприклад CuO-ZnO-Al₂O₃ зразок позначено як Cu/ZnAl.

Нанесені зразки одержували просоченням γ -Al₂O₃ (НТЦ "Алвіго", Україна) розрахованою кількістю розчину нітрату міді за відношення рідина/оксид 0,8 см³/г. Після висушування зразки прожарювали при 350 °С.

Питома поверхня, середній діаметр пор та об'єм пор зразків розраховані з ізотерм адсорбції-десорбції азоту (Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser) методом BET. Рентгенограми зразків зареєстровані на дифрактометрі ДРОН-4-07 (CuK _{α}).

Каталітичні експерименти проводили в проточному реакторі з фіксованим шаром каталізатора за атмосферного тиску. Попередньо гранули каталізатора (1–2 мм) відновлювали воднем при 180–220 °С. Зазвичай, 2 см³ каталізатора (1–2,4 г) поміщали в реактор з діаметром 8 мм. Конверсію тетрагідрофурфурилового спирту (Merck, \geq 98%) проводили при 260–300 °С в потоці водню. Об'ємна швидкість подачі рідкого THFA варіювалась в межах LHSV=0,3–0,9 год⁻¹ шприцевим дозатором Orion-M361. Це від-

повідало загрузці на каталізатор від 3,5 до 14 ммоль THFA/г_{кат}/год. Мольне відношення H₂/THFA варіювали від 1 до 25.

Амідування δ -валеролактону (Acros Organics, 99%) та ϵ -капролактону (Alfa Aesar, 99%) аміаком проводили при 250–280 °С в присутності водяної пари та водню. Як правило, 5 см³ (3–6 г) каталізатора поміщали в реактор діаметром 12 мм. Подача лактону становила 0,5 ммоль г_{кат}/год. Воду та δ -валеролактон вводили в реактор окремими потоками.

Продукти реакції конденсували при 0 °С та аналізували на модернізованому хроматографі Chrom-5 з 50 м капілярною колонкою. Конверсію (X, %) та селективність за продуктами (S, % мас.) визначали із хроматограм з попередньою калібруванням по THFA, δ -валеролактону ϵ -капролактону і ϵ -капролактаму. Продукти реакції ідентифікували також за їх ¹³C ЯМР спектрами (Bruker Avance-400).

Результати та їх обговорення

Склад каталізаторів та їх текстурні параметри наведені в табл. 1. Зразки характеризуються високорозвиненою поверхнею (75–300 м²/г) та діаметром пор у межах 2,4–19,4 нм.

Дифрактограми вихідного та відновленого Cu/ZnAl-1 зразків наведено на рис. 1. Їх порівняння показує, що йони Cu²⁺ відновлюються до металічної міді, характеристичні піки якої реєструються при $2\theta = 43.3^\circ$, 50.4° та 74.1° (рис. 1). На дифрактограмах не з'являється жодного сигналу інших мідьвмісних фаз, таких як Cu₂O ($2\theta = 36.5^\circ$, 61.5°) чи CuAl₂O₄, CuAlO₂, CuAl₄O₇. Середній розмір кристалітів Cu⁰ після відновлення зразків становить 40 та 10–12 нм для Cu/Al₂O₃ і Cu/ZnAl-1 відповідно.

Дегідрування тетрагідрофурфурилового спирту: C₅H₁₀O₂=C₅H₈O₂ + H₂

Результати щодо конверсії тетрагідрофурфурилового спирту та селективності за δ -валеролактоном на різних мідьвмісних оксидах наведено на рис. 2. Найбільш висока селективність за лактоном (90%) спостерігається на каталізаторі Cu/ZnAl-1 при 40% конверсії

Таблиця 1

Склад та текстурні параметри синтезованих мідьвмісних оксидів

Каталізатор	Склад (моль)	Питома поверхня, м ² /г	Об'єм пор, см ³ /г	Середній радіус пор, нм	Насипна густина, г/см ³
Cu/ZnAl-1	CuO:ZnO:Al ₂ O ₃ =10:5:1	150	0,38	7,3	0,7
Cu/ZnAl-2	CuO:ZnO:Al ₂ O ₃ =5:5:1	75	0,29	7,7	1,0
Cu/ZnZrAl	CuO:ZnO:ZrO ₂ :Al ₂ O ₃ =6:1:2:2	140	0,31	4,3	1,2
Cu/Al ₂ O ₃	CuO:Al ₂ O ₃ =1:1,7	100	0,31	5,0	0,7
Cu/TiO ₂	CuO:TiO ₂ =1:3	150	0,53	7,1	0,7
Cu/ZrO ₂ -SiO ₂	CuO:ZrO ₂ :SiO ₂ =1:3:6	300	0,18	1,2	1,2
γ -Al ₂ O ₃	–	280	0,82	5,3	0,5

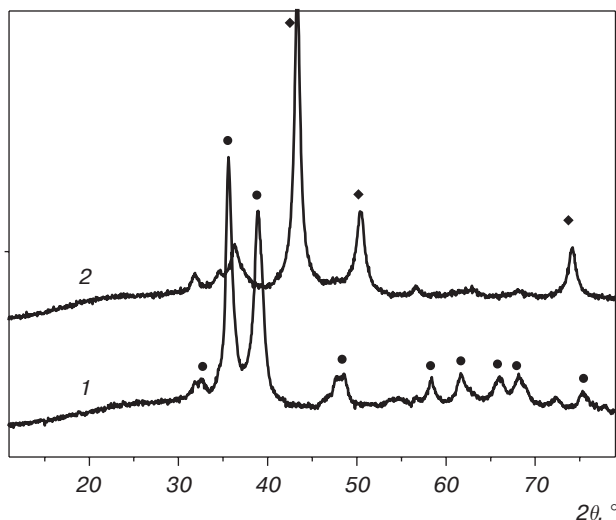


Рис. 1. Дифрактограми Cu/ZnAl-1 зразка, кальцинованого на повітрі при 350 °C (1) та відновленого в потоці водню при 180–220 °C (2) (● — CuO; ◆ — Cu)

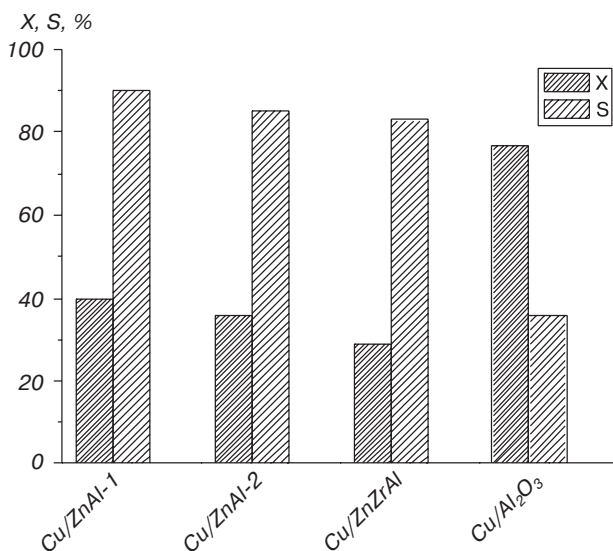


Рис. 2. Конверсія THFA та селективність за δ-валеролактоном на різних каталізаторах (270 °C; 5 ммоль THFA/г_{кат}/год)

спирту за температури 270 °C. Згідно з термодинамічними розрахунками рівноважного складу компонентів “тетрагідрофурфуриловий спирт — δ-валеролактон — вода” дегідрування спирту є слабо ендотермічним процесом ($\Delta H_R^{280\text{ °C}} = +3,5$ кДж/моль) з 73% конверсією THFA при 280 °C та атмосферному тиску. Зменшення вмісту міді в зразку Cu/ZnAl-2 призводить до зниження конверсії і селективності до 36% та 85% відповідно. Застосування зразка Cu/ZnZrAl з йонами Zr⁴⁺, який ефективно каталізує перетворення етанолу в етилацетат [19], також результувалось у зниженні конверсії THFA та селективності за валеролактоном (рис. 2). На Cu/Al₂O₃, як і на чистому γ-Al₂O₃,

основним продуктом конверсії є дигідропіран. Очевидно, що ZnO є важливим компонентом Cu/ZnAl-1 каталізатора, який сприяє утворенню валеролактону.

При підвищенні тиску водню до 0,25 МПа конверсія THFA на Cu/ZnAl-1 каталізаторі, як і очікувалось, знизилась із 40 до 20%. Проте слід зазначити, що проведення експериментів у потоці аргону призводило до двократного зниження конверсії і різкого падіння селективності за лактоном. Тому конверсію THFA проводять в потоці водню, котрий перешкоджає заоксидованості каталізаторів [14, 20, 21].

У разі підвищення температури від 260 до 300 °C конверсія THFA на Cu/ZnAl-1 каталізаторі зростає від 32 до 58%. Однак при цьому селективність за лактоном знижується на 10% (рис. 3). Тобто, температурний інтервал 270–280 °C є оптимальним для цієї реакції.

У разі зростання навантаження на Cu/ZnAl-1 каталізатор від 3 до 12,5 ммоль THFA/г_{кат}/год конверсія спирту знижується на ~30%, тоді як селективність залишається на рівні 90% (рис. 4). Ми вважаємо, що 5–8 ммоль THFA/г_{кат}/год (LHSV = 0,3–0,5 год⁻¹) є оптимальним навантаженням для цієї багатостадійної реакції.

Як вже зазначалось, проведення конверсії THFA в потоці водню сприяє стабільній роботі каталізатора. Проведені експерименти показали, що в разі збільшення мольного відношення H₂/THFA від 5 до 25 конверсію спирту можна підвищити на 10%. Проте відношення H₂/THFA=15 є достатнім для стабільної роботи Cu/ZnAl-1 каталізатора, як це показано на рис. 5. Такому відношенню відповідає об'ємна швидкість подачі парогазової суміші GHSV = 1280 год⁻¹, тобто, час контакту становить ~3 с.

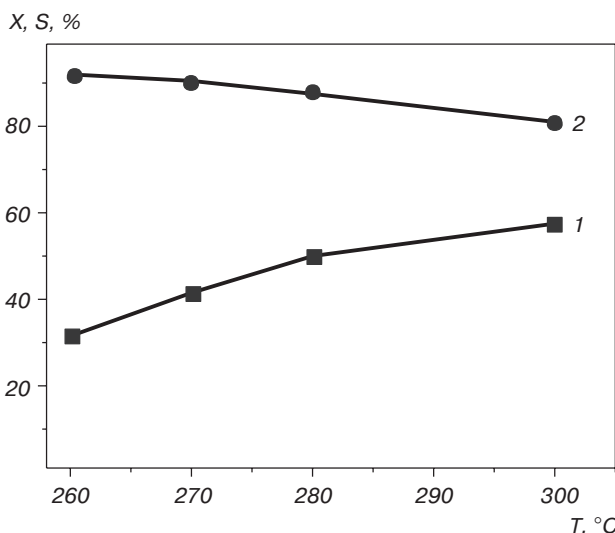


Рис. 3. Конверсія THFA (1) та селективність за δ-валеролактоном (2) на Cu/ZnAl-1 каталізаторі за різних температур (5 ммоль THFA/г_{кат}/год; H₂/THFA = 25)

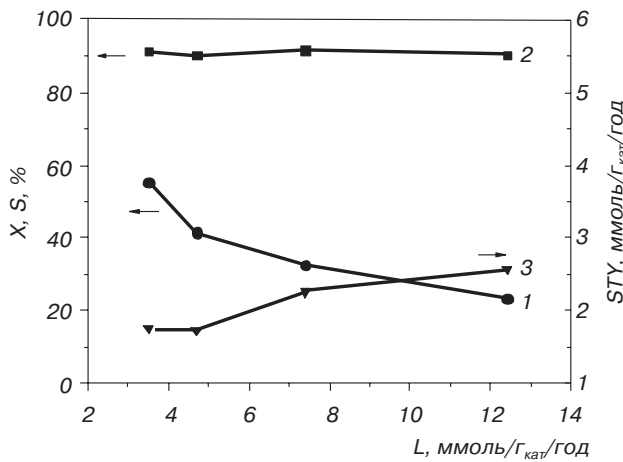


Рис. 4. Конверсія THFA (1), селективність (2) та продуктивність (3) за δ -валеролактоном при різних навантаженнях на каталізатор (270 °C; $H_2/THFA=25$)

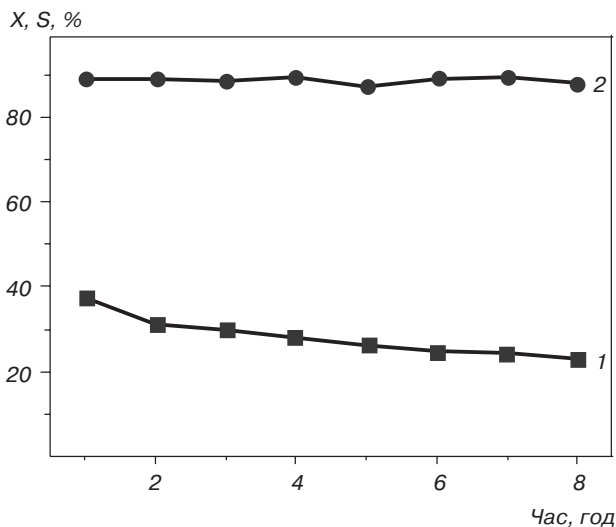
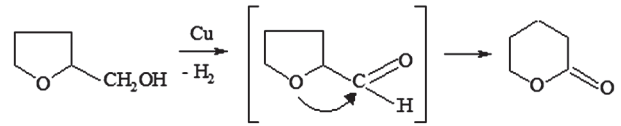


Рис. 5. Конверсія THFA (1) та селективність за δ -валеролактоном (2) на Cu/ZnAl-1 каталізаторі в залежності від часу перебігу реакції (270 °C; 5 ммоль THFA/г_{кат}/год; $H_2/THFA=15$)

Як відомо, мідь є класичним каталізатором дегідрювання первинних і вторинних спиртів до альдегідів і кетонів відповідно. На нашу думку,

першою стадією перетворення тетрагідрофурфурилового спирту є його дегідрювання на активних центрах міді з утворенням нестійкого тетрагідрофурфураля, який далі ізомеризується до δ -валеролактону з розширенням циклу:



Це припущення підтверджується нашими результатами (рис. 2) та даними [15], відповідно до яких конверсія THFA зростає в разі збільшення вмісту міді в каталізаторах.

Амідування δ -валеролактону: $C_5H_8O_2 + NH_3 = C_5H_9NO + H_2O$

Парофазне амідування лактонів, зокрема ϵ -капролактону і δ -валеролактону, є досить складним процесом, який реалізують в потоці аміаку, водню та водяної пари при 260–280 °C [21, 22]. Тому спочатку ми провели амідування більш доступного ϵ -капролактону відповідно до процедури, описаної в патенті [22]. Ці результати викладені в табл. 2. На Cu/ZnAl-1 каталізаторі спостерігається утворення ϵ -капролактаму з 65% селективністю при 98% конверсії лактону. При цьому час контакту реагентів з каталізатором становив ~ 10 с ($GHSV = 325\text{--}360$ год⁻¹). Важливо підтримувати мольне співвідношення аміаку, води та водню до лактону близькими до 5, 10 та 15 відповідно. У разі зниження відношення $H_2O/$ лактон, і особливо $NH_3/$ лактон, селективність за капролактамом суттєво зменшується (табл. 2). Найкращий результат — 66% селективність при 98% конверсії — було одержано, як і в [22], на Cu/TiO₂ каталізаторі.

У табл. 3 наведено дані щодо амідування δ -валеролактону та селективності утворення δ -валеролактаму на мідьвмісних каталізаторах при 260 °C. Проведення реакції на Cu/ZnAl-1 каталізаторі за об'ємної швидкості подачі парогазової суміші $GHSV = 325$ год⁻¹ призводить до утворення δ -валеролактаму із се-

Таблиця 2

Конверсія ϵ -капролактону (CL) та селективність утворення ϵ -капролактаму на Cu-вмісних оксидах (260 °C; 0,5 ммоль $C_6H_{10}O_2$ /г_{кат}/год)

Каталізатор	GHSV, год ⁻¹	Мольне відношення			X, %	S, %
		NH ₃ /CL	H ₂ O/CL	H ₂ /CL		
Cu/ZnAl-1	325	6	10	15	98	65
Cu/ZnAl-1	360	6	5	22	93	57
Cu/ZnAl-1	180	2,5	5	10	97	34
Cu/ZnAl-1	120	1	5	5	97	10
Cu/ZnAl-2	325	5	10	18	96	64
Cu/TiO ₂	325	5	10	15	98	66

Таблиця 3

Конверсія δ-валеролактону та селективність утворення δ-валеролактаму на Cu-вмісних оксидах (260 °C; 0,5 ммоль C₅H₈O₂/Г_{кат}/год)

Каталізатор	GHSV, год ⁻¹	Мольне відношення			X, %	S, %		
		NH ₃ /VL	H ₂ O/VL	H ₂ /VL		δ-L	5-НА	Інші
Cu/ZnAl-1	325	5	10	18	79	80	12	8
Cu/ZnAl-1	350	5	5	22	95	65	0	35
Cu/ZnAl-1	170	1	10	5	100	18	66	16
Cu/TiO ₂	326	5	10	15	91	52	16	32
Cu/ZrO ₂ -SiO ₂	320	5	6	18	100	9	89	2

Примітка. VL — δ-валеролактон; δ-L — δ-валеролактам; 5-НА — 5-гідроксипентанамід

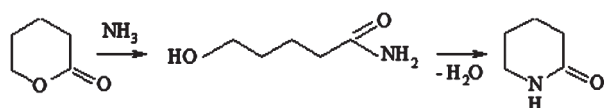
селективністю 80% при 79% конверсії лактону. При цьому важливо підтримувати вищевказані мольні співвідношення аміаку, води і водню до δ-валеролактону. За таких умов Cu/TiO₂ забезпечує 91% конверсію лактону, але при значно нижчій 52% селективності за валеролактамом, ніж Cu/ZnAl-1 каталізатор (табл. 3).

При зменшенні мольних відношень води і аміаку до лактону селективність за δ-валеролактамом знижується, наприклад, до 18% при відношенні NH₃/лактон = 1 (табл. 3). При цьому відбувається переважне утворення 5-гідроксипентанаміду. Цей амід утворюється також з 89% селективністю на кислотному Cu/ZrO₂-SiO₂ каталізаторі (табл. 3).

Слід зазначити, що під час амідування як ε-капролактону, так і δ-валеролактону спостерігається 1–2 годинний період виходу Cu/ZnAl-1 та Cu/TiO₂ каталізаторів на робочий режим, коли селективність за лактамами поступово підвищувалась до сталого значення.

На рис. 6 представлено дані щодо конверсії δ-валеролактону на більш селективному Cu/ZnAl-1 каталізаторі за різних температур. При підвищенні температури від 250 до 280 °C спостерігається збільшення конверсії δ-валеролактону і виходу δ-валеролактаму від 80 до 92% та від 64 до 74% відповідно. Селективність за δ-валеролактамом в цих умовах практично не змінюється і становить 80%.

Присутність 5-гідроксипентанаміду в продуктах реакції свідчить про те, що амідування δ-валеролактону проходить з розкриттям лактонного циклу і утворенням гідроксиаміду, який далі конденсується до лактаму:



Висновки

1. Запропоновано селективний Cu/ZnO-Al₂O₃ каталізатор дегідрування тетрагідрофурфури-

X, S, Y, %

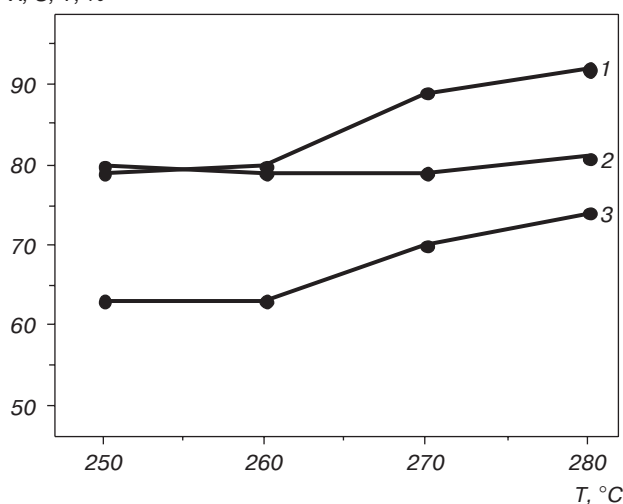


Рис. 6. Конверсія (1) δ-валеролактону, селективність (2) і вихід (3) δ-валеролактаму на Cu/ZnAl-1 каталізаторі за різних температур (0,5 ммоль/Г_{кат}/ год)

лового спирту до δ-валеролактону. Показано, що 88% селективність за лактоном при 50% конверсії спирту досягається за температури 280 °C в потоці водню. При цьому продуктивність за δ-валеролактоном може становити до 2,5 ммоль C₅H₈O₂/Г_{кат}/год.

2. Визначено умови парофазного амідування δ-валеролактону в потоці аміаку, водню та водяної пари на мідьвмісних оксидах. Встановлено, що 70% вихід за δ-валеролактамом при 89% конверсії лактону досягається на більш селективному Cu/ZnO-Al₂O₃ каталізаторі при 270 °C.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кухар В.П. Біоресурси — потенційна сировина для промислового органічного синтезу / В.П. Кухар // Катализ и нефтемехия. — 2007. — № 15. — С. 1–15.
2. Top value added chemicals from biomass. V. 1 / Ed. by T. Werpy, G. Petersen. — PNNL NREL. — 2004. — 67 p. (<http://www.osti.gov/bridge>).

3. *Bozell J.J.* Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates — the US Department of Energy's "Top 10" revisited / J.J. Bozell, G.R. Petersen // *Green Chem.* — 2010. — V. 12. — P. 539–554.
4. *Corma A.* Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals / A. Corma, S. Iborra, A. Velty // *Chem. Rev.* — 2007. — V. 107. — P. 2411–2502.
5. *Кашковський В.І.* Одержання фурфуролу із рослинної сировини / В.І. Кашковський // *Катализ и нефтехимия.* — 2010. — № 18. — С. 31–40.
6. *Mao L.* FeCl₃ and acetic acid Co-catalysed hydrolysis of corncob for improving furfural production and lignin removal from residue / L. Mao, L. Zhang, N. Gao, A. Li // *Bioresour. Technology.* — 2012. — V. 123. — P. 324–331.
7. *Koso S.* Promoting effect of Mo on the hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol over Rh/SiO₂ / S. Koso, N. Ueda, Y. Shinmi, K. Okumura, T. Kizuka, K. Tomishige // *J. Catal.* — 2009. — V. 267. — P. 89–92.
8. *Solaro R.* Polymerisability of different lactones and methyl methacrylate in the presence of various organoaluminium catalysts / R. Solaro, G. Cantoni, E. Chiellini // *Eur. Polym. J.* — 1997. — V. 33. — P. 205–211.
9. *Lou X.* Living cationic polymerization of δ -valerolactone and synthesis of high molecular weight homopolymer and asymmetric telechelic and block copolymer / X. Lou, C. Detrembleur, R. Jérôme // *Macromolecules.* — 2002. — V. 35. — P. 1190–1195.
10. *Darensbourg D.J.* Ring-opening polymerization of cyclic esters and trimethylene carbonate catalyzed by aluminum half-salen complexes / D.J. Darensbourg, O. Karroonnirum, S.J. Wilson // *Inorg. Chem.* — 2011. — V. 50. — P. 6775–6787.
11. *Yang J.* New biodegradable amphiphilic block copolymers of ϵ -caprolactone and δ -valerolactone catalysed by novel aluminum metal complexes. II. Micellization and solution to gel transition / J. Yang, L. Jia, Q. Hao, Y. Li, Q. Li, Q. Fang, A. Cao // *Macromol. Biosci.* — 2005. — V. 5. — P. 896–903.
12. *Lee H.* Methoxy poly(ethylene glycol)-block-poly(δ -valerolactone) copolymer micelles for formulation of hydrophobic drugs / H. Lee, F. Zeng, M. Dunne, C. Allen // *Biomacromolecules.* — 2005. — V. 6. — P. 3119–3128.
13. *Zeng F.* Epidermal growth factor-conjugated poly(ethylene glycol)-block-poly(δ -valerolactone) copolymer micelles for targeted delivery of chemotherapeutics / F. Zeng, H. Lee, C. Allen // *Bioconjugate Chem.* — 2006. — V. 17. — P. 399–409.
14. *Bagnall W.H.* Reactions of furan compounds. XII. Elimination of the side chain of tetrahydrofurfuryl alcohol using nickel-copper catalysts / W.H. Bagnall, E.P. Goodings, C.I. Wilson // *J. Am. Chem. Soc.* — 1951. — V. 73. — P. 4794–4798.
15. *Thomas H.P.* Reactions of furan compounds. XV. Behavior of tetrahydrofurfuryl alcohol over iron-copper catalysts / H.P. Thomas, C.L. Wilson // *J. Am. Chem. Soc.* — 1951. — V. 73. — P. 4803–4805.
16. *Whelan T.* *Polymer Technology Dictionary* / T. Whelan. — London : Chapman & Hall, 1994. — 555 p.
17. *Платэ Н.А.* Основы химии и технологии мономеров / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. — М. : Наука; МАИК "Наука/Интерпериодика", 2002. — 696 с.
18. Пат. 96743 U UA. Спосіб одержання δ -валеролактону на твердому Cu-вмісному катализаторі / В.В. Брей, А.М. Варварін, С.В. Прудіус. — Опубл. 10.02.15.
19. *Шаранда М.Е.* Одностадийный синтез этилацетата из этанола на катализаторе Cu/ZnO-ZrO₂-Al₂O₃ / М.Е. Шаранда, С.В. Прудіус, В.В. Брей // *Укр. хим. журн.* — 2008. — Т. 74. — С. 78–82.
20. *Zheng H.-Y.* Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran / H.-Y. Zheng, Y.-L. Zhu, B.-T. Teng, Z.-Q. Bai, C.-H. Zhang, H.-W. Xiang, Y.-W. Li // *J. Mol. Catal. A.* — 2006. — V. 246. — P. 18–23.
21. Pat. 1506874 (A) FR. IC C07d. Procédé de fabrication d'epsilon-caprolactame / Kanegafuchi Boseki Kabushiki Kaisha. — Publ. 22.12.67.
22. Pat. 3888845 USA. IC C07d 41/06. Process for producing epsilon-caprolactam / Y. Fujita, T. Naruchi, E. Yoshisato. — Publ. 10.06.75.

Стаття надійшла до редакції
26 січня 2016 р.

УДК 621.794.48:502.174:546.76:621.357

Рецензент:
Склабинский В.И. — д.т.н., профессор,
зав. кафедрой процессов и оборудования
химических и нефтеперерабатывающих производств
Сумского государственного университета

С.Б. Большанина — к.т.н., доцент, зав. кафедрой, Сумский государственный университет

В.А. Сердюк — ПАО «Сумский завод «Насосэнергомаш»

И.Г. Воробьева — к.т.н., доцент, Сумский государственный университет

ХРОМСОДЕРЖАЩИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОТХОДЫ. ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ

С целью снижения стоимости и повышения качества очистки сточных вод и возврата в производство ценного компонента — шестивалентного хрома — разработан способ регенерации хромсодержащих растворов с использованием электрохимического модуля (МЭХ) и исследована возможность применения его при электрохимической регенерации хромсодержащих гальванических растворов. Определены экспериментальным путем оптимальные режимы работы модуля. Проанализированы конструкционные параметры модуля и размещение его структурных элементов относительно друг друга. Проведены лабораторно-промышленные испытания аппарата и исследованы продукты, образующиеся в катодной и анодной камерах с целью получения оптимального выхода продукта реакции — соединений Cr^{6+} .

З метою зниження вартості і підвищення якості очищення стічних вод і повернення у виробництво цінного компонента — шестивалентного хрому — розроблено спосіб регенерації хромвмісних розчинів з використанням електрохімічного модуля (МЕХ) і досліджена можливість застосування його під час електрохімічної регенерації хромвмісних гальванічних розчинів. Визначені експериментальним шляхом оптимальні режими роботи модуля. Проаналізовані конструкційні параметри модуля і розміщення його структурних елементів один відносно одного. Проведені лабораторно-промислові випробування апарата і досліджені продукти, що утворюються в катодній і анодній камерах з метою отримання оптимального виходу продукту реакції — сполук Cr^{6+} .

Для нанесения гальванических покрытий, в частности цинковых и кадмиевых, используются щелочные растворы, содержащие оксид цинка или кадмия, гидроксид натрия и блескообразующие добавки. Щелочные цинкаты и кадмиевые электролиты просты по составу и дешевы. У них высокая электропроводность и хорошая рассеивающая способность. Чтобы повысить коррозионную стойкость таких покрытий, их необходимо пассивировать, обрабатывая в растворах хромовой кислоты или ее солей [1]. В результате на поверхности покрытий на основе цинка и кадмия образуется хроматная пленка радужных оттенков.

Перед пассивированием покрытия обычно осветляют в растворе хромового ангидрида в присутствии серной кислоты. Затем их пассивируют в растворе, содержащем 150...200 г/л двуххромовокислого натрия (или калия) и 8...12 г/л серной кислоты, в течение 6...18 с. Покрытия можно также осветлять и пассивировать в растворе, содержащем 80...110 г/л хромового ангидрида и 3...5 г/л серной кислоты, в течение 3...6 с. Температура растворов во время пассивирования составляет 15...30 °C [2].

Хромсодержащие отходы гальванических производств могут относиться к 1–3 классам опасности. Как сильный окислитель, даже при кратковременном воздействии, хром вызывает тяжелые поражения кожи. Соединения хрома представляют серьезную опасность для поверхностных и грунтовых вод, обладают токсическими свойствами, оказывают мутагенное и канцерогенное действие на живые организмы. Соединения Cr(III) вызывают дерматиты, Cr(VI) — онкологические заболевания [3].

Для очистки водных растворов от соединений хрома(VI) разработано большое количество методов: реагентный, электрокоагуляционный, гальванокоагуляционный, ионообменный, электрофлотационный, электродиализный, обратноосмотический и ультрафильтрационный, жидкостной экстракции, дозированного выпаривания, биологический и др. [4]. К существенным недостаткам перечисленных методов относятся: низкая степень очистки, использование большого количества разнообразных дефицитных реагентов, увеличение общего солесодержания в обезвреживаемом стоке в результате передозировки реагентов, образование значительного количества плохо обезвоживающегося осадка, потеря ценного продукта — соединений шестивалентного

хрома. Отметим также, что применение ряда известных методов требует дорогостоящего оборудования, больших площадей, квалифицированного персонала и, самое главное, точного соблюдения в узком диапазоне параметров поступающих стоков (концентрация, pH и т. п.), что практически невыполнимо в условиях гальванического производства [5].

Проведенный анализ существующих методов очистки сточных вод от соединений шестивалентного хрома свидетельствуют о том, что большая их часть направлена на восстановление шестивалентного хрома в трехвалентный с последующим осаждением и переводом его в отход, который требует дальнейшей утилизации. В связи с возросшими требованиями к природоохранным мероприятиям, необходимо разработать такую систему мероприятий, которые бы обеспечили наиболее полное использование хромосодержащих растворов и не приводили к образованию дополнительных отходов.

С целью снижения стоимости и повышения качества очистки сточных вод и возврата в производство ценного компонента — шестивалентного хрома — авторами разработан способ регенерации хромосодержащих растворов с использованием электрохимического модуля (МЭХ) и исследована возможность применения этого устройства при электрохимической регенерации хромосодержащих гальванических растворов (осветление, пассивация, анодирование и др.).

Для повышения эффективности регенерации хромосодержащих технологических растворов разработана установка, состоящая из электролизера, разделенного катионообменной мембраной на внешний анод и катодную камеру, с размещенными в них соответственно анодом и катодом, подключенными к источнику постоянного тока. В анодном пространстве вплотную к мембране со стороны анода установлен фильтр, который, являясь дополнительным препятствием для прохождения ионов трехвалентного хрома в катодную камеру, не мешает прохождению ионов примесных металлов. Анод и катод электролизера подключены к источнику постоянного тока через управляющее устройство, которое обеспечивает возможность их периодического отключения.

Принципиальная схема мембранного электролизера МЭХ показана на рис. 1.

Регенерацию хромосодержащего раствора проводили на лабораторной установке (рис. 1), содержащей одну катодную камеру. Исходным раствором (анолитом) является технологический раствор ванны хромирования.

Электролизер имеет размер $100 \times 80 \times 110$ мм. Анод, выполненный из свинца (марки С2), имеет

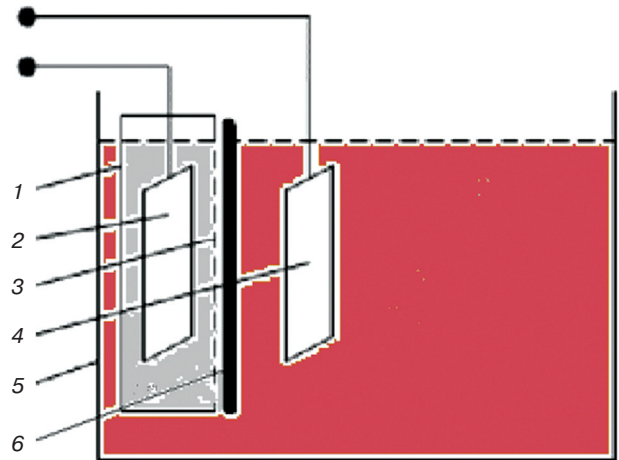


Рис. 1. Схема мембранного электролизера с внешним анодом: 1 — катодная камера; 2 — внутренний электрод (катод); 3 — ионообменная мембрана; 4 — внешний электрод (анод); 5 — ванна с рабочим раствором; 6 — фильтровальное полотно

размер $3 \times 60 \times 80$ мм и площадь $S_A 0,48$ дм². Катод выполнен из титана (BT1-0) и имеет размер $2 \times 10 \times 80$ мм и площадь $S_K 0,08$ дм². Расстояние между электродами составляет 30–32 мм. В анодную камеру регенерируемый раствор подавали в объеме 2,5 л. В катодную камеру подавали католит — 1% раствор серной кислоты. Объем католита 0,5 л. Электролиз проводили при плотности тока $d_A 5-10$ А/дм² [6].

Катионообменная мембрана Relax CM-PES 11-66 устанавливалась таким образом, что образовывала одну из стенок катодной камеры со стороны анода. Размеры мембраны были несколько большими (на 5–10 мм), чем размеры выемки в стенке катодной камеры, и по площади соответствовали площади анода $S_M 0,48$ дм². Для более герметичного соединения мембрану уплотняли с помощью специального уплотнителя, устойчивого в окислительной среде. Вплотную к мембране со стороны анода прикреплялась фильтровальная ткань, площадь которой соответствовала площади мембраны $S_F 0,48$ дм². Наличие фильтровальной ткани препятствует переходу ионов Cr^{+3} из анодного пространства в катодную камеру и засорению мембраны. В то же время переход ионов примесных металлов Zn^{2+} , Fe^{2+} и Cd^{2+} в катодную камеру осуществляется беспрепятственно. Конструктивно установка выполнена в виде компактных модулей и может работать автономно или в составе гальванической линии.

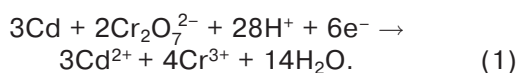
Рассмотрим последовательную работу установки для случая, когда электролизер содержит одну катодную камеру и внешний анод, погруженный в рабочий хромосодержащий раствор.

Отработанный хромосодержащий раствор находится в ёмкости 5. В катодную камеру 1 наливают раствор католита. При подаче постоянного тока на электроды 2 и 4 в ёмкости 5 начинается процесс регенерации хромового ангидрида и очистка раствора от ионов примесных металлов.

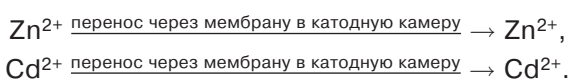
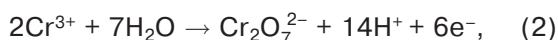
В процессе регенерации вместе с ионами примесных металлов в направлении катода 2 увлекаются ионы Cr^{3+} , однако фильтр 6 и мембрана 3 пропускают в катодную камеру 1 только ионы примесных металлов, задерживая ионы Cr^{3+} вблизи анода в рабочем растворе ванны 5, и способствуют тому, чтобы задержанные ионы Cr^{3+} участвовали в процессе окисления на аноде, переходя в Cr^{6+} . При этом происходит регенерация хромового ангидрида.

Рассмотрим химические реакции, которые происходят в катодной камере МЭХ и у поверхности внешнего анода, погруженного в технологический раствор. Первоначальный состав ванны хроматирования соответствовал технологическому регламенту и содержал (г/л): $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — 160; H_2SO_4 (98%) — 15–20.

В процессе эксплуатации этих растворов Cr(VI) восстанавливается до Cr(III) , а с обрабатываемых изделий растворяется небольшое количество металлического покрытия (Zn, Cd). В результате в растворах накапливаются ионы трехвалентного хрома и растворяющегося металла, уменьшается концентрация ионов хромата и кислотность раствора в соответствии с уравнением реакции:



Если в ванне с таким раствором находится МЭХ с катионообменной мембраной, внутренним катодом и внешним нерастворимым анодом, то в процессе электролиза ионы Cd^{2+} или Zn^{2+} (а также возможные ионы Fe^{2+}) будут переходить в катодную камеру, а ионы Cr^{3+} будут окисляться на аноде с одновременным подкислением раствора:



На рис. 2 представлена диаграмма, на которой оценивается эффективность работы МЭХ. Для сравнения работы аппарата в разные периоды времени его эксплуатации оценивалась эффективность окисления ионов Cr^{3+} в Cr^{6+} по увеличению содержания ионов Cr^{6+} (г/час·л) в ванне хроматирования.

Как следует из проведенных анализов на содержание ионов шестивалентного хрома в ванне хроматирования, уже в начальных

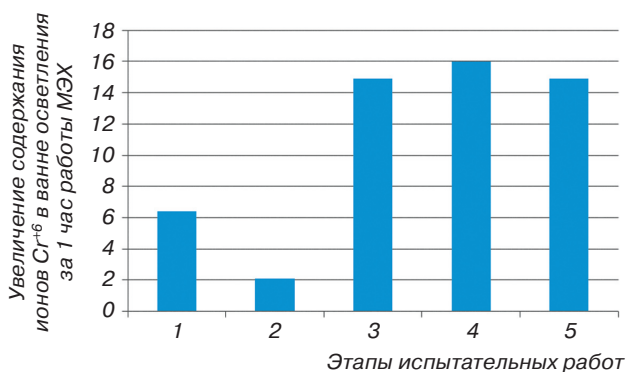


Рис. 2. Эффективность работы МЭХ на разных этапах: 1, 2, 3 — этапы испытательных работ в лабораторной емкости объемом 3 л; 4, 5 — этапы эксплуатации МЭХ в заводской ванне хроматирования объемом 150 л

периодах эксплуатации МЭХ показывал достаточную эффективность своей работы, а именно: прирост содержания Cr^{6+} составил 6 г/л за час работы модуля. Падение прироста содержания Cr^{6+} на втором этапе связано с повреждением катионообменной мембраны. Среди предполагаемых причин повреждения возможных могут быть как заводской брак мембраны, так и гидравлическое напряжение, которое возникло на границе соприкосновения мембраны с растворами. На четвертом и пятом этапах испытания проводили не в лабораторной емкости, а непосредственно в рабочей ванне хроматирования. Эксперимент проводился в течение 75 ч на четвертом этапе и 150 ч на пятом этапе, при этом прирост содержания Cr^{6+} составил 14–16 г/час.

Таким образом, установлено, что эффективность работы модуля в его окончательной конструкции достаточно высокая. За 250 часов работы МЭХ было возвращено в ванну осветления более 2 кг (2,44 кг) соединений Cr^{6+} . Следует отметить, что одновременно с окислением Cr^{3+} в Cr^{6+} в катодной камере вокруг катода накапливается достаточно большое количество примесных металлов. Мигрируя под действием электрического поля, ионы металлов Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , засорявшие рабочий раствор хроматирования, собираются у поверхности фильтра 6 и осуществляют ионообменный переход в катодную камеру. В катодной камере эти ионы восстанавливаются до металлов либо, как показал рентгенофазовый анализ, образуют в растворе католита малорастворимые соединения — карбонаты, оксиды. Среди соединений в осадке катодной камеры присутствует металл кадмий и карбонаты кадмия CdCO_3 в количестве более 80%, небольшое содержание смешанного оксида железа Fe_3O_4 , а также незначительное (менее 3%) содержание песка и аморфных примесей.

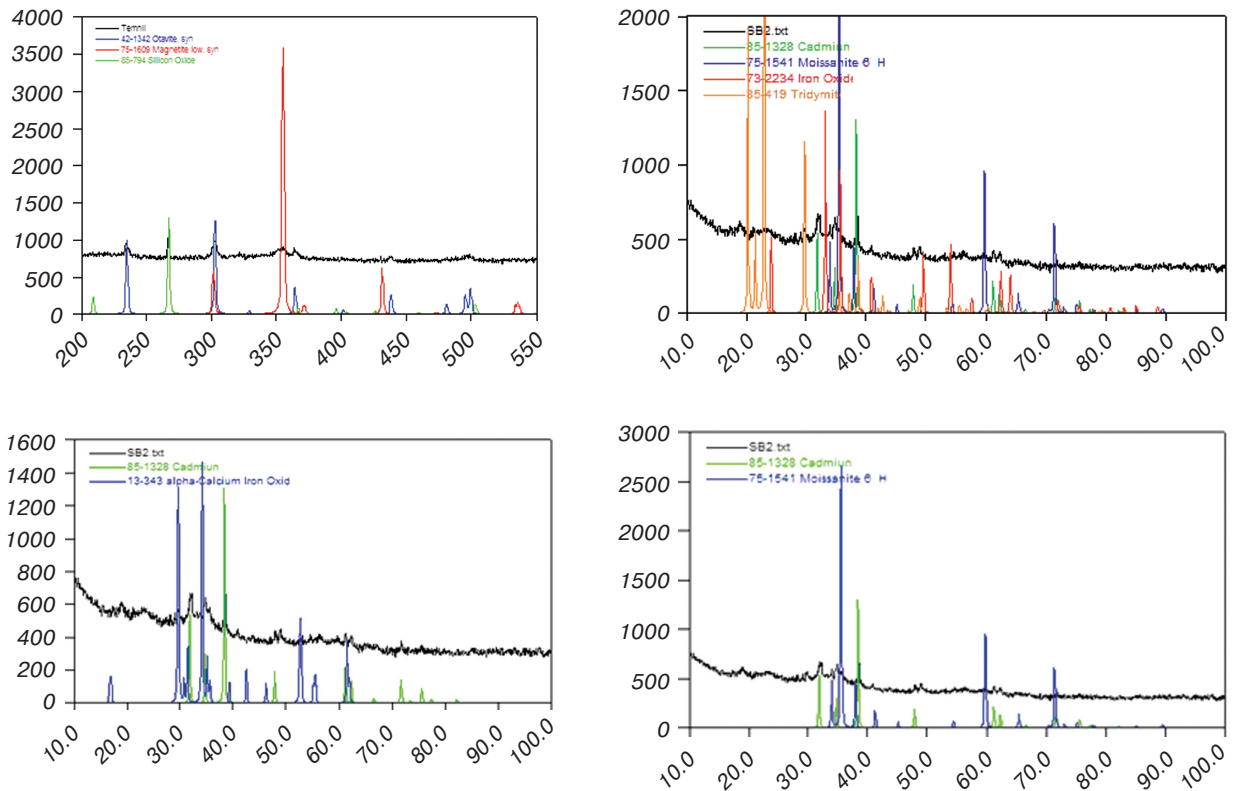


Рис. 3. Рентгенофазовий аналіз образців осаду шлама із катодної камери

Рентгенофазовий аналіз образців осаду шлама із катодної камери (рис. 3) проводився на автоматизованому дифрактометрі ДРОН — 4 — 07 (при зйомці використовувалося випромінювання $\text{CuK}\alpha$ (довжина хвилі 0,154 нм)), фокусировка — по Брэггу-Брентано θ - 2θ (2θ — бреггівський кут). Значення току і напруги на рентгеновській трубці становили 20 мА і 40 кВ відповідно. Зйомка образців проводилася в режимі неперервної реєстрації (швидкість $1^\circ/\text{мін}$), діапазон кутів 2θ від 15° до 105° . Аналізи проводилися 1 раз в 2–3 тижні.

Як показав рентгенофазовий аналіз (таблиця), в складі осаду в катодній камері накопичуються сполучення металів, які забруднюють ванну хроматизації і погіршують якість розчину. Серед сполучень в осадку

катодної камери присутній кадмій і карбонат кадмія, невелике вмісток оксидів заліза(II, III), Fe_3O_4 , а також незначительне (менше 3%) вмісток піску.

Як випливає з наведених даних про процеси, що відбуваються в катодній камері, розчин постійно очищується від домішних металів. За 20 годин роботи модуля з ванни виділилося близько 25 г домішок, які забруднюють розчин, роблячи його непридатним для експлуатації.

Висновки

Прилад — модуль електрохімічний (МХ) — дозволяє тривале час використовувати хромосодержачі розчини пасивізації без заміни або корекції ванн.

Таблиця

Дані розшифровки дифрактограмм осаду в катодній камері, що утворюється при роботі МХ

Шифр	Вміст, %	Сполучення
85-1328	89,1 91,2	Cd
42-1342	5,7	CdCO_3
73-2234	4,2	Fe_2O_3
75-1541	2 3,1	SiC
85-419	4,7	SiO_2

Предлагаемый прибор позволяет проводить процессы мембранного электролиза непосредственно в ваннах существующей гальванической линии без каких-либо реконструкций. Данное преимущество обеспечивается тем, что анод непосредственно находится в рабочей ванне, а катод с катодной камерой может быть прикреплен к стенке ванны. Кроме того, в нашем приборе в качестве ионообменной мембраны применялись катионообменные мембраны Relax CM-PES 11-66. Данные мембраны аналогичны известным МК-40, но с улучшенными характеристиками.

Благодаря работе МЭХ, в ванну возвращается важный компонент, содержащий Cr^{6+} . За счет этого увеличивается срок эксплуатации ванн хроматирования и уменьшаются затраты на приготовление новых растворов.

Процессы катодного восстановления, которые протекают в МЭХ, позволяют очищать с большой эффективностью ванны хроматирования от примесных металлов, что положительно влияет на качество получаемых покрытий.

Возможность эксплуатации ванн в течение длительного времени хроматирования, без сброса в сточные воды агрессивных и токсичных компонентов из этих ванн, решает экологическую задачу защиты окружающей среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Солодкова Л.Н.* Электролитическое хромирование / Л.Н. Солодкова, В.Н. Кудрявцев. — М. : Глобус, 2007. — 191 с.
2. *Кругликов С.С.* Применение трехкамерного мембранного электролизера для удаления ионов цинка из технологических растворов / С.С. Кругликов, Д.Ю. Тураев, Н.С. Кузнецова // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2003. — Т. 11. — № 1. — С. 37.
3. *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство; под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. — Изд. 2-е, перераб. и доп. — М. : Глобус, 2002. — 352 с.
4. *Кузнецов В.В.* Технология вакуумно-плазменной поверхностной обработки для повышения стойкости торцевых фрез из быстрорежущих сталей / В.В. Кузнецов, С.М. Анисимов, С.С. Кругликов, Д.Ю. Тураев // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2004. — Т. 12. — № 2. — С. 34.
5. *Кругликов С.С.* Утилизация отработанных технологических растворов при помощи погружных электрохимических модулей / [Электронный ресурс]. Режим доступа: С.С.Кругликов. www.newchemistry.ru
6. Патент РФ № МПК С02F1/46, 20.031997. Установка для регенерации хромсодержащих растворов / В.Н. Николаев, О.А. Шишова, В.В. Кондаков // Патент России № 2075448. — 1998.

Статья поступила в редакцию
11 января 2016 г.

ШАНОВНІ КОЛЕГИ!

**ДП “Черкаський НДІТЕХІМ” пропонує Вашій увазі
найновіші кон’юнктурно-аналітичні огляди:**

**Діоксид титану: кон’юнктурна ситуація на світовому і основних
регіональних ринках, сучасні сировинні аспекти виробництва**

*Кон’юнктурно-аналітичний огляд
Обсяг — 129 с. Ціна — договірна
Розробник: Соколенко Л.М.
Тел./факс: 8 (0472) 37-41-65*

Основні розділи огляду: стан та перспективи розвитку світового ринку в 2013–2015 рр.; світова сировинна база виробництва та її сучасний стан; нові титанові проекти, ініційовані у світі; сучасний стан світового виробництва пігментного титану (Китай, США, ЄС); сучасна структура світового споживання пігментного титану; аналіз розвитку ринку діоксиду титану в країнах СНД; виробництво титанових концентратів і нові проекти з розвитку сировинної бази в регіонах (РФ, Казахстан, Україна); вимоги до якості сировини для виробництва пігментного діоксиду титану в Україні; особливості розвитку регіонального ринку пігментного титану; цінова кон’юнктура на ринку пігментного титану і сировини для його виробництва у світі та країнах Співдружності.

*E-mail: niitehim@uch.net
Вебсайт: <http://niitehim.ck.ua>*

УДК 678. 652,: 66.022.32

Рецензент:
Суворін О.В. — д.т.н., зав. кафедри технології неорганічних речовин та екології Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля

Т.Е. Римар — к.т.н., доцент, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, м. Северодонецьк

К.Ю. Крючкова — аспірант, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля

ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА. ПОРІВНЯННЯ ПРОЦЕСІВ ЇХ ОТРИМАННЯ ШЛЯХОМ КОНВЕКТИВНОГО НАГРІВАННЯ ТА МІКРОХВИЛЬОВИМ ВИПРОМІНЮВАННЯМ

У статті наведені результати досліджень термічного спучування матеріалів на основі рідкоскляної суміші та гранульованого наповнювача. Ефективність спучування в разі мікрохвильового випромінювання та конвективного нагріву продемонстрована на підставі показників тривалості спучування, втрат маси зразка під час поризації, коефіцієнта спучування та уявної щільності. Наведені графіки, що демонструють ефективність того чи іншого виду нагріву. Доказано доцільність проведення спучування за допомогою мікрохвильового випромінювання.

В статье приведены результаты исследований термического вспучивания материалов на основе жидкостекляной смеси и гранулированного наполнителя. Эффективность вспучивания при микроволновом излучении и конвективном нагреве продемонстрирована на основании показателей продолжительности вспучивания, потерь массы образца при поризации, коэффициента вспучивания и кажущейся плотности. Приведены графики, демонстрирующие эффективность того или иного вида нагрева. Доказана целесообразность проведения вспучивания с помощью микроволнового излучения.

На цей момент загострилося питання отримання теплоізоляційних виробів, що забезпечують ефективно утеплення не тільки житлових будинків, але й промислових будівель і трубопроводів, що працюють під впливом високих температур. Такі матеріали повинні характеризуватися не тільки низькими показниками теплопровідності, але й низькою щільністю в поєднанні з вогне- та біостійкістю.

Органічні утеплювачі, що широко виробляються в наші дні, зокрема полістирол, хоч і характеризуються низькою щільністю, але при цьому мають низьку опірність впливу вогню і високих температур.

Одними з найбільш багатообіцяючих матеріалів, що задовольняють вимоги пожежної безпеки та термостійкості, є утеплювачі, одержувані шляхом поризації неорганічних полімерів. До перспективних теплоізоляційних матеріалів з жорсткою структурою слід віднести піносилікатний матеріал, одержуваний на основі рідкого скла [1]. Він являє собою тверду неорганічну піну, яка в процесі поризації рідкоскляної суміші під час термічного нагрівання набуває заданих розмірів і форми. Цілеспрямовано змінюючи вміст твердої фази в рідкоскляній суміші шляхом введення різних тонкодисперсних мінеральних наповнювачів,

можна отримати піносилікатні вироби зі щільністю 50–200 кг/м³, коефіцієнтом теплопровідності 0,032–0,065 Вт/(м·К) і міцністю при стисканні 0,08–1,5 МПа.

Відомо, що на основі рідкого скла отримують спінений матеріал у вигляді легких гранул — склопор, з якого за допомогою різних зв'язуючих матеріалів виготовляють вироби у вигляді блоків і плит. Однак у цьому випадку значно знижуються теплофізичні характеристики виробів у порівнянні з гранулами [2].

Спінювання в разі термічного або НВЧ-нагрівання гранульованих рідкоскляних композицій або рідкоскляного бісеру в замкнутому об'ємі [3] дає можливість отримувати теплоізоляційні вироби із заданою геометричною формою і розмірами. За такого способу отримання формується досить однорідна дрібнопориста структура всередині виробів, обмежена більш щільним поверхневим шаром, товщину якого можна змінювати за допомогою різних технологічних прийомів [2].

Метою цієї роботи є отримання спученого піноматеріалу низької щільності на основі неорганічного полімеру — рідкого скла за мінімальних витрат сировинних, енергетичних і часових ресурсів.

Поризація — визначальна стадія технологічного процесу одержання пористих матеріалів, яку для рідкоскляних (РС) мас здійснюють термічним, хімічним і механічним способами [4].

Рідке скло, що є типовою нанодисперсною системою, завдяки особливостям своєї будови, складу і високої дисперсності молекулярних утворень твердої фази, має унікальну здатність утворювати під час нагрівання до температур 150–450 °С тверду неорганічну піну зі щільністю від 50 кг/м³. Якщо процес отримання такої піни здійснювати в замкнутому об'ємі якого-небудь формотворного простору, то на основі такої піни можна отримувати термопіносілікатні теплоізоляційні вироби із заданою формою і розмірами.

За уявною зовнішньою простотою цього процесу ховаються вельми складні проблеми технологічного характеру, зумовлені, насамперед, високим вмістом вологи рідкого скла. Щоб здійснити процес поризації, необхідно із рідкого скла видалити практично всю вільну воду і залишити лише структурну, яка видалається за температури більше 110 °С. Структурна вода під час нагрівання спочатку розріджує ксерогель, що утворився після видалення вільної води, переводить його в піропластичний стан і за подальшого підвищення температури, переходячи в пароподібний стан, формує дисперсну фазу системи у вигляді дрібних сферичних бульбашок, розділених міжпоровими перегородками твердим дисперсним середовищем. Під час паротворення відбувається робота з розширення системи в процесі переходу її з пластично-в'язкого стану в твердий [5].

У цій роботі з метою зниження впливу вільної води на поризаційну здатність вихідної рідкоскляної композиції (РСК) застосовували мінеральний наповнювач цинк оксид ZnO. Відомо, що рідке скло, яке випускається промисловістю, за рахунок присутнього в ньому нанодисперсного аморфного кремнезему в разі температурного оброблення здатне структуруватися з утворенням пор, розділених міжпоровими перегородками. Нерівномірне або з високою швидкістю видалення зв'язаної води призводить до утворення великопористої, часто з міжпоровими "дірками", структури. Ефективним способом стабілізації процесу є зміна вмісту твердої фази в РСК, яка досягається модифікацією рідкого скла кремнеземом у вигляді подрібненої силікат-брили і виражається ступенем модифікації (відсоток сухого скла). Другим, добре відомим способом створення твердої фази в рідков'язких композиціях, є введення різних мінеральних наповнювачів. Ефект від їх застосування визначається контактною взаємодією наповнювача зі зв'язуючим: чим поверхня першого більша, тим менша його кількість потрібна для рівномірного розподілу рідкої фази в суміші і стабілізації процесу видалення вільної води.

Поризацію блокових зразків здійснювали шляхом традиційного конвективного нагрівання в сушильній шафі, а також під впливом мікрохвильового (МХ) випромінювання в НВЧ-печі. Блокові зразки отримували термічним спучуванням рідкоскляного гранульованого наповнювача та зв'язуючого на основі рідкого скла та мінеральної добавки.

Речовини, які можна нагрівати за допомогою МХ випромінювання, повинні характеризуватися високим фактором діелектричних втрат або високою електронною, дірковою чи йонною провідністю. Найбільша рухливість в кристалічній структурі притаманна фрагментам з нульовим ефективним зарядом. Серед неорганічних сполук висунутим вимогам (висока рухливість молекул і велике значення дипольного моменту) найбільшою мірою відповідає вода. Згідно з класифікацією Ребіндера, в основу якої покладено роботу ізотермічно оборотного відриву одного моля води від каркаса матеріалу, існують три основні типи зв'язування води у твердофазних процесах: фізико-механічне (капілярна вода), фізико-хімічне (адсорбційна вода) та хімічне (кристалізаційна вода, гідроксильні групи) [6]. Так як розчини рідкого скла містять велику кількість води, котра існує в усіх трьох видах зв'язування, оброблення рідкоскляних композицій мікрохвильовим випромінюванням являє собою високоперспективний метод обробки матеріалу з подальшим видаленням води і утворенням принципово нових структур. У цій роботі найбільший інтерес представляє порова структура.

Перевагами НВЧ-установок перед звичайними нагрівальними установками є:

1) високий ступінь поглинання компонентами сировини енергії електромагнітного поля НВЧ (за рахунок того, що РСК містить воду);

2) можливість зі швидкістю світла підвести і виділити в одиниці об'єму зразка потужність, не доступну жодному із традиційних способів підведення енергії;

3) практично із 100% ККД перетворення НВЧ-енергії в теплову, яка виділяється в матеріалі, що нагрівається, низькі втрати енергії в підвідних трактах і робочих камерах;

4) можливість миттєвого включення і виключення теплового впливу, що забезпечує режим теплової безінерційності. Через те, що контейнер для зразка, застосований у цьому дослідженні, виготовлений із матеріалу, практично не поглинаючого МХ випромінювання, під дією МХ-поля може йти швидкий підйом температури по всьому об'єму матеріалу, який міститься в контейнері.

Для порівняння НВЧ-нагріву з традиційним конвективним було проведено ряд експери-

ментів із термоспучування блокових зразків у НВЧ-печі при потужностях 300, 450 і 700 Вт (цим потужностям відповідають температури процесу 68, 102, 118 °С відповідно). Спучування за допомогою конвективного нагрівання проводили в сушильній шафі за температур 100, 200 і 260 °С.

У разі отримання матеріалів на основі рідкоскляного зв'язуючого пороутворювачем є вода (в основному, силанольна і молекулярна, сильно пов'язана водневими зв'язками з немостиючими атомами кисню). Для спучування необхідно, щоб матеріал під час водовідділення перебував у розм'якшеному, "піропластичному" стані [7]. Ефективність спучування при тому чи іншому способі поризації можна оцінювати за втратами ваги зразків після нагрівання, показниками уявної щільності та коефіцієнта спучування.

Результати експериментів, що показують втрату маси в процесі нагрівання, а, отже, і ефективність видалення води та її випаровування, для мікрохвильової печі і сушильної шафи відображені на рис. 1.

У процесі спучування в НВЧ-печі постійна маса зразка досягається при потужності 300 Вт через 15 хв та становить всього 3,4%, при 450 Вт — через 10 хв і становить 10%, а при 700 Вт вже через 6 хв після початку дії МХ випромінювання втрата маси складає 27% і далі не змінюється. Оскільки при потужності 300 Вт піропластичний стан рідкоскляного зв'язуючого майже не досягається внаслідок низької рухливості молекул силанольної води, втрата маси надто низька, щоб говорити про процеси утворення порової структури. Під час спучування при потужності НВЧ-установки 700 Вт вдається видалити всі види води зі структури

рідкого скла, тому показник втрати маси такий високий, і втрачена вода знаходиться у вигляді пари, утворюючи порову структуру матеріалу.

Постійна маса в разі конвективного нагрівання зразка досягається при 100 °С на 56-й хв після початку процесу, при цьому скоринка, що утворилася на поверхні зразка, перешкоджає вільному виходу вологи зі структури матеріалу, а надто повільне прогрівання об'єму зразка призводить лише до висушування блоку із втратою маси 11,8%. За температури 200 °С постійна маса досягається на 44-й хв і складає 23,8%. При 260 °С показник втрати маси не змінюється вже через 34 хв після початку нагрівання, проте інтенсивного спучування не відбувається, бо довге прогрівання не тільки зумовлює втрату молекулярно зв'язаної вологи, а й знижує здатність гранульованого наповнювача до поризації, внаслідок чого спучується тільки зв'язуюче.

Одними з найважливіших показників теплоізоляційних матеріалів є коефіцієнт спучування, який показує ступінь перетворення вихідної суміші порівняно з її початковим об'ємом, та уявна щільність, котра для теплоізоляційних матеріалів повинна становити нижче за 300 кг/м³.

Так само, як і втрати маси після спучування, були знайдені залежності коефіцієнта спучування від потужності і температури відповідно в НВЧ-установці і сушильній шафі (рис. 2).

Як видно з рис. 2 а, зі збільшенням потужності в НВЧ-установці $K_{сп}$ зростає, оскільки збільшується ступінь випаровування зв'язаної води в рідкому склі, а, отже, зростає і тиск водяної пари, що призводить до збільшення бульбашок в об'ємі матеріалу. При максимальній потужності коефіцієнт спучування становить 2,5, що майже в два рази більше, ніж під час

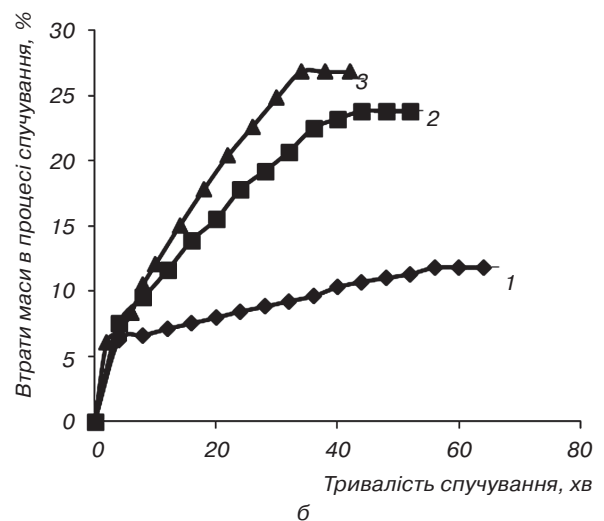
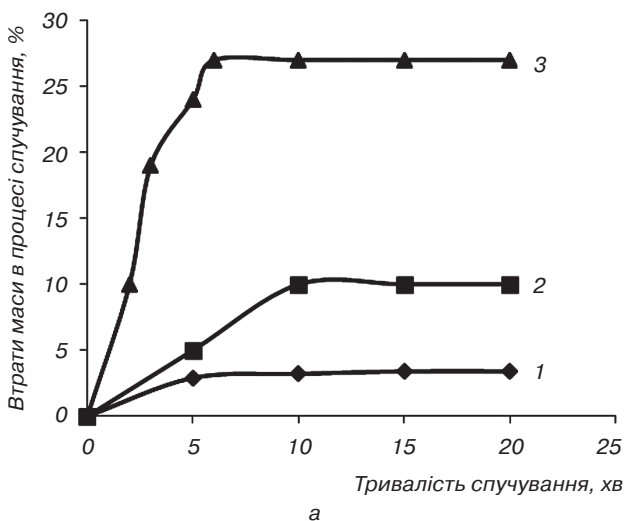


Рис. 1. Залежність втрати маси зразка від тривалості спучування: а — НВЧ-установка: 1 — 300 Вт; 2 — 450 Вт; 3 — 700 Вт; б — сушильна шафа: 1 — 100 °С; 2 — 200 °С; 3 — 260 °С

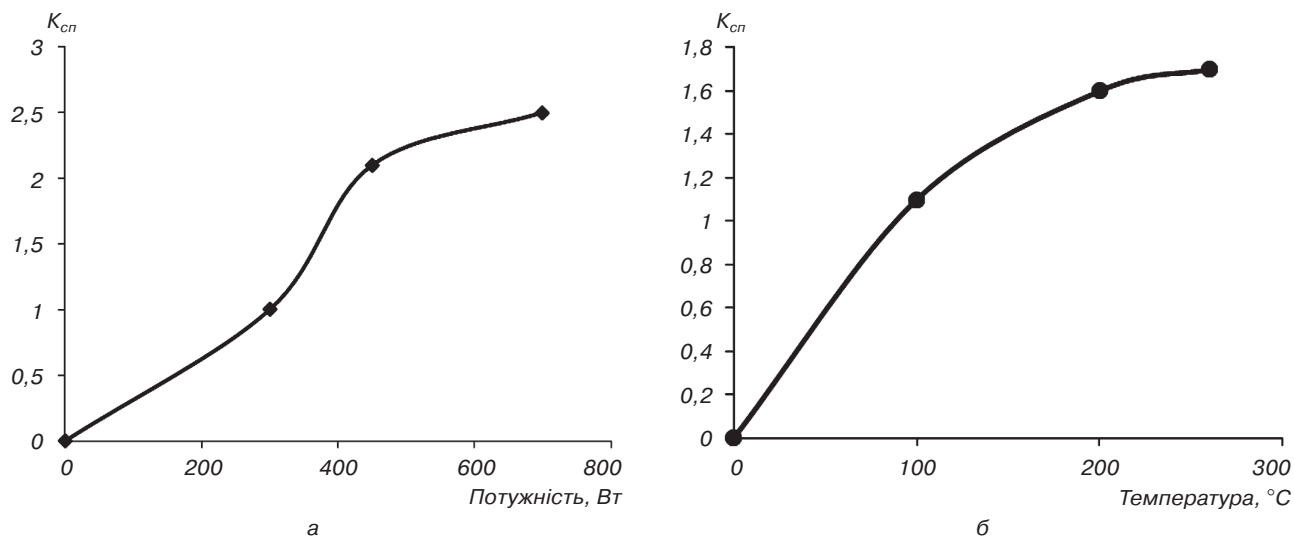


Рис. 2. Залежність коефіцієнта спучування від параметрів нагрівання: а — НВЧ-установка; б — сушильна шафа

поризації блоку в сушильній шафі за температури 260 °С ($K_{cp} = 1,7$). При цьому температура спучування під дією МХ випромінювання становить 117 °С. Отже, нагріваючи рідкоскляну суміш у НВЧ-установці, за меншої температури можна досягти більш високих показників перетворення структури, ніж за вищої температури в сушильній шафі.

Залежність щільності піноматеріалу від потужності і температури в НВЧ-установці і сушильній шафі відповідно показана на рис. 3.

На рис. 3 видно, що зі збільшенням потужності НВЧ-установки і збільшенням температури в сушильній шафі щільність досліджуваного піноматеріалу зменшується, що узгоджується з показниками коефіцієнтів спучування, при цьому МХ випромінювання сприяє отриманню зразків із більш низькою щільністю. Традиційне конвективне нагрівання в сушильній шафі зумовлює вихід хімічно зв'язаної води під виглядом її висушування, тобто утворення пор та бульбашок не відбувається. Спучування РС суміші в НВЧ-установці сприяє не тільки пароут-

воренню молекулярної вологи, а й підвищенню тиску пари по всьому об'єму зразка, тому отриманий матеріал характеризується високою пористістю, а, отже, і низькою щільністю.

Порівняльна структура та зовнішній вигляд отриманих зразків наведені на рис. 4.

Властивості отриманих матеріалів наведені в таблиці, яка дає можливість наочно порівняти ефективність спучування під час мікрохвильового випромінювання і конвективного нагрівання.

Висновки

Виходячи з результатів проведених досліджень, можна зробити висновки, що застосування НВЧ-випромінювання найбільш доцільно для спучування РСК. По-перше, тривалість процесу порівняно зі спучуванням під дією конвективного нагріву скорочується в 7–8 разів, і, як наслідок, скорочуються енерговитрати. Матеріал утворюється з низькою щільністю (230 кг/м³), задовільним зовнішнім виглядом та відповідає всім вимогам для подальшого його використання в будівництві.

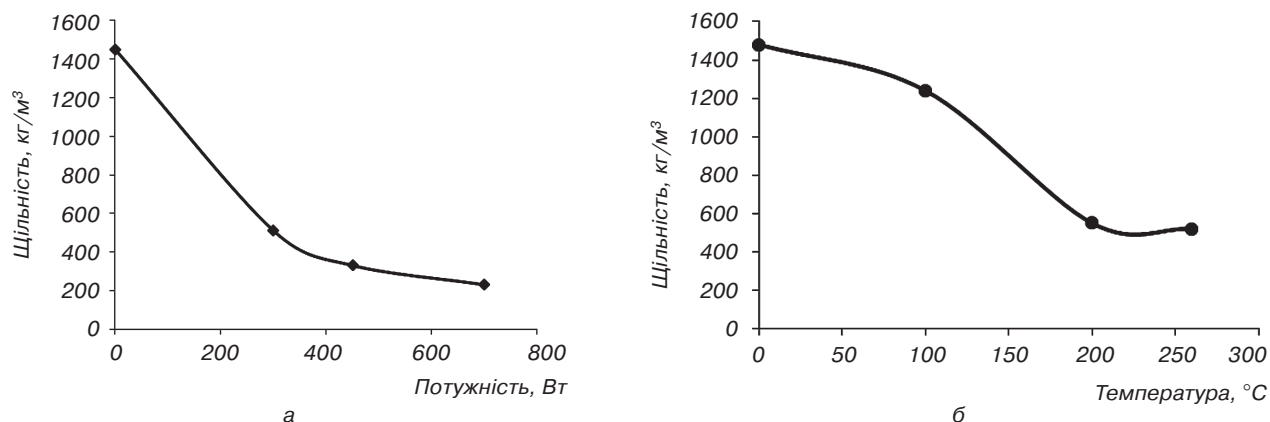
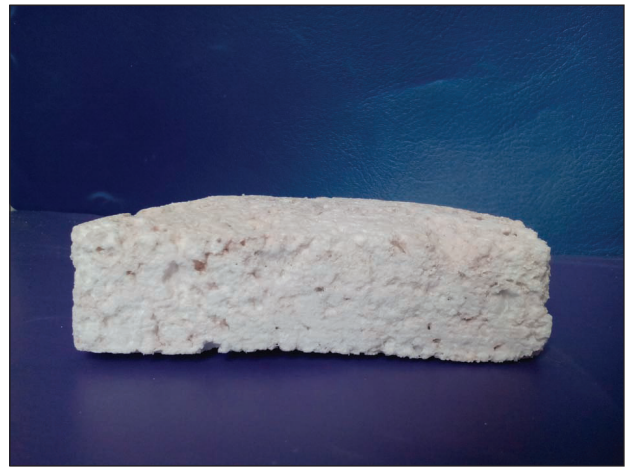


Рис. 3. Залежність щільності матеріалу від параметрів нагрівання: а — НВЧ-установка; б — сушильна шафа



а



б

Рис. 4. Зразки, виготовлені: а — в сушильній шафі; б — в НВЧ-установці

Таблиця

Характеристика отриманих матеріалів

Властивості	НВЧ-установка (потужність 700 Вт)	Конвективна шафа (температура 260 °С)
Коефіцієнт спучування	2,5	1,7
Щільність, кг/м ³	230	520
Водопоглинання, %	53,4	67
Сорбційна вологість, %	10,4	14,4
Вологість (кількість видаленої води), %	27	26,7
Межа міцності при вигині, МПа	0,85	0,465
Межа міцності при 10% деформації стискування, МПа	0,642	0,331

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. 2060238 Российская Федерация, С04В28/24, С04В111:40. Способ изготовления вспученного силикатного материала [Текст] / В.Е. Козлов, И.В. Пасечник, А.В. Горемыкин, В.М. Пискунов. — № 95102077/33 ; заявл. 21.02.1995 ; опубл. 20.05.1996. — Бюл. № 16.
2. Лотов В.А. Перспективные теплоизоляционные материалы с жесткой структурой / В.А. Лотов // Строительные материалы. — 2004. — № 11. — С. 8–10.
3. Пат. 2173674 Российская Федерация, С04В28/26, С04В111:20. Состав и способ получения вспученного силикатного материала [Текст] / В.А. Лотов, В.И. Верещагин, Ю.А. Стальмаков; патентообладатель ООО "Маяк". — № 98115724/03 ; заявл. 13.08.1998 ; опубл. 20.09.2001.
4. Мирюк О.А. Ячеистые материалы на основе жидкого стекла / О.А. Мирюк // Universum: Технические науки : электрон. научн. журн. — 2015. — № 4–5(17).
5. Лотов В.А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий / В.А. Лотов // Стекло и керамика. — 2006. — № 8. — С. 2–4.
6. Ванецев А.С. Микроволновый синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов / А.С. Ванецев, Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. — 2007. — № 76(5). — С. 435–453.
7. Малявский Н.И. Щелочно-силикатный утеплитель. Свойства и химические основы производства / Н.И. Малявский // Российский химический журнал. — 2003. — Т. 4. — С. 39–45.

Стаття надійшла до редакції 28 січня 2016 р.

УДК 547.686:667.282.51; 547.686

Рецензент:
Галстян А.Г. — д.х.н., доцент, декан факультету
хімічних наук Інституту хімічних технологій
Східноукраїнського національного університету
ім. В. Даля

О.Д. Ісак — к.х.н., Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, м. Рубіжне

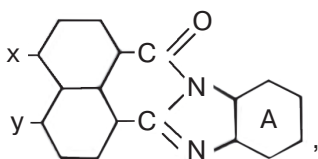
О.В. Мороз — к.т.н., Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля

ВИКОРИСТАННЯ ВІДХОДІВ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ ДЛЯ СИНТЕЗУ ФЛУОРАНТЕНІМІДАЗОЛЬНИХ БАРВНИКІВ

Показано, що виділений з відходів кам'яновугільної смоли флуорантен після відповідного очищення придатний для синтезу флуорантенімідазольних барвників з різними електрофільними і нуклеофільними замісниками, які можуть бути використані для високотемпературного фарбування в масі полімерних волокон з поліетилентерефталату (лавсану).

Показано, что выделенный из отходов каменноугольной смолы флуорантен после соответствующей очистки пригоден для синтеза флуорантенимидазольных красителей с разными электрофильными и нуклеофильными заместителями, которые могут быть использованы для высокотемпературного крашения в массе полимерных волокон из полиэтилентерефталата (лавсана).

Флуорантенімідазольні барвники відносяться до класу ароленімідазольних барвників і розглядаються як окремі групи синтетичних барвників, що мають загальну структурну формулу:



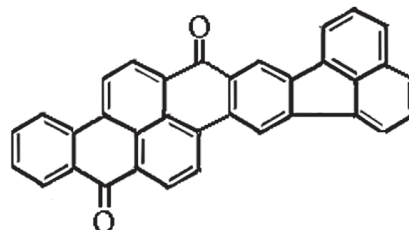
де ядро А може бути заміщено різними групами або циклами, що конденсують, а в положеннях x і y можуть знаходитися атоми водню, різні замісники або інша бензімідазольна група. До цієї групи барвників включені також іміди о- або пері-дикарбонових і тетракарбонових кислот, а також сполуки, які отримані взаємодією цих кислот з ароматичними пері-діаминами, що також не містять в молекулі імідазольного циклу, але за способом отримання і фарбувальними властивостями дуже схожі з основними сполуками.

Флуорантен- і ароленімідазольні барвники отримують взаємодією ароматичних амінів з різними дикарбоновими кислотами, їх ангідридами і заміщеними ангідридів [1–3].

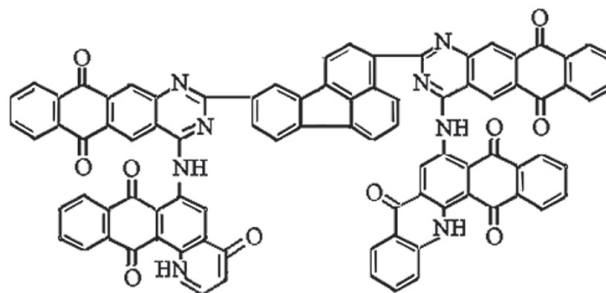
Флуорантен- і ароленімідазольні сполуки через високі міцнісні показники, яскравість тону і чистоту відтінків застосовувалися як кубові барвники. Нескладна технологія барвників і дешевизна їх виробництва на якийсь час витіснила з ринку тіоіндігоїдні барвники [2]. Найбільш важливим представником групи ароленіміда-

зольних барвників є кубовий яскраво-червоний 2Ж [3], який є сумішшю цис- і транс-ізомерів нафтоіленбісбензімідазолів, що утворюються в разі взаємодії 1,4,5,8-нафталінтетракарбонової кислоти з о-фенілендіаміном.

Конденсацією хлорангідриду Вz-1-бензантронкарбонової кислоти і флуорантену з подальшим лужним сплавленням отримують шоколадно-коричневий барвник:

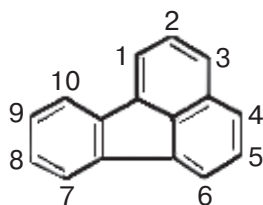


Провівши реакції взаємодії хлорангідриду флуорантендикарбонової кислоти з двома молями 2-аміно-3-ціанантрахінону, циклізації отриманого аміду в нітробензолі з п'ятихлористим фосфором у похідне дихіноліну і конденсації останнього з двома молями 4-аміно-2,1-(N)-антрахінонакрідону, отримано дуже складний жовто-зелений барвник такої будови [1]:



Після більш ніж 20-річного спаду виробництва флуорантен- і ароленімідазольних барвників нині знову з'явився інтерес до барвників цієї групи, що знаходять застосування в процесі фарбування штучних волокон та матеріалів з них, головним чином, як дисперсні барвники на основі флуорантену і поліциклічних кислот: перилентетракарбонної, піренової, 1,8-нафталіндикарбонної, 2,3-антрахінондикарбонної, нафтоіленбензімідазол-перидикарбонної та ін. [4, 5].

Флуорантен (нумерація атомів вуглецю за системою ІЮПАК [9]) — це



пері-о-фенілен-нафталін з $T_{пл.}$ 107,5–110,5 °С, нерозчинний у воді, міститься в кам'яновугільній смолі і накопичується разом з піреном у виділеннях з відвалів [6, 7]. Після очищення його шляхом кип'ятіння у 60% сульфатній кислоті отримують флуорантен з $T_{пл.}$ 108–109 °С. Розчини флуорантену в органічних розчинниках (бензол, ефіри та ін.) мають блакитну флуоресценцію в УФ-світлі. Ресурси флуорантену в перерахунку на 1 млн т кам'яновугільної смоли складають більше 10 тис. т на рік [8], що робить актуальним пошук сфер застосування цього корисного вуглеводню.

Метою дослідження є виділення флуорантену з відходів кам'яновугільної смоли і синтез з нього барвників з електрофільними і нуклеофільними замісниками та застосування синтезованих барвників для фарбування в масі полімерних волокон з поліетилентерефталату (лавсану).

Експериментальна частина

1. Очищення флуорантену. У тригорлу колбу з мішалкою, холодильником і термометром поміщають 650 мл 60% сульфатної кислоти, 50 г флуорантену і кип'ятять протягом 3 год. Далі вміст колби охолоджують до кімнатної температури, фільтрують, осад промивають водою до нейтральної реакції і сушать (вихід складає 95%). Отриманий флуорантен сірого кольору з $T_{пл.}$ 108–109 °С далі використовували для синтезу різних барвників і вивчення їх колористичних властивостей.

2. Нітрування флуорантену. У чотиригорлу колбу з мішалкою, холодильником і термометром поміщають 150 мл оцтової кислоти і 20,2 г флуорантену і нагрівають до 75 °С, за якої флуорантен розчиняється, і розчин набуває темно-коричневого кольору. За цієї темпера-

тури протягом 15 хв додають краплями 27 мл нітратної кислоти ($d=1,42$ г/см³). По закінченню реакції нітрування випадає осад коричневого кольору. Після 10-хвилинного розмішування гарячу суспензію фільтрують, і осад на воронці промивають оцтовою кислотою, потім водою до нейтральної реакції і висушують. Отримують 3-нітрофлуорантен з $T_{пл.}$ 148–150 °С. Вихід складає 47,3%. З маточника виділяється речовина з $T_{пл.}$ 82–84 °С.

3. Відновлення 3-нітрофлуорантену.

Отриманий 3-нітрофлуорантен (11,5 г), метанол (350 мл) і нікель Ренея (12 г) поміщають в чотиригорлу колбу з мішалкою, холодильником і термометром. Суспензію, перемішуючи, нагрівають до кипіння і додають краплями гідрозин гідрат у кількості 38 мл протягом 1,5 год, після чого реакційну масу продовжують перемішувати ще 2 год. Кінець реакції визначають за хроматограмою на силуфолі (елюент — хлороформ). Отриманий 3-амінофлуорантен з $T_{пл.}$ 101–103 °С відрізняється величиною $R_f=0,6$ і в УФ-світлі проявляє жовту флуоресценцію, а нітрофлуорантен не флуоресцює. Після закінчення відновлення гарячу реакційну масу фільтрують, осад на фільтрі промивають гарячим метанолом. Вихід 3-амінофлуорантену складає 86,4%. З метою виділення більш чистого 3-амінофлуорантену очищення проводять на хроматографічній колонці 250×80 мм з краном. У колонку заливають хлороформ і додають невеликими порціями при розмішуванні алюміній оксид. Після відстоювання і ущільнення сорбенту у верхню частину колонки заливають розчин 3-амінофлуорантену в хлороформі. Компоненти розчину розділяються на три зони: I — жовтого кольору; II — темно-жовтого кольору; III — темно-коричневого кольору. Для подальшого дослідження використовували розчин із зони I, заздалегідь відігнавши і випарувавши розчинник. У результаті отримали 3-амінофлуорантен жовтого кольору з $T_{пл.}$ 103–105 °С. Вихід після хроматографічної колонки становить 89,8%. Загальний вихід, включаючи стадію очищення, складає 77,6%.

4. Ацилювання 3-амінофлуорантену.

У чотиригорлу колбу з мішалкою, холодильником і термометром поміщають 70 мл бензолу і 12,7 г 3-амінофлуорантену і при перемішуванні нагрівають до 70 °С. За цієї температури 3-амінофлуорантен розчиняється, і розчин набуває темно-коричневого кольору. У розчин, що утворився, протягом півгодини додають оцтовий ангідрид у кількості 6,6 мл. Далі реакційну масу охолоджують, фільтрують, осад промивають бензолом і сушать. Отриманий 3-ацетиламінофлуорантен жовтого кольору

в кількості 13,7 г має $T_{пл.}$ 237–239 °С. Вихід 3-ацетиламінофлуорантену становить 94,4%.

5. Нітрування 3-ацетиламінофлуорантену. У чотиригорлу колбу з мішалкою, холодильником і термометром поміщають 500 мл оцтової кислоти і 11,55 г 3-ацетиламінофлуорантену. Під час кип'ятіння 3-ацетиламінофлуорантен розчиняється. Отриманий розчин охолоджують до кімнатної температури і додають 4,8 мл нітратної кислоти ($d=1,42$ г/см³) у вигляді розчину в 50 мл оцтової кислоти. Після відстоювання за кімнатної температури протягом 16 год реакційну масу розбавляють водою (1730 мл) для повного випадання 3-ацетиламіно-2-нітрофлуорантену. Осад, що утворився, фільтрують, промивають водою і сушать. Вихід 3-ацетиламіно-2-нітрофлуорантену складає 12,75 г (94,4%), $T_{пл.}$ становить 279–280 °С.

6. Гідроліз 3-ацетиламіно-2-нітрофлуорантену. У чотиригорлу колбу з мішалкою, холодильником і термометром поміщають 8,62 г (0,028 моля) 3-ацетиламіно-2-нітрофлуорантену, 173 мл етиленгліколю, 2,9 г калій гідроксиду і 12 мл води. Суспензію жовтого кольору, яка утворилася, кип'ятять протягом 25 хв (колір реакційної маси при цьому змінюється до яскраво-оранжевого), потім охолоджують, розбавляють водою (475 мл), фільтрують, промивають і сушать. Вихід 3-аміно-2-нітрофлуорантену яскраво-оранжевого кольору складає 5,61 г (75,8%) з $T_{пл.}$ 233–237 °С.

7. Конденсація 3-аміно-2-нітрофлуорантену із фталевим ангідридом. У чотиригорлу колбу з мішалкою, холодильником і термометром поміщають 1,31 г (0,005 моля) 3-аміно-2-нітрофлуорантену, 0,75 г (0,005 моля) фталевого ангідриду, 0,84 г (0,015 моля) залізного порошку і 30 мл оцтової кислоти. Суспензію яскраво-оранжевого кольору, що утворилася, кип'ятять протягом 10 год (колір реакційної маси при цьому змінюється з яскраво-оранжевого до коричневого), після чого охолоджують до 100 °С і фільтрують. Осад на фільтрі промивають оцтовою кислотою, потім водою до нейтральної реакції і сушать. Отримують 1,36 г порошку 5Н-флуорантенімідазо-[2,1-а]-ізохіноліно-5-ону жовтуватого кольору з виходом 81,9% і $T_{пл.}$ 258–260 °С. Після двократної перекристалізації з нітробензолу температура плавлення ($T_{пл.}$) підвищується і складає 339–340 °С. Знайдено (%): N — 8,28. Вирахувано (%): C — 83,73; H — 3,50; N — 8,13. Емпірична формула $C_{24}H_{12}N_2O$.

8. Конденсація 3-аміно-2-нітрофлуорантену з тетрахлорфталевим ангідридом. У чотиригорлу колбу з мішалкою, холодильником і термометром поміщають 1,31 г (0,005 моля) 3-аміно-2-нітрофлуорантену,

1,43 г (0,005 моля) тетрахлорфталевого ангідриду, 0,84 г (0,015 моля) залізного порошку і 40 мл оцтової кислоти. Суспензію яскраво-оранжевого кольору, що утворилася, кип'ятять протягом 9 год (колір реакційної маси при цьому змінюється з яскраво-оранжевого до коричневого), після чого охолоджують до 100 °С і фільтрують. Осад на фільтрі промивають оцтовою кислотою, потім водою до нейтральної реакції і сушать. Отримують 1,72 г (74,8%) 1,2,3,4-тетрахлор-5Н-флуорантенімідазо[2,1-а]-ізохінолін-5-ону яскраво-оранжевого кольору з $T_{пл.}$ 384–386 °С. Після перекристалізації його із *m*-ксилолу і хлорбензолу температура плавлення ($T_{пл.}$) підвищується і складає 390–392 °С. Знайдено (%): N — 4,87; Cl — 29,00. Вирахувано (%): C — 59,80; H — 1,66; N — 5,80; O — 0,33; Cl — 29,41. Емпірична формула $C_{24}H_8N_2OCl_4$.

9. Конденсація 3-аміно-2-нітрофлуорантену з нафталевим ангідридом. У чотиригорлу колбу з мішалкою, холодильником і термометром поміщають 1,31 г (0,005 моля) 3-аміно-2-нітрофлуорантену, 0,99 г (0,005 моля) нафталевого ангідриду, 0,84 г (0,015 моля) залізного порошку і 30 мл оцтової кислоти. Суспензію яскраво-оранжевого кольору, що утворилася, кип'ятять протягом 10 год (колір реакційної маси при цьому змінюється з яскраво-оранжевого до коричневого), після чого охолоджують до 100 °С і фільтрують. Осад на фільтрі промивають оцтовою кислотою, потім водою до нейтральної реакції і сушать. Отримують 0,71 г (37,3%) 7Н-флуорантенімідазо[2,1-а]-бензо[*d,e*]ізохінолін-7-ону червоно-оранжевого кольору з $T_{пл.}$ 314–316 °С. Після перекристалізації з піридину його температура плавлення ($T_{пл.}$) підвищується і складає 346–347 °С. Знайдено (%): N — 7,08. Вирахувано (%): C — 85,29; H — 3,39; N — 7,10; O — 4,05. Емпірична формула $C_{28}H_{14}N_2O$.

10. Конденсація 3-аміно-2-нітрофлуорантену з 4-бромнафталевим ангідридом. У чотиригорлу колбу з мішалкою, холодильником і термометром поміщають 1,31 г (0,005 моля) 3-аміно-2-нітрофлуорантену, 1,38 г (0,005 моля) 4-бромнафталевого ангідриду, 0,84 г (0,015 моля) залізного порошку і 40 мл оцтової кислоти. Суспензію оранжевого кольору, що утворилася, кип'ятять протягом 9 год (колір реакційної маси змінюється з оранжевого до темно-коричневого), після чого охолоджують до 100 °С і фільтрують. Осад на фільтрі промивають оцтовою кислотою, потім водою до нейтральної реакції і сушать. Отримують 0,97 г (42,1%) 3-бром-7Н-флуорантенімідазо[2,1-а]-бензо[*d,e*]ізохінолін-7-ону оранжевого кольору з $T_{пл.}$ 342–345 °С. Після перекристалізації

з піридину температура його плавлення ($T_{пл.}$) підвищується і складає 353–354 °С. Знайдено (%): Br — 17,87. Вираховано (%): С — 71,08; Н — 2,74; N — 5,93; O — 3,37; Br — 16,88. Емпірична формула $C_{28}H_{13}N_2OBr$.

11. Конденсація 3-аміно-2-нітрофлуорантену з 4-ацетилнафталевим ангідридом. У чотиригорлу колбу з мішалкою, холодильником і термометром поміщають 0,7 г (0,0026 моля) 3-аміно-2-нітрофлуорантену, 0,62 г (0,0026 моля) 4-ацетилнафталевого ангідриду, 0,45 г (0,008 моля) залізного порошку і 30 мл оцтової кислоти. Суспензію коричневого кольору, що утворилася, кип'яють протягом 10 год (колір реакційної маси змінюється до темно-червоного), після чого охолоджують до 100 °С і фільтрують. Осад на фільтрі промивають оцтовою кислотою, потім водою до нейтральної реакції і сушать. Отримують 0,4 г (26,6%) 4-ацетил-7Н-флуорантенімідазо[2,1-а]-бенз[*d,e*]ізохіноліно-7-ону червоного кольору з $T_{пл.}$ 316–318 °С. Після двократної його перекристалізації з піридину температура плавлення ($T_{пл.}$) підвищується і складає 332–333 °С. Знайдено (%): N — 6,52. Вираховано (%): С — 82,59; Н — 3,67; N — 6,41; O — 7,33. Емпірична формула $C_{30}H_{16}N_2O_2$.

12. Отримання 3-амінофлуорантен-2-азобензену. Процес синтезу полягає в діазотуванні аніліну і подальшій його взаємодії з 3-амінофлуорантеном.

Діазотування аніліну. У фарфоровий стакан загрузають 5 мл води, 5 г льоду і 0,71 мл концентрованої сульфатної кислоти. До отриманої маси, яка перемішується і охолоджується льодом до 0 °С, додають 0,93 г заздалегідь охолодженого аніліну і проводять діазотування за цієї температури 30% розчином натрій нітриту (0,69 г) протягом 15 хв. Після введення натрій нітриту розчин набуває яскраво-жовтого кольору.

Взаємодія 3-амінофлуорантену з діазотаниліном. Приготовлений діазорозчин аніліну виливають у розчин 3-амінофлуорантену (2,2 г) в 40 мл оцтової кислоти, що містить 3 г натрій ацетату. Через дві доби

доводять воду до 250 мл, осад азобарвника, що утворився, фільтрують, промивають водою і сушать. Кінець реакції визначають за хроматограмою на силуфолі або Al_2O_3 . Отриманий оранжево-червоного кольору азобарвник (3-амінофлуорантен-2-азобензен) відрізняється величиною R_f і має температуру плавлення $T_{пл.}$ 171–172 °С. Емпірична формула $C_{22}H_{15}N_3$.

13. Отримання 3-амінофлуорантен-2-азо-(4-нітробензену). Процес синтезу полягає в діазотуванні *p*-нітроаніліну і подальшій його взаємодії з 3-амінофлуорантеном.

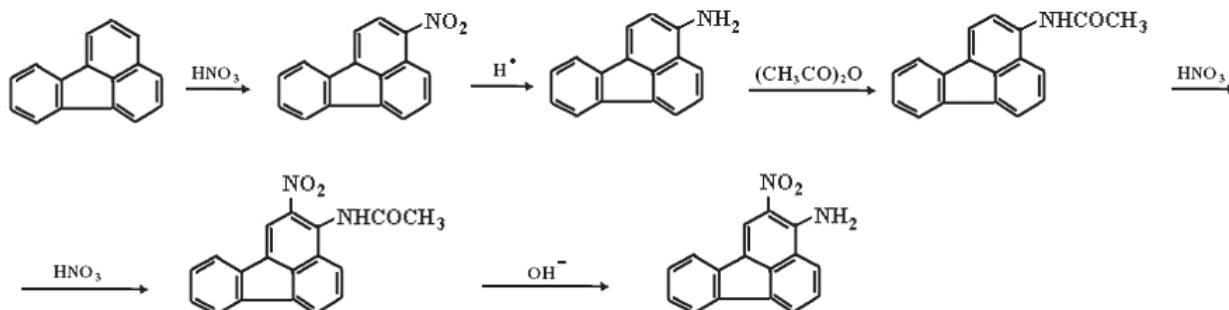
Діазотування *p*-нітроаніліну. У фарфоровий стакан завантажують 0,7 г (0,005 моля) *p*-нітроаніліну, 10 мл води, яка містить 1,6 мл концентрованої хлоридної кислоти. Розчин охолоджують льодом до 0 °С (випадає жовтий осад), і далі додають в один прийом під час розмішування розчин 0,35 г (0,005 моля) натрій нітриту в 1 мл води.

Взаємодія 3-амінофлуорантену з діазотаниліном. Приготовлений діазорозчин *p*-нітроаніліну виливають в розчин 3-амінофлуорантену (1,1 г) в 20 мл оцтової кислоти, яка містить 1,5 г натрій ацетату, і залишають на ніч. Наступного дня доводять воду до 250 мл, осад азобарвника, що утворився, фільтрують, промивають водою і сушать. Отриманий азобарвник [3-амінофлуорантен-2-азо-(4-нітробензен)] коричневого кольору з виходом 90,1% має температуру плавлення $T_{пл.}$ 246–247 °С. Емпірична формула $C_{22}H_{14}N_4O_2$.

У табл. 1 наведені похідні флуорантену з відходів кам'яновугільної смоли.

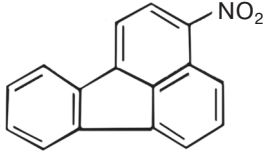
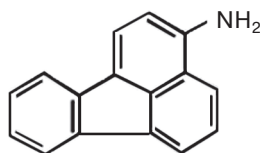
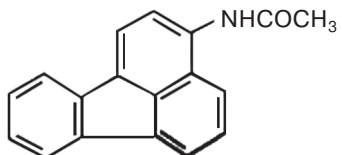
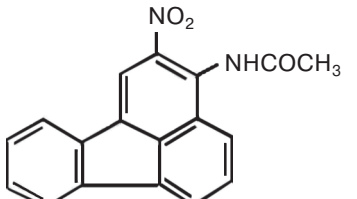
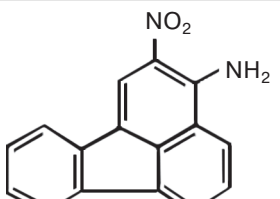
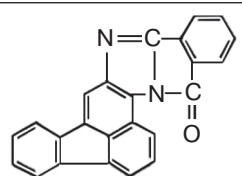
Обговорення експериментальних досліджень

Були проведені дослідження з оптимізації способу отримання флуорантенімідазолів конденсацією 3-аміно-2-нітрофлуорантену із фталевим, тетрафталевим, нафталеvim, 4-бромнафталеvim і 4-ацетилнафталеvim ангідридами в середовищі льодяної оцтової кислоти в присутності залізного порошку. 3-Аміно-2-нітрофлуорантен, який є напівпродуктом для отримання флуорантенімідазолів, отримано за наступною схемою:



Таблиця 1

Похідні флуорантену з відходів кам'яновугільної смоли

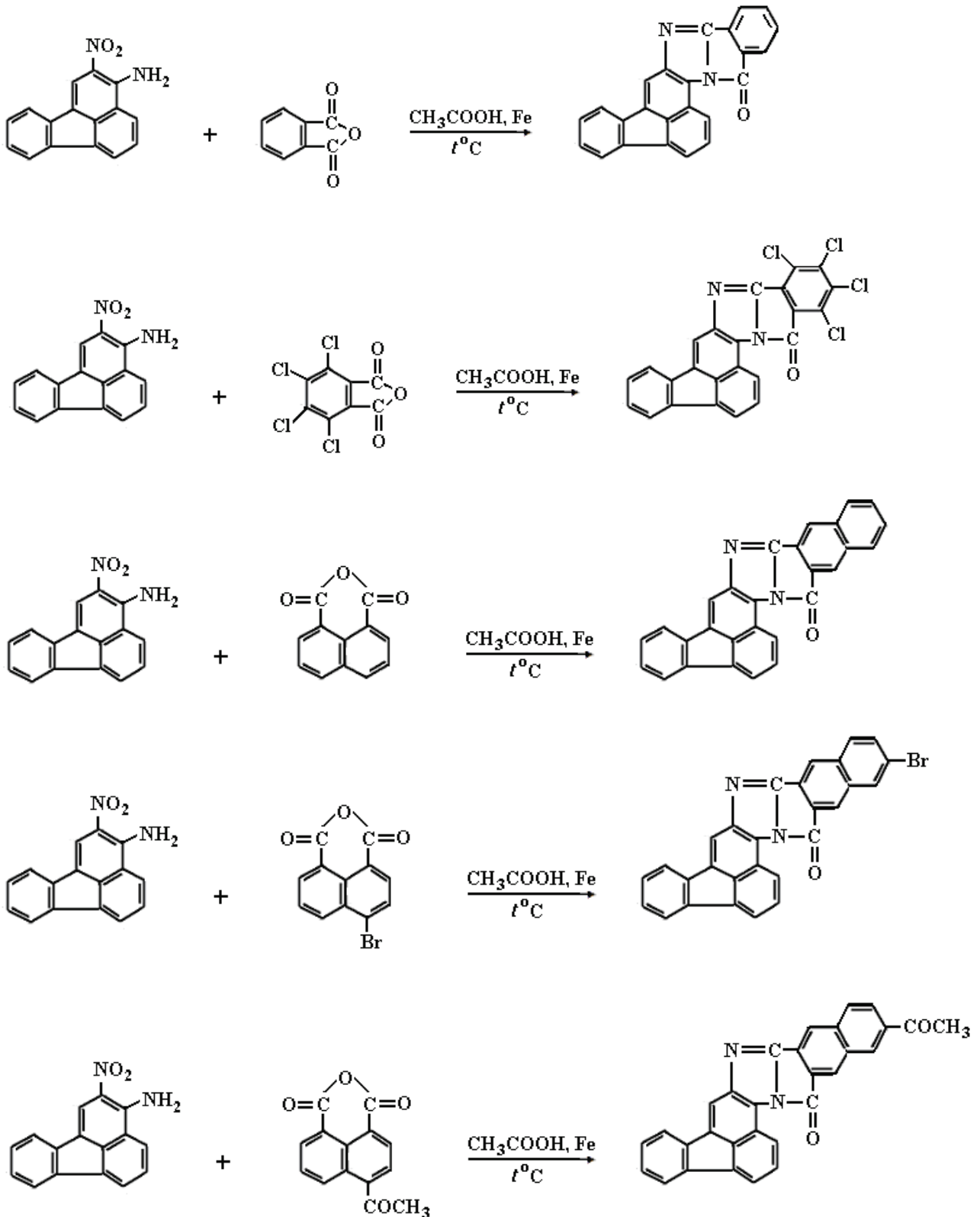
№ з/п	Назва похідних флуорантену за системою ІЮПАК [9]	Структурні формули похідних флуорантену	Емпіричні формули похідних флуорантену
1	3-нітрофлуорантен		$C_{16}H_9NO_2$
2	3-амінофлуорантен		$C_{16}H_{11}N$
3	3-ацетиламінофлуорантен		$C_{18}H_{13}NO$
4	3-ацетиламіно-2-нітрофлуорантен		$C_{18}H_{12}N_2O_3$
5	3-аміно-2-нітрофлуорантен		$C_{16}H_{10}N_2O_2$
6	5Н-флуорантенімідазо-[2,1-а]ізохінолін-5-он		$C_{24}H_{12}N_2O$

Нітрування флуорантену проводили за методикою [10]. Технологія нескладна і дозволяє отримувати цільовий продукт досить високого ступеня чистоти. 3-Нітрофлуорантен був відновлений в 3-амінофлуорантен раніше не описаним у літературі методом за допомогою гідразин гідрату в присутності традиційного каталізатора — нікелю Ренея. Ацетилювання 3-амінофлуорантену, нітрування 3-ацетиламінофлуорантену і гідроліз отриманого 3-ацетиламіно-2-нітрофлуорантену проводили нагріванням у водно-лужному середовищі етиленгліколю [11]. Доказ будови 3-ацетиламіно-2-нітрофлуорантену здійснювали ІЧ-спектроскопією по смугах валентних коливань нітрогрупи в області 1540 і 1348 cm^{-1}

і по смузі 3265 cm^{-1} , яка характерна для вторинної аміногрупи, а також по смузі поглинання 1668 cm^{-1} , що характерна для карбонільної групи. На ІЧ-спектрі 3-аміно-2-нітрофлуорантену є дві смуги поглинання в області 3334 і 3448 cm^{-1} , що є доказом присутності в сполучі вільної аміногрупи, і дві смуги поглинання в області 1379 і 1532 cm^{-1} , що вказує на наявність нітрогрупи [12]. Застосування 3-аміно-2-нітрофлуорантену як діазоскладової для азотолів у разі отримання азобарвника не прийнятно через низькі колористичні показники. 3-Аміно-2-нітрофлуорантен був використаний для реакцій конденсації із фталевим, тетрафторфталевим, нафталевим, 4-бромнафталевим і 4-ацетилнафталевим ангідридами в

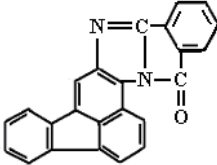
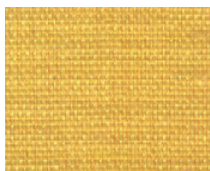
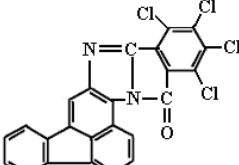

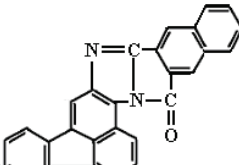
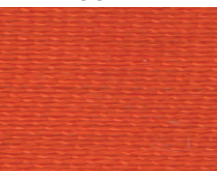
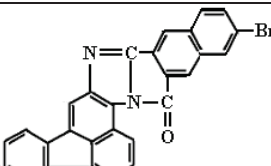
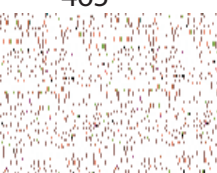
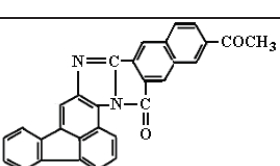

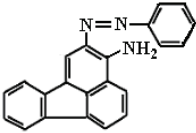

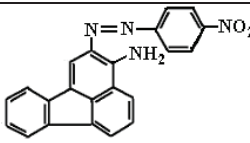

середовищі киплячої льодяної оцтової кислоти в присутності відновника — залізного порошку за наступними реакціями:

Спектральні характеристики синтезованих ароленімідазольних барвників наведені в табл. 2.



Таблиця 2

Синтезовані флуорантенімідазольні барвники з відходів кам'яновугільної флуорантенвмісної смоли та їх спектральні характеристики

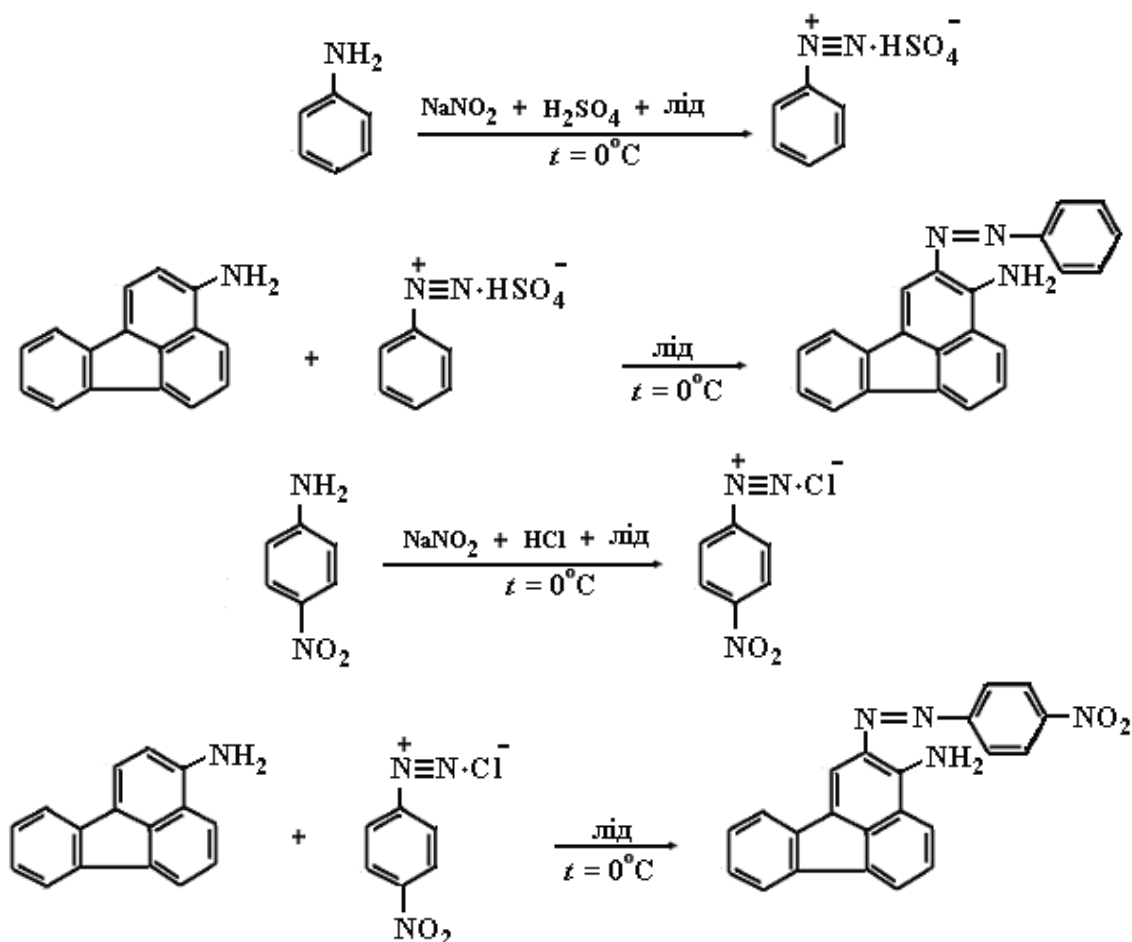
№ з/п	Назва барвника за системою ІЮПАК [9] і колір (в дужках) при фарбуванні лавсану	Структурна та емпірична формули	Спектральні характеристики		
			Домінуюча довжина хвилі, $\lambda_{дом}$ (нм) і зафарбовані тканини з лавсану	ϵ^*	Смуга (C=O) на ІЧ-спектрі, $см^{-1}$
1	5Н-флуорантен-імідазо[2,1-а]-ізохінолін-5-он (жовтуватий)	 $C_{24}H_{12}N_2O$	- 	7878	1670
2	1,2,3,4-тетрахлор-5Н-флуорантенімідазо [2, 1-а] ізохінолін-5-он (світло-оранжевий)	 $C_{24}H_8N_2Cl_4$	475 	6729	1770
3	7Н-флуорантен-імідазо[2,1-а]бензо-[d,e]ізохінолін-7-он (червоно-оранжевий)	 $C_{28}H_{14}N_2O$	455 	16365	1708
4	3-бром-7Н-флуорантенімідазо-[2,1-а]бензо[d,e]-ізохінолін-7-он (оранжевий)	 $C_{28}H_{13}N_2OBr$	465 	13474	1709
5	3-ацетил-7Н-флуорантенімідазо-[2,1-а]бензо[d,e]-ізохінолін-7-он (червоний)	 $C_{30}H_{16}N_2O_2$	470 	14025	1680, 1708
6	3-аміно-2-(фенілдіазоній)-флуорантен (оранжево-червоний)	 $C_{22}H_{15}N_3$	- 	-	-
7	3-аміно-[(4-нітрофеніл)-діазоній]-флуорантен (червоно-коричневий)	 $C_{22}H_{14}N_4O_2$	- 	-	-

* ϵ — інтенсивність мольного поглинання

Був отриманий 3-амінофлуорантен-2-азобензен та 3-амінофлуорантен-2-азо(4'-нітробензен) за реакціями:

бензолі деяких синтезованих флуорантенімадазольних барвників.

Із спектрів поглинання флуорантенімада-



Ці барвники були випробувані в якості дисперсних барвників для фарбування штучних волокон з лавсану, отримали високу колористичну оцінку і показали механічну стійкість. На рис. 1 наведені спектри поглинання в хлор-

зольних барвників у видимій області визначені домінуючі довжини хвиль ($\lambda_{\text{дом.}}$), які наведені в табл. 2, де видно, що введення в молекулу органічної сполуки з подвійними зв'язками донорних і акцепторних замісників призводить до зсуву максимуму поглинання ($\lambda_{\text{дом.}}$) у довгохвильову сторону з одночасним поглибленням забарвлення. Максимуми спектрального поглинання барвників знаходяться в області 442–470 нм.

На ІЧ-спектрах спостерігаються такі закономірності: продукти конденсації 3-аміно-2-нітрофлуорантену із фталевим і тетрафторфталевим ангідридами мають смуги поглинання карбонільних груп в області 1760 см^{-1} і 1770 см^{-1} відповідно, а в продуктах конденсації 3-аміно-2-нітрофлуорантену з нафталевим ангідридом і його похідними смуги поглинання карбонільних груп зміщуються в область $1708\text{--}1709\text{ см}^{-1}$, причому в продукті конденсації 3-аміно-2-нітрофлуорантену з 4-ацетилнафталевим ангідридом з'являється друга смуга поглинання карбонільної групи ацетилу в області 1680 см^{-1} .

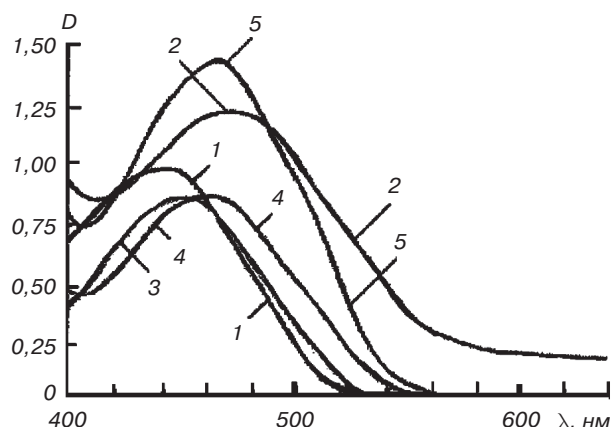


Рис. 1. Спектри поглинання в хлорбензолі флуорантенімадазольних барвників на основі флуорантену: нумерація, назва і колір барвників, як в табл. 2. D — оптична щільність; $\lambda_{\text{дом.}}$ — домінуюча довжина хвилі, нм

У разі високотемпературного фарбування поліетилентерефталату (лавсану) забарвлення з використанням синтезованих флуорантенімідазольних барвників нафарбовування виходять рівномірними з високою стійкістю до багатьох побутових операцій, таких як заварювання, миття за температури 100 °С, сублімація до 200 °С, сухе і мокре тертя, стійкість до поту.

Висновки

1. З флуорантену — відходу кам'яновугільної смоли — після очищення синтезовані флуорантенімідазольні барвники, досліджені в процесі фарбування лавсану, а саме: продукти конденсації 3-аміно-2-нітрофлуорантену із фталевим, тетрахлорфталевим, нафталевим, 4-бромнафталевим і 4-ацетилнафталевим ангідридами в льодяній оцтовій кислоті в присутності відновника — залізного порошку.

2. Визначено, що досліджені речовини можуть бути застосовані як дисперсні барвники для фарбування виробів з поліестерних тканин.

3. Показано, що подовження спряженої системи і введення в молекулу флуорантену органічної сполуки з подвійними зв'язками електронодонорних і електроноакцепторних замісників призводить до зсуву максимуму поглинання флуорантенімідазольних барвників у сторону довших смуг поглинання.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ариент Й.* Ароиленимидазольные красители / Й. Ариент // *Успехи химии.* — Т. 34. — 1965. — С. 1908–1945.
2. *Красовицкий Б.М.* Бензоилен-, нафтоилен-бензимидазолы и периноны и их применение для крашения капрона в массе / Б.М. Красовицкий, Э.Ф. Кривенко // *Журнал прикладной химии.* — 1962. — Т. 35. — № 7. — С. 1604–1608.
3. *Мороз О.В.* Вплив температури на процес диспергування в зв'язуючому твердого "сплаву" з барвника яскраво-червоного 2Ж антрахінонового / О.В. Мороз // *Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля.* — 2011. — № 15. — С. 123–129.
4. *Мороз О.В.* Ароіленімідазольні барвники з кам'яновугільної смоли / О.В. Мороз // *У зб.: Матеріали 9-ої Міжнародної науково-практичної конференції "Розвиток наукових досліджень-2013".* — м. Полтава, "ІнтерГрафіка", 25–27 листопада 2013 р. — Т. 8. — С. 22–25.
5. *Титков В.А.* Достижения в синтезе кубовых антрахиноновых красящих веществ / В.А. Титков // *Химическая наука и промышленность. ЖВХО им. Д.И. Менделеева.* — 1958. — № 2. — С. 174–190.
6. *Ковалев Е.Т.* Некоторые основы и технология переработки высококипящих фракций каменноугольной смолы с получением полициклических углеводородов / Е.Т. Ковалев. — Харьков : Контракт, 2001. — 216 с.
7. *Пастернак А.А.* Причины получения каменноугольной смолы различного качества в цехах улавливания ПАО "АКХЗ" / А.А. Пастернак, Г.Г. Клешня, О.Ю. Лаврова [и др.] // *Углекимический журнал.* — 2013. — № 5. — С. 71–76.
8. *Бурмистров С.И.* Исследования в ряду флуорантена / С.И. Бурмистров, М.М. Шенбор, З.Ф. Емельянова // *Журн. орг. химии.* — 1965. — № 5. — С. 904–906.
9. *Nomenclature of Chemistry (2nd Ed.).* Butterworths. — London. — 1970; Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 1, 2 (Перевод на русский язык). — М. : ВИНТИ, 1979.
10. *Milton C., Kloetzel W., King W., Menkes J. J.* *Am. Chem. Soc.* — 1956. — V. 78. — P. 1165–1167.
11. *Garascia R., Elmer F., Charles C.* Nitration of Fluorenone-1-carboxylic acid. — *J. Org. Chem.,* V. 17. — 1952. — P. 226–228.
12. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. — М. : — Мир, 1965. — 216 с.

Стаття надійшла до редакції 29 січня
2016 р.

УДК 678.652;.66.022.32

Рецензент:
Суворин А.В. — д.т.н., зав. кафедрой технологии
неорганических веществ и экологии
Восточноукраинского национального университета
им. В. Даля

Т.Э. Рымар — к.т.н., доцент, Восточноукраинский национальный университет
имени Владимира Даля, г. Северодонецк

В.В. Унковская — аспирант, Восточноукраинский национальный университет
имени Владимира Даля

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОСТЕКОВЫХ ГРАНУЛ И РАЗЛИЧНЫХ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ АГЕНТОВ. ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ

Исследованы свойства теплоизоляционных материалов, изготовленных на основе карбамидоформальдегидного связующего и вспученных жидкостекловых гранул, полученных методом холодного вспенивания с помощью различных газообразующих агентов. Обоснован выбор газообразующих агентов. Изучено влияние количества и вида газообразующего агента на физико-механические свойства и структуру полученных вспененных теплоизоляционных блоков. Определен газообразующий агент и его оптимальное количество для получения карбамидоформальдегидных пеноматериалов.

Досліджені властивості теплоізоляційних матеріалів, виготовлених на основі карбамідоформальдегідного зв'язуючого і спучених рідкостекляних гранул, отриманих методом холодного спінювання за допомогою різних газотворюючих агентів. Обґрунтований вибір газотворюючих агентів. Вивчений вплив кількості та виду газотворюючого агента на фізико-механічні властивості і структуру отриманих спінених теплоізоляційних блоків. Визначений газотворюючий агент і його оптимальна кількість для отримання карбамідоформальдегідних піноматеріалів.

В настоящее время наиболее распространенный карбамидоформальдегидный пенопласт — пеноизол. Его получают путём механического вспенивания и последующей полимеризации карбамидоформальдегидной смолы (КФС) [1]. Технологический процесс изготовления пеноизола состоит из трех ключевых операций: первая — смешивание компонентов, вторая — вспенивание с помощью сжатого воздуха, третья — сушка. Вспененная масса заливается в формы, если надо получить листовой пеноизол. В форме происходит конечная полимеризация и отверждение получаемого пеноизола, который в первые минуты, пока не отвердел, обладает уникальным свойством — текучестью. Благодаря этому свойству, имеется возможность утеплять строящиеся объекты сразу во время кладки так называемым способом заливки [2].

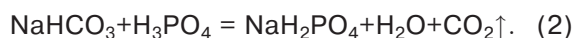
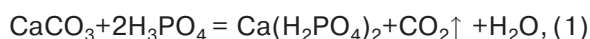
Недостатком пеноизола является хрупкость и незначительная усадка (1–2%) на этапе суш-

ки материала [3], что обусловлено высокими внутренними напряжениями, возникающими в процессе полимеризации. Для устранения этого недостатка в состав вспенивающейся карбамидоформальдегидной композиции вводятся вспученные гранулы на основе жидкого стекла. Эффективность введения в композицию гранул заключается в повышении прочностных показателей пеноматериалов, уменьшении их деформирования и усадочных явлений, повышении термической устойчивости и, что особенно важно, огнестойкости, а также в большинстве случаев в уменьшении расхода полимерных компонентов связующих. Таким образом получают стеклопенокарбамид. В отличие от заливочных пенопластов при его изготовлении сначала из смолы приготавливают пеномассу, которая затем заполняет межзерновые пустоты вспученного стеклопора. Достоинство этого материала — значительное уменьшение усадочных деформаций при существенном повышении жесткости и прочности [4]. Одним из существенных недостатков стеклопенокарбамида является доволь-

но высокое водопоглощение, обусловленное значительной долей сквозной пористости в структуре, и низкое значение водостойкости, приводящее к необходимости его защиты от воздействия ударно-механических нагрузок, воды и атмосферных осадков [5].

В данной работе предлагается вводить гранулированный жидкостекольный наполнитель в пеноматериалы на основе КФС, которые будут вспениваться химическим путем. Такие материалы отличаются от вспененных механическим способом большей прочностью и жесткостью. В работе используется метод холодного вспенивания. Этот метод является весьма экономичным, поскольку не требует внешнего источника энергии.

Пеноматериалы получают путем смешения гранул и компонентов сырьевых смесей в определенных формах, в которых они вспениваются и затем сушатся при температуре окружающей среды. Перевод линейного олигомера в отвержденное трехмерное состояние производили с помощью кислотного катализатора отверждения на основе ортофосфорной кислоты и этиленгликоля. Этиленгликоль в состав пенопластов вводят для замедления процесса вспенивания, устранения хрупкости и увеличения концентрации кислотного катализатора в композиции. Для получения пеноматериалов на основе карбамидоформальдегидной смолы готовятся двухкомпонентная система связующего и вспученные гранулы. Первый компонент связующего представляет собой смесь КФС, пеностабилизатора, газообразователя и минерального наполнителя. Вторым компонентом — каталитическая система. В качестве газообразователей были выбраны карбонат кальция и гидрокарбонат натрия, которые при взаимодействии с ортофосфорной кислотой выделяют углекислый газ (реакции 1 и 2).



В емкость для смешивания заливаем КФС с добавками (наполнитель, газообразователь,

ПАВ) и с помощью мешалки тщательно перемешиваем. Затем в полученную смесь добавляем вспученные гранулы и так же интенсивно перемешиваем. Далее при перемешивании добавляем каталитическую систему, в результате чего композиция вспенивается. Полученную массу выливаем в необходимую форму, где происходит ее отверждение, и после полного отверждения композиции блок извлекаем из формы и оставляем для окончательной сушки до постоянного веса при комнатной температуре.

На основании предварительно проведенных экспериментов для исследования влияния выбранных газообразователей на свойства и структуру вспененного блочного теплоизоляционного материала были подобраны рецептуры, которые представлены в таблице.

Оптимальным соотношением гранулированного наполнителя к связующему при использовании газообразователей CaCO_3 и NaHCO_3 является 1:2,5, так как такие материалы имеют наиболее приемлемый внешний вид с однородной мелкопористой структурой, при их меньшем соотношении количества связующего недостаточно, и гранулы выступают, а при большем — материалы имеют неоднородную крупнопористую структуру и, как следствие, низкую прочность.

Ниже приведены графики, которые позволяют исследовать влияние количества карбоната кальция и гидрокарбоната натрия на свойства блочного теплоизоляционного материала.

Влияние количества газообразователя на кажущуюся и истинную плотность блочного теплоизоляционного материала отражено на рис. 1.

Согласно рис. 1, кривые имеют параболический вид. Можно сделать вывод, что наименьшая кажущаяся и истинная плотности наблюдаются при использовании в качестве газообразователя гидрокарбоната натрия в количестве 3 масс. ч. и составляют 0,24 и 0,344 кг/м³ соответственно. Использование газообразователя (NaHCO_3) в количестве 1 и 2 масс. ч. недостаточно для вспенивания смеси, гранулы не полностью покрываются отвержденным

Таблица

Рецептуры для получения связующего

Вид газообразователя	Количество добавок (масс. ч. на 100 масс. ч. КФС)				Соотношение гранулированного наполнителя и связующего
	газообразователь	кислота и этиленгликоль	алебастр	ПАВ	
1	2	3	4	5	6
Карбонат кальция	0–5	30	0–10	0,3	1:2,5
Гидрокарбонат натрия	0–5	30	3	0,3	1:2,5

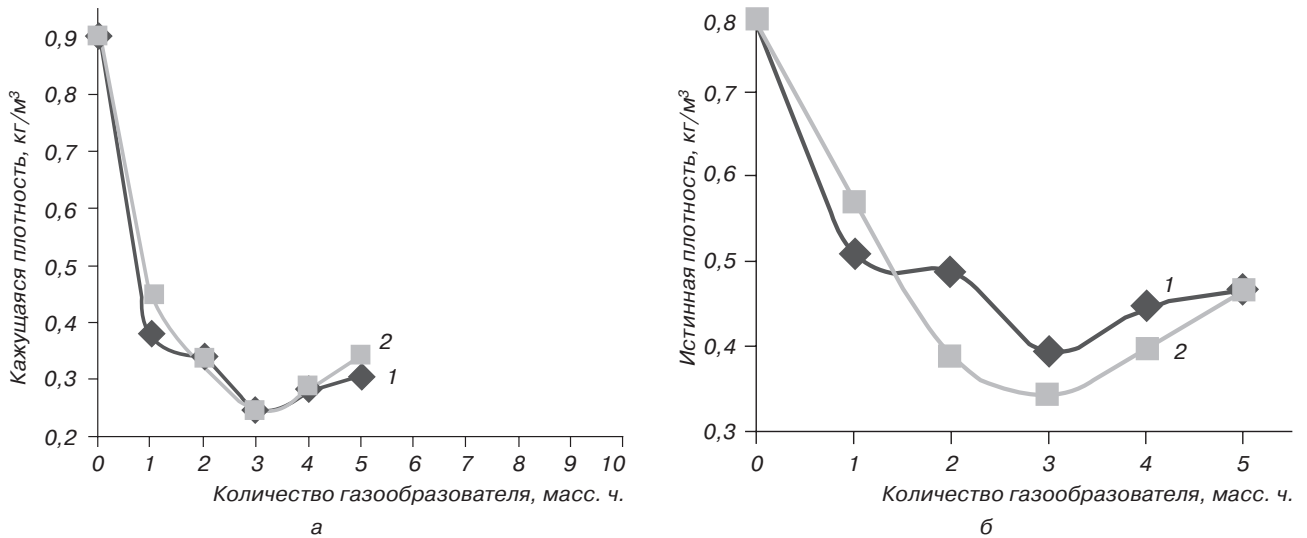


Рис. 1. Влияние количества газообразователя на плотность блочного теплоизоляционного материала: а — кажущаяся; б — истинная (1 — карбонат кальция; 2 — гидрокарбонат натрия)

связующим и выступают, из-за чего поверхность блока бугристая, а кажущаяся плотность блоков составляет 0,448 и 0,330 кг/м³ соответственно. Содержание 5 масс. ч. газообразователя в связующем приводит к увеличению кажущейся и истинной плотностей, так как образовавшаяся пена не успевает стабилизироваться и оседает из-за слишком большого количества выделяющегося газа. То же самое происходит и с карбонатом кальция. Наименьшая кажущаяся и истинная плотности наблюдаются при введении газообразователя в количестве 3 масс. ч. и составляют 0,245 и 0,395 кг/м³ соответственно.

Влияние количества газообразователя на водопоглощение и сорбционную влажность (гигроскопичность) блочного теплоизоляционного материала отражено на рис. 2.

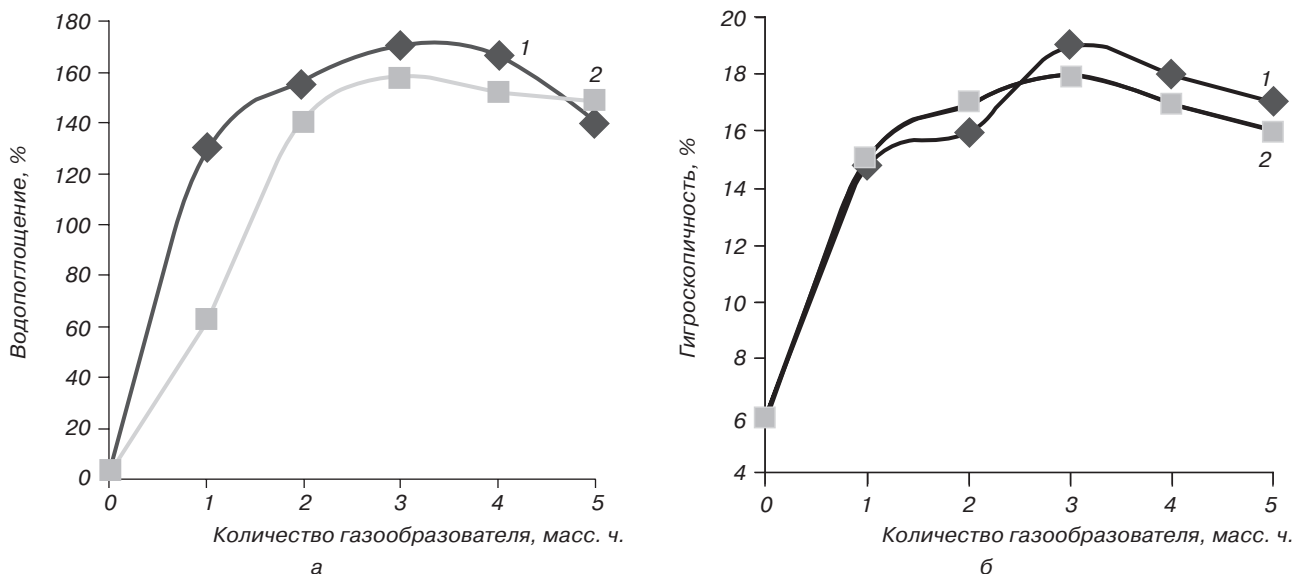


Рис. 2. Влияние количества газообразователя на: а — водопоглощение; б — гигроскопичность блочного теплоизоляционного материала (1 — карбонат кальция; 2 — гидрокарбонат натрия)

Как видно из рис. 2, при минимальном содержании газообразователей (1 масс. ч.) водопоглощение образцов самое низкое и составляет в случае карбоната кальция и гидрокарбоната натрия 130% и 63% соответственно. При дальнейшем увеличении содержания газообразователя уменьшается плотность блоков, увеличивается их пористость, а следовательно, растет водопоглощение и гигроскопичность. При использовании 4–5 масс. ч. газообразователя наблюдается уменьшение водопоглощения и гигроскопичности, так как пена оседает, что приводит к уменьшению пористости материала.

Влияние количества газообразователя на диаметр пор блочного теплоизоляционного материала отражено на рис. 3.

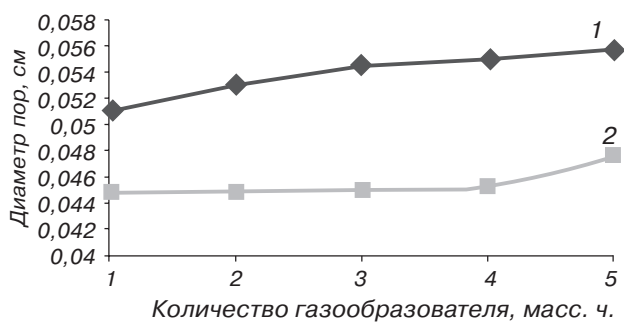


Рис. 3. Влияние количества газообразователя на диаметр пор блочного теплоизоляционного материала (1 — карбонат кальция; 2 — гидрокарбонат натрия)

Как видно из рис. 3, наименьший диаметр пор наблюдается при использовании в качестве

газообразователя гидрокарбоната натрия в количестве 1 масс. ч. и составляет 0,0448 см, а наибольший — при использовании в качестве газообразователя карбоната кальция в количестве 5 масс. ч., что составляет 0,0557 см. Такие материалы имеют неоднородную крупнопористую структуру и, как следствие, низкую прочность. Наиболее оптимальное количество газообразователя — 3 масс. ч. гидрокарбоната натрия. Такие образцы имеют однородную мелкопористую структуру в сочетании с низкой плотностью, а диаметр их пор составляет 0,045 см. Это подтверждают фотографии структуры таких пеноматериалов, приведенные на рис. 4.

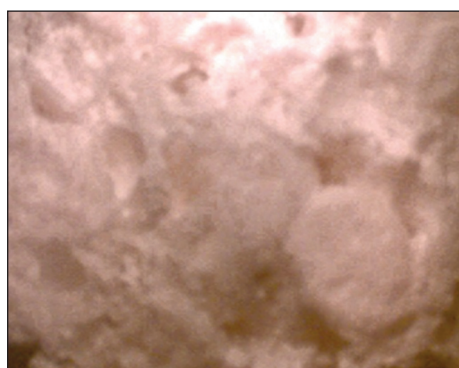
Согласно рис. 4, можно сделать вывод, что количество гидрокарбоната натрия 3 масс. ч.



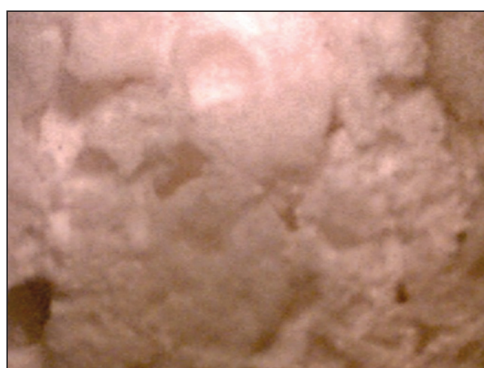
а



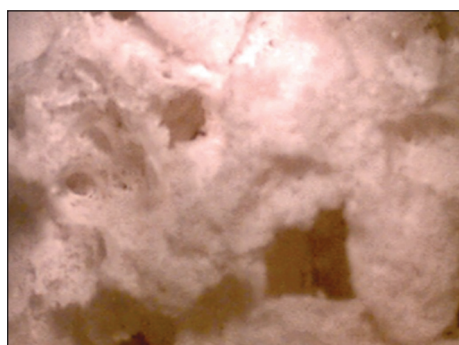
б



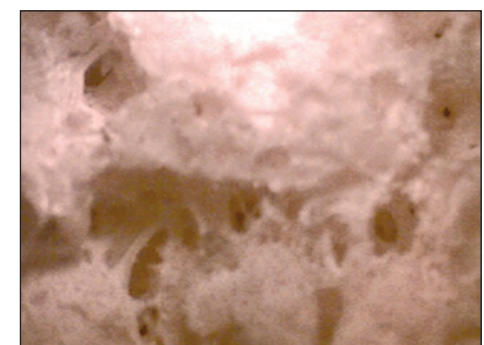
в



г



д



е

Рис. 4. Структура материала, который содержит разное количество гидрокарбоната натрия: а — 0 масс. ч.; б — 1 масс. ч.; в — 2 масс. ч.; г — 3 масс. ч.; д — 4 масс. ч.; е — 5 масс. ч. (увеличение × 60)

позволяє отримати вспенений блочний матеріал з рівномірної мелкоячеюї структурою. Без газообразователя блок не вспенивається, зв'язуюче концентрується тільки на гранулах, і пори відсутні. Кількості 1–2 мас. ч. недостатньо, оскільки в матеріалі спостерігається мале кількість пор і, як наслідок, висока щільність. При вмісті гідрокарбонату натрію 4 і 5 мас. ч. відбувається укрупнення пор (коли декілька малих бульбашок зливаються в одну) через велику кількість виділеного газу, внаслідок чого відбувається руйнування піни.

Висновки

Пеноматеріал на основі КФС і вспучених жидкостекляних гранул з використанням газообразователя гідрокарбонату натрію представляє собою пористий матеріал з однорідною мелкоячеюї структурою в поєднанні з низькою щільністю. Такий матеріал має низьку об'ємну усадку, він менше растрескивається при зберіганні, ніж зразки без вспучених жидкостекляних гранул, а також є практично негорючим, такі зразки тільки тліють при дії відкритого вогню і миттєво згасють при видаленні джерела горіння.

Вивчені пеноматеріали можуть використовуватися для утеплення будівельних кон-

струкцій, теплової ізоляції промислового обладнання і трубопроводів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Теплоізоляція [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <http://www.vesta-std.ru/teploizolyaciya/>. — Назва з екрана.
2. Обладнання для виробництва піноізола [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <http://www.delo1.ru/main/tehhar/145>. — Назва з екрана.
3. Огляд теплоізоляційного матеріалу Піноізол [Електронний ресурс]. — Режим доступу : http://www.vashdom.ru/articles/peno-izol_1.htm. — Назва з екрана.
4. Вироби з жидкого скла [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <http://stroivagon.ru/stroitelstvo/izdeliya-iz-zhidkogo-stekla>. — Назва з екрана.
5. Неорганічні теплоізоляційні матеріали і вироби. VI Міжнародна студентська електронна наукова конференція "Студентський науковий форум" 15 лютого–1 березня 2014 року / І.С. Табуєва, А.Ю. Канаєв, І.А. Христоворова [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <http://www.scienceforum.ru/2014/617/4455>. — Назва з екрана.

Стаття надійшла в редакцію
26 лютого 2016 р.

ШАНОВНІ КОЛЕГИ!

ДП "Черкаський НДІТЕХІМ" пропонує Вашій увазі найновіші кон'юнктурно-аналітичні огляди:

Харчова виварна кухонна сіль: кон'юнктура українського та зарубіжних товарних ринків

Кон'юнктурно-аналітичний огляд

Об'єм документа — 72 с. Вартість — 4200 грн

Розробник: Соколенко Л.М. Тел./факс: 8 (0472) 37-41-65

У дослідженні наведений детальний кон'юнктурний аналіз світового ринку та регіональних ринків харчової кухонної солі та ринку СНД харчової виварної солі.

Зокрема в першому розділі розглянуті основні фізико-хімічні властивості харчової кухонної солі та її товарно-споживча характеристика. Приведений повний перелік областей застосування харчової солі, її якісних показників та класифікація.

У другому розділі розглянуті сучасні способи видобутку та технологічні аспекти виробництва всіх видів кухонної солі.

Третій розділ присвячений тенденціям світового ринку харчової солі. У підрозділах розглянуті світове виробництво, споживання, цінова ситуація та міжнародна торгівля харчової кухонної солі.

У четвертому розділі наведена характеристика запасів та родовищ харчової солі в СНД.

П'ятий розділ надає характеристику сучасного стану ринку харчової кухонної виварної солі в Україні. У підрозділах детально розглянуті питання щодо:

- виробництва виварної солі;
- зовнішньої торгівлі виварної солі (експортні та імпорتنі поставки);
- товарна структура споживання виварної солі;
- цінова кон'юнктура ринку.

У шостому розділі огляду проведена оцінка стану українського ринку виварної солі та середньостроковий прогноз розвитку.

Сьомий та восьмий розділи присвячені аналізу кон'юнктури ринку виварної солі в Росії та Білорусії.

E-mail: niitehim@uch.net. Вебсайт: <http://niitehim.ck.ua>

УДК 532.137: 666.97

Рецензент:
Мікульонок І.О. — д.т.н., професор кафедри хімічного, полімерного і силікатного машинобудування Національного технічного університету України “Київський політехнічний інститут”

І.А. Андреев — к.т.н., доцент, Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут” (НТУУ “КПІ”)

Л.Г. Воронін — к.т.н., доцент, НТУУ “КПІ”

Я.М. Мартиненко — НТУУ “КПІ”

ВІБРОЕКСТРУЗІЙНЕ ФОРМУВАННЯ ФІБРОБЕТОННИХ ВІНОГРАДНИХ СТОВПЧИКІВ

Запропонована нова конструкція віброекструдера для формування фібробетонних виноградних стовпчиків, які передбачається використовувати замість залізобетонних аналогів. Наведені результати теоретичних досліджень процесу плинину фібробетонної суміші в каналі бункера віброекструдера.

Предложена новая конструкция виброкструдера для формирования фибробетонных виноградных столбиков, которые предусматривается использовать вместо железобетонных аналогов. Приведены результаты теоретических исследований процесса течения фибробетонной смеси в канале бункера виброкструдера.

Вступ

Для влаштування опор виноградних кущів, будівництва заборів і установки сітки рабиця в наш час широко використовують залізобетонні виноградні стовпчики. Такі стовпчики розраховані на значну вагу, тому що вони повинні постійно виконувати роль основної опори для виноградного куща і протистояти вітровим навантаженням. Арматура стовпчика захищена від шкідливої дії зовнішнього середовища товстим шаром важкого бетону, що призводить до великої ваги виробу.

Проведені пошукові роботи показали, що використання фібробетону для виготовлення виноградних стовпчиків покращує основні фізико-механічні характеристики виробу і зменшує матеріалоемність конструкцій. В експериментах застосовувався віброекструзійний спосіб формування, який був розроблений у Національному технічному університеті України “Київський політехнічний інститут” спеціально для дисперсного армування і який дозволяє ефективно використовувати фіброву арматуру.

Використання грубих базальтових фібр у якості дисперсної арматури дозволило досягти необхідної стійкості виробів до руйнівного навантаження, зменшити площу перерізу виноградних стовпчиків на 26% і довести їх масу з 37,4 до 24,7 кг.

Постановка задачі

Метою роботи є розроблення обладнання для виготовлення фібробетонних виноградних стовпчиків, визначення математичної моделі плинину суміші в каналі бункера віброекструдера та її розв’язок.

Удосконалення процесу віброекструзійного формування прямокутних у поперечному перерізі фібробетонних виробів

У разі віброекструзії прямокутних у поперечному перерізі фібробетонних виробів має місце знижена витрата суміші в кутах прямокутного роздавального вікна, що може призводити до розривів суцільності плинину фібробетону в цих зонах і дефектам у виробах, які формуються.

Для покращання якості виробів за рахунок зменшення різниці в об’ємній витраті суміші на різних ділянках роздавального вікна пропонується нова конструкція віброекструдера [1]. Бункер такого віброекструдера містить вісім похилих стінок, чотири з яких розширюються донизу, де утворюють своїми крайками роздавальне вікно, а інші чотири трикутні стінки розташовуються між першими стінками і звужуються донизу до кутів прямокутного роздавального вікна (рис. 1).

Об’ємна витрата суміші в кутових ділянках роздавального вікна підвищується внаслідок зменшення в цих місцях опору плинину суміші, що обумовлено збільшенням кута між похилими стінками в живому перерізі бункера завдяки збільшенню кількості цих стінок.

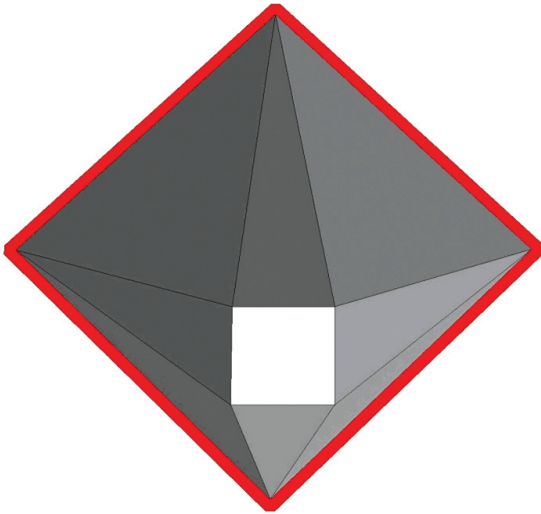


Рис. 1. Схема бункера модернізованого віброекструдера

У результаті цього покращується однорідність фібробетонної суміші і якість виробів, а бункер віброекструдера стає більш доступним для очищення.

Математичний опис процесу

При розгляді процесу формування виробів враховується, що фібробетонні суміші під час віброекструзії являють собою псевдоньютонівські системи [2].

Для вирішення задачі плин у каналі скористаємося прямокутною системою координат (x, y, z) з напрямком руху вздовж осі z .

У випадку ламінарного ізотермічного плин нестискуваної ньютонівської рідини в каналі довільного поперечного перерізу рівняння Нав'є-Стокса приймає наступний вигляд:

$$\Delta U_z = \frac{\partial^2 U_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_z}{\partial y^2} = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{\partial p}{\partial z}, \quad (1)$$

де U — швидкість, м/с; μ — динамічна в'язкість рідини, Па·с; p — тиск, Па.

Для області з контуром криволінійної форми Γ :

$$U_z(x, y)|_{\Gamma} = 0. \quad (2)$$

Крайові умови задачі встановлені виходячи із припущення щодо нерухомості рідини біля стінок каналу.

Розв'язання задачі (1), (2) проводимо методом скінченних різниць. З цією метою введемо рівномірну по кожному напрямку різницеву сітку:

$$\bar{\omega} = \{x_i = (i-1)h; y_j = (j-1)l; i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, k\},$$

де h і l — кроки сітки за координатами x і y .

На сітці $\bar{\omega}$ задачі (1), (2) поставимо у відповідність різницеві рівняння, апроксимуючи по-

хідні скінченно-різницеви співвідношеннями. Тоді в індексних позначеннях отримаємо:

$$\begin{aligned} & \left[(U_{i-1,j} - 2U_{i,j} + U_{i+1,j}) / h^2 \right] + \\ & \left[(U_{i,j-1} - 2U_{i,j} + U_{i,j+1}) / l^2 \right] = \frac{1}{\mu} \cdot \frac{\partial p}{\partial z}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$U_{i,j}|_{\Gamma} = 0. \quad (4)$$

У випадку області довільної форми встановлюємо умову, що лінії сітки, які паралельні осі y , можуть перетинати границю Γ тільки у двох точках. Тоді систему алгебраїчних рівнянь (3), (4) можна розв'язати методом блочної ітерації із застосуванням прогонки по рядку [3].

За допомогою середовища QBasic було розроблено програму, яка визначає швидкість течії фібробетонної суміші в каналі віброекструдера.

Практичне застосування запропонованого методу розрахунку

У результаті використання запропонованого методу розрахунку можна визначити розподіл швидкостей у будь-якому поперечному перерізі каналу бункера віброекструдера. Приклад результатів розрахунку в одному із перерізів каналу удосконаленого апарата наведений на рис. 2.

На рис. 3 подані графіки відносних швидкостей на діагоналях роздавальних вікон пірамідального каналу квадратного поперечного перерізу [4, 5] і каналу бункера запропонованого віброекструдера. Початок координат вибрано в центрі перерізу роздавального вікна.

Із наведених графіків видно, що витрата суміші в кутах роздавального вікна буде вища

0	0	0	0	0	0	0	0	0	0										
0	6	7	7	7	7	6	0	0	0										
0	6	9	10	10	10	10	9	6	0										
0	7	9	11	12	13	13	12	11	9	7	0								
0	7	10	11	13	14	14	14	14	13	11	10	7	0						
0	7	10	12	13	14	15	16	16	15	14	13	12	10	7	0				
0	6	9	11	13	14	16	17	17	17	17	16	14	13	11	9	6	0		
0	6	9	11	13	14	16	17	18	19	19	18	17	16	14	13	11	9	6	0
0	7	10	12	14	15	17	18	19	20	20	19	18	17	15	14	12	10	7	0
0	7	10	13	14	16	17	19	20	20	20	19	17	16	14	13	10	7	0	0
0	7	10	13	14	16	17	19	20	20	20	19	17	16	14	13	10	7	0	0
0	7	10	12	14	15	17	18	19	20	20	19	18	17	15	14	12	10	7	0
0	6	9	11	13	14	16	17	18	19	19	18	17	16	14	13	11	9	6	0
0	6	9	11	13	14	16	17	17	17	17	16	14	13	11	9	6	0	0	0
0	7	10	12	13	14	15	16	16	15	14	13	12	10	7	0	0	0	0	0
0	7	10	11	13	14	14	14	14	13	11	10	7	0	0	0	0	0	0	0
0	7	9	11	12	13	13	12	11	9	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	6	9	10	10	10	10	9	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	6	7	7	7	7	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Рис. 2. Результати моделювання плин фібробетонної суміші в програмному середовищі QBasic (цифрами позначені відносні швидкості плин)

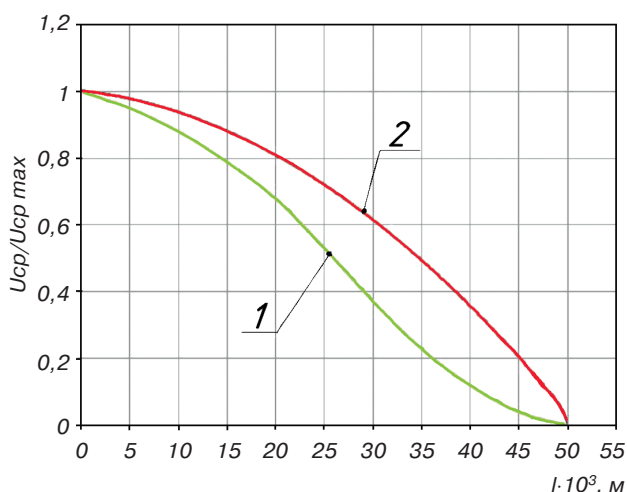


Рис. 3. Розподіл відносних швидкостей на діагоналях роздавальних вікон пірамідального каналу квадратного поперечного перерізу (1) і каналу бункера віброекструдера, що пропонується (2)

в разі застосування запропонованого віброекструдера для виготовлення фібробетонних виноградних стовпчиків. Нове конструктивне рішення забезпечує покращання якості виробів, а збільшення об'єму бункера за тієї ж висоти, у свою чергу, призводить до зростання продуктивності віброекструдера.

Висновки

Використання запропонованого віброекструдера дає можливість покращити якість виробів, а розроблений метод розрахунку процесу плинку фібробетонної суміші в каналі бункера віброекструдера — виконати необхідні параметричні розрахунки і застосовувати його

для опису процесу ізотермічного, ламінарного плинку будь-якої ньютонівської рідини в каналах складних поперечних перерізів.

У подальших дослідженнях планується виконання серії експериментів для підтвердження результатів виконаних розрахунків і модернізація обладнання для віброекструзійного формування фібробетонних виробів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. 98351 Україна, МПК (2015.01) B28B 13/00. Віброекструдер для формування прямокутних у поперечному перерізі фібробетонних виробів / І.А. Андреев, Я.М. Мартиненко; — № u201412037; заявл. 07.11.2014; опубл. 27.04.2015. — Бюл. № 8.
2. Андреев І.А. Вискозиметр для віброекструдимого фібробетона / І.А. Андреев, П.Н. Магазий // Хим. машиностроение: Респ. межвед. науч.-техн. сб. — 1987. — Вып. 45. — С. 95–99.
3. Демидович Б.П. Численные методы анализа / Б.П. Демидович, И.А. Марон, Э.З. Шувалова. — М.: Наука, 1967. — 368 с.
4. Воронін Л.Г. Розрахунок плинку цементно-піщаного розчину в каналах дозатора-живильника віброекструзійної установки / Л.Г. Воронін, І.А. Андреев, К.О. Смірнова // Керамика: наука и жизнь. — 2011. — № 1(11). — С. 49–53.
5. Андреев І.А. Фібробетон. Удосконалення процесу отримання тонкого шару цементно-піщаного розчину під час віброекструзії / І.А. Андреев, С.С. Валуйскова // Хімічна промисловість України. — 2012. — № 4(111). — С. 27–29.

Стаття надійшла до редакції
26 січня 2016 р.

ШАНОВНІ КОЛЕГИ!

**ДП “Черкаський НДІТЕХІМ” пропонує Вашій увазі
найновіші кон’юнктурно-аналітичні огляди:**

Аналіз виробництва і споживання гіпохлориту натрію в Україні та країнах СНД

Кон’юнктурно-аналітичний огляд 2015 р.

Обсяг — 38 с. Ціна — договірна

Розробник: Бочарнікова Я.В.

Тел./факс: 8 (0472) 37-41-65, 37-04-66

Огляд містить характеристики гіпохлориту натрію, технології виробництва і сфери його застосування. Стисло проаналізований світовий ринок гіпохлориту натрію та рівень споживчого попиту.

Розглянуті сучасний стан виробництва і споживання гіпохлориту натрію в Україні, частки основних товаровиробників, зовнішньоекономічна діяльність (експорт та імпорт у кількісних та вартісних показниках, основні експортери та імпортери в 2012 р.—1 кварталі 2015 року). Наведений прогноз виробництва та споживання гіпохлориту натрію в короткостроковій перспективі.

Проаналізовано ситуацію на російському ринку гіпохлориту натрію, наведені основні товаровиробники, представлені вартісні показники гіпохлориту натрію на внутрішньому ринку та зовнішньоекономічна діяльність країни в 2012-2014 рр. в сегменті цього продукту. Також надано короткий огляд ситуації на ринку гіпохлориту натрію в окремих країнах СНД.

E-mail: niitehim@uch.net. Вебсайт: http://niitehim.ck.ua

УДК 631.841

Рецензент:

Супрун Н.П. — д.т.н., професор Київського національного університету технологій та дизайну

О.П. Лановець — магістрант, Київський національний університет технологій та дизайну (КНУТД)

М.І. Лепешкіна — аспірант, КНУТД

Н.М. Березненко — к.т.н., доцент, КНУТД

СТВОРЕННЯ МІКРОКАПСУЛЬОВАНИХ ФОРМ ХІМІЧНИХ РЕЧОВИН, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ В СІЛЬСЬКОМУ ГОСПОДАРСТВІ

Стаття присвячена підвищенню ефективності мінеральних добрив та хімічних засобів захисту рослин. Розглянуті питання створення та використання нових препаративних форм з контрольованим вивільненням діючих речовин. Показана пріоритетність створення нових препаративних форм, здатних знизити несприятливий вплив пестицидів на нецільові об'єкти довкілля. У роботі наведені приклади використання нових формуляцій на основі полімерів. Висвітлені питання, пов'язані з фізичними і хімічними методами виробництва формуляцій з контрольованими термінами вивільнення діючих речовин.

Стаття посвящена повышению эффективности минеральных удобрений и химических средств защиты растений. Рассмотрены вопросы создания и использования новых препаративных форм с контролируемым высвобождением действующих веществ. Показана приоритетность создания новых препаративных форм, способных снизить неблагоприятное влияние пестицидов на нецелевые объекты окружающей среды. В работе приведены примеры использования новых формуляций на основе полимеров. Освещены вопросы, связанные с физическими и химическими методами производства формуляций с контролируемым сроком высвобождения действующих веществ.

У сучасному сільському господарстві використовуються такі види добрив: прості азотні, фосфорні, калійні добрива, а також комплексні та мікродобрива. Розвиток резистентності шкідників і бур'янів до застосовуваних пестицидів призвів до багаторазового збільшення обсягу внесення пестицидів у сільському господарстві за рахунок збільшення кратності застосування і норм витрат.

Останнім часом витрати на розробку нових препаративних форм пестицидів складають більше 20% у загальній структурі витрат на створення їх виробництва. Це пов'язано не тільки зі збільшенням витрат і часу (до 10 років) на синтез і вивчення нової діючої речовини (д. р.), але, головним чином, з тим, що під час визначення сучасного асортименту пестицидних препаратів домінуючими стають питання забезпечення безпеки для людини і навколишнього середовища. Сучасні препаративні форми дозволяють знизити несприятливий вплив пестицидів на нецільові об'єкти і навколишнє середовище.

У зв'язку з викладеним намітився великий інтерес до розроблення нових композицій хімічних засобів захисту рослин (ХЗЗР).

Експериментальна частина

Відомо, що у формі суспензійної емульсії ефективність пестицидів збільшується на 10–15% у порівнянні з іншими препаративними формами. Суспензійні зручні у використанні і не вимагають бакового змішування. Відсутність органічного розчинника в їх складі дозволяє знизити токсичність і дратівливі властивості препаратів [1]. У суспензійних рівномірно розподіленими представлені як тверді часточки, так і краплинки емульсії. Цей тип формулювання особливо рекомендований у тому випадку, коли необхідно в одному продукті скомбінувати дві діючі речовини, які значно відрізняються одна від одної за розчинністю або температурою плавлення. Через це емульсійне середовище може містити присадки, які підтримують системні характеристики діючої речовини.

Однак найбільш важливою тенденцією останніх років є збільшення кількості рецептур пестицидів з контрольованим вивільненням діючої речовини.

Формуляції з контрольованим вивільненням (ФКВ) являють собою препаративну форму, що містить діючу речовину й інертний матеріал. Кожна формуляція характеризується певним поєднанням елементів і особливостями використання на різних культурах.

Головна мета застосування такої системи — управління біодоступністю діючої речовини після застосування. Ці формуляції можуть застосовуватися як для живлення рослин, так і для їх захисту. У першому випадку вони використовуються для доставки мінеральних добрив, у другому — для реалізації ефектів захисту культури. ФКВ також використовуються для комбінованих форм несумісних д. р.

Для виробництва ФКВ використовуються кристалізація емульсій [2] і створення ліпосом [3]. Щодо фізичних методів, то застосовуються екструзія, сушка розпиленням або заморожуванням.

Гранульовані препаративні форми вносяться безпосередньо в ґрунт, і на вивільнення діючих речовин істотно впливає саме вологість ґрунту. В інших препаративних формах діючих речовин ковалентно пов'язані з полімерною матрицею. Для вивільнення діючих речовин хімічний зв'язок повинен бути розірваний, що зазвичай відбувається під час гідролізу. Вивільнення таких діючих речовин залежить від сили хімічного зв'язку, хімічних властивостей обох молекул, розміру та структури сформованої макромолекули [4].

Автори [5], розглядаючи технологічну схему нанесення покриття на поверхню аміачної селітри, показали, що в якості поверхневих покриттів можна використовувати емульсійний ПВА. Наведені основні параметри технологічного процесу мікрокапсулювання аміачної селітри.

На прикладі ПАТ “Суміхімпром” розглянуті дані щодо становлення і розвитку виробництва комплексних добрив, проблеми їх виробництва та динаміка зростання цін на добрива і сировину для їх виробництва [6].

Результати та їх обговорення

Запропоновано препаративну форму ДП-1 на основі лямбда-цигалотрину, у якій діюча речовина міститься у вигляді мікрокапсульованої суспензії. До складу препаративної форми входять полісечовина, титан діоксид, сольвес-со-100, ксантанова смола, пропіленгліколь. Проведені дослідження динаміки залишкового вмісту лямбда-цигалотрину в зернових злакових культурах у ході випробувань препарату. Умови проведення випробувань представлені в табл. 1.

Проби зелених рослин та зерна відбирали в динаміці на 0, 3, 7, 14, 28 добу після останньої обробки.

Отримані результати щодо залишкового вмісту лямбда-цигалотрину в зелених рослинах, колосі та зерні пшениці наведені в табл. 2. Ці дані свідчать про те, що вміст лямбда-цигалотрину в зелених рослинах пшениці після другої обробки знаходився на достатньо низь-

Таблиця 1

Умови проведення випробувань препарату ДП-1 (мк. с.)

Культура, фаза розвитку	Дати обробок	Норма витрат, кратність та спосіб обробки	Місце проведення досліджень
Пшениця озима, молочна стиг-лість зерна	17.06.2015 — 1-а, 1.07.2015 — 2-а	Препарату — 1,5 мл/0,01га, робочого розчину — 10 л/га, двократно, ранкове обприскування	Київська обл., Білоцерківський р-н, с. Іванівка, фермерське господарство

Таблиця 2

Залишковий вміст лямбда-цигалотрину

Термін після обробки, діб	Вміст лямбда-цигалотрину, мг/кг	
	зелені рослини	колос/зерно
0	0,031±0,003	-/-
3	0,032±0,004	-/-
7	0,031±0,003	-/-
14	0,033±0,004	-/-
21	-	<0,01/-
28, врожай	-	-/<0,01

Примітки: 1. У таблиці наведені середні результати 3-х вимірювань; 2. У контрольних зразках досліджуваних об'єктів лямбда-цигалотрин не виявлено; 3. “—” — дослідження не проводились

кому рівні (0,031 мг/кг), що може бути обумовлено особливостями препаративної форми.

Цей рівень підтримувався достатньо довгий час — 14 діб без схильності до зменшення. У колосі пшениці через 21 добу після оброблення та в зерні в період збору врожаю кількість лямбда-цигалотрину знаходилась на межі чутливості хіміко-аналітичного методу визначення — менше 0,01 мг/кг.

Як свідчать результати визначення залишкових кількостей лямбда-цигалотрину в разі застосування традиційних препаративних форм (концентратів емульсії) з аналогічними нормами витрат, після оброблення цими формами спостерігається швидке зменшення залишків, яке пов'язано як з фотодеградацією діючої речовини, так і з випаровуванням розчинника. Криву "концентрація-час" можливо математично описати моноекспоненціальною функцією. У першу добу після обробки залишки становлять 0,16 мг/кг, наприкінці тижня вони знаходяться на межі чутливості хіміко-аналітичного методу визначення — менше 0,01 мг/кг.

Порівняння поведінки залишкових кількостей лямбда-цигалотрину при застосуванні двох препаративних форм наведено на рисунку.

Результати досліджень свідчать про істотні переваги досліджуваної препаративної форми ДП-1 відносно традиційних концентратів емульсії. У разі використання інсектициду у вигляді мікрокапсульованої суспензії діюча речовина більш тривало та на більш низькому рівні визначається в рослинах пшениці. На цих рівнях забезпечується максимальна інсектицидна дія, а беручи до уваги вибіркочу чутливість — безпека для корисних комах. До переваг нової форми можна віднести також менший вміст залишкових кількостей лямбда-цигалотрину в рослинах пшениці в порівнянні з традиційними формами, що при можливому суттєвому зменшенні строків очікування (внаслідок тех-

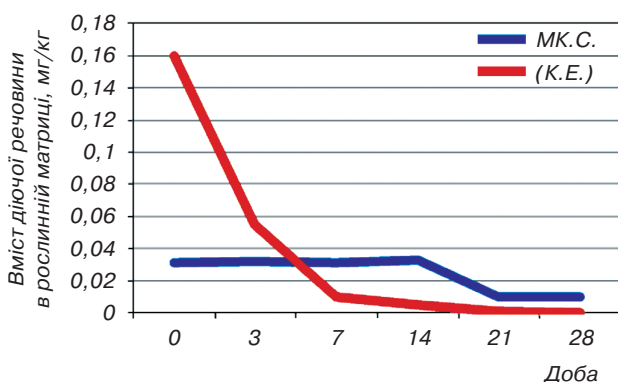


Рисунок. Порівняльна динаміка залишкового вмісту лямбда-цигалотрину в рослинах пшениці після застосування двох препаративних форм мікрокапсульованих систем (МК.С.) та концентратів емульсій (К.Е.)

ногенних аварій) не призведе до перевищення максимально допустимих рівнів (MRL Codex Alimentarius — 0,05 мг/кг).

Дослідження гострої пероральної токсичності препарату ДП-1 проведено на щурах Wistar (по 5 тварин у групі, маса тіла щурів-самців і самок 180–195 г). Препарат вводили зондом до шлунку щурів у вигляді 10% водної суспензії в дозах 500, 750 і 1000 мг/кг (самцям) і 750 мг/кг (самкам).

Після введення препарату в дозі 1000 мг/кг у щурів-самців спостерігались клінічні симптоми інтоксикації у вигляді пригнічення, малорухомості, тремору, парезу задніх кінцівок, ригідності хвоста, атаксії, саливації. Упродовж доби загинули усі тварини. При їх розтині виявлено повнокрів'я легень, печінки, серця, здуття шлунку.

Після введення препарату в дозі 750 мг/кг у щурів-самців і самок спостерігались клінічні симптоми інтоксикації у вигляді пригнічення, малорухомості, тремору, ригідності хвоста, парезу задніх кінцівок, атаксії, скуйовдженої шерсті. Упродовж доби загинули 2 самки і 4 самці. При їх розтині виявлено повнокрів'я легень, серця, печінки, здуття шлунку. Стан решти тварин нормалізувався на 5 добу. При їх розтині, по закінченню 14-денного терміну спостереження, внутрішні органи — мозок, серце, легені, печінка, селезінка, нирки, надниркові залози — були без видимої патології.

Після введення препарату в дозі 500 мг/кг у щурів-самців спостерігались клінічні симптоми інтоксикації у вигляді пригнічення, малорухомості, тремору, ригідності хвоста, скуйовдженої шерсті. Загибелі тварин не виявлено. На 3 добу стан тварин нормалізувався. У подальшому поведінка, зовнішній вигляд, споживання корму і води піддослідними тваринами не відрізнялись від контрольних. При їх розтині, по закінченню 14-денного терміну спостереження, внутрішні органи — мозок, серце, легені, селезінка, нирки, надниркові залози, тимус, сім'яники — були без видимої патології.

У разі дії препарату ДП-1 у дозі 750 мг/кг у самок на 14 добу експерименту спостерігалось вірогідне зниження маси тіла на 8,5%. Приріст маси тіла був вірогідно зниженим у самок на 54,3%. У самця, що вижив, приріст маси тіла був зниженим у порівнянні з контрольним на 80,4%.

У разі дії препарату ДП-1 у дозі 500 мг/кг у щурів-самців вірогідних змін маси тіла не спостерігалось. Приріст маси тіла був вірогідно зниженим на 17,65%.

Таким чином, величина ЛД₅₀ препарату ДП-1 для щурів-самців становить (656±97) мг/кг, самок — (788±97) мг/кг.

Згідно з ДСанПІН 8.8.1.2.002-98 препарат ДП-1 за параметрами гострої пероральної токсичності відноситься до 3 класу небезпечності.

Відповідно до даних, наведених у [7, 8], традиційні препаративні форми (концентрати емульсії) більш токсичні в порівнянні з експериментальною препаративною формою ДП-1 та мають ЛД₅₀ 92,9–144,0 мг/кг.

Висновок

Покриття гранул інсектицидів плівкою, що розчиняється у воді, сприяє збереженню навколишнього середовища. Одним із сучасних способів модифікації нових композицій хімічних засобів захисту рослин є їх здатність до біорозкладання і вивільнення в часі спеціальних добавок у ґрунт.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Лепешкина М.И.* Перспективы использования пестицидных формуляций с контролируемым высвобождением действующего вещества / М.И. Лепешкина, Н.М. Березненко // Сборник научных трудов SWorld-выпуск 2 (39). Том 18. — Иваново : Научный мир, 2015. — С. 56–69.
2. *Iqbal J.* Emulsion Solidification: Influence of the Droplet Size of the Water-In-Oil Emulsion on the Generated Particle Size / J. Iqbal, S. Petersen, J. Ulrich // Chemical Engineering & Technology. — 2008. — № 34. — P. 530–534.
3. *Mozafari NR.* Encapsulation of Food Ingredients Using Nanoliposome Technology / NR. Mozafari, K. Khosravi-Darani, GG. Borazan, J. Cui, A. Pardakhty, S. Yurdugul // International Journal of Food Properties. — 2008. — №. 11. — P. 833–844.
4. *Allan GG.* Design and Synthesis of Controlled Release Pesticide-Polymer Combinations / GG. Allan, CS. Chopra, AN. Neogi, RM. Wilkins // Nature. — 1971. — № 234. — P. 349–351.
5. *Пахаренко В.В.* Аміачна селітра. Дослідження впливу покриттів з ненасичених поліефірних поліолів на властивості / В.В. Пахаренко, С.С. Григоренко, Є.А. Філонов, В.О. Пахаренко, Б.М. Савченко // Хімічна промисловість України. — 2007. — № 2. — С. 33–35.
6. *Лаврик Р.В.* Проблемы развития производства комплексных минеральных удобрений в ОАО “Сумыхимпром” / Р.В. Лаврик // Хімічна промисловість України. — 2007. — № 6. — С. 32–35.
7. Material Safety Data Sheet Sharda Lambda-Cyhalothrin 1 EC Insecticide. — 2013. — 7 p.
8. Material Safety Data Sheet Nufarm Lambda-Cyhalothrin 1 EC Insecticide. — 2015. — 8 p.

Стаття надійшла до редакції
26 січня 2016 р.

ШАНОВНІ КОЛЕГИ!

ДП “Черкаський НДІТЕХІМ” пропонує Вашій увазі найновіші кон’юнктурно-аналітичні огляди:

Аналіз сучасних рецептур і технологій виробництва гумотехнічних виробів, пошук заміників існуючих складових рецептур і можливість їх застосування з метою поліпшення якості або зниження собівартості товарної продукції

Технологічний огляд 2015 р.

Обсяг — 134 с. Ціна — договірна

Розробник: Бочарнікова Я.В.

Тел./факс: 8 (0472) 37-41-65, 37-04-66

Розробка включає загальну характеристику і вимоги до гумових сумішей, основні сировинні компоненти для виготовлення гумової суміші та особливості рецептуробудування і класифікації гумових сумішей.

Проаналізовані варіанти вдосконалення рецептур і заміни традиційних інгредієнтів для гумових сумішей з метою поліпшення якості та зниження собівартості готової продукції та виробництва в цілому.

Розглянуті технології та стадії виробництва гумотехнічних виробів (ГТВ), комп’ютерні технології в розробці та виготовленні ГТВ (системи управління технологічними процесами, процес автоматизованого моніторингу стану гумової суміші в технологічному циклі).

Описані новітні запатентовані розробки в області приготування гумових сумішей та виробництва ГТВ, які проводяться НДІ Росії і України та зарубіжними компаніями.

E-mail: niitehim@uch.net

Вебсайт: <http://niitehim.ck.ua>

УДК 621.21

Рецензент:
Сівецький В.І. — к.т.н., професор,
зав. кафедри хімічного, полімерного
та силікатного машинобудування Національного
технічного університету України
“Київський політехнічний інститут”

Я.М. Корнієнко — д.т.н., Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут” (НТУУ “КПІ”)

О.В. Куріньовський — магістрант, НТУУ “КПІ”

С.С. Гайдай — асистент, НТУУ “КПІ”

А.М. Любека — аспірант, НТУУ “КПІ”

О.В. Мартинюк — зав. лаборат., НТУУ “КПІ”

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ГРАНУЛЯЦІЇ ГЕТЕРОГЕННИХ РІДКИХ СИСТЕМ У ПСЕВДОЗРІДЖЕНОМУ ШАРІ

Запропоновано математичну модель процесу стабілізації дисперсного складу твердих частинок в апараті за безперервного процесу гранулоутворення органо-мінерально-гумінових композитів під час зневоднення у псевдозрідженому шарі рідких гетерогенних систем.

Предложена математическая модель процесса стабилизации дисперсного состава твердых частиц в аппарате при непрерывном процессе гранулообразования органо-минерально-гуминовых композитов при обезвоживании в псевдооживленном слое жидких гетерогенных систем.

Постановка проблеми

На території України зосереджено до 29% світових ресурсів земель, на яких можливо вирощувати сільськогосподарську продукцію. Тому Україна може зробити вагомий внесок у протидію глобальній продовольчій кризі.

Однак в останні десятиліття внаслідок інтенсивної експлуатації природних ресурсів родючість сільськогосподарських угідь різко зменшилась. Внесення мінеральних та органічних добрив традиційними методами з різних причин зменшилося в десятки разів. Тому ефективним способом збереження рівноваги в землеробстві є створення органо-мінерально-гумінових добрив нового покоління із заданим співвідношенням поживних органічних, мінеральних речовин та гумінових компонентів, які рівномірно розподілені по всьому об'єму гранули. Вміст кожного компонента визначається агроекологічними особливостями регіону.

Аналіз попередніх досліджень

Попередніми дослідниками встановлено [1], що вміст гумінових речовин у гранульованому продукті не повинен перевищувати 1,5–2%, а самі гумінові речовини повинні бути рівномірно розподілені по всьому об'єму гранули. Тому авторами запропоновано спосіб отримання органо-мінерально-гумінових добрив з пошаровим механізмом утворення відповід-

но до існуючої класифікації “Onion structure” [2]. Реалізація пошарового механізму гранулоутворення дозволяє визначити і контролювати швидкість росту гранул та забезпечувати задані фізико-хімічні властивості гранул.

Разом із тим, у випадку безперервного процесу гранулоутворення виникає необхідність стабілізації дисперсного складу та загальної поверхні шару за рахунок внутрішнього та зовнішнього джерела утворення нових центрів грануляції. Авторами [3] запропонована модель для визначення потужності зовнішнього джерела утворення нових центрів грануляції з урахуванням внутрішнього джерела утворення нових гранул під час зневоднення 40% водних розчинів амоній сульфату з додаванням домішків карбаміду, кальцію та гумінових речовин. Але не сформульовано введення рециклу (ззовні введеного продукту — гранул) за умови стабілізації поверхні твердих частинок, визначеної з умов кінетики процесу гранулоутворення без порушення заданого гідродинамічного режиму псевдозрідження.

Мета статті

Метою статті є обґрунтування способу стабілізації дисперсного складу та загальної поверхні твердих частинок під час зневоднення рідких гетерогенних систем з концентрацією твердої фази на рівні 50–60% мас.

Умова стабілізації поверхні твердих частинок у шарі, визначена за кінетикою масообмінних процесів, може бути записана як:

$$\frac{\partial f_{ш}}{\partial \tau} = \text{const}, \quad (1)$$

де $f_{ш}$ — загальна поверхня твердих частинок у шарі, визначена кінетично, м².

Для опису процесу грануляції використовується статистична модель О.М. Тодеса [4]:

$$\frac{\partial g(D)}{d\tau} + 2 \left[\Lambda(D) \cdot \frac{\partial g(D)}{\partial D} + g(D, \tau) \cdot \frac{\partial \lambda(D)}{\partial D} - 3 \cdot \frac{\lambda(D) \cdot g(D)}{D} \right] = -S \cdot \psi \cdot K \cdot g(D) + \varphi(D), \quad (2)$$

де $g(D)$ — функція масового розподілення гранул за діаметром, мм⁻¹; τ — час, хв; D — поточний діаметр гранул, мм; λ — лінійна швидкість росту гранул (приймаємо, що згідно з [3] $\frac{\partial \lambda(D)}{\partial D} = 0$), яку визначаємо за формулою (мм/год):

$$\lambda = \frac{K \cdot \psi \cdot D_e}{6 \cdot 100\%}; \quad (3)$$

ψ — коефіцієнт гранулоутворення, %:

$$\psi = \frac{M_{гр.п.}}{M_{с.р.}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

де D_e — еквівалентний діаметр гранул у шарі, мм; $M_{гр.п.}$ — загальна маса гранульованого продукту, що вивантажений за час $\Delta\tau$, кг; $M_{с.р.}$ — витрата сухих речовин, що надходять до апарата з рідкою фазою за час $\Delta\tau$, кг; K — константа вивантаження, год⁻¹;

$$K = \frac{M_{с.р.}}{M_{ш.}}, \quad (5)$$

$M_{ш.}$ — поточне значення маси шару, кг; $\Delta\tau$ — інтервал часу, хв; S — функція сепарації; $\varphi(D)$ — загальна функція потужності зовнішніх і внутрішніх джерел утворення нових центрів грануляції, (мм·год)⁻¹.

У загальному випадку функція $\varphi(D)$ може бути представлена як:

$$\varphi(D) = \Delta\varphi_{зов} + \Delta\varphi_{вн}, \quad (6)$$

де $\Delta\varphi_{зов}$ — потужність зовнішнього джерела утворення нових центрів грануляції, (мм·год)⁻¹; $\Delta\varphi_{вн}$ — потужність внутрішнього джерела утворення нових центрів грануляції, (мм·год)⁻¹.

Звідси потужність зовнішнього джерела, (мм·год)⁻¹:

$$\Delta\varphi_{зов} = \varphi(D) - \Delta\varphi_{вн}, \quad (7)$$

де $\varphi(D)$ і $\Delta\varphi_{вн}$ розраховуються згідно з [3] за результатами експерименту.

Фізична модель процесу стабілізації дисперсного складу та поверхні твердих частинок в апараті представлена на рис. 1.

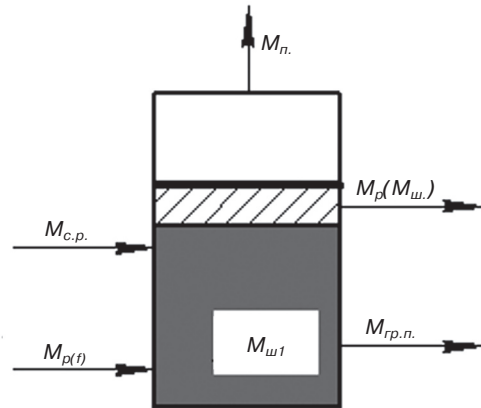


Рис. 1. Матеріальний баланс гранулятора

При цьому $M_{с.р.} + M_{р(τ)} = M_{гр.п.} + M_{п.} + M_{р(M_{ш.})}$, (8) де $M_{р(τ)}$ — маса введеного до апарата рецику для стабілізації поверхні шару за час $\Delta\tau$, кг; $M_{р(M_{ш.})}$ — маса гранульованого продукту, що вивантажений із апарата перед введенням рецику для стабілізації відхилення маси шару за час $\Delta\tau$, кг; $M_{п.}$ — маса виведених із апарата дрібних сухих речовин та пилу з відпрацьованим теплоносієм за час $\Delta\tau$, кг:

$$M_{п.} = M_{с.р.} \cdot (100 - \psi) / 100\%. \quad (9)$$

У загальному випадку при $\tau = \tau_1$ початкова маса шару визначається, кг:

$$M_{ш1} = \frac{\pi \cdot D_{e1}^3}{6} \cdot \rho_{\tau} \cdot n_1 = f_{ш1} \cdot \frac{D_{e1}}{6} \cdot \rho_{\tau} \quad (10)$$

де D_{e1} — еквівалентний діаметр гранул у шарі в початковий момент часу ($\tau = \tau_1$), мм; ρ_{τ} — густина твердих частинок у шарі, кг/м³; n_1 — кількість частинок у шарі; $f_{ш1}$ — загальна поверхня частинок у шарі, м²:

$$f_{ш1} = \pi \cdot D_{e1}^2 \cdot n_1. \quad (11)$$

За час Δt при $\tau_2 = \tau_1 + \Delta t$ маса шару збільшиться на величину, кг:

$$\Delta M_{ш2} = f_{ш1} \cdot \lambda_{сеп.} \cdot \Delta\tau \cdot \rho_{\tau}, \quad (12)$$

тоді загальна маса шару в разі $\tau_2 = \tau_1 + \Delta\tau$ визначається за формулою, кг:

$$\begin{aligned} M_{ш2} &= M_{ш1} + \Delta M_{ш2} = f_{ш1} \cdot \frac{D_{e1}}{6} \cdot \rho_{\tau} + f_{ш1} \cdot \lambda_{сеп.} \cdot \Delta\tau \cdot \rho = \\ &= f_{ш1} \cdot \rho_{\tau} \left(\frac{D_{e1}}{6} + \lambda_{сеп.} \cdot \Delta\tau \right). \end{aligned} \quad (13)$$

При цьому еквівалентний діаметр гранул у шарі збільшується до D_{e2} і розраховується як, мм:

$$D_{e2} = D_{e1} + \lambda_{сер.} \cdot \Delta\tau. \quad (14)$$

А загальна поверхня частинок у шарі $f_{ш2}$ визначається як (m^2):

$$f_{ш2} = \frac{M_{ш2} \cdot 6}{D_{e2} \cdot \rho_T}. \quad (15)$$

Для виконання умови сталості маси шару

$$\frac{\partial M_{ш.}}{\partial \tau} = \text{const} \text{ потрібно за час } \Delta\tau \text{ безперервно}$$

вивантажувати утворений гранульований продукт із апарата масою $M_{гр.п.}$, кг. Це призводить до зменшення поверхні шару на величину $\Delta f_{ш2}$, m^2 :

$$\Delta f_{ш2} = \frac{M_{гр.п.} \cdot 6}{D_{e2} \cdot \rho_T}. \quad (16)$$

Тоді поверхня гранул, що залишилися в апараті після вивантаження за час $\Delta\tau$ (m^2), розраховується як:

$$f_{залиш2} = f_{ш2} - \Delta f_{ш2} = \frac{M_{ш1} \cdot 6}{D_{e2} \cdot \rho_T}. \quad (17)$$

Відновлення до попереднього значення поверхні шару здійснюється за рахунок введення зовнішнього рецирку, загальна поверхня твердих частинок якого визначається за виразом (m^2):

$$\begin{aligned} f_{рец} &= f_{ш1} - f_{залиш2} = \frac{M_{ш1} \cdot 6}{D_{e1} \cdot \rho_T} - \frac{M_{ш1} \cdot 6}{D_{e2} \cdot \rho_T} = \\ &= \frac{M_{ш1} \cdot 6}{\rho_T} \cdot \left(\frac{1}{D_{e1}} - \frac{1}{D_{e2}} \right). \end{aligned} \quad (18)$$

Відповідно маса зовнішнього рецирку з розрахунковим еквівалентним діаметром його гранул $D_{рец}$ (мм) згідно з [6] визначається за виразом, кг:

$$M_{рец} = f_{рец} \cdot \frac{D_{рец}}{6} \cdot \rho_T = M_{ш1} \cdot D_{рец} \cdot \left(\frac{1}{D_{e1}} - \frac{1}{D_{e2}} \right). \quad (19)$$

З урахуванням експериментальних досліджень максимальна зміна маси шару (гідралічного опору) складає 10% [3]. Тому перед введенням рецирку для виконання умови (2) потрібно вивести масу шару, що дорівнює масі рецирку $M_{рец}$, кг. При цьому поверхня шару зменшується до величини $f_{залиш2}^*$, m^2 :

$$\begin{aligned} f_{залиш2}^* &= f_{залиш2} - \frac{M_{рец} \cdot 6}{D_{e2} \cdot \rho_T} = \\ &= \frac{M_{ш1} \cdot 6}{D_{e2} \cdot \rho_T} - \frac{M_{ш1} \cdot D_{рец} \cdot 6}{D_{e2} \cdot \rho_T} \cdot \left(\frac{1}{D_{e1}} - \frac{1}{D_{e2}} \right) = \\ &= \frac{M_{ш1} \cdot 6}{D_{e2} \cdot \rho_T} \cdot \left(1 - D_{рец} \cdot \left(\frac{1}{D_{e1}} - \frac{1}{D_{e2}} \right) \right). \end{aligned} \quad (20)$$

Перераховане значення поверхні рецирку для забезпечення сталості загальної поверхні шару визначається як (m^2):

$$\begin{aligned} f_{рец}^* &= f_{ш1} - f_{залиш2}^* = \\ &= \frac{M_{ш1} \cdot 6}{D_{e1} \cdot \rho_T} - \frac{M_{ш1} \cdot 6}{D_{e2} \cdot \rho_T} \cdot \left(1 - D_{рец} \cdot \left(\frac{1}{D_{e1}} - \frac{1}{D_{e2}} \right) \right) = \\ &= \frac{M_{ш1} \cdot 6}{\rho_T} \cdot \left(\frac{1}{D_{e1}} - \frac{1}{D_{e2}} \right) \cdot \left(1 - D_{рец} \cdot \left(\frac{1}{D_{e1}} - \frac{1}{D_{e2}} \right) \right) = \\ &= \frac{M_{ш1} \cdot 6}{\rho_T} \cdot \left(\frac{1}{D_{e1}} - \frac{1}{D_{e2}} + \frac{D_{рец}}{D_{e2}} \cdot \left(\frac{1}{D_{e1}} - \frac{1}{D_{e2}} \right) \right) = \\ &= \frac{M_{ш1} \cdot 6}{\rho_T} \cdot \left(\frac{1}{D_{e1}} - \frac{1}{D_{e2}} \right) \cdot \left(1 + \frac{D_{рец}}{D_{e2}} \right) = f_{рец} \cdot \left(1 + \frac{D_{рец}}{D_{e2}} \right). \end{aligned} \quad (21)$$

Перераховане значення додаткової маси зовнішнього рецирку для досягнення умови $|M_{ш1+1} - M_{ш1}| < \varepsilon$, кг:

$$\begin{aligned} M_{рец}^* &= f_{рец}^* \cdot \frac{D_{рец}}{6} \cdot \rho_T = \\ &= M_{ш1} \cdot D_{рец} \cdot \left(\frac{1}{D_{e1}} - \frac{1}{D_{e2}} \right) \cdot \left(1 + \frac{D_{рец}}{D_{e2}} \right) = \\ &= M_{рец} \cdot \left(1 + \frac{D_{рец}}{D_{e2}} \right). \end{aligned} \quad (22)$$

Константа вивантаження рецирку для сталості загальної поверхні шару розраховується за виразом, год^{-1} :

$$K_p = \frac{M_{р(f)}}{M_{ш.}} \cdot \frac{60}{\Delta\tau}, \quad (23)$$

де $M_{р(f)}$ — маса рецирку для стабілізації поверхні шару за час $\Delta\tau$, кг.

Апробація наведеного способу стабілізації поверхні шару проведена на прикладі зневоднення і грануляції рідких гетерогенних систем із вмістом сухих речовин 50% мас., до складу яких входили соняшникова зола (С.З.), амоній сульфат (А.С.) та буре вугілля (Б.В.), як джерело гумінових речовин, у співвідношенні масо-

Таблиця

Результати досліджень процесу гранулоутворення багатокомпонентних добрив при стабілізації поверхні шару

Приведений час	Точка введення рециркулу	Початковий шар					
		Еквівалентний діаметр гранул у шарі	Поточне значення маси шару	Загальна поверхня частинок у шарі	Швидкість росту гранул	Константа вивантаження	Коефіцієнт гранулоутворення
$T_{пр}$		D_e , мм	$M_{ш.}$, кг	$f_{ш1}$, м ²	Λ , мм/год	K , год ⁻¹	ψ , %
1	2	3	5	6	6	7	8
0,00	A	3,450	7,79	8,927	0,482	0,838	89,259
0,25	B	3,492	7,80	8,819	0,432	0,743	93,091
0,50	C	3,449	7,81	8,930	0,501	0,872	92,266
0,75	D	3,446	7,82	8,938	0,472	0,822	89,710
1,00	E	3,494	7,83	8,815	0,524	0,900	91,636
Продовження таблиці							
Приведений час	Точка введення рециркулу						
		Розрахунковий еквівалентний діаметр рециркулу	Рецикл для стабілізації маси шару	Маса рециркулу для стабілізації поверхні шару за час Δt	Константа вивантаження рециркулу	Відхилення поверхні шару від початкової	Приріст маси шару від початкової
$T_{пр}$		$D_{рец}$, мм	$M_p(M_{ш.})$, кг/год	$M_{p(f)}$, кг/год	K_p , год ⁻¹	%	%
1	2	9	10	11	12	13	14
0,00	A	2,580	0,847	1,531	0,199	-1,21	1,47
0,25	B	2,610	0,736	1,315	0,171	1,26	1,25
0,50	C	2,580	0,849	1,510	0,196	0,086	1,42
0,75	D	2,600	0,808	1,440	0,187	-1,37	1,56
1,00	E	2,710	0,942	1,737	0,226		1,71

вих відсотків [C.З.]:[A.C.]:[B.B.]=52,6:43,4:4,0. У результаті отримано гранульовані органічно-мінерально-гумінові композити з пошаровою структурою "Onion stracter". При цьому маса шару в ході експерименту збільшувалася на 1,2–1,7% мас. у результаті введення зовнішнього рециркулу для стабілізації загальної поверхні шару, величина якого розраховувалася за формулою (20).

Досліди проводилися за значень корисної різниці температур $\Delta T = T_{вх} - T_{ш} = 95 - 100$ °C. Початкова маса шару становила 7,7 кг з $D_e = 3,2$ мм, і за цих умов початкова поверхня шару становила $f_{ш} = 9,625$ м². Результати досліджень наведені в таблиці і на рис. 2–9.

Після виходу на стаціонарний режим ($D_e = 3,45$ мм, $M_{ш.} = 7,79$ кг, $f_{ш} = 8,927$ м²) проводилася стабілізація еквівалентного діаметра шару на рівні $D_e = 3,45$ мм шляхом введення в точки A, B, C, D, E (рис. 2) зовнішнього рециркулу, що розрахований за наведеною методикою. Зокрема, у точці A необхідно визначити загальну потужність джерел утворення нових центрів

грануляції для стабілізації дисперсного складу шару (рис. 3, крива I) та фактичну потужність внутрішнього джерела утворення нових центрів грануляції (рис. 3, крива II). Різниця між ними дозволяє визначити дисперсний склад та еквівалентний діаметр гранул рециркулу (рис. 4). Аналогічно був розрахований дисперсний склад гранул зовнішнього рециркулу, який був введений у точки B, C, D, E (рис. 2). У результаті, еквівалентний діаметр шару змінювався в межах $D_e = (3,45 \pm 0,5)$ мм, або на 1,45%.

Пошаровий механізм гранулоутворення підтверджується і динамікою зміни масових відсотків окремих фракцій гранул шару (рис. 5). Так, у точках A, B, C, D забезпечується умова

$$\frac{\partial X}{\partial t} = 0, \text{ а в точці E } - \sum(-\Delta X_i) = \sum(\Delta X_{i+1}).$$

Правильність припущень щодо підтримання експериментальної поверхні шару підтверджується і динамічною зміною середньої швидкості росту гранул за масовими витратами сухих речовин, які надходять до апарата

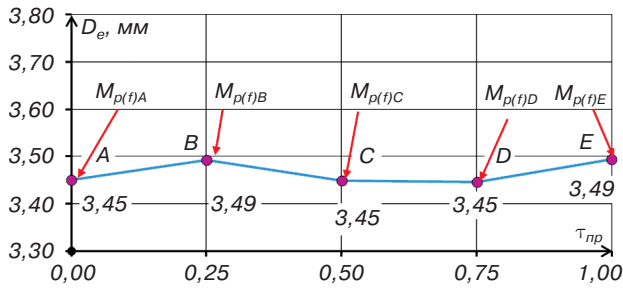


Рис. 2. Динаміка зміни еквівалентного діаметра гранул у шарі

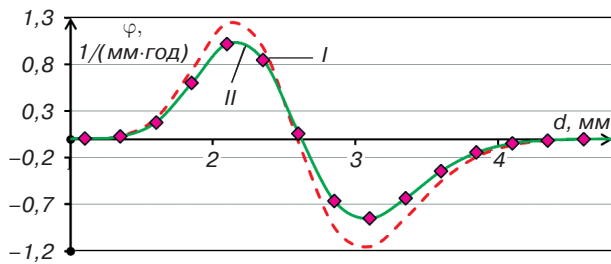


Рис. 3. Розрахунок функції потужності джерела утворення нових центрів грануляції при $\tau_{пр} = 0$ год у точці А: I — необхідна функція потужності центрів грануляції; II — фактична (наявна) функція потужності центрів грануляції

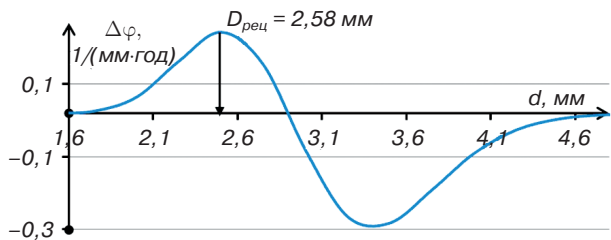


Рис. 4. Функція потужності утворення нових центрів грануляції зовнішнього джерела при $\tau = 0$ год у точці А

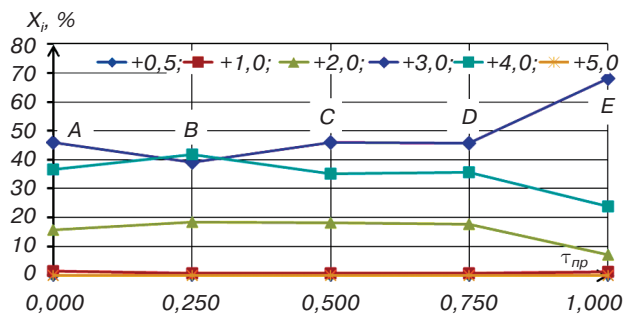


Рис. 5. Динаміка зміни масових фракцій гранул у шарі

та з рідкою фазою, яка змінюється в межах 0,432–0,524 мм/год (рис. 6), за високих значень коефіцієнта гранулоутворення $\psi = (90 \pm 1,2)\%$. Досягнення максимального значення $\lambda = 0,524$ мм/год спричинило суттєву зміну масових відсотків фракцій (рис. 5).

Експериментально встановлено, що для забезпечення умови стабільності заданої по-

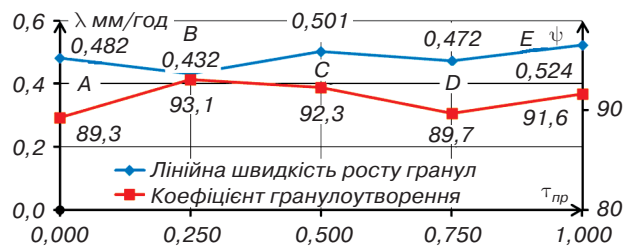


Рис. 6. Динаміка зміни лінійної швидкості росту гранул та коефіцієнта гранулоутворення

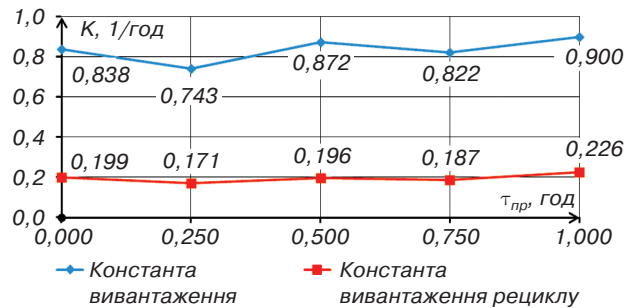


Рис. 7. Динаміка зміни константи вивантаження та константи вивантаження за зовнішнім рециклом

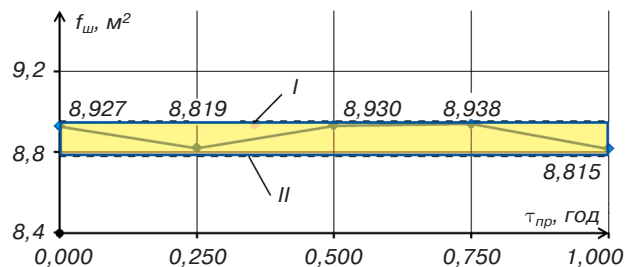


Рис. 8. Динаміка зміни загальної поверхні шару: I — початкове значення поверхні шару; II — кінцеве значення поверхні шару

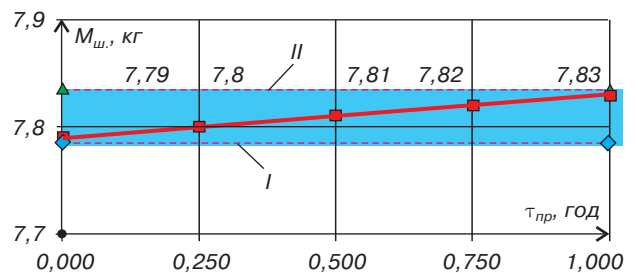


Рис. 9. Динаміка зміни маси шару: I — початкове значення маси шару; II — кінцеве значення маси шару

верхні шару співвідношення $K_{рн}:K_{р} \approx 4:1$ (рис. 7), що фактично збільшує лінійну швидкість росту гранул в 1,25 раза.

Загальна поверхня шару в ході експерименту стабілізувалася на рівні $f_{ш} = 8,925$ м² за рахунок введення зовнішнього рециклу, маса якого розраховувалася за запропонованими формулами. Збільшення маси шару за час

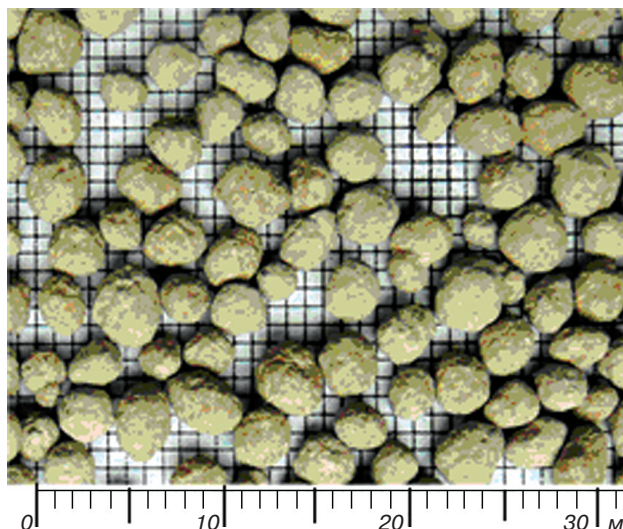


Рис. 10. Загальний вигляд гуміново-фосфорно-кальцієво-азотно-калійних добрив стимулюючої дії складу: [N]:[P]:[K]:[Ca]:[C]:[Mg]:[S]:[Б.В.] = 24,1:2,3:27,7:5,9:1,3:6,8:28,4:6,5

процесу в середньому складало 1,25–1,7% (див. таблицю), що не вплинуло на кінетику процесу. Для стабілізації маси шару потрібно адекватно збільшувати константу вивантаження зі збільшенням середньої лінійної швидкості росту гранул, рис. 5–9.

Загальний вигляд гуміново-фосфорно-кальцієво-азотно-калійних мінеральних твердих композитів складу (% мас.) [N]:[P]:[K]:[Ca]:[C]:[Mg]:[S]:[Б.В.] = 24,1:2,3:27,7:5,9:1,3:6,8:28,4:6,5, одержаних під час зневоднення рідких гетерогенних систем, що містять соняшникову золу і амоній сульфат з домішками бурого вугілля, наведений на рис. 10. Товарна фракція має сфероподібні частинки розміром 2÷4 мм із міцністю $P > 10$ Н/гранулу. На рис. 11 наведений зріз гранули, який підтверджує пошаровий механізм гранулоутворення. При цьому чітко виражений центр грануляції 1 — азотно-гуміновий композит, навколо якого в коаксіальній формі утворюється багатощарова структура 2 з нового матеріалу.

Таким чином, якщо вивантаження продукту починається в разі збільшення маси шару на 10%, то:

$$\Delta M_{\psi_{i+1}} = M_{\psi_i} \cdot 0,1 = f_{\psi_i} \cdot \lambda_{\text{сеп.}} \cdot \Delta \tau \cdot \rho_{\tau} \quad (24)$$

У випадку якщо середня швидкість росту гранул змінюється в часі, для забезпечення умови $\partial f_{\psi} / \partial \tau = \text{const}$ і $|M_{\psi_{i+1}} - M_{\psi_i}| < \varepsilon$ приріст маси можна визначати як (кг):

$$\Delta M_{\psi_{i+1}} = f_{\psi_i} \cdot \frac{\partial D}{\partial \tau} \cdot \Delta \tau \cdot \rho_{\tau} \quad (25)$$

Звідси розраховується час, за який потрібно вводити зовнішній рецикл відповідного гранулометричного складу, с:

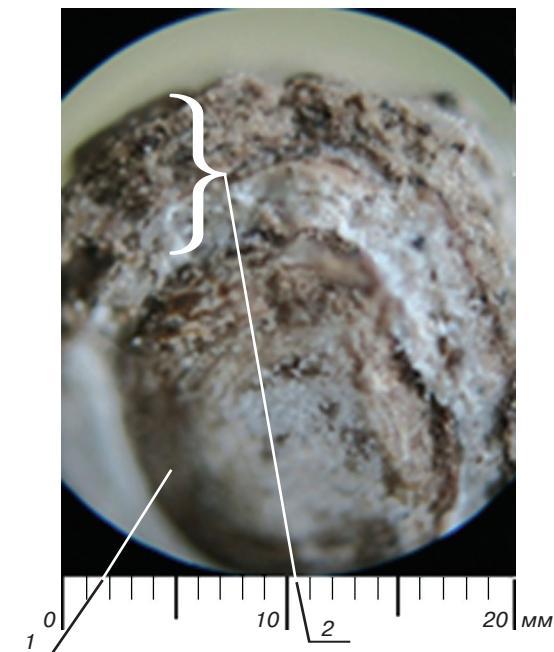


Рис. 11. Зріз гранули (збільшено в 20 разів): 1 — центр грануляції; 2 — пошарова структура композиту

$$\Delta \tau = \frac{\Delta M_{\psi_{i+1}}}{f_{\psi_i} \cdot \frac{\partial D}{\partial \tau} \cdot \rho_{\tau}} \quad (26)$$

Висновки

Запропонована математична модель та розроблений алгоритм дає можливість визначити умови стабілізації дисперсного складу готового продукту без порушення механізму гранулоутворення і кінетики процесу зневоднення та грануляції рідких систем із концентрацією твердої фази 50–60% мас. за значень лінійної швидкості росту гранул $\lambda = 0,5\text{--}0,7$ мм/год. Експериментально встановлено, що для стабілізації загальної поверхні шару і підвищення загальної ефективності процесу доцільно постійно розраховувати загальну потужність джерела утворення нових центрів грануляції та частку маси зовнішнього рециклу. При цьому збільшення маси шару на 5–10% практично не впливає на гідродинамічний режим і забезпечує коефіцієнт гранулоутворення $\psi = 89\text{--}98\%$.

Отримані результати можуть бути використані під час розрахунку процесів та промислового обладнання.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пат. 4465 Україна. МПК C05G 1/00. Спосіб виготовлення гранульованого органо-мінерального добрива / Я.М. Заграй, Я.М. Корнієнко. — № 93121640 ; заявл. 21.05.1993 ; опубл. 27.12.1994. — Бюл. № 6.
2. *Srivastova S.* Fluid Bed Tehnology. Overview end Perenceters for Processe Selection / S. Srivastova, G. Mishra // International journal of Phar-

- mactical Seinces and Drag Research. — 2010. — № 2(4). — P. 236–246.
3. Корнієнко Я.М. Моделювання безперервного процесу утворення мінерально-гумінових добрив / Я.М. Корнієнко, Р.В. Сачок // Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”. Наукові праці ОНАХТ. — 2014. — Випуск 45, Т. 2.
4. Тодес О.М. Обезвоживание растворов в кипящем слое / О.М. Тодес, Ю.Я. Каганович, С.П. Налимов, А.Д. Гольцикер [и др.]. — М. : “Металлургия”, 1973. — 288 с.

*Стаття надішла до редакції
3 лютого 2016 року*

ШАНОВНІ КОЛЕГИ!

ДП “Черкаський НДІТЕХІМ” пропонує Вашій увазі найновіші кон’юнктурно-аналітичні огляди:

**Бентонітові гігієнічні наповнювачі для домашніх тварин:
сучасна кон’юнктура і прогноз розвитку ринку в країнах СНД і Європи.
Технологічні аспекти (сировинна база, рецептури,
способи виготовлення, технічні характеристики)**

*Аналітичний огляд (розроблений у січні 2016 р.)
Обсяг — 120 с. Ціна договірна
Розробник: Деева О.О.
Тел./факс: 8 (0472) 37-94-43*

Зміст огляду.

1. Характеристика основних типів гігієнічних наповнювачів для домашніх тварин за принципом їх дії: грудкові та поглинаючі. Переваги та недоліки грудкового наповнювача з бентонітової глини.
2. Огляд світового ринку бентонітових наповнювачів для домашніх тварин (БНДТ).
3. Аналіз сучасної ситуації у виробництві та споживанні БНДТ у Європі (сировинна база, обсяги виробництва, провідні виробники, основні торгові марки, зовнішньоторговельний обіг (імпорт, експорт), ємність ринку в цілому та в розрізі окремих країн, ринкові ціни та ін.).
4. Аналіз ринку БНДТ у країнах СНД: Україна, Росія, Білорусь, Казахстан, Азербайджан, Вірменія, Узбекистан та ін.
 - 4.1. Видобуток бентоніту і виробництво БНДТ. Сировинна база для виробництва БНДТ.
 - 4.2. Поточний стан підприємств-виробників БНДТ. Провідні виробники БНДТ (контактні дані, торгові марки, характеристика продукції).
 - 4.3. Аналіз експорту БНДТ з України та Росії (фізичні обсяги, вартість, характеристика продукту (напівпродукт, товарний продукт), торгові марки, фірми-відправники, фірми-одержувачі за кордоном).
 - 4.4. Аналіз імпорту БНДТ в Україну і Росію (фізичні обсяги, вартість, характеристика продукту (напівпродукт, товарний продукт), торгові марки, фірми-відправники, фірми-одержувачі в Україні та Росії).
 - 4.5. Споживчий ринок БНДТ в СНД (детально в Україні та Росії): ємність ринку, ринкові частки вітчизняної / імпортової продукції, частка БНДТ у загальному споживанні бентоніту, частки провідних операторів на ринку та ін.
 - 4.6. Порівняльна характеристика споживчих властивостей БНДТ різних виробників.
 - 4.7. Рецептури, способи виготовлення, технічні характеристики БНДТ виробників СНД і країн далекого зарубіжжя.

*E-mail: niitehim@uch.net
Вебсайт: <http://niitehim.ck.ua>*

Перелік лабораторій підприємств і організацій хімічної промисловості, які атестовані в другому півріччі 2015 р.
ГОМС — ТОВ «Науково-дослідний інститут «СІНТЕКО»
/Свідоцтво про атестацію № 06544-5-3-24/3-ГОМС від 28.02.2011 р./

Дата реєстрації	Номер свідоцтва	Назва лабораторії	Назва організації	Термін дії свідоцтва
1	2	3	4	5
03.07.2015	24/3-21-ВЛ	Рентгенівська лабораторія	ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» (м. Дніпродзержинськ)	03.07.2018
03.07.2015	24/3-22-ВЛ	Радіоізотопна лабораторія	ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» (м. Дніпродзержинськ)	03.07.2018
12.08.2015	24/3-24-ВЛ	Лабораторія контролю	ПП «ОЛЕЙНИКОВ О.В.» (м. Дніпродзержинськ)	12.08.2019
16.09.2015	24/3-28-ВЛ	Санітарна лабораторія	ТОВ «КАРПАТНАФТОХІМ» (м. Калуш)	16.09.2018
18.09.2015	24/3-31-ВЛ	Лабораторія фізико-механічних випробувань	ДП УНДКТІ «ДІНТЕМ» (м. Дніпропетровськ)	18.09.2019
01.10.2015	24/3-32-ВЛ	Лабораторія санітарна	ПАТ «Євраз» (м. Дніпродзержинськ)	01.10.2018
01.10.2015	24/3-33-ВЛ	Лабораторія цеху карбамід-1	ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» (м. Дніпродзержинськ)	01.10.2018
01.10.2015	24/3-34-ВЛ	Лабораторія управління ТНВ	÷	01.10.2018
01.10.2015	24/3-35-ВЛ	Лабораторія ЦЛ	÷	01.10.2018
01.10.2015	24/3-36-ВЛ	Лабораторія цеху карбамід-2	÷	01.10.2018
01.10.2015	24/3-37-ВЛ	Лабораторія санітарна	÷	01.10.2018
01.10.2015	24/3-38-ВЛ	Лабораторія ТЕЦ	÷	01.10.2018
23.11.2015	24/3-42-ВЛ	Лабораторія пром.-сан. контролю	ПАТ «ОДЕСЬКИЙ ПРИПОРТОВИЙ ЗАВОД»	31.12.2018
23.11.2015	24/3-43-ВЛ	Баклабораторія	÷	31.12.2018
23.11.2015	24/3-44-ВЛ	ВТК	÷	31.12.2018
23.11.2015	24/3-45-ВЛ	Лабораторія вхідного контролю	÷	31.12.2018
30.11.2015	24/3-47-ВЛ	ЦВТК	ПАТ «РІВНЕАЗОТ» (м. Рівне)	30.11.2020
30.11.2015	24/3-48-ВЛ	Лабораторія цеху НІОПСВ	÷	30.11.2020
30.11.2015	24/3-49-ВЛ	Препараторська група ЦЛП	÷	30.11.2020
30.11.2015	24/3-50-ВЛ	Відділ вхідного контролю	÷	30.11.2020

UKRPLASTIC®

Пріоритетним для компанії “УКРПЛАСТИК” є розробка та впровадження інноваційних пакувальних матеріалів-ламінітів з використанням багат шарових бар’єрних плівок. Вони дозволяють значно продовжити терміни придатності, а також істотно знизити втрати продукції. Про це заявила Голова Правління компанії “УКРПЛАСТИК” Ірина Мірошник. “Для своїх розробок ми використовуємо останні науково-технічні і технологічні досягнення. Такі пакувальні матеріали повністю відповідають сучасним вимогам з екологічності, економічної ефективності та функціональності, а також дозволяють знизити витрати на упаковку на 5–10%. Наприклад, клієнти нашої компанії на 6% збільшили продажі і настільки ж зменшили витрати, завдяки заміні традиційної упаковки на бар’єрну. Особливо важливо те, що до її складу входять тільки полімерні компоненти, які можуть повторно перероблятися. Таким чином, використану упаковку можна розглядати як цінну сировину для повторної переробки, що є безперечною перевагою в умовах переходу до економіки замкнутого циклу”, — підкреслила І. Мірошник.

Матеріали з використанням багат шарових бар’єрних плівок є гідною альтернативою ламінату на основі алюмінієвої фольги, забезпечуючи високі бар’єрні властивості, необхідні для дотримання термінів зберігання таких продуктів, як кава, кетчупи, соуси, приправи та ін. Перспективним напрямком використання бар’єрних плівок і ламінітів є також заміна традиційної упаковки майонезу, сиру, сметани, сирів та інших продуктів з метою збільшення термінів придатності. Наприклад, термін придатності майонезу може бути збільшено до 3–4 місяців, сиру — до 3 тижнів і т. д. За рахунок надійності упаковки втрати твердого сиру, який продається в спеціальній упаковці з бар’єрних ламінітів, зменшуються з 5 до 0,14% порівняно із сиром, упакованим у стрейч-плівку.

“Вже понад 5 років у світі діє глобальна соціальна ініціатива ООН Save Food. Одна з головних цілей цієї програми — знайти ефективні шляхи зниження втрат харчової продукції, щоб зменшити тиск людини на екологію і домогтися дбайливого ставлення до ресурсів. Наша компанія бере активну участь у цій ініціативі ООН і просуває її ідеї в Україні. Використання інноваційної бар’єрної упаковки є перспективним шляхом досягнення цілей цієї програми”, — відзначає Ірина Мірошник.





VII Міжнародна виставка обладнання та технологій для фармацевтичної промисловості PHARMATechExpo

18-20 жовтня 2016 року у ВЦ «КиївЕкспоПлаза» відбудеться VII Міжнародна виставка обладнання та технологій для фармацевтичної промисловості PHARMATechExpo – єдина в Україні виставка, в рамках якої представлений весь процес фармацевтичного виробництва: від розробки субстанцій та контролю якості сировини, устаткування для виробництва фармацевтичних препаратів і пакувальних технологій до транспортування, зберігання лікарських засобів і підбору персоналу.

Мета виставки – сприяти встановленню ділових контактів, обміну досвідом між фахівцями, об'єднати науково-технологічні можливості фармацевтичної промисловості для розвитку і зміцнення галузі.

Організатор – Компанія LMT.

Виставка відбудеться за підтримки та сприяння: Комітету Верховної Ради України з питань охорони здоров'я, Міністерства охорони здоров'я України, Державної служби України з лікарських засобів, Національної академії наук України, Національної академії медичних наук України, ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», ДП «Інститут фармакології та токсикології НАМН України», Асоціації «Виробники ліків України», Асоціації представників міжнародних фармацевтичних виробників України AIPM Ukraine.

Партнери та учасники виставки (2009-2015 рр.): Butler&Partner LLC, COMAS, KINEMATICA, HARKE Pharma GmbH, Фарммаш, Михаїл Курако, Система Інвест, КАТЕГОРУМ, Системи чистої води, Екотеп, ФІЛТ-ТЕК, Parle Elizabeth, ЮНАЙТЕД ФІЛЬТРЗ, Sefar AG, Манулі Україна Лтд, Альянс КМ, Домінанта, Юбіай Пак Студія, Генріх, Термодистиляція РВ, Ароніс Кодінг-Системи, Система Лтд, КІТМЕД, НІОБ ФЛЮІД УКРАЇНА, А-Текс, GECITECH, Dividella AG, BWT Україна, Селтон, Фільтрація плюс технології, ЮВІГ, Укрспецпроект, ЕСІ Packaging Ltd, КСК-Автоматизація, НВП Гаммаграфік, Omag S.R.L., Промвіт, ДЕЗАНТ, Компанія Ліга Лтд, СП КБТ, Євроджет, ХІМТЕХ ІНЖІНІРІНГ (EquipNet), ОСТАНОРМ, Клімат проект, ШимЮкрейн, DONAU LAB, INTERTECH, LLC SARTORIUS ICR, Укроргсинтез, Tokyo Boeki Technology Ltd., Fabtech Technologies International Ltd., Ritterwand GmbH&Co. KG, ХІМЛАБОРРЕАКТИВ, Новація, АЛЛХІМ, еМ-секьюрیتی, НВП ТРІС, Ай Бі Сі Системс, Лонг Шенг Лімітед, АЛСІ-ХРОМ, АЛСІ ЛТД, LECO-Україна, ALT Україна, ЮНІЛАБ, Мелітек-Україна і багато інших.

Щорічно для проведення бізнес-зустрічей та ознайомлення з тенденціями розвитку галузі виставку відвідують керівники та фахівці таких підприємств, як «Фармак», ФФ «Дарниця», НВЦ «Борщагівський ХФЗ», «Київський вітамінний завод», Корпорація «Артеріум», «Дослідний завод «ДНЦЛЗ», «Фітофарм», «Інфузія», «Індар», НВК «Інтерфармбіотек», «Інтерхім», «ФармаСтарт», «Фармекс Груп», «ПРО-ФАРМА», «Валартін Фарма», «Славія 2000», «Київмедпрепарат», «Фармхім», НВК «Екофарм», «Лекхім-Харків», «Санofi», «ФАРМСТАНДАРТ-БІОЛІК», «Юрія-Фарм», ФК «Здоров'я» та багато інших.

ТЕМАТИЧНІ НАПРЯМКИ ВИСТАВКИ PHARMATechExpo:

- **PHARMA EQUIPMENT:** виробниче та невиробниче обладнання
- **PHARMA RAW:** сировина та інгредієнти
- **PHARMA PACK:** упаковка та пакувальне обладнання
- **PHARMA LAB&Control:** лабораторно-аналітичне обладнання
- **PHARMA SOLUTIONS:** комплексні рішення для фармацевтичних підприємств
- **PHARMA CLEANTECH:** технології «чистих приміщень»
- **PHARMA COSMETIC:** технології для виробництва косметичної продукції
- **PHARMA WATER:** технології та обладнання для водоочистки та водопідготовки у фармацевтичному виробництві
- **PHARMA COLD&CLIMA:** промислове холодильне та кліматичне обладнання для фармацевтичних підприємств
- **PHARMA SERVICE:** послуги для компаній фармацевтичної індустрії
- **PHARMA HR:** навчання та підготовка персоналу

ДІЛОВА І НАУКОВО-ПРАКТИЧНА ПРОГРАМА PHARMATechExpo

Під час роботи виставки, у рамках науково-практичної програми «Дні фармацевтичної промисловості», відбудуться конференції, семінари, круглі столи, презентації. Також серед важливих подій виставки – Українська лабораторна школа – майстер-класи на діючому обладнанні, професійні консультації та навчання для фахівців фармацевтичної галузі.

Партнерами, організаторами та співорганізаторами науково-практичних заходів виставки виступлять Державна служба України з лікарських засобів, ДП «Державний експертний центр МОЗ України», ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», ДУ «Інститут фармакології та токсикології НАМН України», Компанія «Стандарти Технології Розвиток» та багато інших.

Вхід – вільний, за умови реєстрації на сайті Міжнародної виставки PHARMATechExpo: www.pharmatechexpo.com.ua

Станьте частиною світу інноваційних технологій фармацевтичної індустрії – відвідайте VII Міжнародну виставку обладнання та технологій для фармацевтичної промисловості PHARMATechExpo 18-20 жовтня 2016 року у ВЦ «КиївЕкспоПлаза», Київ, вул. Салютна, 2-Б!

Детальна інформація:

Тел./Факс: +380 (44) 206-10-19, 206-10-98 • marketing@pharmatechexpo.com.ua • www.pharmatechexpo.com.ua

Протягом роботи виставки відбулося понад 70 науково-практичних заходів, доповідачами виступили понад 300 експертів з України, країн СНД та зарубіжжя.



Передплатіть наше видання на 2016 рік

У кожному поштовому відділенні України!

А також на сайті www.presa.ua

ШАНОВНІ ПЕРЕДПЛАТНИКИ!

Державне підприємство з розповсюдження періодичних видань «Преса» сповіщає Вас про те, що розпочалася передплата на українські та зарубіжні періодичні видання на I півріччя 2016 року.

Оформити передплату можна за «Каталогом видань України» та за «Каталогом видань зарубіжних країн» у будь-якому поштовому відділенні України, а також скориставшись послугою «Передплата ON-LINE» на корпоративному сайті підприємства www.presa.ua. Розраховуватися за передплачені видання можна за допомогою платіжних карток Visa та MasterCard. Розрахунок можна також здійснити через систему Webmoney або оплативши в банку сформований на сайті рахунок.