

## РОЗДІЛ «ХІМІЯ. ХІМІЧНІ, БІОЛОГІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ. ЕКОЛОГІЯ»

УДК 548.736:546.562:541.49

КОВАЛЕНКО А.Л., к.х.н., доцент

Днепродзержинский государственный технический университет

### ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) С N-ПРОИЗВОДНЫМИ ДИЭТАНОЛАМИНА МЕТОДАМИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ

**Введение.** Координационные соединения переходных металлов имеют важное значение для неорганической химии и биохимии. На их основе синтезированы лекарственные препараты, витамины, которые являются жизненно необходимыми для организма человека.

Ранее [1] нами описаны методики синтеза и некоторые физико-химические свойства координационных соединений меди (II) с N-производными диэтанолamina типа РДЭА, где R – C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>, ДЭА – HN(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>. В результате синтеза получены соединения типа [Cu(РДЭА-Н)Cl]<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O.

**Постановка задачи.** Определить строение координационных соединений меди (II) с N-производными диэтанолamina методами дифференциального термического анализа и магнитной восприимчивости.

**Результаты работы.** Термическую устойчивость и механизм термолитиза соединений изучали на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в атмосфере воздуха в температурном интервале 20-500 °С. Навески веществ 100 мг нагревались со скоростью 3 град-мин в фарфоровом тигле, инертное вещество – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединений измерялась относительным методом Фарадея по методике [2]. В качестве эталонного вещества использовали комплекс HgCo(NCS)<sub>4</sub>. Измерения проводили в интервале температур 80-300 К с напряженностью магнитного поля H = 10 КФ. При этом для веществ проверялась зависимость восприимчивости от величины H. Навески образцов составляли около 30 мг. Перед измерением система вакуумировалась до 10<sup>-2</sup> тор и заполнялась гелием. Эффективный магнитный момент (μ<sub>эф</sub>) рассчитывали по формуле  $\mu_{эф} = 2,84(\chi_M \cdot T)^{1/2}$ , где χ<sub>M</sub> – молярная магнитная восприимчивость с учетом диамагнитной поправки  $\chi_D = \sum_a n_a \chi_a + u$  (n<sub>a</sub> – число атомов с восприимчивостью χ, u – структурная поправка) [3]. Ошибка определения (μ<sub>эф</sub>) составляет 0,03 М.Б.

Комплексы меди (II) с N-производными диэтанолamina типа [Cu(РДЭА - Н)Cl]<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O получены при взаимодействии ацетоно-этанольных растворов соли CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O с диэтанолami типа РДЭА согласно схеме:

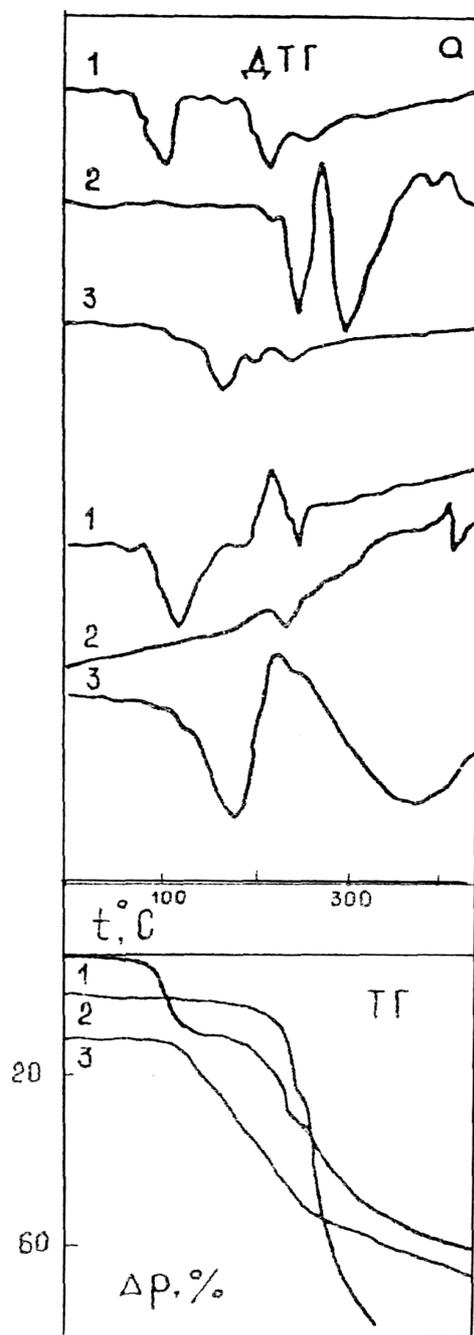


В продолжение исследований полученные соединения были изучены методами дифференциального термического анализа ДТА и магнитной восприимчивости (μ<sub>эф</sub>).

На рис.1 приведены дериватограммы комплексов [Cu(РДЭА-Н)Cl]<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O.

По данным дифференциального термического анализа все комплексы содержат небольшое количество адсорбированной воды (2-3%) (табл.1). Соединение [Cu(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ДЭА-Н)Cl]<sub>2</sub>, по-видимому, не содержит кристаллизационной воды или же

содержит не более 0,5 молекулы H<sub>2</sub>O на один атом меди. Комплексы [Cu(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ДЭА-Н)Cl]<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O и [Cu(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ДЭА-Н)Cl]<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O имеют по одной молекуле воды, которую отщепляют в интервале 70-110° и 60-100°С соответственно (табл.1).



- 1 – {Cu[C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)]Cl} · H<sub>2</sub>O ;  
 2 – {Cu[C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)]Cl}<sub>2</sub> ;  
 3 – {Cu[C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)]Cl}<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O

Рисунок 1 – Дериватограммы комплексов меди (II) с N-производными диэтанолamina

Таблица 1 – Комплексный термический анализ соединений типа  $\{Cu[RN(C_2H_4OH)(C_2H_4O)]Cl\}_2 \cdot nH_2O$ 

Комплекс	Отщепление воды				Начало разложения, экзoeffект, °С		Убыль массы, % к 500°С
	t°, С	Найдено, %	Вычислено, %	t <sub>пл</sub>	Начало	Максимум	
$[Cu(C_3H_5ДЭА - Н)Cl]_2 \cdot H_2O$	50-80	7,0	6,9	120	130	175	54,0
$[Cu(C_3H_7ДЭА - Н)Cl]_2$	30-110	1,5	1,6	115	140	180	47,0
$[Cu(C_3H_7_5ДЭА - Н)Cl]_2 \cdot H_2O$	30-100	6,5	6,4	-	150	185	54,0

На дериватограммах комплексов  $[Cu(C_3H_7ДЭА-Н)Cl]_2$  и  $[Cu(C_3H_5ДЭА-Н)Cl]_2 \cdot H_2O$  при 115-120°С наблюдается эндоэффект плавления. Все соединения  $[Cu(РДЭА-Н)Cl]_2 \cdot nH_2O$  начинают разлагаться в интервале 130-150°С. Термолиз комплексов происходит в несколько этапов и к 500°С общая убыль массы составляет 50 %. Следует отметить, что наличие кратных связей в радикале РДЭА увеличивает устойчивость комплексов к нагреванию.

В табл.2 представлены данные температурной зависимости магнитных моментов соединений  $[Cu(РДЭА-Н)Cl]_2 \cdot nH_2O$ .

Таблица 2 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединений меди (II) с N-производными диэтанолamina

$-\{Cu_3[C_3H_5N(C_2H_4OH)(C_2H_4O)]Cl\}_2 \cdot H_2O$						
T°, К	298	230,5	193,8	167	140	81,5
$\mu_{эф}$ , М.Б.	1,78	1,76	1,76	1,69	1,66	1,42
$-\{Cu[C_3H_7N(C_2H_4OH)(C_2H_4O)]Cl\}_2$						
T°, К	299	209,5	186,5	135	95,5	81,5
$\mu_{эф}$ , М.Б.	1,75	1,73	1,72	1,67	1,54	1,49
$-\{Cu[C_4H_7N(C_2H_4OH)(C_2H_4O)]Cl\}_2 \cdot H_2O$						
T°, К	299	221,25	196	157,5	100	81,5
$\mu_{эф}$ , М.Б.	1,68	1,57	1,51	1,40	1,06	0,94

Значения  $\mu_{эф}$  соединений при комнатной температуре несколько ниже теоретического для  $S = 1/2$  и с понижением температуры уменьшаются, что согласуется с данными работы [2]. Для соединений:

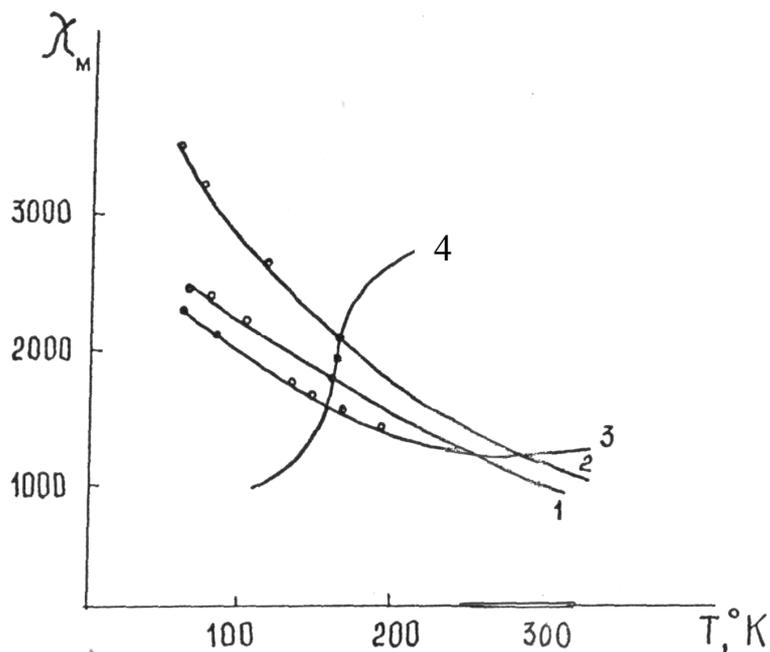
$$[Cu(C_3H_5ДЭА-Н)Cl]_2 \cdot H_2O \quad J = 38,5 \text{ см}^{-1}, \quad d_{cp} = 2,184;$$

$$[Cu(C_3H_7ДЭА-Н)Cl]_2 \quad J = -31,4 \text{ см}^{-1}, \quad d_{cp} = 2,124;$$

$$[Cu(C_4H_7ДЭА-Н)Cl]_2 \cdot H_2O \quad J = -72,7 \text{ см}, \quad d_{cp} = 2,132.$$

Это однозначно указывает на обменное взаимодействие антиферромагнитного типа между ионами меди (II). В зависимости от природы углеводородного радикала при атоме азота изменяется величина обменного интеграла, который, как известно, является многопараметрической функцией.

На рис.2 приведена зависимость магнитной восприимчивости от температуры для названных соединений и ацетата меди, их сопротивление указывает на значительно меньшие величины  $2J$ .



1 –  $R = C_3H_5 (n = 1)$ ; 2 –  $C_3H_7 (n = 0)$ ; 3 –  $C_4H_7 (n = 1)$ ; 4 –  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$

Рисунок 2 – Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для соединений  $\{Cu[RN(C_2H_4OH)(C_2H_4O)]Cl\}_2 \cdot nH_2O$

**Выводы.** На основании выполненных исследований можно высказать предположение, что частично протонированные соединения  $[Cu(RДЭА-H)Cl]_2 \cdot nH_2O$  имеют димерное строение. Молекулы ДЭА выступают как монодепротонированные анионы и присоединяются к ц.и. через два атома кислорода и атом азота. Одна из спиртовых групп депротонирована и является мостиковой (рис.3).

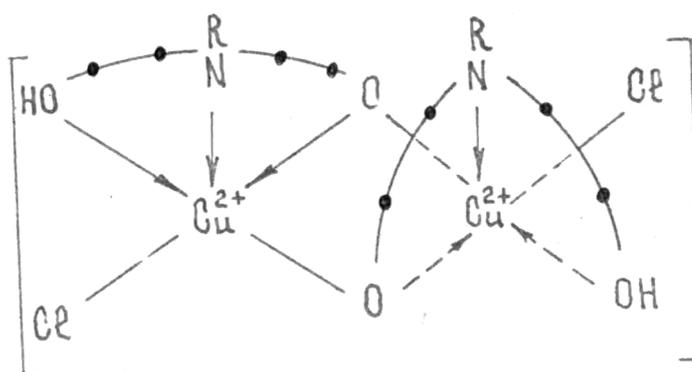


Рисунок 3 – Соединения меди (II) с N-производными диэтанолamina типа  $[Cu(RДЭА-H)Cl]_2 \cdot nH_2O$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коваленко А.Л., Координационные соединения меди (II) с N-производными диэтанолamina / А.Л.Коваленко, В.Н.Поляков // Тези доповідей XII Укр. республік. конф. з неорганічної хімії. – Сімферополь, 1989. – Т. 1. – С.196.

2. Новый тип двухъядерных комплексов меди (II) / В.В.Зеленцов, Н.В.Гэрбэлэу, М.Д.Ревенко [и др.] // Ж. неорганічної хімії. – 1975. – Вип. 4, т.20 – С.1023-1025.
3. Foxx G., Tables des constants selectionees des diamagnetismeet de paramagnetisme / Foxx G., Gortes G.D., Smits L. – Paris, 1957. – 129с.

УДК 541.49 + 547.574

ПАНАСЮК А.Г., науч. сотрудник  
РАНСКИЙ А.П.\*, д.х.н., профессор  
ЗАВЕДЕНКО Е.А., студент  
ШЕСТОЗУБ А.Б.\*\*, к.т.н., доцент  
ГЕРАСИМЕНКО В.А., к.х.н., доцент

ГВУЗ "Украинский государственный химико-технологический университет"

\*Винницкий национальный технический университет

\*\*Днепродзержинский государственный технический университет

### **ВЫБОР И СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТИОАМИДНУЮ ГРУППУ, КАК ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛАМ**

**Введение.** Работоспособность деталей машин и механизмов при эффективной их эксплуатации определяется тремя основными факторами: конструкцией, качеством изготовления и смазкой. Современные технологии предъявляют к смазочным материалам ряд требований по нагрузочным, вязкостно-температурным характеристикам, антифрикционным, противоизносным и противозадирным свойствам, стойкости к окислению, коррозии, токсикоэкологической безопасности. Поэтому возникает необходимость вводить в состав масел полифункциональные химические добавки – присадки.

**Постановка задачи.** Выбор и синтез трибохимически активных соединений, содержащих тиоамидную группу, по результатам анализа литературных данных о механизме действия противоизносных и противозадирных присадок, а также получение их в лабораторных условиях с целью дальнейшего испытания как присадок к смазочным материалам.

Присадки, предназначенные для улучшения работы металлических пар трения, разделяют на две группы: 1) адсорбирующиеся или хемосорбирующиеся на поверхностях; 2) образующие с металлом химические соединения, которые играют роль квази-смазочных слоев. Условно к первой группе можно отнести антифрикционные присадки, а ко второй – противоизносные и противозадирные.

Считается, что вещества, обеспечивающие антифрикционный эффект, должны обладать поверхностно-активными свойствами. Адсорбционные пленки, образуемые антифрикционными присадками, способны защищать поверхность от трения и износа только при умеренных режимах трения. При тяжелых режимах трения эффективная защита поверхности (противонагрузочный эффект), по данным, достигается путем создания на трущихся поверхностях прочных граничных пленок, которые образуются при химическом взаимодействии присадок с металлом. Данные пленки имеют неограниченную толщину, в то время как хемосорбированные пленки являются мономолекулярными слоями. Считается, что под действием энергии, выделяющейся при трении в зоне трибоконтакта, молекулы присадки разлагаются, а продукты разложения взаимодействуют с поверхностью трения и образуют на ней пленки новых соединений (стадия хемосорбции), далее при повышенной (высокой) температуре хемосорбированное соединение вступает в реакцию с металлом[1].

Исследованию влияния химического строения присадок на их противоизносные свойства посвящено немало работ. Однако до сих пор нет единой точки зрения ни на механизм действия противоизносных присадок, ни на способы, позволяющие исследовать его или хотя бы оценить процессы, происходящие на поверхности металла, а предположения относительно механизма действия присадок являются подчас даже противоречивыми. К началу 80-х годов XX ст. преобладала точка зрения, что эффективность присадок зависит от их строения, главным образом – от «активности» [1,2] химических элементов, входящих в состав присадки (S, Cl, P, F). Основой действия противоизносных присадок считают образование квазисмазочных слоев, являющихся продуктами химического взаимодействия металла поверхности трения с различными функциональными группами молекул присадок. Традиционно считается, что эффективность действия противоизносных присадок обеспечивается за счет образования, в частности, сульфидов и хлоридов металлов. Т.к. сульфиды образуются при температурах не ниже 200°C, то противоизносный эффект серосодержащих присадок может проявляться только при высоких температурах. Присадки, содержащие химически лабильную серу, обладают сильным противоизносным действием. Некоторые исследователи считают, что очень многие S-содержащие соединения ускоряют приработку трущихся деталей [1]. В большой степени противоизносное действие S-содержащих соединений зависит от их строения [1, 2]. Интересно отметить, что противоизносный эффект присадок связан с их термической стабильностью: чем ниже термическая стабильность, тем лучше их противоизносные свойства.

Аналогично S-содержащим, Cl-содержащие вещества при трении в жестких режимах образуют пленки хлоридов металлов. Отмечено [1], что данные пленки снижают коэффициент трения при повышенных температурах в большей степени, чем сульфидные пленки, однако по противоизносной эффективности наиболее активные Cl-содержащие присадки уступают наиболее активным S-содержащим присадкам. В [2] показано, что добавка небольшого количества S-содержащей присадки к Cl-содержащей повышает противоизносную эффективность (синергетический эффект). Полагают [1], что эффект синергизма состоит в замедлении образования пленки сульфидов железа и ускорении образования пленки FeCl<sub>x</sub>. Последний отличается большей пластичностью, чем сульфид, и вследствие более легкой истираемости обеспечивает больший противоизносный эффект.

Авторами [3] приводится точка зрения, согласно которой присадки обеспечивают снижение износа и коэффициента трения за счет псевдогидродинамического режима трения, создаваемого пленкой химических веществ – продуктов взаимодействия присадки с металлом.

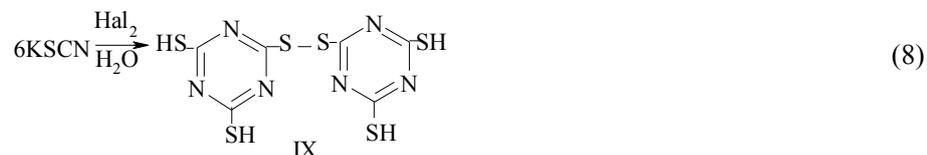
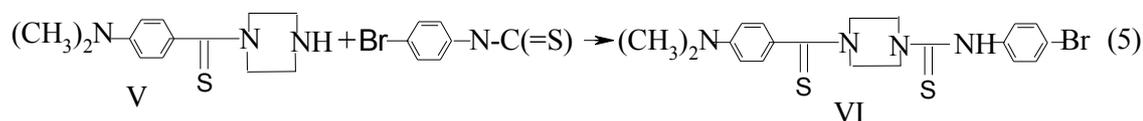
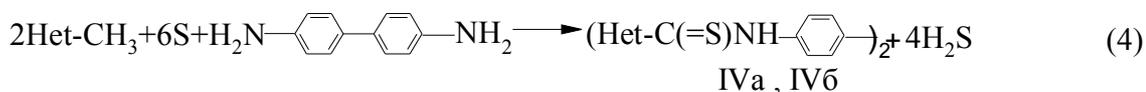
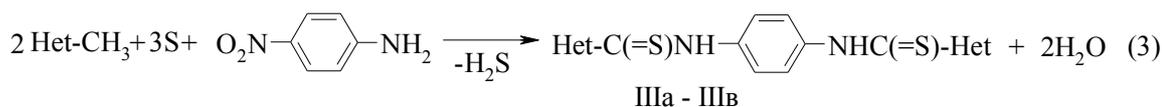
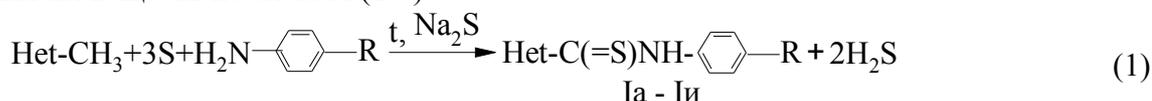
В работе [2] приводятся данные об использовании разнообразных по строению хлорорганических соединений в качестве противоизносных и противоизносных присадок. Однако, как известно, моно- и полихлорзамещенные алканы и их производные являются коррозионноактивными агентами в парах трения. В связи с этим обращает на себя внимание оригинальная гипотеза о механизме действия противоизносных присадок, приведенная авторами [3], состоящая в том, что под противоизносными присадками можно понимать вещества, способные вызывать контролируемый по величине коррозионный износ с целью предотвращения задира.

Фукс Г.И. [4] отмечал, что среди новых химических методов получения противоизносных и противоизносных присадок в середине 80-х годов XX ст. стал развиваться метод, связанный с образованием при трении комплексных соединений. Механизм комплексообразования при трении не может быть объяснен в рамках традиционных представлений о химической модификации поверхности, изложенной выше, и действительно является новым химическим методом повышения износостойкости [5]. Экспе-

риментальные факты, доказывающие возможность комплексообразования при трении на примере комплексов Cu(II) с некоторыми салицилальаримилинами, впервые опубликованы в работе [6]. Позднее, в ряде работ было показано [7, 8], что это явление носит достаточно общий характер и может наблюдаться в процессе трения различных металлов и сплавов при смазке их композициями, содержащими в своем составе соединения, способные образовывать комплексы на поверхности трения. Использование этих данных позволило внести определенный вклад в теорию избирательного переноса и разработать ряд эффективных смазочных композиций для пары трения «бронза – сталь» [8, 9].

Авторы [5] отмечают, что в настоящее время комплексообразование в процессе трения является экспериментально доказанным фактом, который должен учитываться при разработке новых смазочных материалов, используемых в парах трения «медный сплав – сталь».

**Результаты работы.** Известно, что тиамиды различного строения проявляют комплексообразующие свойства [10]. Нами синтезирован ряд соединений, содержащих тиамидную группу, по модифицированной реакции Вильгеродта-Киндлера и родственных им веществ по схемам (1-8):



где Ia: Het=2-хинолил, R=H; Ib: Het=2-хинолил, R=Br; Ic: Het=2-хинолил, R=Cl; Id: Het=2-бензимидазол (БИА), R=H; Ie: Het=2-БИА, R=Br; If: Het=2-БИА, R=Cl; Ig: Het=2-бензтриазол (БТА), R=H; Ih: Het=2-БТА, R=Br; Ii: Het=2-БТА, R=Cl; IIa, IIIa, IVa: Het=2-БИА; IIб, IIIб, IVб: Het=2-БТА; IIIв: Het=2-хинолил.

Исходные анилин, *n*-хлор(бром)анилины, *n*-нитроанилин получали из соответствующих нитроаренов; чистоту полученных ариламинов контролировали методом газовой хроматографии с использованием закономерностей по удерживанию, описанных в [11]. Нами ранее [12-14] рассматривался синтез и исследование ряда тиамидов как присадок к маслам, однако, препаративная часть и спектральные характеристики были приведены недостаточно. Синтез тиамидов Ia, Ig, Ig с применением катализатора

Na<sub>2</sub>S, позволивший значительно увеличить выходы, проводили аналогично описанному в [10]. Применение Na<sub>2</sub>S позволило увеличить выходы *n*-галогенариламидов Iб, Iв до 32-58 % (по сравнению с менее 3% по данным [15]). Синтез Id проводили по [16]. Для синтеза N,N-диметилтиоамидов IIа, IIб применяли удобный реагент – ДМФА (вместо газообразного (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH) аналогично [13, 16]. Применение более доступного *n*-нитроанилина вместо *n*-фенилендиамин дало также возможность сократить время синтеза бис-тиоамидов IIIа – IIIв, т.к. выделяющийся на первой стадии H<sub>2</sub>S восстанавливает *in situ* нитрогруппу с образованием второй тиоамидной группы (описано также в [13, 14]).

ПМР-спектры записывались на спектрометре Varian VXR 300 (300 МГц) в ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Контроль за ходом реакции и оценку индивидуальности веществ проводили с помощью ТСХ на пластинах Silufol UV-254 в хлороформе.

*Синтез n-хлоранилида хиолин-2-тиокарбоновой кислоты Iв.* В реактор помещали 28,6 г хинальдина, 18 г серы, 4,5 г Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O и 27 г *n*-хлоранилина. Смесь нагревали до 130°C, выдерживали с открытым горлом в течение 2 часов, затем при перемешивании и температуре 140-150°C – в течение 15 часов. Расплав охлаждали до 50-60°C, присоединяли обратный холодильник, добавляли 2-пропанол, кипятили 20 мин, охлаждали до комнатной температуры. Смесь фильтровали. Осадок на фильтре перекристаллизовывали последовательно из смеси ИПС+бензол, затем ацетона и водного спирта. Выход 19,1 г (32%).

Аналогично был получен тиоамид Iб.

*Синтез n-броманилида бензтиазол-2-тиокарбоновой кислоты Iз.* В реактор загружали 30 г 2-метилбензтиазола, 17 г серы, 36 г *n*-броманилина и 4,0 г Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O. Смесь нагревали до 150 - 155°C и выдерживали сперва с открытым горлом в течение 1 - 2 ч, затем с обратным холодильником при перемешивании и вышеуказанной температуре – в течение 35 ч. Расплав охлаждали до 50-70°C, заливали 2-пропанол, перемешивали, охлаждали до комнатной температуры, фильтровали. Осадок на фильтре перекристаллизовывали последовательно из ацетона, переосаждали из разбавленного раствора NaOH, затем из водного спирта. Выход 12,0г (17%).

Аналогично синтезировали соответствующий *n*-хлоранилид Iи.

*Синтез N,N-бис(бензтиазол-2'-тиокарбонил)-4,4'-диаминодифенила IVб.* В 3-хгорлый реактор загружали 14,9 г 2-метилбензтиазола, 9,1 г серы, 9,2 г бензидина, 4,0 г Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O и 20 мл ДМСО. Смесь нагревали до 110 - 120°C и выдерживали 1 – 2 ч, затем присоединяли обратный холодильник, нагревали до 130 - 140°C и выдерживали в течение 10-12 ч, при этом к концу процесса смесь загустевала. Осадок на фильтре перекристаллизовывали из ДМФА. Выход 24,7 г (92%).

Аналогично синтезировали бис-тиоамид IVа.

*Синтез 4-(4'-диметиламинотиобензоил)пиперазин-1-карботио(n-броманилида) VI.*

- а) Синтез пиперазида *n*-диметиламинотиобензойной кислоты V осуществляли по [17].
- б) получение целевого соединения VI.

К раствору 2,5 г соединения V в 25 мл кипящего ИПС добавляли раствор 2,1 г *n*-бромфенилизотиоцианата в 10 мл теплого CH<sub>3</sub>CN. Смесь охлаждали в течение 15 мин до комнатной температуры. Осадок продукта реакции отфильтровывали, промывали горячим спиртом (2x5 мл), высушивали. Выход 4,1 г (89%).

Физико-химические свойства веществ Iб-Iи, IIа, IIIв, IVа-IVб, VI приведены в табл.1.

*Синтез N,N-бис(тиокарбамоил)гидразина (гидразодитиокарбамида, ГДТКА, VII)* проводился в одну стадию из солей гидразина – доступного химического сырья (без промежуточного выделения тиосемикарбазида) аналогично описанному в [18].

Таблица 1 – Физико-химические и спектральные свойства некоторых синтезированных тиоамидов

Шифр соединения	Выход, %	Тпл., °С, (растворитель для перекристаллизации)	Брутто-формула	Найдено Вычислено, %		<sup>1</sup> H ЯМР-спектр, δ, хим.сдвиг, м.д.
				N	S	
Іб	57	130 – 132, а) ИПС, б) бензол (2 раза)	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> S	<u>8,37</u> 8,16	<u>9,01</u> 9,34	7.63д, 8.08д (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.72т, 7.87т, 8.06д, 8.22д,8.52д, 8.64д (6H, C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N); 12.45с (1H, NH)
Ів	32	119 – 121, а) ИПС+бензол, б) ацетон, в) водный спирт	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> S	<u>9,72</u> 9,38	<u>10,45</u> 10,73	7.49д, 8.13д (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,4); 7.71т, 7.87т, 8.05д, 8.22д,8.52д, 8.63д (6H, C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N); 12.46с (1H, NH)
Іж		154 – 155 а) ацетон, б) переос. из 5% NaOH, в) ИПС+H <sub>2</sub> O	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	<u>10,80</u> 10,36	<u>23,54</u> 23,72	7.30т, 7.45т, 7.89д (5H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.53т,7.59т,8.09д, 8.15д (4H, C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NS); 12.26с (1H, NH)
Із	17	158,5 – 159,5 а) ацетон б) переос. из 5% NaOH, в) CH <sub>3</sub> OH +H <sub>2</sub> O	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> BrN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	<u>8,37</u> 8,02	<u>17,96</u> 18,36	7.59д, 7.95д (4H, 1,4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ); 7.54т, 7.60т, 8.15м (4H, C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NS); 12.37с (1H, NH)
Іи	20	159 – 161 а) ИПС, б) переос. из 5% NaOH, в) 66% ИПС	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	<u>9,43</u> 9,19	<u>21,72</u> 21,04	7.46д, 7.98д (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,4); 7.53т, 7.60т, 8.13д, 8.16д (4H, C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> NS); 12.40с (1H, NH)
Іг	17	151 - 153 а) переос. из 5% NaOH (2 раза) б) CH <sub>3</sub> OH +H <sub>2</sub> O в) бензол	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> S	<u>16,25</u> 16,59	<u>12,94</u> 12,66	7.29т, 8.02д (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.45 – 7.70д (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> гер); 12.00с (1H, NH); 12.40с(1H, NHгер)
Ід	15	а) водн.ИПС, б) пе- реос. из 5% NaOH, в) CH <sub>3</sub> OH +H <sub>2</sub> O	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> BrN <sub>3</sub> S	<u>12,30</u> 12,65	<u>9,97</u> 9,65	7.59д, 8.00д (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -1,4); 7.30д, 7.62-7.82 м (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> гер); 12.20с (1H, NH); 12.92с(1H, NHгер)
Іа	14	189,5 – 191,0 а) водн.ИПС, б) CH <sub>3</sub> OH +H <sub>2</sub> O в)EtOAc	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> S	<u>20,19</u> 20,47	<u>15,49</u> 15,62	3.56д (6H, CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> ); 7.22м, 7.53 м, 7.67м (4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> гер); 12.68с (1H, NHгер)
ІІв	91	308 – 310 а) ДМФА, б) ДМСО	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	<u>12,61</u> 12,44	<u>14,78</u> 14,24	
ІVб	92	>300 а) ДМФА, б) ДМСО	C <sub>28</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	<u>10,02</u> 10,40	<u>24,24</u> 23,81	
VI	89	CH <sub>3</sub> CN - 1 - 2 раза	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> BrN <sub>4</sub> S 2	<u>12,31</u> 12,09	<u>13,57</u> 13,84	2.96с (6H, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N); 3.80- 4.40м (8H, N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N); 6.69 д, 7.31т, 7.47д (8H, 2C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - 1,4);9.42с (1H, NH)

Синтез тиокарбогидразида (ТКГ) описан в [19] из труднодоступного и токсичного CSCl<sub>2</sub>. Нами разработан одностадийный синтез ТКГ из сравнительно безопасного и доступного этилксантогената калия с выходами 55-62%.

Синтез 1-тиокарбамоилтиокарбогидразида VIII проводили аналогично описанному в [20], выход составил 53%.

Синтез родственного по строению бис-тиоамидам полидентатного хелатирующего бис-(4,6-димеркапто-1,3,5-триазин-2-ил)дисульфида проводили по [21].

**Выводы.** Анализ литературных данных о взаимосвязи химического строения и механизма действия антифрикционных, противоизносных и противозадирных присадок дает основание считать сераорганические соединения, содержащие тиаомидную группу, потенциальными присадками к смазочным материалам. Применение модифицированной реакции Вильгеродта-Киндлера, а также нуклеофильного катализатора  $\text{Na}_2\text{S}$  дает возможность получать N-замещенные тиаомиды гетаренкарбоновых кислот одnoreакторно, с удовлетворительными выходами. Состав и строение полученных соединений подтверждены элементным анализом и ПМР-спектроскопией.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / Кулиев А.М. – Л.: Химия, 1985. – 312с.
2. Виноградова И.Э. Противоизносные присадки к маслам / Виноградова И.Э. – М.:Химия,1972. – 247с.
3. Заславский Ю.С. Механизм действия противоизносных присадок к маслам / Ю.С.Заславский, Р.Н.Заславский. – М.:Химия,1978. – 312с.
4. Фукс Г.И. К вопросу о механизме действия некоторых трибохимически активных добавок / Фукс Г.И. // Трение и износ. – 1983. – Т.4, №3. – С.398 – 414.
5. Исследование структуры граничного слоя и влияния комплексообразующих присадок на триботехнические свойства пары трения "медный сплав – сталь" / Кужаров А.С., Чуваев В.В., Меринов Б.В., Сучков В.В. // Трение и износ. – 1987. – №5, Т.8 – С.851-861.
6. Кужаров А.С. Образование координационных соединений на трущихся поверхностях металлов. I. Салицилальанилинаты двухвалентной меди / А.С.Кужаров, В.В.Чуваев, Г.П.Барчан // ЖФХ. – 1977. – Т.51, №11. – С.2949-2951.
7. Исследование комплексообразования меди и никеля при трении/ Кужаров А.С., Сучков В.В., Власенко Л.А., Попов Ю.В. // ЖФХ. – 1981. – Т.55, №10. – С.2588-2592.
8. А.С. № 958479 А1 СССР, МКИ<sup>5</sup> С10М 5/12, С10М 5/02, С10М 5/20. Металлоплакирующая смазка/ А.С.Кужаров, Н.Ю.Онищук, В.О.Гречко, Ю.В.Попов, Н.Ф.Никитченко, Ю.Г.Полтавец, Д.А.Стенько. – № 3244311; заявл.05.02.81; опубл.15.09.82, Бюл. № 36.
9. А.С. № 10044546 А1 СССР, МКИ<sup>5</sup> С10М 3/48, С10М 1/54. Смазочная композиция/ А.С. Кужаров, А.Д.Гарновский, Г.А.Рябова, В.В.Чуваев. – № 3298183; заявл. 18.03.81; опубл. 15.03.83, Бюл. № 12.
10. Ранский А.П. Координационные соединения некоторых 3d- металлов с ароматическими и гетероциклическими тиаамидами: Дисс. ... доктора хим. наук: 02.00.01 / Ранский Анатолий Петрович. – Днепропетровск, 2003. – 327с.
11. Газохроматографическое удерживание производных анилина на силанизированных сорбентах/ Герасименко В.А., Берлизов Ю.С., Воскобойников В.В., Щербина Р.А. // Известия Вузов. Химия и химтехнология. – 1990. – Т.33, №11. – С.84-87.
12. Ранский А.П. Химия тиаамидов. Сообщение III. / А.П.Ранский, И.Г.Плошенко, А.Г.Панасюк // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 4. – С.150-153.
13. Ранский А.П. Химия тиаамидов. Сообщение IV / А.П.Ранский, И.Г.Плошенко, А.Г.Панасюк // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 6. – С.177-181.
14. Ранский А.П. Химия тиаамидов. Сообщение V / А.П.Ранский, И.Г.Плошенко, А.Г.Панасюк // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – № 4. – С.42-46.
15. Чупахин О.Н. Реакции и производные хинальдина. III / О.Н.Чупахин, З.В.Пушкарева, З.Ю.Кокоско // ЖОрХ. – 1965. – Т.1, №4. – С.772-777.

16. Панасюк А.Г. Синтез N-алкил- и N-арилбензимидазол-2-карботиоамидов / А.Г.Панасюк, А.П.Ранский // Вопросы химии и хим. технологии. – 1999. – № 3. – С.21-22.
17. Панасюк А.Г. Особенности проведения реакции Вильгеродта-Киндлера с участием пиперазина/ А.Г.Панасюк, А.П.Ранский // I Междунар. конф. студентов, аспирантов и мол. ученых по химии и химтехнологии, 23-25апреля 2008г.: материалы. – Киев: КПИ. – 2008. – С.72
18. Рубцов М.В. Синтетические химико-фармацевтические препараты/ М.В.Рубцов, А.Г.Байчиков; под ред. А.Г.Натрадзе. – М.: Медицина, 1971. – 328 с.
19. Методы получения химреактивов и препаратов. Вып. 25. – М.: ИРЕА, 1973. – 256с.
20. Scott E.S., Audrieth L.F. Hydrazine derivatives of the carbonic and thiocarbonic acids. II /J.Org. Chem. – 1954. – V.19. – P.742-748.
21. Антыков А.П. Структура и некоторые свойства "псевдотиоциана" / А.П.Антыков // Журнал прикладной химии. – 1967. – № 11. – С.2547-2551.

УДК 541.49 + 547.574 + 621.892

ПАНАСЮК А.Г., науч.сотрудник  
ПЛОШЕНКО И.Г., к.т.н., профессор  
РАНСКИЙ А.П.\*, д.х.н., профессор  
ШЕСТОЗУБ А.Б.\*\*, к.т.н., доцент  
ШЕБИТЧЕНКО Л.Н., к.х.н., доцент

ГБУЗ "Украинский государственный химико-технологический университет"

\*Винницкий национальный технический университет

\*\*Днепродзержинский государственный технический университет

### ИССЛЕДОВАНИЕ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ПРОТИВОИЗНОСНЫХ И АНТИФРИКЦИОННЫХ ПРИСАДОК К ИНДУСТРИАЛЬНЫМ МАСЛАМ

**Ведение.** В предыдущей работе нами показано, что имеется тесная связь между смазочными свойствами масел, трибохимическими процессами, протекающими в зоне трения, и химическим строением компонентов смазки, в частности, веществ, используемых в качестве присадок. В работах [1, 2] показано, что химические процессы, происходящие в условиях граничного трения, приводят к формированию на трущихся металлических поверхностях смазочного слоя, в значительной мере определяющего трибохимические характеристики масел. Установлен факт образования смазочных слоев, обладающих низким коэффициентом трения и понижающих износ пар трения, в средах, содержащих простые и сложные эфиры, альдегиды, многоатомные спирты [3], различные сераорганические соединения [4, 5], а также комплексообразующие органические соединения.

**Постановка задачи.** Разработка смазочных композиций, в состав которых входят сероорганические соединения разных классов, по результатам анализа литературных данных о зависимости трибохимической активности и возможном механизме действия присадок от их химического строения, а также изучение характеристик композиций.

Как известно [6], к числу последних относятся различные ароматические и гетероциклические тиоамиды, ранее изучавшиеся нами в качестве полифункциональных присадок к углеводородным материалам [6-12], что подтвердилось данными работ [13-18] о потенциальной применимости тиоамидов как полифункциональных - антифрикционных, противоизносных, противозадирных и противонагрузочных присадок.

Было показано, что образование комплексных соединений в результате протекания трибохимических реакций в зоне граничного трения особенно способствует улучшению смазочных характеристик масел. Кужаровым А.С. и др. [19] показано, что в процессе трения некоторые протонсодержащие органические вещества, растворенные в масле, образуют металл-хелаты, в частности, хелаты  $CuL_2$ .

По мнению авторов [19], уменьшение коэффициента трения в «прирабочный период» работы пар трения «бронза – сталь» прямо связано с накоплением соединений  $Cu$  в растворе. Авторы [1, 19, 20] также указывают, что при испытаниях пары трения «бронза – сталь» в минеральных маслах, содержащих присадки-комплексобразователи, образуются комплексы  $Cu(II)$ , а на стальной поверхности – тонкая пленка меди, характерная для процесса избирательного переноса (ИП), регистрируемая оптическими и аналитическими методами. Теория ИП – сложный самоорганизующийся процесс, допускающий безизносность, сопровождающийся физико-химическими явлениями на контакте, которые в других видах трения не наблюдаются. При реализации ИП характерно самообразование в зоне контакта пластичной металлической (сервовитной) пленки толщиной 1 – 2 мкм с постоянным количеством дислокаций и большим количеством вакансий [21].

В середине 80-х годов XX ст., по данным [20], оставался открытым вопрос о природе и химическом составе поверхностной пленки, определяющей уникальные триботехнические свойства пары трения в режиме ИП. Предпринимались попытки методами оже-спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии разобраться в природе поверхностных явлений, образующихся в режиме избирательного переноса. Однако, эти работы не внесли решающего вклада в понимание смазывающего действия в режиме ИП.

Предложен возможный механизм формирования смазочного слоя в [1]. В рамках предложенного механизма необходимым условием работы смазочной композиции в режиме ИП является наличие в ней веществ, образующих комплексы с  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ . С этим согласуются данные о химическом строении некоторых присадок к смазочным композициям, которые являются гетероциклическими соединениями – производными бензотиазола [22], бензимидазола [23], бензоксазола [24], s-триазола [25], тиазола [1] и имидазола [26], содержащими донорные атомы N, O, S, способные образовывать координационные связи с атомами металлов. Авторы [19] отмечают, что процессы образования и распада координационных соединений при трении, по видимому, имеют место при любых трибохимических реакциях. Комплексные соединения, образовавшиеся и присутствующие в смазочной среде, входят в состав трибополимерной составляющей смазочного слоя и повышают энергетические характеристики межфазных взаимодействий. В монографии [27] анализируются трибохимические реакции с участием различных комплексообразующих соединений. В частности, в парах трения «медь – сталь» и «никель – сталь» использование 8-оксихинолина как присадки приводит к образованию соответственно  $Cu(II)$ - и  $Ni(II)$ -хелатов; комплексы  $Fe$  при этом не обнаружены. Напротив, при трении меди по стали в присутствии ацетилацетона в углеводородной среде образуется смесь соответствующих ацетилацетонатов  $Cu(II)$  и  $Fe$ . Авторы [27] особо отмечают, что при использовании эффективного хелатирующего реагента – 1-(теноил-2)-3,3,3-трифторацетона в качестве присадки в углеводородной среде, несмотря на наличие трибохимически активных элементов – F и S, протекание трибохимической реакции связано с комплексообразованием, а не с образованием сульфидов и фторидов  $Cu$  и  $Fe$ , которым, как указывалось выше, отводится особая роль при формировании граничного слоя трения. Предполагают [27] возможность образования в парах трения хелатов по типу «прямого синтеза» с участием  $O_2$  воздуха в качестве окислителя.

О важности применения N-содержащих присадок говорит предположение [28] о том, что образование химической связи атома азота с поверхностью металла при трибохимическом процессе есть ключевая фаза противоизносного действия.

При оптимизации концентрации присадок обнаружено [20], что наибольшая эффективность последних проявляется в узком диапазоне концентраций (0,05-0,20% мас.), что значительно меньше концентраций (1-5% мас.), традиционно применяемых в промышленности противоизносных и противозадирных присадок, причем различные химические соединения с близкими молекулярными массами дают одну и ту же величину оптимальных концентраций (0,10-0,15% мас.), хотя и обладают существенно различными триботехническими характеристиками. Этот факт авторы [20] объясняют только одинаковым механизмом смазочного действия – образованием металл-хелатов.

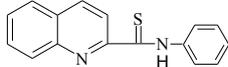
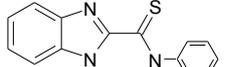
**Результаты работы.** *Приготовление смазочных композиций на основе масла И40А, ДМФА и исследуемых соединений.* К 1,5 мл ДМФА прибавили 0,05 г тиамида Iж и выдерживали при перемешивании до растворения осадка. Полученный раствор добавляли к 98,5 мл масла И40А, смесь выдерживали при нагревании и интенсивном перемешивании до образования гомогенного раствора. Охлажденная смазочная композиция готова к проведению трибохимических испытаний. Другие смазочные композиции приготавливали аналогично.

Исследуемые соединения вводились в концентрации 0,04-0,08%, что соответствует оптимальным значениям для подобных веществ [20], а также обеспечивало близкую молярную концентрацию.

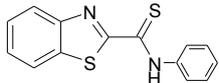
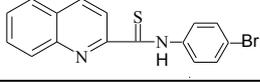
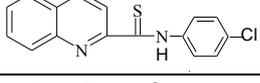
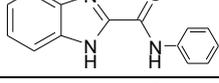
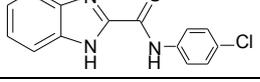
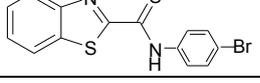
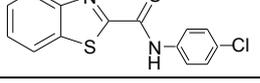
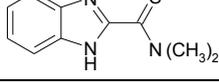
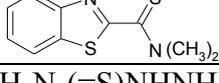
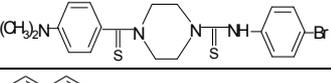
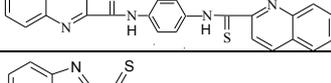
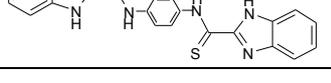
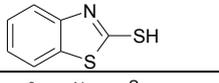
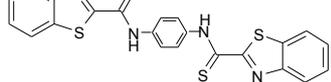
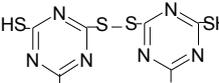
*Методика исследований.* Сравнительные испытания пар трения "Сталь45-БрАЖ9-4" проводили на машине трения типа СМЦ-2М по схеме "ролик-колодка". Подвижный ролик изготавливали из Стали 45 с последующей закалкой до HRC 40-45. Неподвижный образец (колодка) имел номинальную поверхность трения 0,125 см<sup>2</sup> и был изготовлен из бронзы БрАЖ9-4. Поверхность образцов имела исходную шероховатость R<sub>a</sub> = 0,58 мкм. Чистота рабочей поверхности ролика составляла R<sub>a</sub> = 0,36 мкм. Давление в зоне трения составляло P<sub>к</sub> = 8,0 МПа. Скорость скольжения составляла 3,0 м/с на пути трения 3000 м. В процессе испытаний осуществляли непрерывную регистрацию температуры в зоне трибоконтакта и момента трения. Среднюю температуру в зоне трения измеряли хромель-копелевой термопарой, установленной на расстоянии 1,5 мм от поверхности трения неподвижных бронзовых образцов. Среднее значение коэффициента трения определяли как среднее арифметическое частных значений коэффициента трения, определенных на пяти ступенях пути трения при соответствующем значении контактного давления. Общий весовой износ колодки определяли путем взвешивания обезжиренных бронзовых образцов на весах ВЛА-200.

Результаты испытаний сведены в табл.1.

Таблица 1 – Результаты испытаний синтезированных соединений в масле И40А

Шифр соединения	Соединение	Концентрация		Износ,		Коэффициент трения		Литература
		% масс	$\frac{\text{ммоль}}{\text{л}}$	I·10 <sup>-2</sup> мг	$\frac{I}{I_0}$	$f \cdot 10^{-2}$	$\frac{f}{f_0}$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ia		0,06	1,9	0,40	0,66	5,8	1,11	[10]
Iг		0,06	2,0	0,20	0,33	5,2	1,00	[10, 12]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Іж		0,06	1,9	0,01	0,017	3,5	0,67	[11]
Іб		0,08	2,0	0,13	0,22	3,7	0,71	
Ів		0,07	2,0	0,21	0,35	5,0	0,96	
Ід		0,08	2,0	0,07	0,117	4,9	0,94	[12]
Іе		0,07	2,1	0,18	0,30	4,5	0,86	[12]
Із		0,08	1,9	0,0	0,09	2,6	0,50	
Іи		0,07	1,9	0,0	0,0	4,3	0,83	[11]
Іа		0,05	2,0	0,15	0,25	2,0	0,38	[12]
Іб		0,05	1,9	0,01	0,017	1,9	0,36	[11]
VII	$\text{H}_2\text{N}-(=\text{S})\text{NHNH}-(=\text{S})-$	0,04	2,2	0,20	0,33	4,5	0,87	
VIII	$\text{H}_2\text{N}-(=\text{S})\text{NHNH}-$	0,04	2,0	0,30	0,50	7,1	1,35	
VI		0,08	1,5	0,10	0,17	2,0	0,38	
IIIв		0,05	1,0	0,40	0,67	4,5	0,87	
IIIа		0,06	1,1	0,20	0,33	2,9	0,56	[12]
IVа	$\left( \text{benzothiazole-2-ylidene-NH-phenyl} \right)_2$	0,07	1,2	0,10	0,17	2,0	0,38	[12]
		0,05	2,5	0,2	0,33	6,2	1,19	
IIIб		0,05	1,0	0,10	0,17	2,85	0,55	[11]
IVб	$\left( \text{benzothiazole-2-ylidene-NH-phenyl} \right)_2$	0,10	1,5	0,3	0,50	2,5	0,48	
IX		0,05	1,2	0,3	0,50	3,5	0,67	
	Чистое масло И40А			0,6		5,2		

Анализируя данные табл.1, исследованные тиоамиды можно расположить в следующий ряд по увеличению противоизносных свойств:



а ряд увеличения антифрикционных свойств имеет вид:



Мы полагаем, что гетероциклические тиоамиды образуют при трибохимическом комплексообразовании очень устойчивый пятичленный плоский хелатный узел  $CuN_2S_2$  с участием атома серы тиоамидной группы и атома азота гетероцикла, что подтверждается данными [20, 29]. Другие соединения, содержащие похожее по строению хелатирующие группы ( $-SH$ ,  $-C(=S)NHNH$ ,  $>NC(=S)NH-$  и др.) также испытывались нами в качестве объектов для сравнения. В частности, меньшую противоизносную эффективность каптакса по сравнению с его тиоамидными аналогами  $Iж$ ,  $Iз$ ,  $Iи$ ,  $IIб$  также можно объяснить относительно меньшей стабильностью четырехчленного хелатного узла  $CuN_2S_2$ , который, вероятно, образуется при трении. Среди тиоамидов состава  $Het-C(=S)NHAr$  наиболее эффективными противоизносными присадками являются *n*-галогенанилиды бензтиазол-2-карбоновой кислоты, несколько менее эффективны их бензимидазольные структурные аналоги. Интересно, что большинство *n*-галогензамещенных тиоамидов являются наименее эффективными антифрикционными присадками, а наименее трибохимически активным является тиохинальдинанилид. Независимо от строения фрагмента  $Het$ , введение в *N*-фенилтиоамидный фрагмент атома  $Cl$  или  $Br$  положительно сказывается на противоизносной эффективности таких галогенопроизводных, что подтверждается данными [30] о синергизме действия  $Cl$  и  $S$  в молекулах противоизносных присадок. Среди  $Het-C(=S)N(CH_3)_2$  замена БИА-фрагмента на БГА также благоприятно сказывается на трибохимической активности.

Ряд увеличения противоизносных свойств веществ, содержащих в своем составе не менее двух функциональных групп, имеет вид:  $IIIв < IX \approx IVб \approx VIII < IIIa \approx VII < VI \approx IVa \approx IIIб$ ; а соответствующий ряд увеличения антифрикционных свойств:  $VIII < IIIв \approx VII < IX < IIIa \approx IIIб < IVб < VI \approx IVa$ .

Гетероциклические бис-тиоамиды содержат по две хелатирующие тиоамидные группы, и в ходе испытания смазочной композиции выступают как лиганды образования полимерных  $Cu(II)$ -хелатов, причем каждый хелатный цикл  $CuN_2S_2$  является устойчивым пятичленным. Данные соединения являются более эффективными полифункциональными присадками, чем их аналоги, не содержащие тиоамидных групп. Этот факт, на наш взгляд, можно объяснить относительно меньшей устойчивостью  $Cu(II)$ -хелатных циклов, образуемых этими соединениями в ходе испытания. Например, «псевдотиоциан»  $IX$  при хелатообразовании должен образовывать четырехчленный металлцикл, а тиокарбамоилтиокарбогидразид  $VIII$  – семичленный металлцикл, причем строение подобного хелата может быть неплоским, что также понижает его стабильность согласно [20, 29]. Среди бис-тиоамидов хинальдиновый аналог  $IIIв$  является наименее эффективной присадкой, тогда как наиболее эффективным противоизносным и антифрикционным действием обладает соединение  $IVa$ , а также производное пиперазина  $VI$ , содержащее в своем составе тиоамидную и тиомочевинную группы.

**Выводы.** В соответствии с анализом литературных данных о перспективности сероорганических комплексообразующих соединений как полифункциональных присадок нами были исследованы триботехнические свойства смазочных композиций «присадка-ДМФА-масло И40-А». Среди исследованных амидов гетарен-2-тиокарбоновых кислот наиболее эффективным противоизносным действием обладают тиоамиды БГА-2-карбоновой кислоты, наиболее эффективным антифрикционным действием – бис-тиоамиды, содержащие БГА-2 и БИА-2-фрагменты. Введение атома  $Cl$  или  $Br$  в

молекулы гетероциклических тиоамидов увеличивает противоизносную эффективность последних.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование влияния химического строения комплексообразующих добавок на смазочные свойства масел / Г.Г.Чигаренко, А.Г.Пономаренко, В.А.Алексеев [и др.] // Трение и износ. – 1989. – Т.10, №6. – С.1050-1061.
2. Гаркунов Д.Н. Триботехника / Гаркунов Д.Н. – М.: Машиностроение, 1989. – 328 с.
3. Чигаренко Г.Г. Трибохимические процессы в органических средах / Г.Г.Чигаренко, А.Г.Пономаренко, Г.П.Барчан // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – № 3. – С.35-36.
4. Кириченко Г.Н. Синтез тритиатрициклодеканов в качестве противоизносных и противозадирных присадок к маслам / Г.Н.Кириленко // Нефтехимия. – 2004. – Т.44, № 4. – С.318-320.
5. Кулиев А.М. Бисксантогенаты и бисдитиокарбаматы как присадки к смазочным маслам / А.М.Кулиев, М.А.Юсефов // ХТТМ. – 1989. – № 2. – С.15-16.
6. Ранский А.П. Координационные соединения некоторых 3d- металлов с ароматическими и гетероциклическими тиоамидами: дисс. ... доктора хим. наук: 02.00.01 / Ранский Анатолий Петрович. – Днепропетровск, 2003. – 327 с.
7. А.С. 1409643А1 СССР, МКИ<sup>3</sup> С10М 141/08. Смазочная композиция / И.Г.Плошенко, Б.А.Бовыкин, А.П.Ранский (СССР). – № 4029319/31-04; заявл.26.02.86; опубл. 15.07.88, Бюл. № 28.
8. А.С.1471550А1 СССР, МКИ<sup>3</sup> С10М 159/18. Смазочная композиция/ А.А.Митрохин, О.В.Коваленко, В.И.Коляда, И.Г.Плошенко, Б.А.Бовыкин, А.П.Ранский (СССР).– №4149298/31-04; заявл. 24.10.86; опубл. 24.10.88, Бюл. № 20.
9. Симметричные ариламида дитиокарбоновых кислот как действующие вещества присадок к промышленным маслам / Ранский А.П., Плошенко И.Г., Митрохин А.А., Панасюк А.Г. // Труды отраслевой школы "Улучшение качества и увеличение производства промышленных масел". – Новокуйбышевск. – 1991. – С.39.
10. Ранский А.П. Химия тиоамидов. Сообщение III / А.П.Ранский, И.Г.Плошенко, А.Г.Панасюк // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 4. – С.150-153.
11. Ранский А.П. Химия тиоамидов. Сообщение IV / А.П.Ранский, И.Г.Плошенко, А.Г.Панасюк // Вопросы химии и хим. технологии. – 2003. – № 6. – С.177-181.
12. Ранский А.П. Химия тиоамидов. Сообщение V / А.П.Ранский, И.Г.Плошенко, А.Г.Панасюк // Вопросы химии и хим. технологии. – 2004. – № 4. – С.42-46.
13. N-Хлорфенилтиоацетамиды как присадки к смазочным маслам / Кулиев А.Б., Курбанов М.М., Алиев Ф.Ю., Кулиев Ф.А. // Нефтехимия. – 1983. – Т.23, №2. – С.268-271.
14. Кулиев А.Б. Изобутилтиоацетамиды – присадки к смазочным маслам / А.Б.Кулиев, М.И.Абдуллаева, Н.О.Ахадов // Нефтехимия. – 1986. – Т.26, №5. – С.708-713.
15. Кулиев А.Б. N-2-пиридилдиалкантиоамиды как присадки к смазочным маслам / А.Б.Кулиев, Т.Ш. Гасанова, Н.О.Ахадов // Нефтехимия. – 1988. – Т.28, №6. – С.809-812.
16. Кулиев А.Б. N-алканоилтиобензамиды и N-тиоалканоил-тиобензамиды как присадки к смазочным материалам / А.Б.Кулиев, Ф.Ю.Алиев // Нефтехимия. – 1993. – Т.33, №5. – С.451-454.
17. N-моно- и N,N-диалканоилацетамиды и их тиоаналоги как присадки к смазочным маслам / Кулиев А.Б., Джавадов М.М., Мамедов О.А., Гасанова Т.Ш. // Нефтехимия. – 1989. – Т.29, №1. – С.96-100.
18. Трофимов В.А. Фенилацетотиоамиды как противоизносные и антикоррозионные

- присадки к маслам / В.А.Трофимов, В.Г.Сpirкин, А.А.Бочаров // ХТТМ. – 1999. – № 5. – С.29-30.
19. Исследование комплексообразования меди и никеля при трении/ Кужаров А.С., Сучков В.В., Власенко Л.А., Попов Ю.В. // ЖФХ. – 1981. – Т.55, №10. – С.2588-2592.
  20. Кужаров А.С. Исследование структуры граничного слоя и влияния комплексообразующих присадок на триботехнические свойства пары трения "медный сплав – сталь"/ А.С.Кужаров, В.В.Чуваев, Б.В.Меринков // Трение и износ. – 1987. – Т.8, №5. – С.851-861.
  21. Избирательные перенос в тяжело нагруженных узлах трения / [под ред. Д.Н.Гаркунова]. – М.: Машиностроение, 1982. – 207 с.
  22. Пат. 4764298 США, МКИ<sup>5</sup> C10M135/36 Lubrication anti-wear additive/Groudace M.C. – №123134; заявл. 20.11.87; опубл. 16.08.88.
  23. А.С. № 1326608А1 СССР, МКИ<sup>4</sup> C10M133/44, C10M129/72, C10N10/16, C10N30/06. Смазочная композиция / Чигаренко Г.Г., Барчан Г.П., Пономаренко А.Г., Чигрина В.А., Анисимова В.А., Кошиенко Ю.В. (СССР). – № 3985360; заявл. 09.12.85; опубл. 30.07.87, Бюл. 28.
  24. А.С. № 1361170А1 СССР, МКИ<sup>4</sup> C10M133/48, C10N30/06. Смазочная композиция / Кужаров А.С., Высочина В.Н. (СССР). – № 4088023; заявл. 14.07.86; опубл. 23.12.87, Бюл. 48.
  25. А.С. № 1214736А1 СССР, МКИ<sup>4</sup> C10M133/14, C10N30/06. Смазочная композиция/ Кужаров А.С., Рябухин Ю.И., Чуваев В.В. (СССР). – № 3789917; заявл. 18.07.84; опубл. 28.02.86, Бюл. 8.
  26. Пат. 6602831 США, МКИ<sup>7</sup> C10M157/06 Oil-soluble additives for lubricating oils/Mukkamala Ravindranath. – №10/054058; заявл. 22.01.02; опубл. 05.08.03.
  27. Прямой синтез координационных соединений / [под ред В.В. Скопенко]. – Киев: Вентури, 1997. – 176с.
  28. Miller A.H. Some aspects of anti-wear action/ Journal of the Inst. Petroleum. – 1973. – V.59, № 565. – P.27-31.
  29. Ковтун Г.О. Протизношувальні властивості комплексів металів: зв'язок будови з ефективністю / Г.О.Ковтун, В.В.Суховєєв // Укр. хімічний журнал. – 2000. – Т.66, № 9. – С.22-27.
  30. Виноградова И.Э. Противоизносные присадки к маслам / Виноградова И.Э. – М.:Химия,1972. – 247 с.

УДК 662.749

МАХОВСКИЙ В.А, к.т.н, доцент  
ГУЛЯЕВ В.М., к.т.н, доцент

Днепродзержинский государственный технический университет

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ УГЛЕЙ ТЕРМОАНОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

**Введение.** Существующие методы термогравиметрии и термоволюметрии определения динамики газовой выделенности углей при термической деструкции основаны на фиксации убыли массы навески топлива или объема образующихся летучих продуктов. Оба метода отличаются сложностью проведения эксперимента и поэтому не нашли широкого применения, особенно, в производственной практике [1-4]. Динамика газовой выделенности при нагревании углей может быть также охарактеризована косвенным путем

по увеличению давления образующихся газо- и парообразных продуктов в замкнутом объеме.

**Постановка задачи.** Исследовать динамику газовой выделения при нагревании углей различной стадии метаморфизма термоманометрическим методом.

**Результаты работы.** В данной работе приводятся результаты исследования динамики газовой выделения при нагревании углей различной стадии метаморфизма термоманометрическим методом.

Для проведения исследований использовалась экспериментально разработанная реторта со сферическим уплотнением без применения прокладочных материалов (рис.1). Реторта изготовлена из стали X18H0T и имеет следующие основные размеры: диаметр внутренний – 47 мм, диаметр наружный – 80 мм. Реторта (1) имеет фланец с шестью отверстиями под болты M12; крышка реторты (2) также имеет шесть отверстий под такие же болты, а также карман для термопары (3) и штуцер (4) для подсоединения манометра (5). Объем реторты – 0,25 л. Реторта имеет сферическую поверхность уплотнения, отполированную до высокого класса чистоты.

Реторта была предварительно испытана на давление 200 кгс/см<sup>2</sup>. Испытания проводились при обычной (комнатной) температуре. Для регистрации давления использовался манометр со шкалой на 25 кгс/см<sup>2</sup> и ценой деления 0,2 кгс/см<sup>2</sup>. Класс точности прибора 0,5. Для регистрации температуры применялась хромель-алюмелевая термопара сечением 1,2 мм и длиной 400 мм, соединенная с вторичным самопишущим прибором.

Для исследования были выбраны угли различной стадии метаморфизма – от мало метаморфизованных газовых углей с выходом летучих  $V^{daf} = 36,1\%$  до высокометаморфизованных тощих углей с выходом летучих  $V^{daf} = 13,2\%$  (табл.1).

Таблица 1 – Качественная характеристика исследуемых углей

Марка угля	Технический анализ, %			Элементный состав, %		Дилатометрический показатель $I_b$ , мм (ГОСТ 13324-74)	Пластометрический показатель $У$ , мм (ГОСТ 1186-74)	Выход жидкой фазы, %
	$A^{daf}$	$V^{daf}$	$S_t^d$	$C^{daf}$	$H^{daf}$			
Г	8,5	36,1	1,31	78,0	5,3	34	11	6,4
Ж	8,0	29,4	2,11	84,2	5,3	92	28	37,5
К	8,9	23,1	1,91	87,0	4,8	60	17	17,8
ОС	7,1	17,7	2,10	89,3	4,6	-	9	2,9
Т	3,1	13,2	0,81	-	-	-	-	-

Угли подвергались термическому разложению в герметически закрывающейся реторте. Навеска угля во всех опытах составляла 10 г, крупность < 2 мм, скорость нагрева – 5°С/мин. Нагрев заканчивался при температуре 600°С. После этого реторта извлекалась из печи и охлаждалась на воздухе. О динамике газовой выделения судили по изменению давления в реторте, о количестве образующихся неконденсирующихся продуктов – по остаточному давлению в реторте после ее охлаждения до комнатной температуры. Результаты исследований приведены в табл.2 и на рис.2, 3. Анализ опытных данных позволяет заметить следующее.

Температура начала разложения углей, динамика газовой выделения, а также количество образующихся неконденсирующихся газов определяется химической зрелостью (маркой) угля.

Температура начала активной деструкции органической массы угля составила (°С):

- газовый уголь – 300;
- жирный уголь – 350;
- коксовый уголь – 370;
- уголь марки ОС – 390;
- тощий уголь – 410.

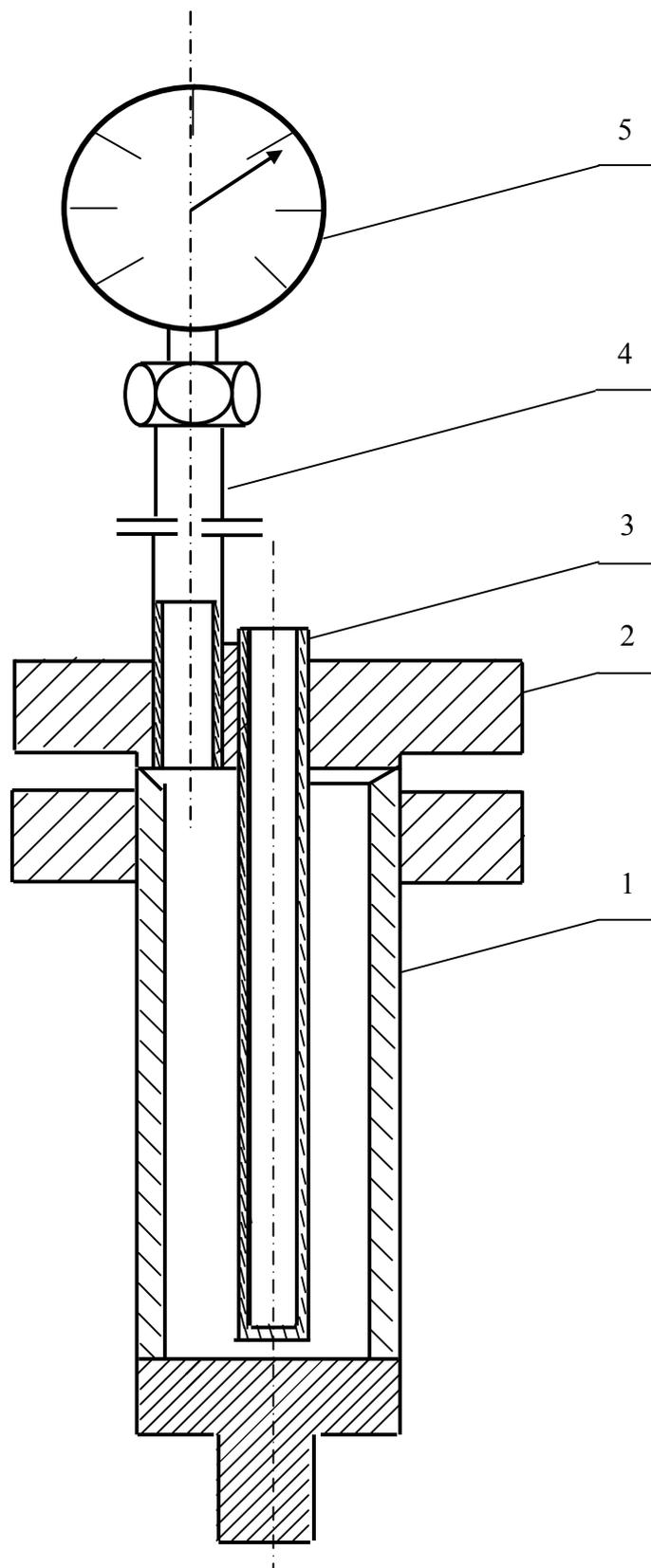


Рисунок 1 – Реторта для определения динамики газовыделения при нагревании

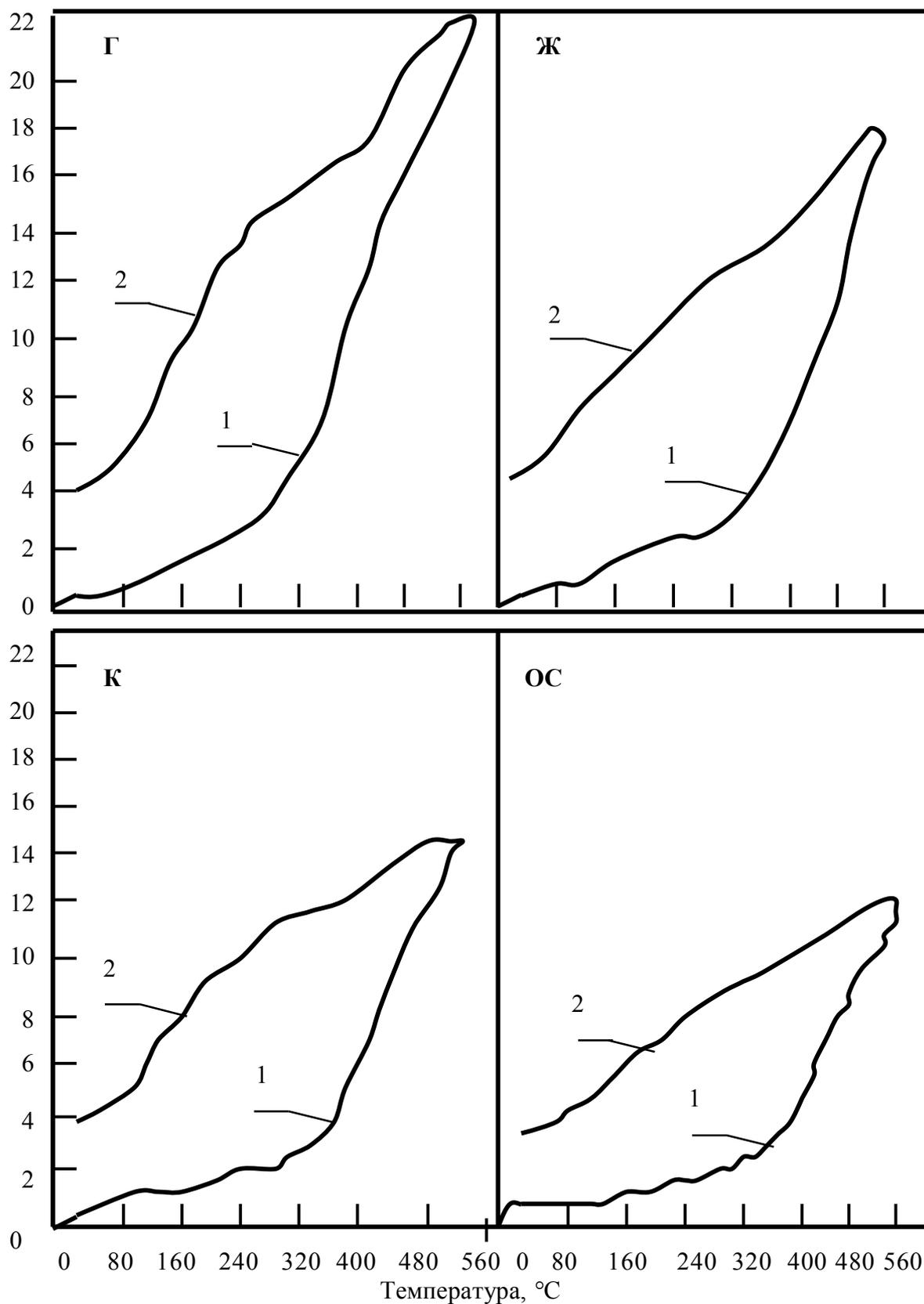


Рисунок 2 – Динамика газовыделения летучих веществ из различных марок углей (Г, Ж, К и ОС) при нагревании (1) и охлаждении (2)

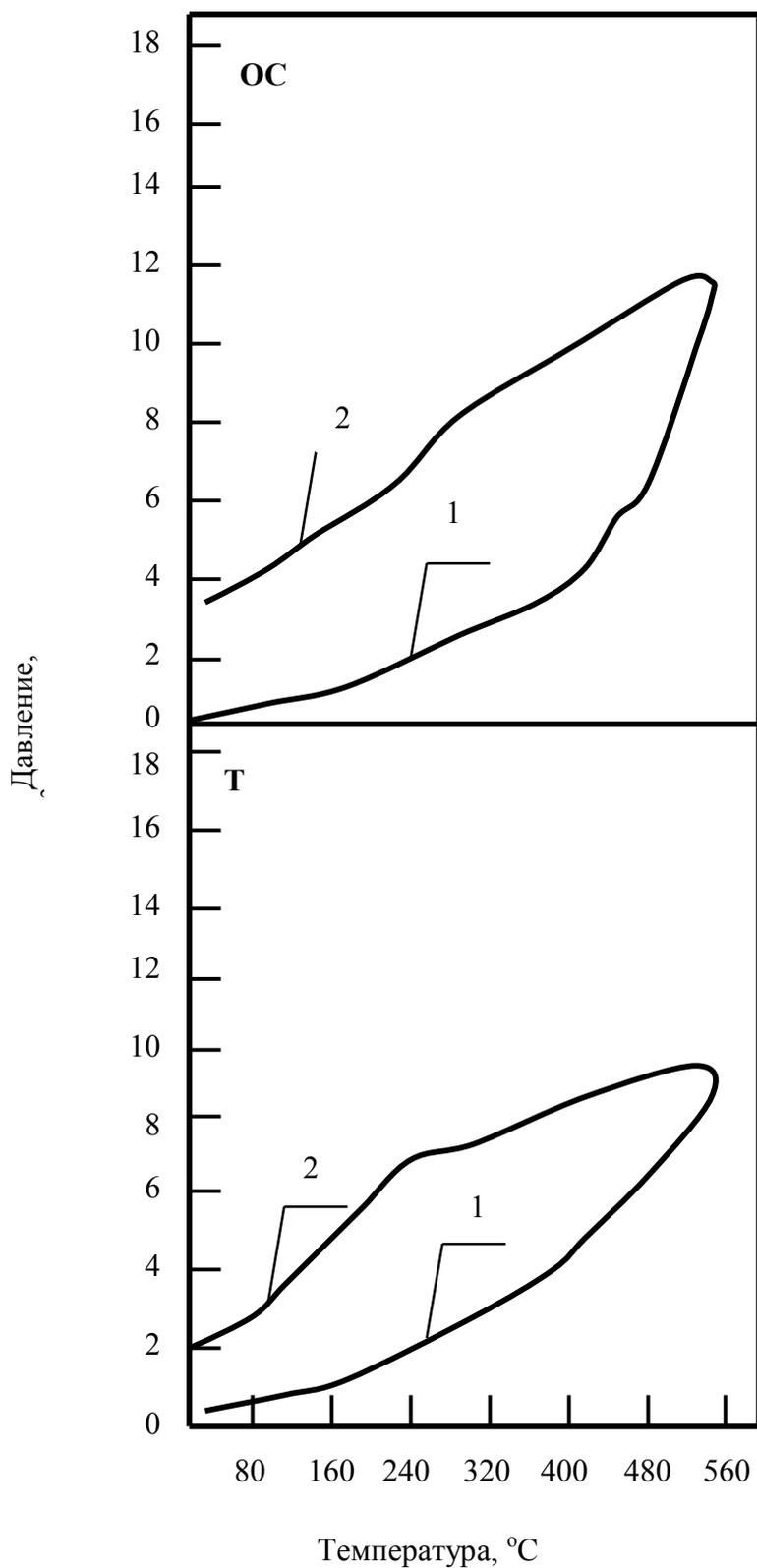


Рисунок 3 – Динамика газовыделения летучих веществ из углей марок ОС и Т при нагревании (1) и охлаждении (2)

Таблица 2 – Динамика изменения давления в реторте при термической деструкции углей марок Г, Ж, К, ОС и Т

Температура, °С	Давление в реторте, кгс/см <sup>2</sup>									
	Г		Ж		К		ОС		Т	
	нагр.	охл.	нагр.	охл.	нагр.	охл.	нагр.	охл.	нагр.	охл.
20	0,2	4,7	0,2	4,3	0,2	4,0	0,2	3,2	0,2	2,6
50	0,5	5,1	0,5	5,1	0,5	4,5	0,5	3,9	0,5	2,9
100	0,6	5,8	0,6	5,5	0,7	5,1	0,6	4,2	0,7	3,8
120	0,7	6,6	0,7	6,2	0,9	6,7	0,7	4,6	0,8	4,9
140	0,7	7,8	0,8	7,2	1,0	7,1	0,8	4,8	1,0	5,5
160	0,8	8,5	0,9	7,6	1,2	7,6	1,0	5,3	1,2	5,6
180	0,9	10,0	1,2	8,2	1,4	8,0	1,3	6,2	1,6	5,8
200	1,0	11,6	1,4	8,7	1,6	8,4	1,5	6,6	1,9	6,2
220	1,4	12,2	1,6	9,2	1,7	8,8	1,6	7,0	2,1	6,5
240	2,1	12,9	1,7	9,6	1,8	9,2	1,7	7,3	2,2	6,8
260	2,7	13,5	1,8	10,6	1,9	9,6	1,8	7,6	2,4	7,0
280	3,0	13,6	2,0	11,0	2,0	10,0	1,9	7,9	2,5	7,3
300	3,3	14,5	2,1	11,4	2,2	10,3	2,0	8,2	2,6	7,6
320	3,9	14,8	2,2	11,8	2,4	10,7	2,2	8,5	2,8	7,9
340	4,5	15,4	2,5	12,2	2,7	11,0	2,4	8,8	3,0	8,1
360	5,6	15,6	2,9	12,6	3,0	11,2	2,6	9,0	3,2	8,3
380	7,3	16,1	3,6	12,8	3,8	11,5	3,0	9,2	3,6	8,6
400	8,7	16,5	4,6	13,0	4,8	11,8	3,6	9,5	4,0	8,8
420	10,0	17,0	6,2	13,2	5,8	12,1	4,4	9,7	4,6	9,0
440	11,2	17,7	7,4	13,6	7,0	12,4	5,4	9,9	5,2	9,2
460	12,9	18,2	8,7	13,9	8,3	12,7	6,5	10,2	6,1	9,5
480	14,6	18,5	10,0	14,3	9,5	13,1	7,6	10,5	7,0	9,9
500	15,9	19,1	11,2	14,7	10,9	13,5	8,7	10,8	7,9	10,3
520	17,3	20,3	12,8	15,2	12,2	14,0	9,9	11,1	9,1	10,8
540	19,8	21,4	14,2	15,9	13,5	14,3	11,3	11,5	10,4	11,0
600	22,1	22,1	16,2	16,2	14,8	14,8	12,0	12,0	11,2	11,2

Максимальное давление, развивающееся в реторте при температуре 600°С, составило (кгс/см<sup>2</sup>):

- газовый уголь – 22,0-22,1;
- жирный уголь – 16,1-16,2;
- коксовый уголь – 14,8;
- уголь марки ОС – 12,0;
- тощий уголь – 11,1-11,2.

Остаточное давление в реторте после ее охлаждения до температуры 20°С, характеризующее количество неконденсирующихся продуктов, составило (кгс/см<sup>2</sup>):

- газовый уголь – 4,6-4,7;
- жирный уголь – 4,3-4,4;
- коксовый уголь – 4,0;
- уголь марки ОС – 3,2;
- тощий уголь – 2,4-2,6.

**Выводы.** Таким образом, прослеживается четкая зависимость показателей по максимальному и остаточному давлениям в реторте, характеризующих динамику газо-

выделения летучих веществ из углей, определяемых термоманометрическим методом, от химической зрелости углей. Данный метод позволяет достаточно хорошо дифференцировать угли отдельных марок, что очень важно при выборе состава шихты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дроздник И.Д. О некоторых особенностях разнометаморфизованных углей различных бассейнов / И.Д.Дроздник, Ж.Л.Улановский // Кокс и химия. – 1979. – №3. – С.6-9.
2. Амарский Е.Г. Изучение деструкции спекающихся углей Донбасса различных стадий метаморфизма методом ДТА / Е.Г.Амарский, Лапин. // Химия твердого топлива. – 1980. – №1. – С.24-27.
3. Вербицкая О.В. О комплексном исследовании усадки и выделения веществ при термической деструкции углеродистых материалов / О.В.Вербицкая, К.И.Сысков // Труды ИГИ АН СССР. – 1959. – Т XIII – С.138-144.
4. Тайц Е.М. Методы анализа и испытания углей как сырья для промышленного использования / Тайц Е.М. – М.: Госгортехиздат, 1961. – 300 с.

УДК 637.146.1-053.2

КУЗНЄЦОВ О.О., д.х.н., професор  
ФІЛІМОНЕНКО О.Ю., асистент  
ФІЛІМОНЕНКО Д.В., ст. викладач  
ПИСЬМЕННА О.О., студент

Дніпродзержинський державний технічний університет

### **ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРУ ПРИ ЗБЕРІГАННІ СУХОЇ ЛІОФІЛІЗОВАНОЇ КУЛЬТУРИ *BIFIDOBACTERIUM BIFIDUM* НА ЇЇ АКТИВНІСТЬ У СКЛАДІ СУХИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ДИТЯЧОГО ХАРЧУВАННЯ**

**Вступ.** Біфідобактерії складають основу мікрофлори шлунково-кишкового тракту людини. У даний час рід *Bifidobacterium* включає 24 види. Це грампозитивні анаеробні неутворюючі спори, паличкоподібні, поліморфні бактерії, нерідко з біфрукаціями на кінцях. Встановлено, що ці мікроорганізми на 99% складають флору кишечника здорового немовляти і у великих кількостях присутні в мікробіоценозі товстого кишечника дорослих людей.

Біфідобактерії разом з іншими представниками нормальної кишкової мікрофлори регулюють численні функції організму. У процесі життєдіяльності вони утворюють органічні кислоти, що призводить до встановлення нормального середовища для кишечника, перешкоджають розмноженню патогенної, гнильної і газотвірної мікрофлори кишечника.

Тому введення в раціон дитини продуктів, що містять біфідобактерії, сприяє відновленню природної мікрофлори, зміцненню імунітету та запобігає появі алергічних реакцій [1-3].

**Постановка задачі.** У нашій країні досить актуальна проблема розробки сухих сумішей для дитячого харчування з біфідобактеріями, в яких біологічна активність культури *Bifidobacterium* буде зберігатися протягом всього терміну зберігання. Тому необхідно визначити оптимальні температуру та термін зберігання сухої ліофілізованої

культури *Bifidobacterium bifidum*, за яких у готовому продукті буде спостерігатися заявлена на упаковці біологічна активність.

**Результати роботи.** Об'єктом дослідження служила суха ліофілізована заквасочна культура *Bifidobacterium bifidum* (біологічна активність не менше  $10^7$  КУО в 1 г), представлена підприємством “ЕКО КОМ”.

Біологічну активність заквасочної культури *Bifidobacterium bifidum* у процесі зберігання (свіжа, 3 міс, 6 міс, 9 міс та 12 міс) при температурах -18, +4 та +25°C визначали шляхом підрахунку колоній, що виростили на поживному середовищі Блаурокка з підвищеним вмістом агару, чашковим методом Коха [4].

Із зазначених заквасок культури *Bifidobacterium bifidum* були взяті навіски масою 1 г та приготовані розведення  $1:10^2$ ,  $1:10^3$ ,  $1:10^4$ ,  $1:10^5$ ,  $1:10^6$  та  $1:10^7$ . З кожного розведення відібрали по 0,1 мл та здійснили посів на поживне середовище Блаурокка з підвищеним вмістом агару в чашки Петрі для поверхневого зростання. Через 2 доби здійснили підрахунок колоній на чашках Петрі, посів на які був здійснений з кращих розведень –  $1:10^5$ ,  $1:10^6$  та  $1:10^7$ .

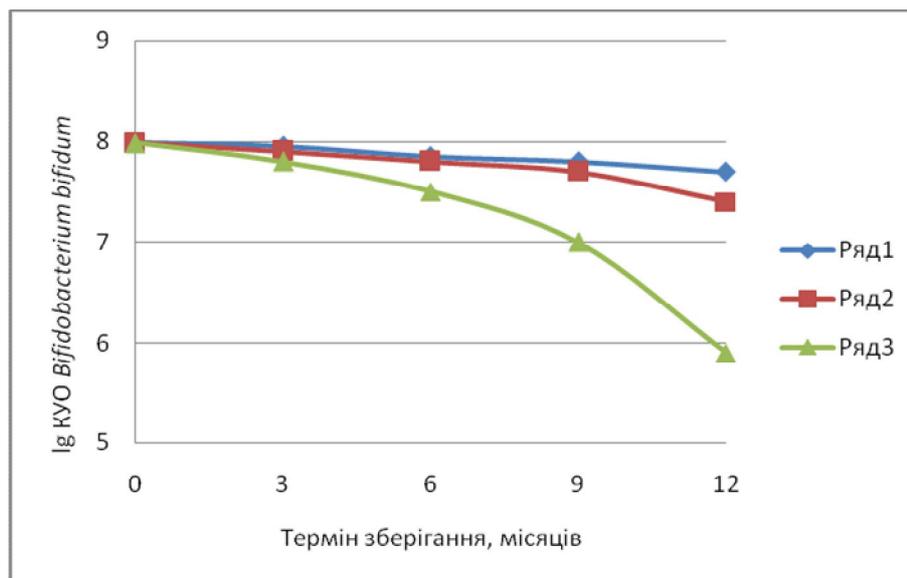
Отримані дані з біологічної активності культури *Bifidobacterium bifidum* у залежності від температури та терміну зберігання наведені у табл.1.

Таблиця 1 – Біологічна активність заквасочної культури *Bifidobacterium bifidum* у процесі зберігання

Температура, °С	Термін зберігання, міс	Біологічна активність закваски <i>Bifidobacterium bifidum</i>	
		КУО/г	lg КУО/г
-18	0(свіжа)	$9,5 \cdot 10^7$	7,98
	3	$9,0 \cdot 10^7$	7,95
	6	$7,1 \cdot 10^7$	7,85
	9	$6,9 \cdot 10^7$	7,80
	12	$5,1 \cdot 10^7$	7,70
+4	0(свіжа)	$9,5 \cdot 10^7$	7,98
	3	$8,0 \cdot 10^7$	7,90
	6	$6,9 \cdot 10^7$	7,80
	9	$5,1 \cdot 10^7$	7,70
	12	$4,5 \cdot 10^6$	7,40
+25	0(свіжа)	$9,5 \cdot 10^7$	7,98
	3	$6,9 \cdot 10^7$	7,80
	6	$3,2 \cdot 10^7$	7,50
	9	$9,8 \cdot 10^6$	7,00
	12	$8,1 \cdot 10^5$	5,90

Із занесених у табл.1 даних будемо графік залежності біологічної активності закваски *Bifidobacterium bifidum* (lg КУО/г) від терміну зберігання (рис.1).

Згідно з експериментальними даними заквасочна культура *Bifidobacterium bifidum*, що зберігається при температурі -18°C (умови морозильної камери) буде мати найбільший термін зберігання – 12 місяців, оскільки в даних умовах протягом 12 місяців зберігається заявлена на упаковці біологічна активність закваски (не менше  $10^7$  КУО). Але, оскільки дану заквасочну культуру пропонується використовувати як інгре-



ряд 1 – заквасочна культура *Bifidobacterium bifidum*, що зберігалася при  $-18^{\circ}\text{C}$ ;  
 ряд 2 – заквасочна культура *Bifidobacterium bifidum*, що зберігалася при  $+4^{\circ}\text{C}$ ;  
 ряд 3 – заквасочна культура *Bifidobacterium bifidum*, що зберігалася при  $+25^{\circ}\text{C}$

Рисунок 1 – Залежність біологічної активності закваски *Bifidobacterium bifidum* від терміну зберігання та температури зберігання

дієнт сухої суміші для дитячого харчування, таку температуру не можна вважати оптимальною для зберігання, тому що вона може негативно вплинути на інші компоненти суміші. До того ж, зберігання сухих сумішей для дитячого харчування в умовах морозильної камери в місцях продажу призведе до збільшення в декілька разів витрат на електроенергію, необхідну для роботи морозильної камери протягом такого великого терміну зберігання. За таких обставин найбільш оптимальним буде термін зберігання заквасочної культури *Bifidobacterium bifidum* 9 місяців при температурі  $+4^{\circ}\text{C}$  (в умовах холодильника). Зберігання даної заквасочної культури при  $+25^{\circ}\text{C}$  не допускається, оскільки за таких умов заявлена на упаковці біологічна активність закваски зберігається лише до 6 місяців з дати виготовлення, а далі стрімко падає до показника  $10^5$  КУО.

**Висновки.** Дослідним шляхом визначено оптимальну температуру та термін зберігання сухої ліофілізованої культури *Bifidobacterium bifidum* у складі сумішей для дитячого харчування, за додержанням яких у готовому продукті буде спостерігатися біологічна активність не менше  $10^7$  КУО.

Результати дослідження можуть бути рекомендовані при виробництві сухих сумішей для дитячого харчування, що містять суху ліофілізовану культуру *Bifidobacterium bifidum*.

В ході подальших експериментів на основі отриманих даних планується проведення досліджень з метою встановлення впливу сировини на активність сухої ліофілізованої культури *Bifidobacterium bifidum* в сумішах для дитячого харчування.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Гончарова Г.И. Бифидофлора человека и необходимость ее оптимизации / Г.И.Гончарова // Бифидобактерии и их использование в клинике, медицинской промышленности и сельском хозяйстве: сб. науч. тр. МНИИЭМ им. Габричевского. – М. – 1986. – С.10-17.

2. Продукты с нетрадиционными биологически активными добавками / А.Ф.Цыб, Р.А.Розиев, Н.И.Бевз [и др.] // Молочная промышленность. – 1999. – № 11. – С.23-27.
3. Биологическая активность микроорганизмов-пробиотиков / Г.И.Новиков, А.А.Самарцев, Н.И.Астапович [и др.] // Прикладная биохимия и микробиология. – 2006. – Том 42, №2. – С.187-193.
4. Сакович Г.С. Физиология и количественный учет микроорганизмов [Электронный ресурс]: учебное издание / Г.С.Сакович, М.А.Безматерных. – Екатеринбург, 2005. – 40с.

УДК 66.097.36.061.49

СУВОРИН А.В., к.т.н., зав.каф.  
КОЛЕСНИКОВА Т.Б., ассистент

Технологический институт  
Восточноукраинского национального университета им. В.Даля (г. Северодонецк)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ АЛЮМОНИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Введение.** Гидрометаллургические технологии переработки отработанных катализаторов предусматривают получение традиционного катализаторного сырья – растворов нитратов металлов [1, 2]. К большинству видов катализаторного сырья предъявляются жесткие требования по содержанию примесей щелочных и щелочноземельных металлов, серы, хлора и других [3]. Удаление указанных примесей из готовых растворов, например нитрата никеля, технологически затруднительно [4, 5].

**Постановка задачи.** Исследовать процесс водной промывки отработанных катализаторов с целью удаления из них водорастворимых примесей для повторного применения в качестве катализаторного сырья.

**Результаты работы.** Для исследования кинетики водной промывки отработанных катализаторов в связи с достаточно большой скоростью растворения примесей щелочных металлов была использована методика непрерывного измерения электропроводности воды, находящейся в контакте с катализатором.

Опыты проводили на установке, состоящей из кондуктометра ОКА-102 с ячейкой типа УК-02/1, снабженной платиновыми электродами и микротермостатом. В качестве исходной промывной воды использовали бидистиллят, имеющий электропроводность  $3 \text{ мкСм/см}$ . Измерительную ячейку и кондуктометр тарировали по стандартным растворам  $KCl$ . Погрешность измерения электропроводности не превышала  $\pm 2\%$ , температуры –  $\pm 1^\circ C$ . Данные измерения электропроводности при повышенной температуре  $\chi_t$  приведены к  $293 \text{ K}$  по уравнению [6]

$$\chi_{20} = \chi_t [1 + b(t - 20)], \quad (1)$$

где  $\chi_{293}$  – приведенная к  $293 \text{ K}$  электропроводность воды;

$\chi_t$  – электропроводность воды при температуре  $t$ ;

$b = 0,2$ .

Обобщенные условия проведения экспериментов по исследованию кинетики извлечения водорастворимых примесей из отработанных катализаторов приведены в табл.1.

Таблица 1 – Условия проведения экспериментов

Параметр	Единица измерения	Величина
Масса гранул катализатора: ГИАП-8, ГИАП-3-6Н, К-905, Reformex-8	г	≈80 65
Соотношение Т/Ж (масс)	д.е.	1/6
Температура	К	293÷358
Объемная скорость подачи газов	л/мин	0÷1,5

Концентрацию водорастворимых солей ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) определяли пламенной фотометрией, а  $SO_4^{2-}$  и  $Cl^-$  – титрометрически по известным методикам [6, 7].

По результатам непосредственного измерения приведенной по формуле (1) к стандартной электропроводности промывной воды, находящейся в контакте с отработанным катализатором, построена графическая зависимость  $\chi_{np}=f(\tau)$  (рис. 1).

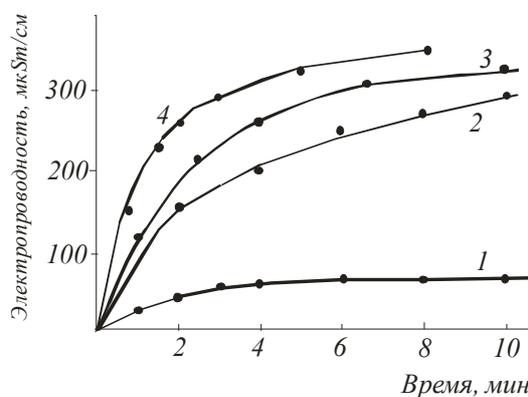


Рисунок 1 – Динамика изменения электропроводности промывной воды при разной температуре (К): 1 – 293; 2 – 330; 3 – 349; 4 – 358

При 293 К по истечении 4 минут проведения процесса промывки катализатора переход примесей из него в раствор практически прекращается, в то время как при более высоких температурах он продолжается.

Наиболее существенно влияние повышения температуры сказывается в первые 2÷3 минуты контактирования катализатора с водой. Данные по достигаемым степеням извлечения водорастворимых примесей за одну промывку в течение 20 мин. при температуре 358 К в условиях естественной конвекции приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Степени извлечения водорастворимых примесей из отработанных алюмоникелевых катализаторов

Образец	Степень извлечения, % масс.				$\chi_{np}^{max}$ , мкСм/см
	$Na^+ + K^+$	$Ca^{2+}$	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$	
ГИАП-8	82,8	27,8	19,8	15,04	465
ГИАП-3-6Н	79,4	31,1	20,9	15,4	491
К-905	77,9	39,4	18,8	Не опр.	355
Reformex-8	68,6	31,7	18,5	Не опр.	406

Близкие значения прироста электропроводностей во времени и степеней извлечения водорастворимых примесей из образцов катализаторов при одинаковых температурах позволяют предположить, что извлечение примесей осуществляется по одинако-

вым механизмам. Данные по изменению усредненных приведенных значений электропроводности обработаны по кинетическим уравнениям (2)-(4) и приведены в табл.3.

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k \cdot (1 - \alpha), \quad (2)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k \cdot (1 - \alpha)^{2/3}, \quad (3)$$

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k \cdot \frac{(1 - \alpha)^{1/3}}{1 - (1 - \alpha)^{1/3}}. \quad (4)$$

Процесс извлечения водорастворимых примесей из отработанных алюмоникелевых катализаторов нанесенного типа в температурном интервале 293÷330 К удовлетворительно описывается уравнением (3) (средние квадратичные отклонения экспериментальных точек от аппроксимирующих прямых не превышают 1÷2%) во всем измеренном интервале.

Таблица 3 – Кинетика извлечения водорастворимых примесей из алюмоникелевых катализаторов нанесенного типа\*

$\tau$ , мин	$\chi_\tau$ мкСм/см	$\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)$	$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$
$t = 293 \text{ K}, \chi_{max}=55 \text{ мкСм/см}$				
1	13	0,27	0,09	0,007
2	20	0,45	0,14	0,018
4	36	1,06	0,30	0,071
6	43	1,52	0,40	0,116
8	50	2,40	0,55	0,192
$t = 330 \text{ K}, \chi_{max}=290 \text{ мкСм/см}$				
2	133	0,61	0,18	0,0031
4	205	1,23	0,34	0,087
6	245	1,86	0,46	0,148
1	2	3	4	5
8	274	2,90	0,62	0,225
$t = 349 \text{ K}, \chi_{max}=365 \text{ мкСм/см}$				
1	120	0,40	0,12	0,014
2	185	0,71	0,21	0,038
4	265	1,29	0,35	0,094
6	320	2,09	0,50	0,168
8	355	3,60	0,69	0,261
$t = 358 \text{ K}, \chi_{max}=430 \text{ мкСм/см}$				
1	158	0,46	0,14	0,021
2	236	0,80	0,23	0,051
4	340	1,56	0,41	0,1252
6	400	2,66	0,59	0,221
8	421	3,87	0,72	0,269

\* - примечание: уравнения 3÷5 в таблице приведены в интегральном виде.

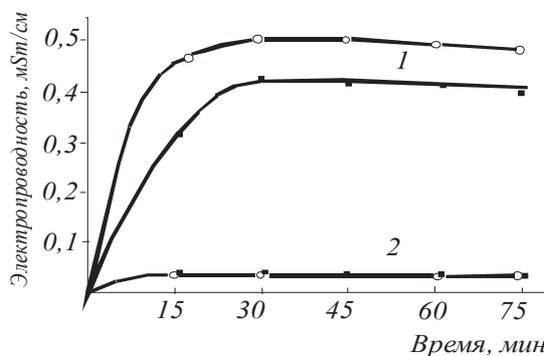
По экспериментальным данным рассчитаны константы скоростей экстракции водорастворимых примесей в уравнении (3):  $k_{293}^*=0,069$ ;  $k_{330}^*=0,079$ ;  $k_{349}^*=0,087$ ;

$k_{358}^*=0,096 \text{ мин}^{-1}$ . Численные значения кажущейся энергии активации и предэкспоненциальные множители равны:  $E=6,4 \text{ кДж/моль}$ ,  $k_0=0,36 \text{ мин}^{-1}$ :

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = 0,36 \cdot e^{-\frac{6,4}{T}} (1-\alpha)^{2/3}. \quad (5)$$

При водной промывке в начальные моменты времени с поверхности гранул катализаторов наблюдается способствующее увеличению поверхности контакта воды с катализатором осыпание пыли, содержащей наибольшее количество нанесенных примесей. Кроме того, в начале процесса водной промывки наблюдается вытеснение заземленного в порах катализатора воздуха, что также способствует интенсификации процесса извлечения водорастворимых примесей. Этим объясняется увеличение интенсивности процесса в первые  $\approx 2$  минуты. Низкие значения энергии активации и константы скорости свидетельствуют о диффузионном торможении процесса. Коэффициент молекулярной диффузии, например,  $\text{NaCl}$  при концентрации  $\approx 0,05 \text{ моль/л}$  и  $T=291,5 \text{ К}$  [8] составляет  $1,08 \text{ см}^2/\text{сут}$ . С учетом суммарной наружной поверхности 25 гранул катализатора ГИАП-3-6Н  $\approx 138 \text{ см}^2$  численное значение коэффициента диффузии должно составить  $\approx 0,1 \text{ мин}^{-1}$ , что близко к численному значению наблюдаемой константы скорости экстракции водорастворимых примесей при  $293 \text{ К}$  ( $k_{293}=0,069 \text{ мин}^{-1}$ ). Учитывая, что нанесенные в процессе эксплуатации примеси находятся в тонком наружном слое гранул катализаторов и не проникли в поры, процесс лимитируется диффузией ионов в слое воды, прилегающем к поверхности гранул катализатора.

Результаты экспериментов водной промывки в условиях барботажа воздуха с расходом  $1,5 \text{ л/мин}$  через затопленный слой катализатора ГИАП-8 представлены графической зависимостью для температур  $293$  и  $358 \text{ К}$  (рис.2).



1 – первая промывка; 2 – вторая промывка  
 ○ – 358 К; □ – 293 К

Рисунок 2 – Динамика изменения электропроводности промывочной воды при разной температуре в условиях барботажа воздуха

Приведенная зависимость показывает, что увеличение электропроводности происходит до некоторого предела:  $0,5$  и  $0,43 \text{ мСм/см}$  соответственно при  $358$  и  $293 \text{ К}$ . Время достижения этого предела составляет соответственно  $25$  и  $30 \text{ мин}$ . Дальнейшее контактирование катализатора с промывочной водой при барботаже воздуха приводит к снижению электропроводности, более заметное ( $\chi=0,02 \text{ мСм/см}$ ) при  $293 \text{ К}$ . Это может свидетельствовать об адсорбционной активности катализатора по отношению к солям, находящимся в растворе. Причем при  $358 \text{ К}$  близкие значения электропроводности  $420\div 430 \text{ мкСм/см}$  достигаются за  $8\div 10$  минут проведения процесса как при барботаже воздуха, так и без него. При  $293 \text{ К}$  в условиях барботажа воздуха через  $8\div 10$  минут

проведения процесса электропроводность раствора в  $\approx 4$  раза больше, чем при промывке в отсутствии барботажа.

Повторная обработка свежим бидистиллятом при тех же температурах приводит к увеличению электропроводности промывной воды всего до  $0,35 \text{ мСм/см}$ . Это может свидетельствовать о том, что при первой промывке, проведенной в условиях барботажа воздуха, из катализатора в раствор перешли 93 и 91,8 % масс (соответственно при температурах 358 и 293 К) водорастворимых примесей, способных растворяться в данных условиях. Возможно также, что увеличение электропроводности при второй промывке произошло за счет диффузии из объема пор катализатора компонентов раствора после первой промывки.

Влагоемкость отработанного катализатора находится на уровне свежего и составляет в среднем 19%. Исходя из этого, количество раствора, которое может содержаться в порах катализатора массой 80 г, составляет 15,2 г. Разбавление такого количества раствора до 160 мл (т.е. в 10,5 раз при плотности раствора  $1 \text{ г/мл}$ ) приводит к уменьшению  $\chi_{293}$  и  $\chi_{358}$  соответственно до 0,41 и 0,47 мСм/см. Уменьшение в 1,2 и 1,3 раза соответственно фактических значений электропроводности при второй промывке происходит за счет адсорбции части солей из раствора в порах катализатора.

Извлечение  $\text{Ca}^{2+}$  в воду в условиях барботажа воздуха ограничивается максимумами 100 и 48 мг/л соответственно при температурах 293 и 358 К. Достигаются эти максимумы концентраций за  $\sim 30$  и  $\sim 20$  минут проведения процесса и соответствуют 24 и 50% -ной степени его извлечения. Наличие максимума объясняется адсорбцией ранее отмытого  $\text{Ca}^{2+}$  на внутренней поверхности катализатора. Исходя из этого, по истечении 25÷30 минутной промывки при барботаже воздуха необходимо отделение раствора от катализатора.

Примеси соединений  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , содержащиеся в отработанном катализаторе в незначительном количестве (0,02 и 0,04% масс соответственно), имеют незначительные степени извлечения при промывке катализатора как водой, так и с дополнительным барботажем воздуха. Наибольшей своей концентрации в промывной воде ионы  $\text{Cl}^-$  достигают 7 и 18 мг/л (степень извлечения составляет 13 и 34% масс) соответственно при температурах 293 и 358 К через 1,5÷2 часа промывки. Концентрация ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  при этом несколько выше и составляет 20 и 47 мг/л (степень извлечения 36 и 92% масс соответственно). Общая степень извлечения примесей  $\text{Cl}^-$  из катализатора за две промывки достигает 46% масс. Концентрация иона  $\text{SO}_4^{2-}$  в этих условиях промывки достигает 20 мг/л, а его суммарная степень извлечения за две промывки приближается к 100%.

Примеси  $\text{Fe}^{3+}$  из отработанного катализатора при водной обработке не извлекаются.

Математическая обработка экспериментальных данных, полученных для условий барботажа воздуха, показала, что процесс экстракции водорастворимых примесей удовлетворительно описывается уравнением (3) с энергией активации  $8,2 \text{ кДж/моль}$  и  $k_0 = 0,51 \text{ мин}^{-1}$ . Дальнейшее увеличение расхода воздуха уже не приводит к интенсификации процесса.

Механическая прочность образцов катализаторов, подвергнутых водной промывке при  $T=298\div 358 \text{ К}$ , в том числе и при барботировании газов, не изменяется и остается в пределах значений, регламентированных ТУ для исследованных катализаторов [9, 10]. Активность промытых водой, высушенных и предварительно восстановленных образцов, оцененная по остаточному содержанию метана в конвертируемом газе при 1093 К в соответствии с [9, 10], составляет 1,4 и 1,7% об. соответственно для образцов ГИАП-8 и ГИАП-3-6Н. В сравнении с исходными отработанными катализаторами их

активность увеличивается соответственно в 1,2 и 1,1 раз, но все равно остается на 17÷20% ниже регламентируемой по ТУ.

**Выводы.** Таким образом, проведенными исследованиями показано, что двух-трех кратная водная промывка отработанных алюмоникелевых катализаторов при массовом соотношении катализатор/вода = 1/6, температуре 358 K на протяжении 25÷30 мин. каждая позволяют практически полностью извлечь из катализаторов примеси щелочных металлов, нанесенные при эксплуатации, до 50% примесей щелочноземельных металлов, до 35% примесей хлора и до 90% примесей серы. Барботирование воздуха через затопленный водой слой катализатора со скоростью на уровне  $3 \text{ мин}^{-1}$  позволяет в 1,5 раза увеличить скорость экстракции водорастворимых примесей, но степень их извлечения из катализатора увеличивается незначительно. Увеличение времени промывки более 30 минут нецелесообразно, поскольку приводит за счет сил адсорбционного взаимодействия к обратной пропитке катализатора ранее вымытыми примесями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Суворин А.В. Промышленный круговорот катализаторов / А.В.Суворин, В.А.Суворин// Вісник східноукраїнського державного університету. – Луганськ: СУДУ, 2000 – №4 (26), Частина 1. – С.209-215.
2. Alexander V. Suvorin. Generation, Recycling and Reutilization of Waste at Production and Operation of Catalyst for Chemical Industry in the Cis / Alexander V. Suvorin, Vladislav M. Sokolov // Global symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. «REWAS – 2008» – Oct. 12-15 2008. – Cancun, Mexico. – P 1507-1515.
3. Химические продукты для производства катализаторов азотной промышленности. Каталог / [сост. В.В.Роденко, А.Г.Шкуров, Н.М.Страхова]. – Черкассы: НИИТЭ-ХИМ, 1986 – 20с.
4. Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды: учебн. [для ВУЗов] / А.И.Родионов, М.К.Клушин. – М.: Химия, 1989. – 512с.
5. Технические записки по проблемам воды: в 2 т. / [К.Баракке, Ж.Бебен, Ж.Бернар, Ф.Берне и др. Пер. с английского Е.И.Апельциной, А.А.Винницкой, Т.А.Карюхиной, В.А.Ксенофонтова и др.] – М.: Стройиздат, Т.1, 1983. – 607с.
6. Мартынова О.И. Химический контроль на тепловых и атомных электростанциях / [О.И.Мартынова, Л.М.Живилова, Б.С.Рогацкин, Н.П.Субботина. – М.: Энергия]. М.: Стройиздат, 1980 – 320с.
7. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971 – 375с.
8. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. /Под общ. ред. академика АН УССР А.Т. Пилипенко 5 – е издание исправленное и дополненное. – К.: Наукова думка, 1987. – 830с.
9. Катализатор никелевый для конверсии газообразных углеводородов ГИАП 3-6Н. Технические условия. ТУ У 6-04687873.035-97. – [Срок введения с 1998-01-30, срок действия – не ограничен. ОКП 21 7132]. – К.: Министерство промышленной политики, 1997. – 47с.
10. Катализатор никелевый для конверсии газообразных углеводородов ГИАП–8С. Технические условия. ТУ У 6-04687873.044-98. [Срок введения с 2004-03-04., срок действия – не ограничен. ДКПП 24.66.46] – К.: Министерство промышленной политики, 1998. – 20с.

Дніпродзержинський державний технічний університет  
\*Український державний хіміко-технологічний університет

## ЗАСТОСУВАННЯ СУЛЬФАТУ ЗАЛІЗА (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ МІСЬКИХ СТІЧНИХ ВОД ВІД ФОСФАТІВ

**Вступ.** В останні роки однією з головних проблем в галузі очищення стічних вод є видалення фосфатів, що викликають евтрофікацію водних об'єктів [1, 2].

На вході у приймальну камеру лівобережних очисних споруд м. Дніпродзержинська концентрація фосфатів становить 20-25 мг/дм<sup>3</sup>. А ступінь очищення від цих сполук сягає лише 12-15 мг/дм<sup>3</sup> [3].

Для видалення зі стічних вод неорганічних фосфатів застосовують реагентну обробку [4], у процесі якої зниження їх вмісту відбувається в результаті хімічної взаємодії реагенту, що вводиться, з іонами  $\text{PO}_4^{3-}$  із утворенням нерозчинних сполук, що випадають в осад, і в результаті сорбції сполук фосфору пластівцями гідроксидів металів. На лівобережних очисних спорудах м. Дніпродзержинська реагентну обробку стічної води не застосовують, оскільки вартість хімічних реагентів досить висока.

Для здешевлення вартості реагентів існує тенденція замінити їх відходами промислових підприємств, що містять іони заліза й алюмінію.

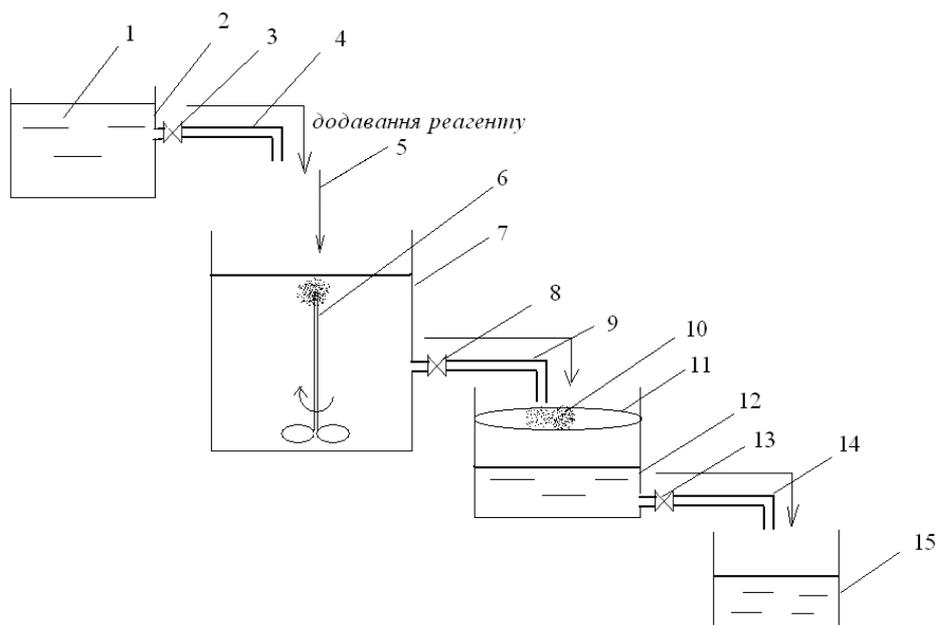
Зокрема, при травленні металевих виробів сірчаною кислотою основним продуктом хімічної реакції є сульфат заліза  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  у вигляді гідрату, який разом із сірчаною кислотою складає головну частину забруднень, що знаходяться у розчиненому стані у стічних водах [5]. Такі розчини містять приблизно від 260 до 310 г/дм<sup>3</sup> солей заліза і 30-100 г/дм<sup>3</sup> вільної сірчаної кислоти. При великій кількості травильних стічних вод доцільна регенерація з них сульфату заліза.

**Постановка задачі.** Нами була поставлена задача показати, наскільки можливо знизити концентрацію фосфатів у стічній воді при використанні в якості реагенту сульфату заліза (II)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Для проведення експериментів реагентної обробки стічної води з підвищеним вмістом фосфатів у лабораторних умовах була розроблена і застосована лабораторна установка, яка імітує процес хімічного осадження неорганічних фосфатів у лабораторних умовах, яка зображена на рис.1.

Стічну воду 1 з ємності 2 при відкриванні запірного вентиля 3 по трубопроводу 4 наливали в ємність об'ємом 1 дм<sup>3</sup> для змішування реагенту зі стічною водою 7, туди ж додавали реагент 5. Перемішування реагенту зі стічною водою здійснювали за допомогою магнітної мішалки 6. Для відділення осаду 10, що утворився після проведення хімічного осадження неорганічних фосфатів, стічну воду пропускали через фільтр 11. Потім у ємності 12 об'ємом 1 дм<sup>3</sup> відділяли осад від очищеної стічної води 15 після реагентної обробки. Концентрацію неорганічних фосфатів у очищеній стічній воді 15 визначали фотометричним методом. Дану методику використовували для проведення сумісної обробки стічної води декількома реагентами.

**Результати роботи.** Для дослідження процесу реагентної очистки стічних вод від фосфатів сульфатом заліза (II) 7-водневим ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) в лабораторних умовах використовували стічну воду, відібрану після вторинних відстійників лівобережних



1 – стічна вода; 2 – ємність зі стічною водою; 3, 8, 13 – запірний вентиль; 4,9,14 – трубопровід; 5 – додавання реагенту; 6 – магнітна мішалка; 7 – ємність для змішування реагенту зі стічною водою; 10 – осад після хімічної обробки; 11 – фільтр; 12 – ємність для відділення осаду від стічної води; 15 – очищена стічна вода

Рисунок 1 –Лабораторна установка, яка імітує процес хімічного осадження фосфатів

очисних споруд м. Дніпродзержинська, де концентрація фосфатів становила  $11,25 \text{ мг/дм}^3$ . Стічну воду було оброблено сульфатом заліза (II) концентрацією 20, 40, 60 та  $80 \text{ мг/дм}^3$  і витримано на протязі години, проби відфільтровано та визначено концентрацію фосфатів в кожній пробі фотометричним методом. Залежність концентрації фосфатів від дози  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  наведено на рис.2.

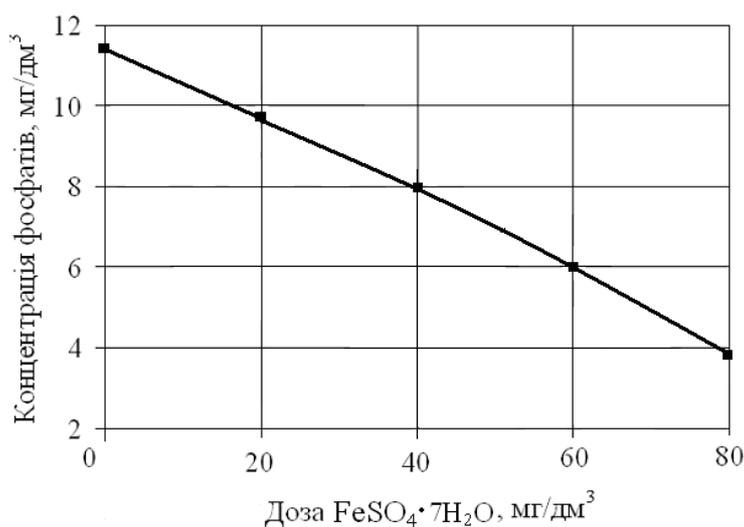


Рисунок 2 – Залежність концентрації фосфатів від дози  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

З рис.2 випливає, що при застосуванні сульфату заліза (II) 7-водневого ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) для осадження неорганічних фосфатів можливо знизити концентрацію фосфатів з  $11,25 \text{ мг/дм}^3$  на 1,5, 3,25, 5,25, 7,75  $\text{мг/дм}^3$  відповідно до дози реагенту 20, 40, 60 та  $80 \text{ мг/дм}^3$ .

Для вибору оптимального часу контактування реагенту зі стічною водою здійснили такий експеримент. Стічну воду обробили у кількості 20 та 60 мг/дм<sup>3</sup> сульфатом заліза (II) 7-водним FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Регент зі стічною водою витримували на протязі 4 годин і через кожні 30 хвилин визначали концентрацію неорганічних фосфатів у пробі стічної води з реагентом. На основі отриманих результатів дослідів побудовано графік залежності концентрації фосфатів від часу обробки сульфатом заліза (II), зображений на рис.3.

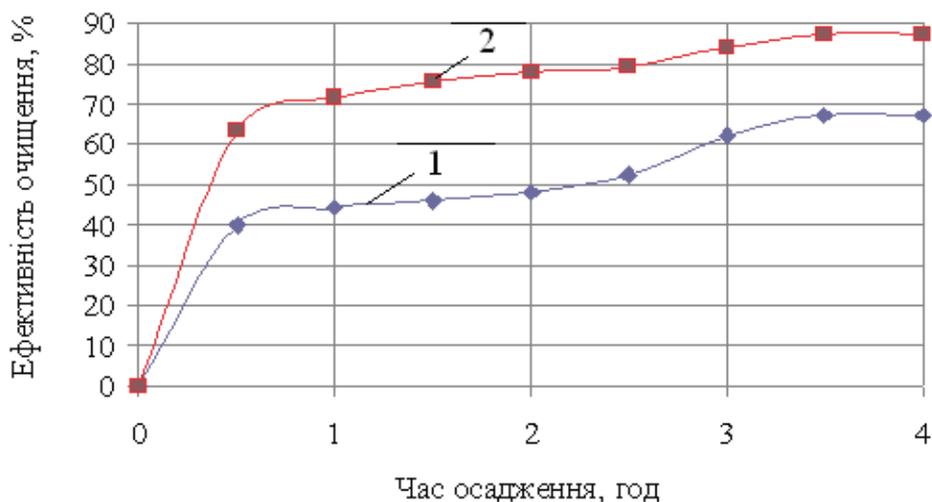


Рисунок 3 – Залежність концентрації фосфатів від часу контактування сульфату заліза FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (II) зі стічною водою при дозі реагенту: 1 – 20 мг/дм<sup>3</sup>; 2 – 60 мг/дм<sup>3</sup>

Видно, що через 30 хвилин після початку експерименту ефективність очистки стічної води від фосфатів після обробки сульфатом заліза (II) 7-водним FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O становить 40 та 65 % відповідно до дози реагенту 20 та 60 мг/дм<sup>3</sup>. Через 1 годину ефективність очистки стічної води від фосфатів подовжувалася підвищуватися до 45 та 73 % при тій самій дозі реагенту. Через 3,5 та 4 години контактування реагенту зі стічною водою ефективність очищення стічної води від фосфатів практично не змінилася і становила 68 та 88%. Можна зробити висновок, що сульфат заліза 7-водний є ефективним реагентом для видалення фосфатів зі стічної води. Оптимальним часом контактування цього реагенту зі стічною водою є 3,5 години. Також проводилися експерименти з сумісною обробкою стічної води декількома реагентами, у тому числі з використанням сульфату заліза (II). Дані експериментальних досліджень представлені у вигляді табл.1.

Видно, що ефективність видалення фосфатів зі стічної води при сумісній обробці у 4 випадках є різною. Найбільший ступінь очищення стічної води від фосфатів (2,25 мг/дм<sup>3</sup>) спостерігається при одночасному введенні сульфату феруму (II) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O концентрацією 40 мг/дм<sup>3</sup> та хлориду алюмінію 6-водного AlCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O концентрацією 20 мг/дм<sup>3</sup>. Спостерігається доведення концентрації фосфатів до ГДК (3,5 мг/дм<sup>3</sup>) і при додаванні одночасно Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> у кількості 20 мг/дм<sup>3</sup> та FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O концентрацією 40 мг/дм<sup>3</sup> – 2,75 мг/дм<sup>3</sup>, а також при сумісній обробці стічної води AlCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (20 мг/дм<sup>3</sup>) та FeCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (20 мг/дм<sup>3</sup>) – 3,5 мг/дм<sup>3</sup>.

**Висновки.** Для проведення досліджень з реагентної очистки стічних вод від фосфатів було створено та застосовано лабораторну установку, яка імітує цей процес. Експериментальними дослідженнями доведено, що оптимальне контактування реагенту FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O зі стічною водою – 3,5 години. Також встановлено, що використання в якості реагенту сульфату заліза (II) 7-водного (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), який є відходом і утворюється при травленні металевих виробів сірчаною кислотою, дає змогу знизити концент-

Таблиця 1 – Дані експериментальних досліджень з сумісної обробки стічної води декількома реагентами

Реагенти, які додавалися одночасно	Концентрація реагентів, мг/дм <sup>3</sup>	Залишкова концентрація фосфатів, мг/дм <sup>3</sup>	Ефективність видалення фосфатів, %
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> FeCl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	20 20	4,5	45
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O AlCl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	40 20	2,25	54
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	20 40	2,75	49
AlCl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O FeCl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	20 20	3,5	52

рацію фосфатів з 11,25 мг/дм<sup>3</sup> на 1,5, 3,25, 5,25, 7,75 мг/дм<sup>3</sup> відповідно до дози реагенту 20, 40, 60 та 80 мг/дм<sup>3</sup>. При сумісній обробці стічної води декількома реагентами найбільший ступінь очищення стічної води від фосфатів спостерігається при одночасному введенні сульфату феруму (II) FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O концентрацією 40 мг/дм<sup>3</sup> та хлориду алюмінію AlCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O концентрацією 20 мг/дм<sup>3</sup> (2,25 мг/дм<sup>3</sup>). В майбутньому плануються дослідження з використання в якості реагенту для осадження неорганічних фосфатів інших відходів промислових виробництв.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Удаление соединений фосфора из сточных вод / Н.И.Подорван, Л.И.Глоба, Н.И.Куликов, П.И.Гвоздяк // Химия и технология воды. – 2004.– Т. 26, № 6. – С.591-610.
2. Сиренко Л.А. Цветение воды и эвтрофирование / Л.А.Сиренко, М.А.Гавриленко. – Киев: Наукова думка, 1978. – 232с.
3. Волошин М.Д. Обстеження очисних споруд з рекомендаціями по удосконаленню їх роботи / М.Д.Волошин, А.В.Іванченко, І.М.Корнієнко // Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення : IV Міжнар. наук.-практ. конф., 8 – 12 вересня 2008 р.: Збірка наукових статей. – Х.: Райдер. – С.309-314.
4. Очистка производственных сточных вод / [Яковлев С.В., Карелин Я.П., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В.] – М.: Стройиздат, 1985. – 335с.
5. Долина Л.Ф. Сточные воды предприятий черной металлургии и способы их очистки: справочное пособие / Долина Л.Ф. – Днепропетровск. – 1998. – 44с.