

- Сорока П. Г. та інші; заявник та патентовласник ДВНЗ УДХТУ. - N А 2010 01874; заявл. 22.02.2010; опубл. 26.04.2011, Бюл. №8.
3. Опытное-промышленное производство и результаты испытаний фосфатных смазок для процессов горячей обработки металлов давлением /Черемисинова А.А., Сорока П.И., Стеба В.К., Степневская Я.В. // Збірник Наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – 2011, № 41.
 4. Синярев Г.Б. Полные термодинамические функции и использование их при расчете равновесных состояний сложных термодинамических систем / Г. Б. Синярев // Изв. вузов. Сер. Трансп. и энергет. машиностроение. – 1966.– №2.– С. 99-118.
 5. Гурвич Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев. –М.:Наука, 1979.–340 с.
 6. Рябин В.А. Термодинамические свойства веществ / В. А. Рябин, М. А. Остроумов, Т. Ф. Свит. –Л.: Химия, 1977.–381 с.
 7. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под общ. ред. А.П. Зефирова. –М.: Атомиздат, 1965.– 461 с.
 8. Термические константы неорганических веществ / Э.В. Брицке, А.Ф. Капустинский, Б.К. Веселовский и др.–М.: Академия наук, 1949.–1012 с.
 9. Термические константы веществ / В. П. Глушко, Л. В. Гурвич, Г.А Бергман, И. В. Вейц и др. – 3-е изд.,. –М.: Наука, 1978.– 496 с.
 10. Irving J. Standard Heats of Formation of the Sodium triphosphates / J. Irving, H. McKerrell // Trans. Faraday Soc. - 1968. - V. 64, №4. – С. 879 – 882.
 11. Беглов Б.М. Термодинамический анализ реакций образования конденсированных фосфатов натрия / Б. М. Беглов // Ж. неорганической химии. – 1979. - Т.15. – С.143 – 146.
 12. Andon J.L. Thermodynamic properties of phosphorus compounds / J. L. Andon, J. F. Martin // Trans. Faraday Soc. – 1967. - V. 17.
 13. Meadowcroft T. R. Heats of formation of some crystalline and Glass phosphates / T.R. Meadowcroft, F.D. Richardson // J. Applied Chem.–1962.–V. 8.
 14. Трусов Б.Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах / Б. Г. Трусов. –М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1991. – 56 с.
 15. Черемисинова А.А., Термодинамический анализ процесса получения полимерных фосфатов из однозамещенного ортофосфата натрия / А.А. Черемисинова, П.И. Сорока, В.К. Стеба // Матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології». – Дніпропетровськ. – 2011р.

УДК:661.686

НАПОЛНИТЕЛИ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

**Тертышный О.А., к.т.н., доцент,
Гура Д.В., аспирант
Сорока П.И., д.т.н., профессор,
Овчаров В.И., д.х.н., профессор**

**ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
г. Днепропетровск**

В качестве альтернативных наполнителей эластомеров предложены материалы на основе измельченной и карбонизированной рисовой шелухи. Изучено их влияние на технологические характеристики резиновых смесей.

As alternative filler materials for elastomers based on particulate and carbonized rice husk were suggested. Their influence on the technological characteristics of the rubber compounds has been studied.

Ключевые слова: Рисовая шелуха, карбонизация, измельчение, эластомеры

Внимание исследователей постоянно привлекает идея создания углеродных материалов различного назначения из углеродсодержащих отходов, в частности растительного происхождения. Доступным и

дешевым в этом плане сырьевым источником представляется многотоннажный отход переработки риса – рисовая шелуха (РШ).

Развитие производства резиновых изделий связано с непрерывным расширением сырьевой базы с одновременным повышением качества продукции на этой основе. Таким сырьевым источником является РШ, содержащая в своем составе около 35 %мас. углерода и до 20 %мас. кремнезема.

Изучалась возможность использования в составе эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения измельченной РШ (ИРШ) и термообработанной (карбонизированной) РШ (КРШ).

Измельчение РШ производилось в мельнице ударно-отражательного действия [1,2], но предварительно осуществлялась промывка и сушка опытного образца. Модификация ИРШ на стадии получения наполнителя происходила в ходе помола исходной РШ с добавкой 2 %мас. поверхностно-активных веществ следующих типов: катионоактивной четвертичной аммониевой соли; неионогенного оксиэтилированного спирта; амфолитного продукта реакции оксиэтилированного спирта и азотной кислоты. ИРШ представляет собой мелкодисперсный порошок бежевого цвета с содержанием двуокиси кремния 13 – 20 %мас., влаги 4 – 6 %мас., рН водной суспензии 6,9 – 7,2 (для немодифицированных продуктов). Размер частиц от 45 до 100 мкм, насыпная плотность 300 кг/м³ [3].

Для определения оптимальной температуры карбонизации изучался механизм термохимического превращения РШ. Схема протекания возможных термохимических превращений в инертной среде состоит из четырех стадий.

В ходе первой стадии (25 – 150⁰С) происходит десорбция влаги с поверхности, дегидратация за счет образования воды из гидроксильных и водородных групп, а также рост локальной упорядоченности взаимного размещения молекул. Процессы, протекающие на данной стадии, обратимы.

Вторая стадия (150 – 240⁰С) сопровождается внутримолекулярной дегидратацией с образованием связей – С = О и – С = С –.

Интервал температур (240 – 400⁰С) соответствует третьей стадии карбонизации. В этом интервале протекают процессы деструкции макромолекул в результате разрушения глюкозидной, циклической – С – О – С – и части – С – С – связей по радикальному механизму. Эти процессы приводят к распаду исходных природных полимеров целлюлозы и лигнина на отдельные кольца с последующим образованием фрагментов С₄ (– С = СН – СН = СН –). Одновременно с дегидратацией возможны параллельные реакции деполимеризации. Это резко повышает выход летучих смолистых веществ и несколько уменьшает содержание углерода. Основными процессами четвертой стадии (400 – 700⁰С), является ароматизация с выделением углерода и водорода и конденсация фрагментов С₄ в «углеродный полимер». Конденсация фрагментов С₄ может приходиться по «продольной» и «поперечной» схемам.

В случае «продольной» схемы фрагменты С₄ стыкуются в форме цепного полимера. Связывание соседних цепей приводит к образованию графитоподобных слоев. При «поперечной» полимеризации каждый фрагмент стыкуется со своей копией с образованием углеродной цепи, растущей в поперечном направлении. Взаимодействие соседних цепей порождает образование слоев.

Закономерно предположить, что протекание процессов при карбонизации РШ сложнее и может отличаться как по составу продуктов, содержащихся в карбонизированном образце, так и по структурным характеристикам карбонизата. Тем не менее, результаты элементного анализа и динамика изменения массы образца в ходе термолиза свидетельствуют, что процесс карбонизации РШ вписывается в описанную схему.

Исходя из рассмотренного механизма карбонизации РШ, в качестве наполнителей эластомеров использовали карбонизат, полученный при температуре 600⁰С (КРШ–600), в предположении, что полимеризация углерода не окончена.

Произведена оценка влияния наполнителей в виде ИРШ и КРШ в дозировках 10 и 20 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука на технологические и физико-механические свойства резиновых смесей и резин на основе некристаллизующегося бутадиенмелтиррольного каучука СКМС-30АРК [4]. Сравнительная оценка действия продуктов на базе РШ проводилась относительно аналогичных эластомерных композиций с традиционными наполнителями такими как мел, каолин и белая сажа (БС-120). Сравнение оценки физико-механических и кинетических характеристик производилось относительно ненаполненных композиций стандартного состава (таблица 1).

Таблица 1 – Свойства резиновых смесей и резин на основе каучука СКМС-30АРК с различными наполнителями светлого типа

Показатели	Тип и содержание (мас. ч.) наполнителя						Наполнитель отсутствует
	ИРШ		БС-120		КРШ-600		
	5	10	5	10	5	10	
Пластичность	0,46	0,47	0,43	0,41	0,48	0,51	0,51
Когезионная прочность, МПа	0,10	0,17	0,16	0,15	0,15	0,18	0,11
Вулканизационные характеристики по данным реометрии при 155 ⁰ С:							
Минимальный крутящий момент, M_{\min} , дН·м	3,1	3,7	3,0	3,5	3,7	3,8	3,5
Максимальный крутящий момент, M_{\max} , дН·м	20,3	22,5	19,9	22,9	23,7	24,4	18,0
Время начала вулканизации, t_{c90} , мин	40,5	36,6	38,0	35,0	34,0	28,5	42,0
Время серной вулканизации, t_s , мин	12,8	11,0	12,3	10,7	11,8	9,4	15,5
Физико-механические показатели при н.у.:							
- вдоль линии каландрования:							
Условное напряжение при сжатии, f_{300} , МПа	1,6	1,7	1,2	1,5	1,7	1,6	0,9
Условное напряжение при растяжении, f_r , МПа	1,6	1,9	2,4	2,3	2,6	3,3	1,7
Относительное удлинение при разрыве, E , %	325	335	525	440	595	490	500
B , кН/м	7	9	6	8	6	7	6
- поперек линии каландрования:							
Условное напряжение при сжатии, f_{300} , МПа	1,6	1,9	1,3	1,6	1,4	1,5	0,8
Условное напряжение при растяжении, f_r , МПа	1,6	2,1	2,6	3,1	2,9	3,4	1,4
Относительное удлинение при разрыве, E , %	330	325	505	505	575	595	505
B , кН/м	7	9	7	9	8	9	6
Твердость, ед. по ШОРУ	45	47	43	46	44	45	38
Эластичность, %	52	52	51	50	55	56	56
Теплостойкость при 100 ⁰ С:							
Условное напряжение при растяжении, f_r , МПа	1,2	1,3	1,6	1,7	1,9	2,2	1,0
Относительное удлинение при разрыве, E , %	115	115	270	270	325	325	250

Экспериментальные исследования показали, что свойства композиций с применением ИРШ и КРШ имеют существенные отличия от композиций с другими наполнителями. По данным реометрии, резиновые смеси содержащие в своем составе 20 мас. ч. ИРШ имеют более высокий показатель минимального и максимального крутящего моментов, чем смеси с равномассовым содержанием мела или каолина.

При использовании КРШ аналогичные результаты получены при дозировке наполнителя менее 10 мас. ч..

Показатель скорости вулканизации опытных композиций с ИРШ имеет незначительное отличие, по сравнению с традиционными наполнителями и контрольной композицией. Применение КРШ наоборот обеспечивает некоторое повышение скорости вулканизации.

При оценке показателей «условное напряжение и относительное удлинение» отмечено, что более высокие значения указанных физико-механических параметров обеспечивает использование ИРШ и КРШ. Они обладают большим усиливающим действием, чем мел и каолин.

Оценка свойств резиновых смесей, содержащих в своем составе ИРШ, модифицированную различными добавками ПАВ, показала, что наличие таких модификаторов дает возможность улучшить

распределение наполнителей и повлиять на технологические свойства резиновых смесей. Положительное влияние модификации ИРШ выражается в повышении пластичности резиновых смесей, скорости их вулканизации при сохранении длительного индукционного периода, снижения теплообразования опытных вулканизаторов до уровня не наполненных резин. Максимальное значение показателей пластичности, относительной степени сшивания, скорости вулканизации для эластомерных композиций наблюдается при модификации ИРШ катионоактивной четвертичной аммониевой солью.

Применение КРШ – 600 благодаря уникальному строению, выраженному в равномерном распределении наноразмерных частиц аморфных углерода и диоксида углерода, которые легко диспергируются в матрице каучука, улучшают технологические свойства резиновых смесей и прочностные свойства вулканизаторов. Резиновые смеси на основе КРШ хорошо пластифицируются. Высокое содержание углеводородных фаз в КРШ обеспечивает сокращение расхода пластификатора либо его полную замену.

Оценивая технические, технологические и экологические факторы, продукты на основе измельченной и карбонизированной рисовой шелухи могут рассматриваться в качестве перспективных наполнителей эластомеров.

Литература

1. Пат. 96082 UA, МПК В02С 13/14. Відцентровий млин ударної дії / Сорока П.Г., Опарін С.О. – № а201006351, Заявл. 25.05.2010, Опубл. 26.09.2011, Бюл. № 18.
2. Сорока П.И. Определение технологических параметров процессов измельчения растительных материалов в мельнице ударно-отражательного действия [Текст] / П.И. Сорока [и др.] // Вестник нац. техн. ун-та «ХПИ». – 2010. – №10. – С. 98-102
3. Овчаров В.И. Применение измельченной рисовой шелухи в качестве наполнителей эластомерных композиций [Текст] / В.И. Овчаров, П.И. Сорока и др.// Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия. (Днепропетровск, ГВУЗ «УГХТУ» 27.09 – 01.10.2010).–Днепропетровск, 2010.–С.123-124.
4. Овчаров В.И. Применение измельченной рисовой шелухи в эластомерных композициях на основе диеновых каучуков [Текст] / В.И. Овчаров, П.И. Сорока и др.// Хімія та сучасні технології: тези допов. V між нар. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених (Дніпропетровськ, ДВНЗ «УДХТУ» 20 – 23 квітня 2011р.). – Дніпропетровськ, 2011. – С.210.

УДК 66.081.3

ЗОВНІШНЬОДИФУЗІЙНА КІНЕТИКА АДСОРБЦІЇ КУПРУМУ ПРИРОДНИМ ЦЕОЛІТОМ

Гумницький Я.М. д-р техн. наук, професор, Сидорчук О.В. аспірант
Національний університет “Львівська політехніка”, м. Львів

Досліджено кінетику процесу адсорбції розчину купруму природним цеолітом під час механічного перемішування. Визначено коефіцієнт масовіддачі, який характеризує зовнішньодифузійну стадію адсорбції. Подано порівняння експериментального значення коефіцієнта з теоретичним.

The kinetics of the adsorption process of copper solution by natural zeolite during mechanical mixing has been studied. It has been determined the coefficient of mass transfer, which characterizes the external diffusion stage of adsorption. The comparison of experimental value coefficient with the theoretical one has been presented.

Ключові слова: кінетика, адсорбція, купрум, коефіцієнт масовіддачі

Keywords: kinetics, adsorption, copper, coefficient of mass transfer

Постановка проблеми Проблема забруднення довкілля важкими металами вельми час загострювалась і нині набула загрозливих розмірів. У багатьох індустриальних районах світу з'явилися техногенні біогеохімічні зони з аномально високим вмістом важких металів.

Важкі метали широко застосовуються в різноманітних промислових виробництвах та, попри очисні заходи, сполуки важких металів проникають у промислові стічні води. Значна кількість цих сполук потрапляє в воду через атмосферу.

Екологічна небезпека важких металів полягає в тому, що вони активно поглинаються фітопланктоном, а після цього передаються людині по харчовому ланцюгу[1].