

22. Ваграфик, Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей [Текст] / Н. Б. Ваграфик. — 2-е изд., доп. и перераб. — М.: Наука, 1972. — 721 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СЕРЫ ПРИ ОКСИДАЦИОННОМ ОБЕССЕРИВАНИИ НИЗКОМЕТАМОРФИЗОВАННОГО УГЛЯ

Для уменьшения содержания серы и выхода летучих продуктов с целью получения сырья для производства пылеугольного топлива предлагается низкометаморфизованный каменный уголь обрабатывать оксидантом (паро-воздушной смесью). Изучено влияние линейной скорости движения оксиданта и размеров зерна сырья на процесс и определено, при каких значениях этих факторов оксидационное обессеривание не лимитируется скоростью диффузии оксиданта к поверхности зерна угля.

Ключевые слова: пылеугольное топливо, уголь, сера, линейная скорость движения оксидантов.

Пиш'єв Сергій Вікторович, доктор технічних наук, професор, кафедра хімічної технології переробки нафти і газу, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.

Присяжний Юрій Володимирович, кандидат технічних наук, асистент, кафедра хімічної технології переробки нафти і газу, Національний університет «Львівська політехніка», Україна.
Швед Марія Євгенівна, аспірант, кафедра хімічної технології переробки нафти і газу, Національний університет «Львівська політехніка», Україна, e-mail: mari4ka.ved@ukr.net.

Пыш'єв Сергей Викторович, доктор технических наук, профессор, кафедра химической технологии переработки нефти и газа, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.

Присяжний Юрій Владимирович, кандидат технических наук, асистент, кафедра химической технологии переработки нефти и газа, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.

Швед Мария Евгеньевна, аспирант, кафедра химической технологии переработки нефти и газа, Национальный университет «Львовская политехника», Украина.

Pyshyev Serhiy, Lviv Polytechnic National University, Ukraine.
Prusiazhnyi Yuriy, Lviv Polytechnic National University, Ukraine.
Shved Mariia, Lviv Polytechnic National University, Ukraine, e-mail: mari4ka.ved@ukr.net

УДК 66:661:004.942

DOI: 10.15587/2312-8372.2016.71291

Сергеева О. В.,
Пивоваров А. А.

АНАЛИЗ ПЕРСПЕКТИВ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ОБРАБОТКИ ВОДНЫХ СРЕД КОНТАКТНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМОЙ

В данной работе рассмотрены перспективы использования метода обработки растворов контактной неравновесной плазмой пониженного давления для получения наноразмерных соединений металлов в качестве высокодисперсных порошков и коллоидных дисперсий. Отмечено, что данный метод обладает несомненными преимуществами в плане универсальности, низкого энергопотребления, возможности получения частиц размером 10–100 нм с разделением по фракциям.

Ключевые слова: контактная неравновесная плазма, раствор, наноразмерные соединения кобальта, наносоединения меди, наносеребро.

1. Введение

На сегодняшний день наиболее разработаны возможности использования оксидных частиц металлов в различных областях [1]. Способ получения частиц может в значительной степени определять характеристики частиц, определяя их структуру, размеры, физические и химические свойства [2].

Одним из перспективных методов получения наночастиц представляется метод, основанный на действии контактной неравновесной плазмы на водные растворы [3]. Известно его применение для обеззараживания воды [4], очистки воды от ПАВ [5, 6], извлечения металлов из водных сред [7–10]. Однако касательно использования данного метода для получения наноразмерных соединений имеется небольшое количество публикаций, носящих в основном прикладной характер [11]. Таким

образом, возникает необходимость в исследовании применимости метода для получения наноразмерных соединений металлов.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Контактная неравновесная низкотемпературная плазма может быть создана с помощью различных типов разряда (коронным, барьерным или тлеющим). Разряды, в которых в качестве электродов (одного или обоих) используется слабопроводящая жидкость (водные растворы, электролиты, техническая и водопроводная вода) позволяют генерировать сильно неравновесную плазму с высокой концентрацией химически активных радикалов при различных давлениях [12]. В свою очередь, потоки энергии и химически активных частиц разряда

могут воздействовать на состояние жидкого электрода, вызывая в нем различные физико-химические процессы, что делает перспективным использование КНП для обработки жидких сред с целью изменения их свойств [6] и получения новых соединений [11–13].

Использование контактной неравновесной плазмы для получения новых соединений [13] является основой для создания новых технологий, которые позволяют использовать преимущества большинства из вышеперечисленных методов, но при этом возникает необходимость в дополнительных данных, характеризующих частицы, полученные вышеуказанным способом.

3. Объект, цель и задачи исследования

В данном исследовании в качестве объекта исследования рассматривались частицы, полученные под действием плазмохимической обработки растворов CuSO_4 в дистиллированной воде, а также растворенного в воде $\text{Co}(\text{OH})_2$, растворы AgNO_3 .

Целью данной работы являлось изучение процесса получения частиц Cu , Co , кислородсодержащих частиц CuO , Cu_2O , β -формы гидроксида кобальта (II), CoOOH , CoO , Co_3O_4 , Ag , AgO , Ag_2O и определение их характеристик.

Для достижения поставленной цели исследовались литературные данные, изучались характеристики процесса получения осадков, проводилась их оценка, определялся состав и размеры полученных частиц.

Для этого проводился анализ накопленных статистических характеристик в ходе проведения экспериментальных исследований, а также проводился анализ рекомендаций, предложенных различными авторами, с дальнейшим обобщением.

4. Материалы и оборудование, использовавшиеся в ходе экспериментов

Структурные исследования проводились методом порошковой рентгеновской дифракции (ДРОН-2.0, Cu-K_α -излучение) при $T = 298 \text{ K}$ в соответствии с методикой.

Для получения изображений осадков при увеличении (до $\times 15000$ раз) использовался растровый электронный микроскоп РЭМ-106И. Изображение получали в режиме работы во вторичных электронах. Предельное остаточное давление в колонне микроскопа (в области пушки) не более $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ ($5 \cdot 10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$). Ток пушки 115 мА.

5. Результаты исследований условий получения и характеристики полученных соединений

В результате действия контактной низкотемпературной неравновесной плазмы (ННТП) пониженного давления при обработке соединений гидроксида кобальта, согласно данным рентгеноструктурного анализа, происходит превращение двухвалентного гидроксида кобальта в смесь соединений оксидно-гидроксидного типа. При обработке сульфатных растворов меди в растворе образуются соединения преимущественно оксидного характера. В зависимости от условий протекания процесса обработки и начальных концентраций металлов, осадки могут представлять собой рыхлый агломерат

или же отдельные кристаллы (преимущественно в виде октаэдров) или их сростки [14–18]. При обработке нитрата меди с содой, изначально представляющих из себя белую хлопьевидную взвесь, получали осадок по своему составу близкий к малахиту [14]. При этом после сушки получается мелкодисперсный рыхлый порошок с высокоразвитой поверхностью. При обработке растворов нитрата серебра получали смесь металлического серебра и его оксидов, общая формула которых Ag_2O_2 [15].

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов кислородсодержащих соединений серебра [15], меди [14, 17], кобальта [16], после сушки влажных осадков, приведены на рис. 1, а внешний вид сухих осадков приведен на рис. 2.

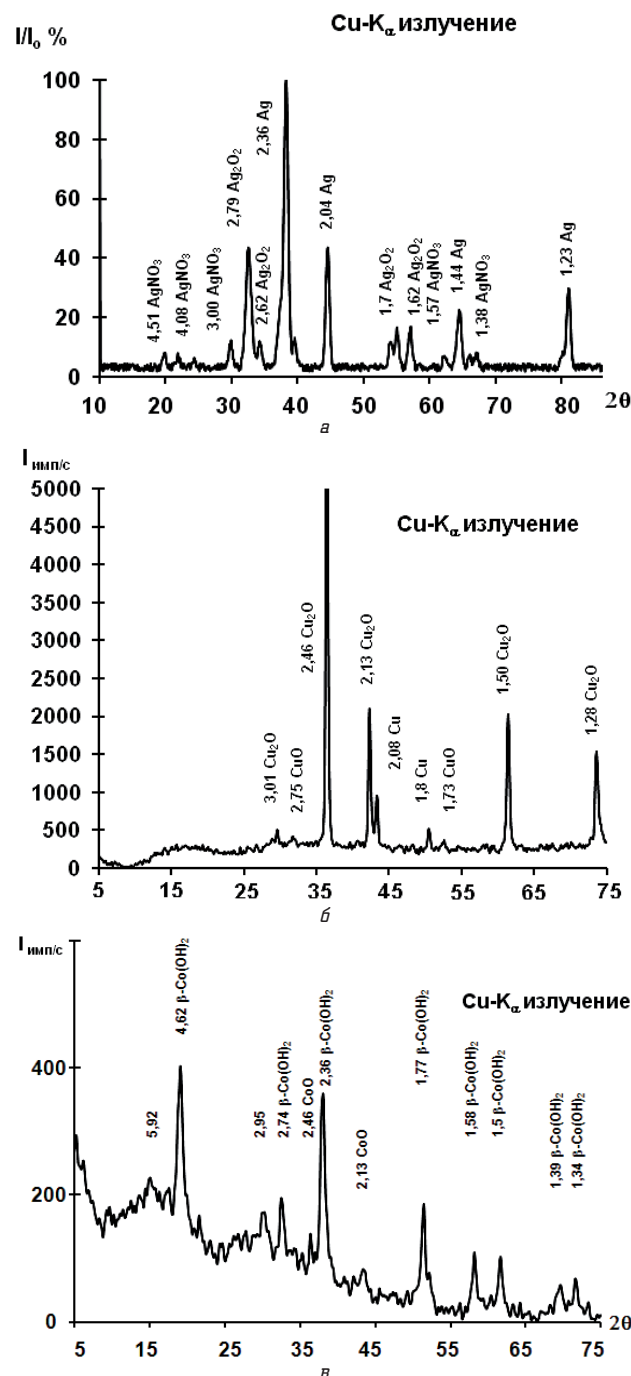


Рис. 1. Рентгеноструктурная дифрактограмма полученных осадков: а — серебро; б — медь; в — кобальт

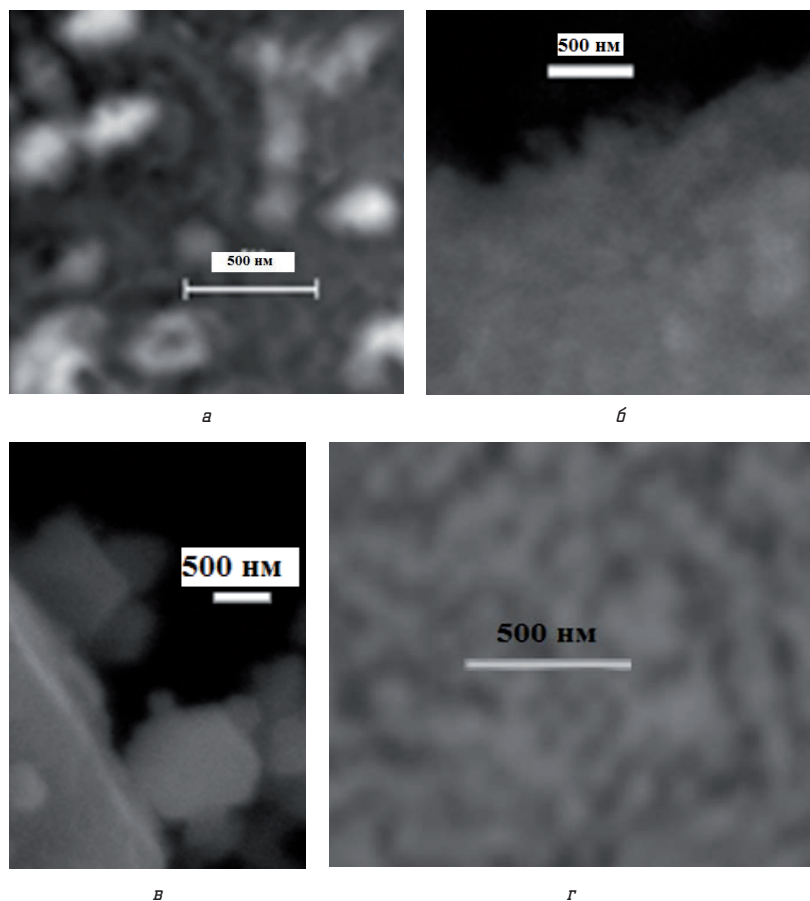


Рис. 2. Осадки. Параметры процесса: давление в реакторе $P = 20$ кПа, высота анода над поверхностью жидкости $h_p = 4-7$ мм, объем раствора $V_{ж} = 80$ мл, длительность воздействия разряда на раствор $\tau = 900$ с: а — серебро; б — кобальт; в — медь; г — малахит

Размерные характеристики порошков отражены в табл. 1. Отметим, что характеристики частиц, приведенные в табл. 1 указывают на их преимущественную принадлежность их к наноразмерному диапазону.

частиц до коллоидных дисперсий различных концентраций), возможность ввода стабилизаторов для длительного хранения наночастиц как в жидкости, так и в виде нанопорошков — открывают широкий диапазон возможностей.

Частицы серебра и меди представлять собой преимущественно мелкокристаллические частицы, малахит преимущественно рыхлый агломерат, а соединения кобальта преимущественно представлены в виде сростков микрокристалликов. При этом для оксидных соединений меди характерно наличие частиц выходящих за рамки наноразмерного диапазона, что связано с процессами кристаллизации на катоде, протекающих в благоприятных для этого условиях [17].

6. Обсуждение результатов исследований, касающихся процесса получения наноразмерных соединений меди, серебра и кобальта

Исследования показывают, что при использовании именно контактной неравновесной плазмы в качестве инструмента обработки [13], процесс взаимодействия жидкости с активными частицами начинается именно на границе раздела фаз газ-жидкость, с постепенным оседанием твердой фазы в нижней части реактора. Легкость управление рабочими параметрами процесса и возможность работы, как с растворами, так и с водными дисперсиями; диапазон концентраций от обычных до сильно разбавленных растворов (включая дистиллированную воду); получение жидких сред, содержащих наночастицы в различных концентрациях (от единичных

Таблица 1

Размерные характеристики порошков, высушенных при комнатной температуре

Название	Диапазон размеров, нм				Контакт жидкости с плазмой, сек	Примечания
	0-29	30-59	60-99	≥ 100		
	Количество частиц, %					
Серебро	57	36	7	—	900	—
	59	38	3	—	300	—
Оксиды меди	22,8	51,2	22,1	3,9	900	—
	12	69	11	8	18000	—
Малахит	95	4,5	0,5	—	900	—
	99	0,5	0,5	—	900	С промывкой поливиниловым спиртом
Кислородсодержащие соединения кобальта	54,95	39,55	5,5	—	300	Без промывки перед сушкой
	56,89	37,72	5,38	—	300	С промывкой дистиллированной водой перед сушкой
	55,67	37,11	6,19	1,03	180	Свежий раствор
	45,56	46,66	7,78	—	180	Старый раствор
	61,80	35,96	2,24	—	120	Без промывки перед сушкой
	48,72	41,03	8,54	1,7	120	С промывкой дистиллированной водой перед сушкой
	22,08	54,55	23,38	—	90	Свежий раствор
	60,82	35,06	4,12	—	300	H ₂ O ₂
	57,89	37,89	4,12	—	180	H ₂ O ₂
52,71	42,04	4,25	1	900	Свежий раствор	

Результаты исследования показывают, что методом обработки контактной неравновесной плазмой получены нано- и ультрамалые: обводненные соединения кобальта, в которых содержатся вода и гидроксильные группы, CoO , Co_3O_4 ; получены оксидные соединения меди; малахита; Ag , Ag_2O . Отметим, что полученные частицы можно после обработки разделить на фракции с отделением крупных частиц. Как вариант можно использовать разделение под действием электрофореза — движения частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля [18]. Кроме того, в работе указано, на возможность значительного сокращения энергозат при переходе на пленочный режим и разработано соответствующее оборудование [19]. При получении оксидных соединений при пленочном режиме сокращается количество побочных процессов, что значительно увеличивает выход продукта.

7. Выводы

На основании проведенных экспериментов, при обобщении накопленного материала, можно отметить, что плазмохимическим методом на основе использования контактной ННТП, получены как обводненные соединения, в которых содержится вода и гидроксильные группы, CoO , Co_3O_4 , так и оксидные соединения меди, малахит, серебро и его оксиды.

Можно отметить, что величина полученных частиц осадка может изменяться в достаточно широких пределах. Варьируя параметры процесса плазмохимической обработки можно управлять получением каждого продукта при этом основными технологическими параметрами, влияющими на изменение состояния исходных веществ.

Возможность управлением процессом синтеза частиц путем корректировки параметров процесса плазмохимической обработки, простота управления параметрами процесса, возможность получения частиц с разделением по фракциям, возможность значительного снижения энергозатрат и повышения качества продукта при переходе на пленочный режим работы позволяют говорить о высокой перспективности данного метода для получения ультра и наноразмерных соединений металлов.

Литература

1. Ершов, Б. Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электрические, оптические и каталитические свойства [Текст] / Б. Г. Ершов // Российский химический журнал. — 2001. — Т. XLV, № 3. — С. 20–30.
2. Dhas, N. A. Synthesis, Characterization, and Properties of Metallic Copper Nanoparticles [Text] / N. A. Dhas, C. P. Raj, A. Gedanken // Chemistry of Materials. — 1998. — Vol. 10, № 5. — P. 1446–1452. doi:10.1021/cm9708269
3. Takasaki, M. Plasma induced reaction in aqueous solution [Text] / M. Takasaki, K. Harada // Science and Technology. — 1986. — Vol. 126, № 2. — P. 31–52.
4. Samukawa, S. The 2012 Plasma Roadmap [Text] / S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen et al. // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2012. — Vol. 45, № 25. — P. 253001. doi:10.1088/0022-3727/45/25/253001
5. Бахар, В. П. Технология плазменной очистки загрязненных вод и активации водных растворов [Текст] / В. П. Бахар, А. Б. Заика, В. П. Кузнецов, И. А. Святкин // Экология промышленного производства. — 2008. — № 1. — С. 69–73.
6. Кравченко, А. В. Эффективность использования электрических методов деструкции неионогенных ПАОВ — отходов производства [Текст] / А. В. Кравченко, А. Г. Рудницкий, А. Ф. Нестеренко, В. С. Кублановский // Гальванотехника и обработка поверхности. — 1996. — Т. 4, № 3. — С. 49–54.
7. Пивоваров, А. А. Извлечение ионов поливалентных металлов из сточных вод гальванических производств плазмохимическим методом [Текст] / А. А. Пивоваров, О. В. Сергеева // Вестник Национального технического университета «ХПИ». Тематический выпуск «Химия, химическая технология и экология». — 2003. — № 14. — С. 77–84.
8. Пивоваров, А. А. Энергосберегающая технология извлечения благородных металлов из промышленных отходов [Текст]: труды Международной конференции / А. А. Пивоваров, С. В. Сытник, Н. М. Пололий // Экология и теплотехника. — Днепропетровск, 1996. — С. 112.
9. Черняк, В. Я. Удаление тяжелых металлов из водных растворов при обработке их плазмой несамостоятельного разряда [Текст]: сб. науч. тр. / В. Я. Черняк, С. В. Ольшевский, Д. О. Лебедев, П. Н. Воронин, П. Н. Цыбулев // Плазмотехнология-97. — Запорожье, 1997. — С. 55–57.
10. Пивоваров, А. А. Плазмохимическое извлечение поливалентных металлов из сточных вод гальванических производств [Текст] / А. А. Пивоваров, О. В. Сергеева, А. П. Тищенко и др. // Вопросы химии и химической технологии. — 2007. — № 6. — С. 230–237.
11. Пивоваров, А. А. Получение нанодисперсных железосодержащих пигментов с использованием контактной неравновесной плазмы [Текст] / А. А. Пивоваров, Л. А. Фролова, Е. Г. Цепич, М. И. Воробьева // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2014. — № 5/6(71). — С. 17–21. doi:10.15587/1729-4061.2014.27705
12. Кравченко, А. В. Низкотемпературный электролиз: теория и практика [Текст] / А. В. Кравченко, В. С. Кублановский, А. А. Пивоваров, В. П. Пустовойтенко. — Днепропетровск: Акцент ПП, 2013. — 229 с.
13. Pivovarov, A. A. Contact Nonequilibrium Plasma as a Tool for Treatment of Water and Aqueous Solutions: Theory and Practice [Text] / A. A. Pivovarov, A. V. Kravchenko, A. P. Tishchenko, N. V. Nikolenko, O. V. Sergeeva, M. I. Vorob'eva, S. V. Treshchuk // Russian Journal of General Chemistry. — 2015. — Vol. 85, № 5. — P. 1339–1350. doi:10.1134/s1070363215050497
14. Сергеева, О. В. Получение микро- и наноразмерных соединений меди путем плазмохимической обработки растворов [Текст] / О. В. Сергеева // Технологический аудит и резервы производства. — 2014. — № 5/3(19). — С. 19–22. doi:10.15587/2312-8372.2014.27943
15. Сергеева, О. В. Получение наноразмерных частиц из водного раствора серебра плазмохимическим методом [Текст] / О. В. Сергеева, А. А. Пивоваров // Технологический аудит и резервы производства. — 2015. — № 4/4(24). — С. 30–34. doi:10.15587/2312-8372.2015.47714
16. Сергеева, О. В. Характеристики кислородсодержащих соединений кобальта полученных плазмохимической обработкой водных растворов [Текст] / О. В. Сергеева, А. А. Пивоваров // Вестник Национального технического университета «ХПИ». Серия: Новые решения в современных технологиях. — 2016. — № 12(1184). — С. 176–180. doi:10.20998/2413-4295.2016.12.26
17. Сергеева, О. В. Теоретический анализ получения высокодисперсных порошков оксидов меди при плазмохимической обработке растворов CuSO_4 [Текст] / О. В. Сергеева, А. А. Пивоваров // Вестник Национального технического университета «ХПИ». Серия: Новые решения в современных технологиях. — 2015. — № 62(1171). — С. 155–159.
18. Чернов, Ф. Н. Экспериментальное исследование разделения методом электрофореза нано- и ультрадисперсных частиц оксида алюминия в водном растворе смеси [Текст] / Ф. Н. Чернов, В. И. Малинин // Вестник Казанского технологического университета. — 2015. — Т. 18, № 14. — С. 87–89.
19. Кравченко, А. В. Макрокинетическая модель газожидкостного плазмохимического реактора [Текст] / А. В. Кравченко, А. Г. Рудницкий, В. Д. Барский, В. С. Кублановский // Вопросы химии и химической технологии. — 2004. — № 5. — С. 226–229.

АНАЛІЗ ПЕРСПЕКТИВИ ОТРИМАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ З'ЄДНАНЬ МЕТАЛІВ МЕТОДОМ ОБРОБКИ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ КОНТАКТНОЮ НЕРІВНОВАЖНОЮ ПЛАЗМОЮ

У даній роботі розглянуті перспективи використання методу обробки розчинів контактною нерівноважною плазмою

зниженого тиску для отримання нанорозмірних з'єднань металів в якості високодисперсних порошків і колоїдних дисперсій. Відзначено, що даний метод має безперечні переваги в плані універсальності, низького енергоспоживання, можливості отримання частинок розміром 10–100 нм з поділом по фракціям.

Ключові слова: контактна нерівноважна плазма, розчин, нанорозмірні з'єднання кобальту, наноз'єднання міді, наносрібло.

Сергеева Ольга Вячеславовна, кандидат технических наук, доцент, кафедра технологии неорганических веществ и экологии, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепр, Украина, e-mail: ov.sergeeva@mail.ru.

Пивоваров Александр Андреевич, доктор технических наук, профессор, кафедра технологии неорганических веществ и экологии, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепр, Украина, e-mail: ov.sergeeva@mail.ru.

гум, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепр, Украина.

Сергеева Ольга Вячеславовна, кандидат технических наук, доцент, кафедра технологии неорганических веществ и экологии, ДВНЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепр, Украина.

Пивоваров Александр Андреевич, доктор технических наук, профессор, кафедра технологии неорганических веществ и экологии, ДВНЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепр, Украина.

Sergeyeva Olga, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine, e-mail: ov.sergeeva@mail.ru.

Pivovarov Alexander, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

УДК 685.34.013.2

DOI: 10.15587/2312-8372.2016.71461

**Петрус Б. Б.,
Козарь О. П.,
Коновал В. П.,
Хімич В. І.**

ОСОБЛИВОСТІ ПРОЕКТУВАННЯ РАЦІОНАЛЬНОЇ ВНУТРІШНЬОЇ ФОРМИ ЛЕГКОАТЛЕТИЧНОГО ВЗУТТЯ ДЛЯ ДІТЕЙ-СПОРТСМЕНІВ 12–16 РОКІВ

В даній статті розглянуто особливості проектування раціональної внутрішньої форми спортивного взуття для дітей-легкоатлетів з покращеними функціонально-експлуатаційними властивостями. Розглянуто розрахунковий та емпіричний шляхи переходу від параметрів стопи до параметрів колодки, проаналізовано інструментальні та безконтактні методи отримання інформації про характеристики рухів спортсменів та розподіл тиску і навантаження на різні частини стопи.

Ключові слова: спортивне взуття, стопа, легка атлетика, проектування, конструкція, раціональна внутрішня форма, біомеханіка.

1. Вступ

Відновлення і нарощення потенціалів взуттєвої галузі передбачає розширення асортименту виробів, до складу якого неодмінно входить і широкий спектр спортивного взуття та забезпечення функціональності, високої міцності, комфортності та високих естетичних показників [1].

Взуття спортсмена кожного виду спорту — це, з одного боку, спеціальне спортивне знаряддя, призначене сприяти підвищенню спортивних досягнень, якості та ефективності тренувального процесу, а з другого боку — це пристосування, яке повинне захищати нижню кінцівку спортсмена від несприятливих дій навколишнього середовища, можливих зіткнень, ударів тощо. Відповідність спортивного взуття стопі та гомілці спортсмена у значній мірі визначає позитивний результат виконання спортивних завдань.

Одним з найпоширеніших видів спорту є легка атлетика, до складу якої належать біг на різні дистанції, спортивна ходьба, стрибки в довжину та висоту, легкоатлетичне багатоборство, кидання списа, диску та інші [2]. Всі види спорту дуже динамічні і характеризуються швидкими переміщеннями та стрибками, що вимагає від спортсменів високої рухової активнос-

ті, витривалості та доброї фізичної підготовленості, а від взуття, що використовується, підвищених вимог до міцності та комфортності [3]. Цим обґрунтовується актуальність проведених досліджень.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

В сучасній технічній літературі є достатньо інформації щодо методів проектування окремих видів спортивного взуття для різних видів спорту. Проте дослідження, які стосуються впливу навантажень на стопу спортсмена в процесі виконання спортивних рухів в біомеханічній системі «стопа — взуття — опора», небагаточисельні. В доступній технічній літературі не виявлено робіт по дослідженню динаміки пристосування до різних фізичних та спеціальних навантажень на нижні кінцівки спортсменів-легкоатлетів. Фізіологічні особливості впливу довготривалих занять легкою атлетикою на організм спортсмена-дитини досліджено також недостатньо. Не виявлено також робіт, пов'язаних з метою проектування раціональної внутрішньої форми спеціального взуття для дітей-легкоатлетів. Морфологічний тип тіла спортсменів-легкоатлетів відрізняється