

ХІМІЧНА ПРОМИСЛОВІСТЬ України

№5(124)

2014

Заснований у вересні 1993 р.
Виходить 6 разів на рік

ЗМІСТ

Економіка і ресурсозбереження

Ковеня Т.В.

Аналіз стану виробництва та споживання основних видів хімічної продукції в Україні в I півріччі 2014 року (обсяги виробництва та реалізації, експортні та імпорتنі поставки, внутрішні, експортні та імпорتنі ціни, світові ціни)..... 3

Нові технологічні процеси

Суберляк О.В., Гриценко О.М., Коваль Ю.Б., Волошкевич П.П.

Металонаповнені гідрогелеві плівки. Закономірності технології одержання відцентровим формуванням 33

Мальований М.С., Синельников О.Д., Харламова О.В., Мальований А.М.

Оптимальні умови отримання енергії із ціанобактерій..... 39

Масюк А.С., Самойлюк Д.С., Левицький В.Є.

Фізико-хімічні закономірності модифікування водорозчинних силікатів полівінілпіролідом 43

Якимечко Я.Б., Чеканський Б.Б.

Негашене вапно. Вплив технологічних факторів та хімічних добавок на гідратацію і структуроутворення 48

Масалітіна Н.Ю., Савенков А.С., Близнюк О.М., Огурцов О.М.

Нітроген(І) оксид. Дослідження процесу одержання шляхом низькотемпературного окиснення аміаку..... 54

Ал-Хаддад Джасим Амир Т., Киселёва-Логинова Е.В.

Взаимодействие малеинового ангидрида с олеиновой кислотой в растворителях и в присутствии катализаторов..... 58

Полімери та композиційні матеріали _____

Маслош В.З., Бурлуцкая Е.В., Маслош О.В., Головненко Н.П.
Структурно-окрашеные водорастворимые смолы.
Получение, синтез и свойства 61

Мінеральні добрива та засоби захисту рослин _____

Вецнер Ю.І., Савенков А.С., Білогур І.С.
Комплексні добрива із збіднених фосфоритів.
Створення технологій отримання 65

Екологія та охорона навколишнього середовища _____

Островка Я.В., Островка В.И., Мороз А.В., Попов Е.В.
Анилин. Извлечение из водных растворов. Сообщение 3.
Извлечение анилина из сточных вод ионным обменом
в динамических условиях 68

Засновники журналу:

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

Друкується згідно з рішенням
ВЧЕНОЇ РАДИ ТОВ "НАУКОВО-ТЕХНІЧНИЙ ЦЕНТР "ВНДХІМПРОЕКТ"
Протокол № 81 від 26.08.2014

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Головний редактор: **Голубов О.Г.**

Заступники головного редактора: Мешков В.В., Піднебесний А.П.

Члени редколегії:

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

Редакція:

Науковий редактор: Оніщенко С.Є.

Технічний редактор: Бабенко Л.Г.

Оригінал-макет: Скочинська Т.М.

Адреса редакції

02002, Київ, вул. М. Раскової, 15

Союз хіміків України

Тел./факс: 516•58•32; e-mail: office@chemunion.org.ua

сайт: www.chemunion.org.ua

Здано до набору 01.09.14. Підп. до друку 29.09.14.
Формат 60×84/8. Друк офсетний. Папір офсетний № 1.
Ум. друк. арк. 8,4. Зам. 0050.
Оригінал-макет та друк — видавництво "ДІА",
м. Київ, вул. Васильківська, 45, тел.: 455•91•52.

Реєстраційне свідоцтво серія КВ № 6887

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



АНАЛІЗ СТАНУ ВИРОБНИЦТВА ТА СПОЖИВАННЯ ОСНОВНИХ ВИДІВ ХІМІЧНОЇ ПРОДУКЦІЇ В УКРАЇНІ В I ПІВРІЧЧІ 2014 РОКУ (ОБСЯГИ ВИРОБНИЦТВА ТА РЕАЛІЗАЦІЇ, ЕКСПОРТНІ ТА ІМПОРТНІ ПОСТАВКИ, ВНУТРІШНІ, ЕКСПОРТНІ ТА ІМПОРТНІ ЦІНИ, СВІТОВІ ЦІНИ)

Т.В. Ковеня

ДП “ Черкаський НДІТЕХІМ”

1. Основні індикативні показники функціонування хімічної галузі України в I півріччі 2014 року

Таблиця 1

Найменування показника	Код КВЕД 009:2010	Одиниця виміру	I півріччя 2014 року	Довідково: I півріччя 2013 року
Кількість підприємств галузі	20+22	підпри- ємств	6348	6500
Кількість промислового персоналу (середня чисельність)	20+22	тис. осіб	131,3	132,4
Середня заробітна плата	20	грн	3836	3589
Індекс промислового виробництва:				
у виробництві хімічних речовин та хімічної продукції	20	%	85,9	81,8
у виробництві гумових та пластмасових виробів	22	%	90,1	100,8
Обсяги реалізації товарної продукції	20+22	млрд грн	32,951	36,845
у т. ч. у виробництві хімічних речовин та хімічної продукції	20	млрд грн	23,389	28,36
у виробництві гумових та пластмасових виробів	22	млрд грн	9,562	8,629
Частка продукції галузі в загальних обсягах реалізації промислової продукції	20+22	%	5,8	6,5
Обсяги експорту товарної продукції галузі		млн дол. США	1445,5	2256,0
Доля експорту в товарному виробництві		%	42,0	54,0
Обсяги реалізації хімічної продукції на внутрішній товарний ринок		млрд грн	19,344	19,356
Обсяги внутрішнього споживання хімічної продукції		млрд грн	54,12	55,45
Обсяги імпортованих поставок хімічної продукції		млн дол. США	3713,8	4517,1
Доля імпорту у внутрішньому споживанні хімічної продукції		%	66,0	66,0
Обсяг нових замовлень на виробництво продукції, у дужках — частка іноземних замовлень	20	млрд грн	19,312 (37,7%)	25,502 (45,6%)
Інвестиції в основний капітал	20+22	млн грн	729,8	1312,6
Прямі іноземні інвестиції, станом на 01.07.2014 р.	20	млн дол. США	1048,0	...
Обсяги виробництва мінеральних добрив (січень–червень 2014 року)		тис. т NPK	997,2	...
Частка імпортованих добрив у споживанні		%	42,0	...
Внутрішнє споживання мінеральних добрив (розрахункове)		тис. т (фізична вага)	2012,0	...
Закуплено мінеральних добрив під весняні польові роботи (дані Мінагропрому)		тис. т NPK	1067,0	...

2. Товарне виробництво, загальний та секторальний аналіз, тенденції

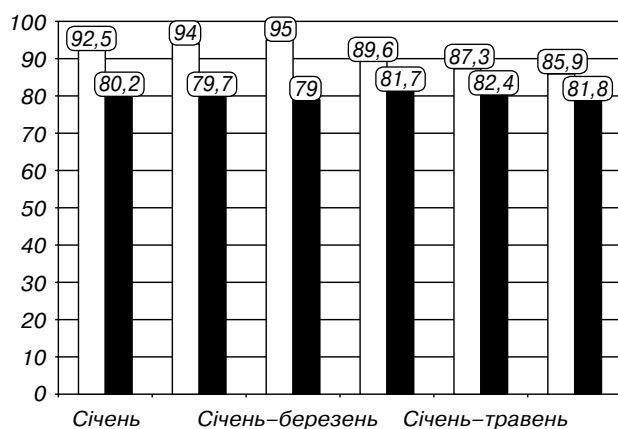
2.1. Загальна динаміка галузевого виробництва

Індекс виробництва хімічних речовин та хімічної продукції склав за підсумками I півріччя 2014 року порівняно з аналогічним періодом 2013 року 85,9%, гумових та пластмасових виробів — 90,1%.

Динаміка індексів промислової продукції у виробництві хімічних речовин та хімічної продукції і гумових та пластмасових виробів у першому півріччі 2014 року приведена на діаграмах 1 та 2.

Основні тенденції:

- У другому кварталі 2014 року в сегменті виробництва хімічних речовин та хімічної продукції порівняно з першим кварталом 2014 року спостерігався більш прискорений спад випуску продукції, темп зниження індексу виробництва за підсумками першого півріччя склав 14,1%.
- Слід взяти до уваги, що в першому півріччі 2013 року була досить низька статистична база. У зв'язку з цим можна констатувати, що порівняно з аналогічним періодом 2012 року індекс виробництва основної хімічної продукції в Україні знизився на 33–36%.
- У виробництві гумових та пластмасових виробів у першому півріччі 2014 року спостерігалася зворотна тенденція. На фоні стагнації виробництва в цьому сегменті в 2013 році, у поточному році спад випуску продукції посилюється та склав за підсумками першого півріччя майже 9%. У другому кварталі не спрацював традиційний сезонний чинник, що свідчить про поглиблення кризи в цьому секторі, який забезпечував



- — Виробництво хімічних речовин та хімічної продукції, I півріччя 2014 року (уточнені дані)
- — Виробництво хімічних речовин та хімічної продукції, I півріччя 2013 року

Діаграма 1. Індекси виробництва хімічних речовин та хімічної продукції в 2013–2014 рр. (I півріччя), %

в Україні випуск кінцевої продукції та продукції з більш високою доданою вартістю.

- Динаміка зниження обсягів виробництва продукції хімічної промисловості починає набувати критичного характеру.

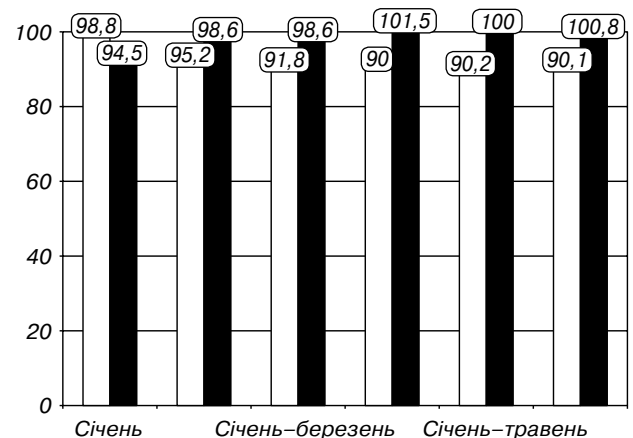
2.2. Секторальне виробництво. Тенденції

2.2.1. Секторальні індекси випуску продукції

Помісячні індекси випуску товарної продукції в розрізі основних секторів галузевого виробництва в першому півріччі 2014 року приведені на діаграмі 3.

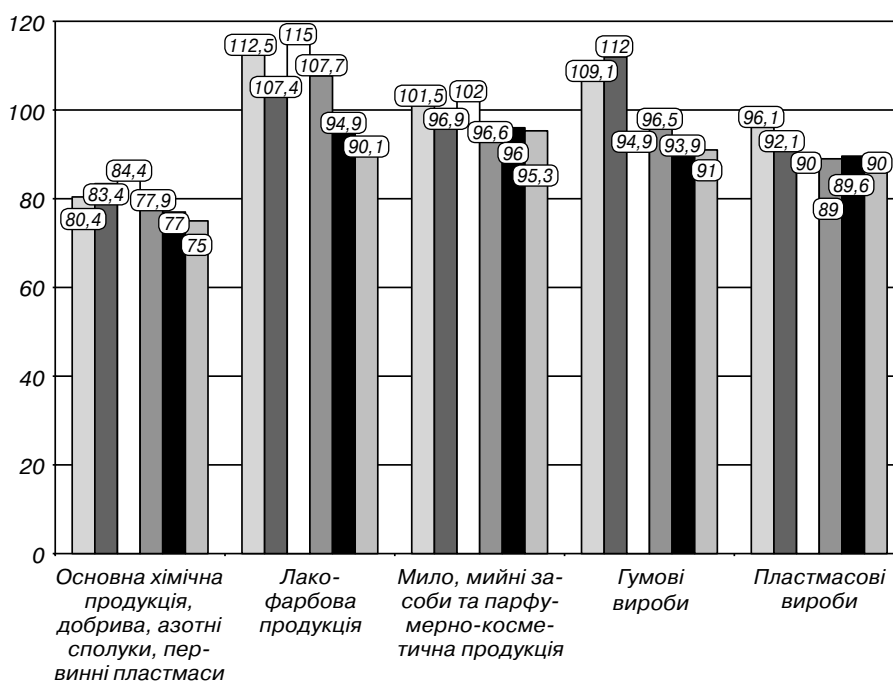
Основні тенденції:

- На кінець першої половини 2014 року в хімічній промисловості зниження обсягів виробництва порівняно з аналогічним періодом 2013 року стало фронтальним, останнім сектором, який здав позиції, стало виробництво лакофарбових матеріалів (–9,9% до січня–червня 2013 року). У першому кварталі 2014 року це був єдиний сектор, де спостерігався стабільний приріст обсягів виробництва (115% до аналогічного періоду 2013 року).
- Найбільш значне зниження обсягів випуску продукції за підсумками першого півріччя 2014 року зафіксовано в секторі основної хімічної продукції (–25%, тут і далі темп спаду до аналогічного періоду 2013 року), найменше зниження — у секторі мийних засобів та парфумерно-косметичної продукції (–4,7%).
- У більшості секторів у другому кварталі 2014 року порівняно з першим кварталом динаміка спаду обсягів випуску товарної продукції подвоїлася.
- У секторі гумових виробів темп спаду обсягів виробництва склав у першому півріччі



- — Виробництво гумових та пластмасових виробів, I півріччя 2014 року (уточнені дані)
- — Виробництво гумових та пластмасових виробів, I півріччя 2013 року

Діаграма 2. Індекси виробництва гумових та пластмасових виробів у 2013–2014 рр. (I півріччя), %



Діаграма 3. Секторальні індекси виробництва хімічної продукції в I півріччі 2014 р., %: □ — Січень; ■ — Січень-лютий; □ — Січень-березень; ■ — Січень-квітень; ■ — Січень-травень; ■ — Січень-червень

2014 року в порівнянні з аналогічним періодом 2013 року 9%, пластмасових виробів — майже 10%. У секторі пластмасових виробів це найвищий темп спаду за останні п'ять років.

- У багатьох секторах та виробництвах на кінець періоду накопичилися більш ніж місячні товарні запаси нереалізованої продукції. Сезонний чинник через низький попит не спрацював, і рівень затовареності продовжує рости. Отже, зниження обсягів випуску продукції супроводжувалося ще більш значним скороченням обсягів реалізації товарної продукції.

2.2.2. Дані щодо обсягів виробництва хімічної продукції (основні товарні групи та види хімічної продукції)

2.2.2.1. Зведені дані

Дані щодо обсягів виробництва основних видів хімічної продукції в натуральному вимірі в Україні в першому півріччі 2014 року в порівнянні з першим півріччям 2013 року наведені в табл. 2.

Зниження обсягів виробництва в натуральних показниках також спостерігалось в переважній частині видів хімічної продукції, найбільш відчутний темп спаду показали виробництва первинних пластмас (навіть з урахуванням низь-

Таблиця 2

Дані щодо обсягів виробництва основних видів хімічної продукції в I півріччі 2014 р.

Найменування виду продукції	Одиниця виміру	I півріччя 2014 р.	% до I півріччя 2013 р.
Соляна кислота	тис. т	29,443	90,9
Сірчана кислота	тис. т	255,017	86,4
Азотна кислота	тис. т	855,0	52,6
Каустична сода	тис. т	...	
Технічний вуглець	тис. т	29,4	81,4
Аміак синтетичний	тис. т	1780,7	62,9
Рідкий технічний аміак	тис. т	118,8	100,92
Карбамід	тис. т	1280,2	65,5
Нітрат амонію	тис. т	787,6	58,8
Сульфат амонію	тис. т	135,2	86,9
Вапняно-аміачна селітра	тис. т	130,32	102,4

Закінчення табл.2

Найменування виду продукції	Одиниця виміру	I півріччя 2014 р.	% до I півріччя 2013 р.
КАС	тис. т	...	
Сульфат калію	тис. т	...	
Комплексні добрива	тис. т	66,9	78,4
Амофос	тис. т	7,56	...
Бензол (чистотою більше 95%)	тис. т	56,709	100,3
Бензол (чистотою менше 95%)	тис. т	88,054	88,7
Оцтова кислота	тис. т	41,4	56,2
Формальдегід, ацетальдегід	тис. т	9,796	38,4
Етилацетат	тис. т	11,768	59,4
Метанол	тис. т	...	
Капролактам	тис. т	–	
Полістирол	тис. т	2,069	36,0
Полівінілхлорид (з ПВХ-пластикатом)	тис. т	30,597	90,0
Карбамідоформальдегідні смоли	тис. т	68,961	89,6
Пінополіуретани	тис. т	12,118	112,3
Первинні пластмаси	тис. т	116,796	84,2
Хімічні засоби захисту рослин	тис. т	4,260	157,4
ЛФМ на водній основі	тис. т	40,279	93,5
ЛФМ на органічній основі	тис. т	42,971	86,5
Сикативи готові	тис. т	29,583	96,2
Пігментний двоокис титану	тис. т	9,4*	79,8
Барвники синтетичні	тис. т	2,563	74,5
Мийні засоби та засоби для чищення	тис. т	117,0	91,3
ПАР	тис. т	3,817	94,2
Нитки хімічні синтетичні	тис. т	4,867	78,1
Шини нові	тис. шт.	...	
Шини нові для легкових автомобілів	тис. шт.	...	
Шини для автобусів, вантажних автомобілів або літаків	тис. шт.	37,6	86,8
Шини для сільськогосподарських транспортних засобів	тис. шт.	116,7	133,8
Труби, трубки, шланги гумові	тис. т	0,953	87,0
Стрічки конвеєрні або паси привідні	тис. т	2,877	89,7
Вироби з вулканізованої гуми	тис. т	5,736	77,7
Труби, трубки, шланги із пластмас	тис. т	7,281	82,3
Вироби із пористих пластмас	тис. т	9,485	88,3
Вироби з неармованих пластмас	тис. т	82,679	88,0
Мішки та пакети поліетиленові	тис. т	23,740	85,1
Коробки, ящики пластмасові	тис. т	6,002	88,3
Бутлі, флакони, пляшки пластмасові	млн шт.	1665	92,4
Будівельні вироби пластмасові	тис. т	13,875	122,0
Блоки дверні та віконні із ПВХ	тис. шт.	414,1	97,1

кої статистичної бази попереднього року) — 15,8% (тут і далі темп спаду фізичних обсягів виробництва в першому півріччі 2014 року до відповідного періоду 2013 року), значна частина виробництв органічної хімії — від 10 до 28%, синтетичного аміаку — 37,1%, карбаміду — 34,5%, аміачної селітри — 41,2%, більшості видів гумових виробів (крім шин) — від 8 до 35%, пластмасових виробів — від 3 до 18% та ін.

У той же час деяка частина виробництв продемонструвала приріст товарного виробництва. Однак можна констатувати, що це окремі точкові виробництва (виробництво будівельних виробів із пластмас (+22%), пінополіуретани (+12,3%), шини для сільськогосподарських транспортних засобів (+33,8%), тканини текстильні прогумовані (+4,9%)).

У названих секторах це був, в основному, відновлювальний приріст випуску продукції на фоні значного зниження обсягів виробництва продукції в минулому році і тим самим сформованої низької статистичної бази та/або сезонне збільшення випуску продукції.

Водночас слід відзначити, що навіть сектори і виробництва, які випускають продукцію еластичного попиту, за підсумками першого півріччя 2014 року понесли значні втрати через зниження попиту та погіршення транспортної логістики.

2.2.2.2. Аналітичні дані: аміак та азотні добрива

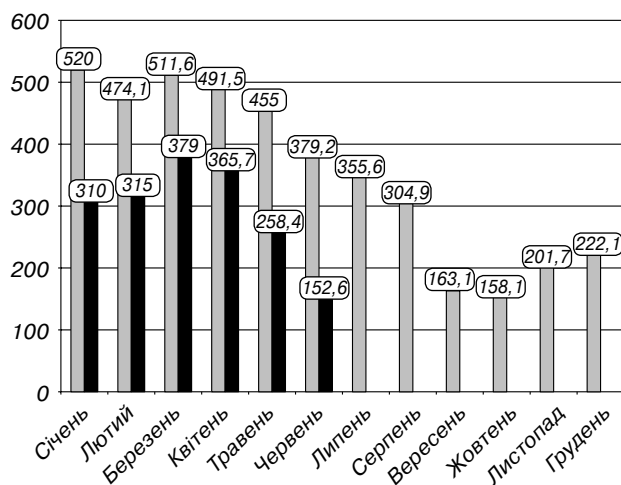
Найбільший “удар” по показниках товарного виробництва галузі спричинило перманентне функціонування виробництв з випуску аміаку та азотних добрив у січні–червні 2014 року.

У зв’язку з цим відстежується пряма кореляція між динамікою виробництва азотовмісної продукції та загальним трендом виробництва хімічної продукції в Україні. Дані щодо помісячних обсягів виробництва аміаку та азотних добрив в Україні в 2014 році приведені на діаграмах 4 і 5.

У березні–квітні 2014 року сезонний чинник та відповідно ситуаційне покращання зовнішньої кон’юнктури обумовили збільшення обсягів виробництва синтетичного аміаку, карбаміду, сульфату амонію, вапняно-аміачної селітри.

Однак нарощення обсягів виробництва азотних добрив було зорієнтовано переважно на внутрішній товарний ринок. З березня 2014 року світові ціни на азотні добрива (насамперед, карбамід та аміачну селітру) почали “просідати”, що не дало можливості підтримати ріст випуску продукції за рахунок збільшення експортних поставок.

Слід відзначити, що цінова кон’юнктура на світовому ринку азотовмісної продукції в поточному році не була симетричною. Це обумо-



Діаграма 4. Помісячне виробництво синтетичного аміаку в Україні в 2013 році та I півріччі 2014 року, тис. т: □ — 2013 р.; ■ — 2014 р.

вило кон’юнктурне зменшення/збільшення випуску синтетичного аміаку, карбаміду, аміачної селітри під тиском профіциту азотних добрив на світовому ринку.

З іншого боку, військові дії в Луганській та Донецькій областях призвели до зупинки в травні 2014 року ПАТ “Концерн Стирол”, ПрАТ “Северодонецьке об’єднання АЗОТ”, які виробляють значну групу азотної продукції, що відбилося на динаміці секторального виробництва.

2.2.2.3. Аналітичні дані: первинні пластмаси та вироби із пластмас

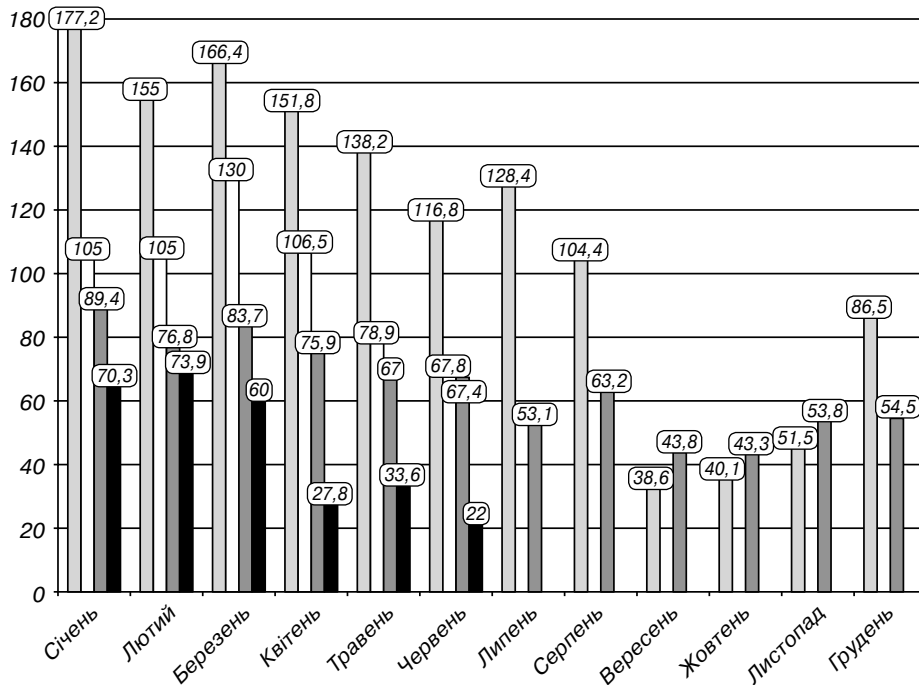
У 2014 році в Україні продовжується скорочення виробництва первинних пластмас. За підсумками першого півріччя 2014 року обсяги виробництва первинних пластмас в Україні склали 116,8 тис. т, що становить 84,2% до аналогічного періоду 2013 року.

Найбільш істотне скорочення обсягів випуску продукції спостерігалось у виробництві карбамідоформальдегідних смол (–10,4%), полівінілхлориду в первинних формах (–10%), полістиролу (–64%) та ін.

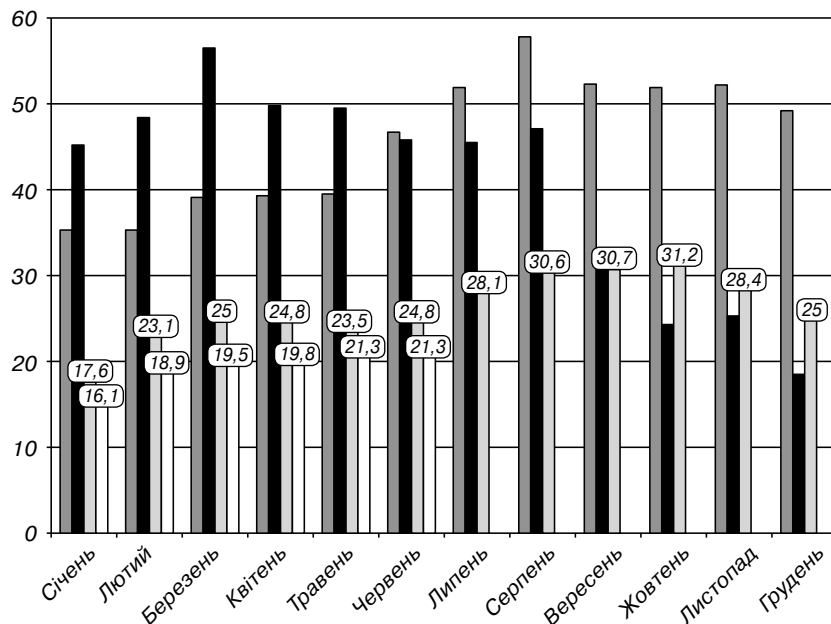
Одним із небагатьох виробництв, де в поточному році мав місце приріст товарного виробництва, був випуск пінополіуретану (112,3% до аналогічного періоду 2013 року).

Динаміка помісячного виробництва первинних пластмас в Україні в 2011–2014 рр. показана на діаграмі 6.

У першому півріччі поточного року спостерігався історично найнижчий рівень випуску первинних пластмас за останні п’ять років у помісячному зрізі. Одна із основних причин вже традиційна — триваюча зупинка виробництва первинних пластмас у ТОВ “Карпатнафтохім”. Відповідно в 2014 році в Україні не функціонували виробництва поліетилену та суспензійного полівінілхлориду.



Діаграма 5. Помісячна динаміка виробництва азотних добрив в Україні в 2013 році і I півріччі 2014 р., тис. т N₂:
 ■ — Карбамід, 2013 р.; □ — Карбамід, 2014 р.; ■ — Нітрат амонію, 2013 р.; ■ — Нітрат амонію, 2014 р.



Діаграма 6. Помісячне виробництво первинних пластмас в Україні в 2011–2014 рр., тис. т: ■ — 2011 р.; ■ — 2012 р.; □ — 2013 р.; □ — 2014 р. (I півріччя)

З іншого боку, скорочення випуску первинних пластмас в Україні в січні–червні 2014 року було обумовлено зниженням попиту з боку переробників пластмас. Виробництво виробів із пластмас через свою диверсифікованість та “прив’язаність” до багатьох переробних галузей промисловості є досить чутливим до економічної ситуації в країні.

Обсяги виробництва виробів із пластмас у січні–червні 2014 року порівняно з аналогічним

періодом 2013 року скоротилися у вартісних показниках на 10%. У натуральних показниках у розрізі окремих видів продукції темп спаду склав від 3 до 18%.

Найбільш відчутний спад спостерігався у виробництві пластмасових виробів будівельного призначення (покриття для підлоги, шпалери — на 13,8%, санітарно-технічні вироби із пластмас — на 17,8%, лінолеум — на 16,8%, труби — на 17,7%, блоки дверні та віконні з ПВХ — на 2,9% та ін.).

Найбільш стійкий сектор — виробництво пакувальних виробів — в аналізованому періоді також суттєво скоротило випуск продукції — від 5 до 12%.

Незважаючи на сезонний чинник, у цьому сегменті на кінець червня 2014 року на складах підприємств накопичилися значні товарні запаси виробів із пластмас (у середньому на рівні місячного та більше обсягу виробництва), що свідчить про наявність наростаючої проблеми збуту продукції.

Певною мірою формування товарних запасів було обумовлено відкладеним очікуваним сезонним попитом. Однак основним чинником у цьому сегменті стало зменшення поточного попиту з боку промислових та побутових споживачів.

2.2.2.4. Аналітичні дані: хімічні продукти споживчого призначення

У першому кварталі 2014 року відносно стабільним було виробництво хімічної продукції споживчого призначення. У другому кварталі 2014 року ситуація погіршилась, хоча динаміка скорочення обсягів виробництва хімічної продукції споживчого призначення залишається більш уповільненою, ніж хімічної сировини та напівсировини.

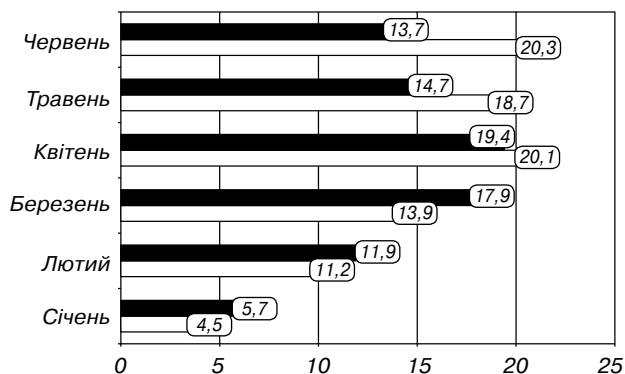
Цьому сприяли два чинники — еластичність споживчих ніш та передсезонні накопичення продукції в умовах очікуваної подальшої девальвації гривні та сезонного росту попиту. У той же час знижена купівельна спроможність не забезпечила “перетікання” виробництва в реалізацію товарної продукції.

Обсяг виробництва лакофарбових матеріалів (ЛФМ) склав у січні–червні 2014 р. 83,25 тис. т та зменшився порівняно з аналогічним періодом 2013 року на 9%. При цьому випуск ЛФМ на водній основі склав 40,3 тис. т та зменшився порівняно з відповідним періодом минулого року на 6,5%. Ще більш суттєво скоротилося виробництво ЛФМ на органічній основі — до 43 тис. т (–13,5%). На 3,8% скоротився випуск готових сикативів (до 29,6 тис. т).

Слід відзначити, що значне скорочення виробництва ЛФМ в Україні розпочалося, незважаючи на сезонну активність, у травні–червні 2014 року. Так, зокрема, у червні 2014 року порівняно з аналогічним періодом минулого року обсяги виробництва ЛФМ скоротилися майже на 33% (діаграма 7).

У другому кварталі 2014 року тривало зниження обсягів виробництва мийних засобів та засобів для чищення. За підсумками першого півріччя випуск продукції в цьому сегменті зменшився порівняно з відповідним періодом 2013 року до 117,0 тис. т (на 8,7%).

На 5,8% скоротилося виробництво ПАР. Дані щодо помісячного виробництва мийних



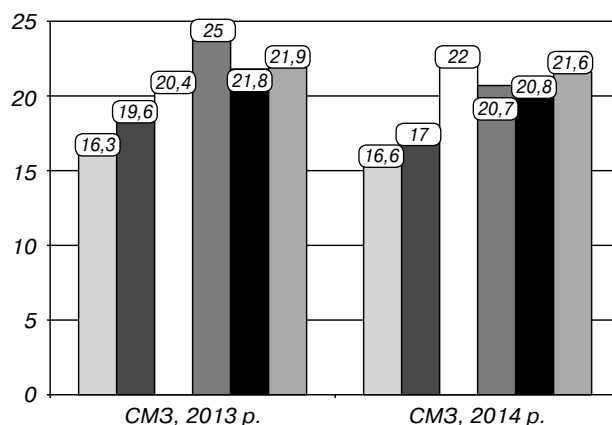
Діаграма 7. Виробництво лакофарбових матеріалів (органорозчинні та водорозчинні лакофарбові матеріали) в Україні в I півріччі 2013–2014 рр., тис. т: ■ — ЛФМ, 2014 р.; □ — ЛФМ, 2013 р.

засобів та засобів для чищення в Україні в січні–червні 2014 року приведені на діаграмі 8.

Відчутний спад показали також сектори виробництва шин для легкових автомобілів (–15%), виробів із пластмас (у розрізі окремих видів продукції від 3 до 18%), виробів із гуми (у розрізі окремих видів продукції від 5 до 25%).

Аналогічна тенденція спостерігається і у випуску парфумерно-косметичної продукції, по основних видах продукції діапазон зниження обсягів виробництва продукції в натуральних показниках становив від 5 до 20%.

Слід відзначити наявність певних “ножиць” між обсягами випуску та реалізації хімічної продукції споживчого призначення. Товарні запаси нереалізованої продукції в очікуванні відкладеного попиту та сезонної активності на ринку виросли на кінець першого кварталу до місячного та більше обсягу. Однак упродовж другого кварталу товарні запаси практично не зменши-



Діаграма 8. Помісячна динаміка виробництва синтетичних мийних засобів та засобів для чищення в Україні в 2013–2014 рр. (I півріччя), тис. т: □ — Січень; ■ — Лютий; □ — Березень; ■ — Квітень; ■ — Травень; □ — Червень

лись, що обумовило в умовах затовареності та відсутності очікуваного попиту необхідність зниження обсягів випуску продукції.

Таким чином, випуск хімічної продукції споживчого призначення, попит на яку є досить еластичним, у другому кварталі почав скорочуватися, що свідчить про глибокі негативні економічні процеси, які зачепили не лише промислову переробку, а й обмежили побутове споживання.

2.2.3. Реалізація хімічної продукції

Обсяги реалізації хімічної продукції та хімічних речовин склали в першому півріччі 2014 року в д. ц. 23,39 млрд грн, гумових та пластмасових виробів — 9,56 млрд грн. Це становить відповідно 82 та 108% до першого півріччя 2013 року.

Помісячна динаміка обсягів реалізації хімічних речовин та хімічної продукції в першому півріччі 2014 року в порівнянні з аналогічним періодом 2013 року показана на діаграмі 9.

Лише в березні та травні 2014 року обсяги виробництва хімічних речовин та хімічної продукції наблизилися до аналогічного періоду 2013 року. В інших місяцях 2014 року розрив цього показника з минулорічним був значним.

Найбільш відчутно в поточному році скоротилися обсяги реалізації продукції основної хімії — більш ніж на 25%.

Слід відзначити, що фактичне скорочення обсягів реалізації хімічних речовин та хімічної продукції з урахуванням інфляційної складової та росту промислових цін (січень–червень 2014 року — 110,9%), становило в аналізованому періоді не менше 25–30%.

Помісячна динаміка реалізації гумових та пластмасових виробів у першому півріччі 2014 року була нестійкою. У той же час обсяги

реалізації гумових та пластмасових виробів з урахуванням сезонного чинника у квітні–червні 2014 року збільшилися, та за підсумками півріччя ці показники перевищили минулорічні відповідно на 5,6 та 18%.

З іншого боку, на ріст обсягів реалізації продукції в цьому сегменті ключовий вплив мала також цінова інфляція, яка становила від 110 до 120%. З урахуванням цінового чинника можна констатувати, що фактичний сезонний приріст обсягів реалізації продукції був відсутній, спад продажів становив в аналізованому періоді до 5–8%.

Помісячна динаміка реалізації гумових та пластмасових виробів у 2013–2014 рр. показана на діаграмі 10.

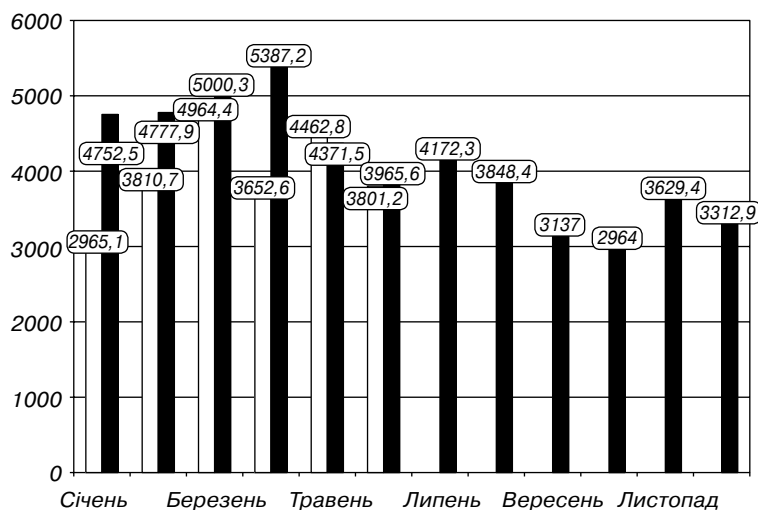
Доля експорту в галузевому товарному виробництві в I півріччі 2014 року становила 42%, цей показник значно знизився порівняно з аналогічним періодом 2013 року (54%).

2.2.4. Структура реалізації хімічної продукції

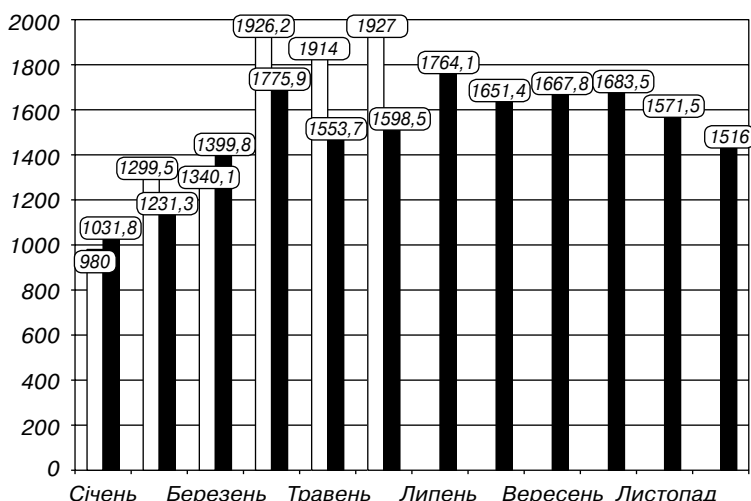
Динаміка помісячних обсягів відвантаження хімічної продукції вітчизняного виробництва на експорт та внутрішній товарний ринок у I півріччі 2014 року показана на діаграмі 11.

Слід констатувати, що упродовж другого кварталу поточного року обсяги відвантаження хімічної продукції на експорт та внутрішній товарний ринок суттєво скоротилися. Причому динаміка зниження обсягів відвантаження хімічної продукції на експорт набула більшої активності, ніж поставки на внутрішній ринок.

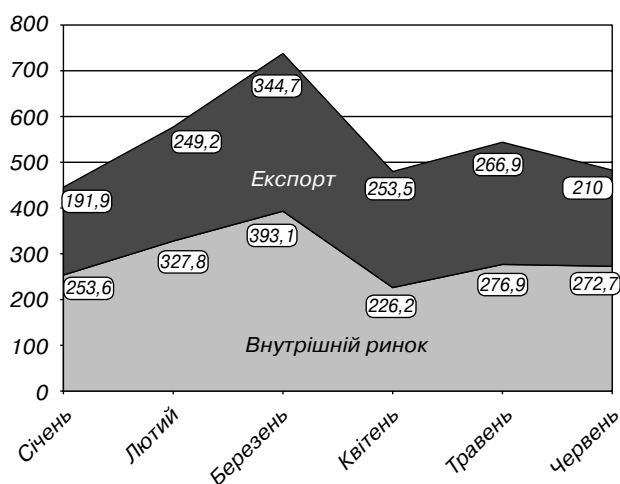
Аналіз товарних запасів на кінець червня 2014 року показав, що по багатьох видах хімічної продукції на складах підприємств галузі накопичилися більш ніж місячні залишки готової продукції. Сезонний попит “не з’їв” товар-



Діаграма 9. Помісячні обсяги реалізації хімічних речовин і хімічної продукції в 2013 році і I півріччі 2014 р.: □ — Обсяг реалізації хімічних речовин і хімічної продукції в 2014 році, млн грн; ■ — Обсяг реалізації хімічних речовин і хімічної продукції в 2013 році, млн грн



Діаграма 10. Обсяги реалізації гумових та пластмасових виробів в Україні в 2013 році і I півріччі 2014 р.: □ — Обсяг реалізації гумових та пластмасових виробів у 2014 році, млн грн; ■ — Обсяг реалізації гумових та пластмасових виробів у 2013 році, млн грн



Діаграма 11. Помісячна структура реалізації галузевої продукції в I півріччі 2014 року, млн дол. США

ні запаси, вони продовжують накопичуватися, і ця тенденція призведе до подальшого скорочення обсягів виробництва в умовах зниження неактуального попиту.

3. Зовнішньоторговельний обіг у сегменті хімічної продукції

3.1. Експорт

Обсяги експорту хімічної продукції склали в січні–червні 2014 року, за попередніми даними, 1445,5 млн дол. США, що становить 64% до аналогічного періоду 2013 року (2256,0 млн. дол. США). Таким чином, скорочення експортних поставок у вартісних показниках склало в січні–червні 2014 року порівняно з відповідним періодом минулого року 36%.

У розрахунок показника експортних поставок хімічної та нафтохімічної продукції з України в січні–червні 2014 року (та за відповідний період 2013 року) для коректності не включений

експорт корунду та урану, які проходять по товарній групі 28 “Продукти неорганічної хімії”.

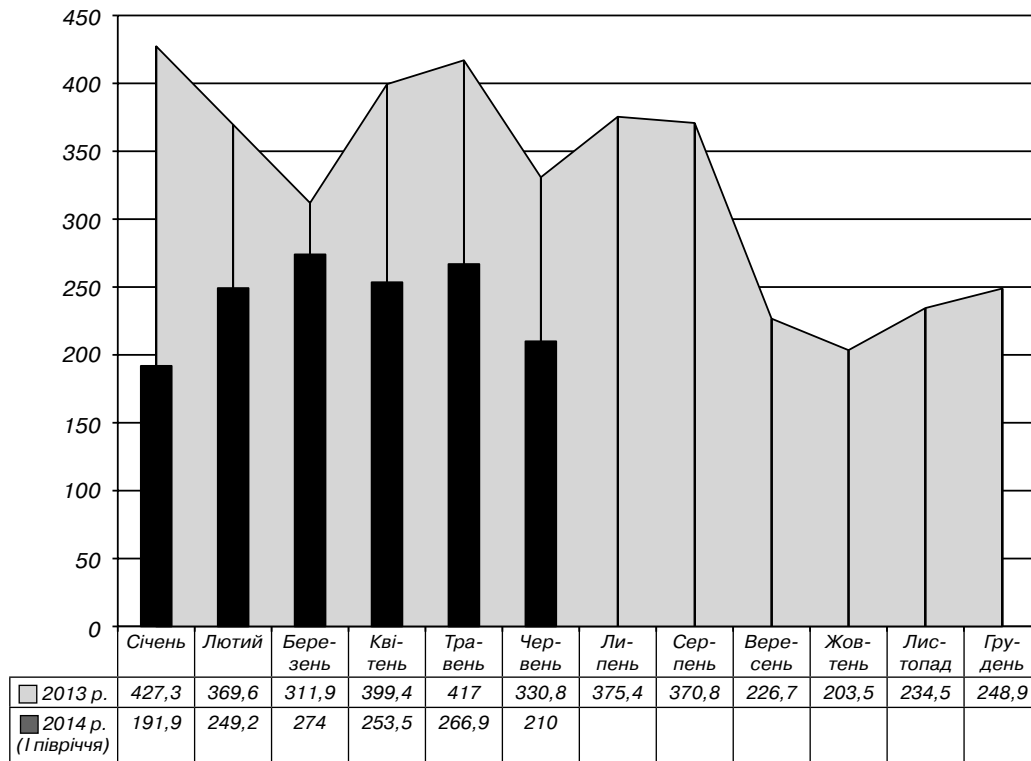
Помісячна динаміка експортних поставок хімічної та нафтохімічної продукції з України в 2014 році в порівнянні з аналогічним періодом 2013 року приведена на діаграмі 12.

У переважній більшості товарних груп експорт продукції у вартісних показниках або ж стагнував, або ж зменшився на 20–60%. Найбільш суттєво скоротився експорт продукції неорганічної хімії, мінеральних добрив, тобто тих товарних груп, які традиційно домінують у структурі українського хімічного експорту. Сезонний ріст експортних поставок синтетичного аміаку та частково мінеральних добрив у березні та квітні–травні 2014 року лише частково вплинув на динаміку кумулятивного показника експорту хімічної та нафтохімічної продукції. У червні експорт мінеральних добрив відновив своє падіння, експорт синтетичного аміаку не здійснювався.

За підсумками січня–травня 2014 року порівняно з аналогічним періодом 2013 року обсяги експорту продукції неорганічної хімії у вартісних показниках зменшилися майже в 1,7 раза (відповідно 431,2 та 731,7 млн дол. США).

Основна причина — скорочення обсягів експорту синтетичного аміаку. У січні–травні 2014 року експорт аміаку з України зменшився порівняно з аналогічним періодом 2013 року більш ніж в 1,9 раза в натуральних показниках (з 892,4 до 460,6 тис. т) і більш ніж у 2,3 раза у вартісних показниках (з 463,53 до 201,1 млн дол. США). Середня експортна ціна у вищезазначених співставних періодах знизилася з 519 до 436 дол. США/т.

Майже в два рази скоротився також експорт мінеральних добрив. Так, зокрема, експорт азотних добрив зменшився в січні–травні



Діаграма 12. Експорт хімічної та нафтохімічної продукції з України в 2013–2014 рр., млн дол. США

2014 року порівняно з аналогічним періодом 2013 року у вартісних показниках в 1,9 раза (з 750,4 до 387,9 тис. дол. США), у натуральних показниках — в 1,7 раза (з 948,5 до 556,7 тис. т у 100% N₂).

Найбільш суттєво в січні–травні 2014 року порівняно з аналогічним періодом 2013 року скоротився експорт аміачної селітри — майже в 3 рази (з 366 до 126,8 тис. т у фізичній вазі). Експортні поставки карбаміду в аналізованому періоді також скоротилися майже в 1,7 раза (з 1639,6 до 970 тис. т).

Ріст експортних поставок сульфату амонію та кальциновано-аміачної селітри в червні 2014 року припинився, і за підсумками першого півріччя незначний приріст (+8,6% у фізичній вазі) показав лише експорт кальцієво-аміачної селітри, усі інші види мінеральних добрив знизили експортні поставки.

Стагнували експортні поставки в товарних групах мийних засобів та засобів для чищення, на 10–25% скоротився експорт первинних пластмас і виробів із пластмас, лакофарбових матеріалів, шин та гумових виробів. Таке фронтальне зменшення експортних поставок спостерігається вперше після кризового пікового 2009 року.

Структура експорту хімічної продукції з України в першому півріччі 2014 року порівняно з аналогічним періодом 2013 року дещо змінилася. Близько 60% сукупного експорту становили чотири основні продукти: карбамід

(25%), синтетичний аміак (19%), пігментний двоокис титану (11%), шини (4%). Загальна частка експорту мінеральних добрив становила в сукупному хімічному експорті в аналізованому періоді майже 30%.

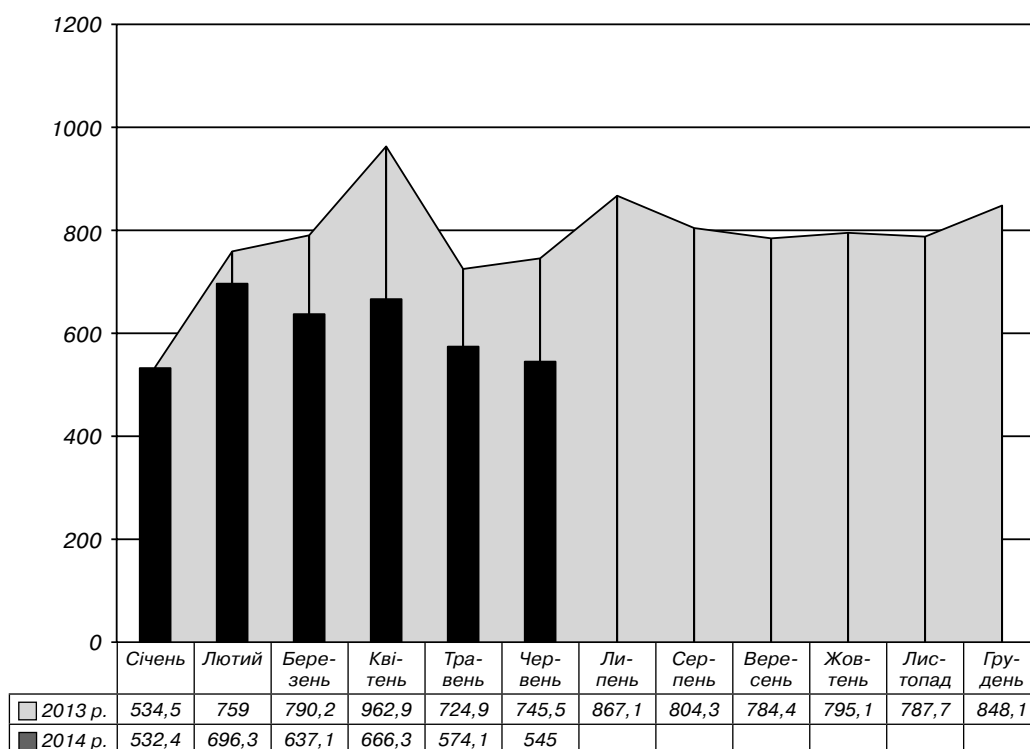
Тим самим тенденція до звуження товарної структури хімічного експорту з України та посилення моноекспортної направленості виробництва проявили себе і в поточному році, і саме вони вплинули на динаміку формування показників експортних поставок галузевої продукції.

Слід відзначити, що кількісні та структурні зміни в експорті хімічної продукції з України були також обумовлені в аналізованому періоді змінами в національній митній статистиці через переведення частково обліку зовнішньоторговельних операцій суб'єктів АР Крим з митної статистики України в митну статистику РФ.

3.2. Імпорт

Імпорт хімічної продукції в Україну в першому півріччі 2014 року склав, за попередніми даними, 3713,8 млн дол. США та зменшився порівняно з аналогічним періодом 2013 року на 17,8% (I півріччя 2013 року — 4517,1 млн дол. США).

У січні 2014 року обсяги імпорту хімічної продукції в Україну відповідали січню 2013 року (діаграма 13), починаючи з лютого 2014 року, під впливом процесів, обумовлених девальвацією гривні, політичної та економічної нестабільності, імпорتنі поставки набули нестійкого характеру та почали скорочуватися.



Діаграма 13. Імпорт хімічної та нафтохімічної продукції в Україну в 2013 році і I півріччі 2014 року, млн дол. США

Найбільш істотне зниження імпорتنих поставок хімічної та нафтохімічної продукції спостерігалось в сегментах, для яких такі процеси ніколи не були характерними: первинні пластмаси та вироби із пластмас, шини, гумові вироби, мінеральні добрива.

Так, зокрема, імпорт в Україну пластмас та виробів із пластмас у січні–травні 2014 року порівняно з аналогічним періодом 2013 року зменшився у вартісних показниках на 17,4% (з 1712 до 1413,7 млн дол. США), шин — майже на 40% (з 244,9 до 148,2 млн дол. США), гумових виробів — на 23,2% (з 223,4 до 171,6 млн дол. США), мінеральних добрив — на 33,1% (з 416,5 до 278,6 млн дол. США).

Слід відзначити, що за підсумками першого півріччя 2014 року імпорт азотних добрив в Україну порівняно з аналогічним періодом 2013 року дещо виріс у натуральних показниках (із 126 до 127 тис. т в N_2) та зменшився у вартісних показниках (із 108,8 до 96,9 млн дол. США).

При цьому суттєвий ріст імпорتنих поставок азотних добрив зафіксований лише в сегменті аміачної селітри (із 113,1 до 158,0 тис. т) та кальцієво-аміачної селітри (з 34 до 57,8 тис. т). Збільшилися імпорتنі поставки як з РФ, так і із Казахстану.

Водночас у першому півріччі 2014 року суттєво скоротився імпорт в Україну комплексних добрив, зокрема, нітроамофоски (з 457 до 396,2 тис. т), амофосу (з 60,0 до 14,8 тис. т).

Така тенденція була частково обумовлена перманентним ростом внутрішнього виробництва комплексних добрив, частково — звуженням внутрішнього ринку та внутрішнього попиту.

Більш уповільнене скорочення імпорتنих поставок спостерігалось в таких товарних групах, як мийні засоби та засоби для чищення — на 13%, продукція органічної хімії — на 4,1%, лакофарбові матеріали — на 15%.

У цілому зменшення імпорту хімічної продукції в Україну в другому кварталі набуло фронтального характеру, практично не залишилося жодної значимої товарної групи, де б спостерігався приріст імпорتنих поставок як у вартісних, так і в натуральних показниках.

Обсяги імпорту хімічної продукції в Україну в I півріччі 2014 року суттєво перевищили обсяги товарного виробництва в доларовому еквіваленті (відповідно 3713,8 та 3187 млн дол. США), що свідчить про посилення рівня імпортозалежності внутрішнього товарного ринку на фоні його звуження.

Частка імпортової продукції в структурі внутрішнього товарного ринку становила в аналізованому періоді 66% та залишилася на рівні аналогічного періоду 2013 року.

Скоріш за все, така тенденція буде зберігатися й надалі. У переважній частині сегментів імпортна хімічна продукція в поточному році зберегла свої позиції і в умовах світової стагнації хімічного ринку буде старатися закріпитися

на ринку України, використовуючи інструмент гнучкої цінової та маркетингової політики.

Водночас нестабільність валютного ринку, наявність обов'язкового режиму продажу 50% валютних надходжень, скорочення внутрішнього виробництва, яке прив'язано до імпортової сировини та напівсировини, економічна та політична нестабільність, зниження купівельної спроможності юридичних та фізичних осіб деструктивним чином впливають на наповнення та цінові тренди на внутрішньому товарному ринку хімічної продукції.

“Просідання” внутрішнього ринку в умовах його високої імпортозалежності веде до скорочення обсягів імпортованих поставок.

Структура імпорту хімічної та нафтохімічної продукції в Україну в I півріччі 2014 року порівняно з аналогічним періодом 2013 року змінилася, що свідчить про суттєві зміни в попиті та пропозиції, які відбуваються на внутрішньому товарному ринку. Разом з тим, структурні зміни обумовлені також ціновими коливаннями на імпортовану продукцію.

У структурі імпорту продовжують домінувати вироби із пластмас та первинні пластмаси. Водночас сумарна частка цих товарних груп у загальному хімічному імпорті продовжує скорочуватися та становила в аналізованому періоді 35% (січень–червень 2013 року — 38%).

Стойкі позиції в імпорті, як і раніше, займають хімічні засоби захисту рослин (12%), мінеральні добрива (7,2%), шини (5,8%), лакофарбові матеріали (3%) та інші товарні групи хімічних продуктів. У цілому намітилася тенденція до скорочення імпортованих поставок хімічної продукції для машинобудування, будівництва тощо. З іншого боку, відновилося зменшення імпорту хімічної продукції преміум-класу та дорогих (елітних) товарних марок.

3.3. Зовнішньоторговельний обіг

Зовнішньоторговельний обіг у сегменті хімічної та нафтохімічної продукції скоротився в I півріччі 2014 року порівняно з аналогічним періодом 2013 року на 23,3% — з 6705,5 до 5144,2 млн дол. США.

Негативне зовнішньоторговельне сальдо в сегменті хімічної та нафтохімічної продукції, хоча і є значним, призупинило свій ріст та склало за підсумками першого півріччя 2014 року близько 2283,4 млн дол. США (I півріччя 2013 р. — 2328,7 млн дол. США).

Стагнація негативного сальдо в 2014 році порівняно з попереднім роком обумовлена паритетним скороченням експортних та імпортованих поставок.

Позитивне зовнішньоторговельне сальдо збереглося в I півріччі 2014 року лише в трьох товарних групах: барвники та пігменти (+111,2 млн дол. США, за рахунок пігментного

диоксида титану), продукція неорганічної хімії (+169,0 млн дол. США, без урахування експорту корунду та урану). У сегменті мінеральних добрив вперше за останні десять років позитивне зовнішньоторговельне сальдо є мінімальним (+143,0 млн дол. США).

Рішенням Міжвідомчої комісії з міжнародної торгівлі від 8 липня 2014 року введено нове антидемпінгове мито щодо імпорту аміачної селітри російського виробництва в Україну. Мито на нітрат амонію збільшилося практично в 3 рази: з 11,91 до 36,03%, і його дія продовжена на 5 років. Зокрема, мито на ввезення аміачної селітри виробництва ВАТ “Дорогобуж” збільшено з 9,76 до 20,51%.

Для найбільшого постачальника азотних добрив в Україні — компанії МХК “ЄвроХім” — мито збільшено з 10,78% до загальноприйнятих 36,03%. Введено також антидемпінгове імпортове мито (55,29%) на трикомпонентні комплексні добрива з Білорусі. У III кварталі можливе введення антидемпінгового мита на поставки комплексних добрив з РФ.

Названі заходи, за умови їх ефективності, можуть призвести до зменшення імпорту мінеральних добрив в Україну та покращити зовнішньоторговельне сальдо в сегменті мінеральних добрив на користь виробників українського виробництва.

Усі інші товарні групи мали в січні–березні 2014 року стійке негативне зовнішньоторговельне сальдо, найбільш значимим воно було в сегменті первинних пластмас (–554 млн дол. США), виробів із пластмас (–401,3 млн дол. США), хімічних засобів захисту рослин (–419 млн дол. США), продукції органічної хімії (–226,4 млн дол. США), шин (–102,6 млн дол. США).

4. Внутрішнє споживання, тенденції

4.1. Загальна характеристика та тенденції

Обсяг внутрішнього товарного ринку хімічної продукції склав у першому півріччі 2014 року, за попередніми розрахунками ДП “Черкаський НДІТЕХІМ”, близько 5,27 млрд дол. США (54,12 млрд грн).

Порівняно з аналогічним періодом минулого року встановлене розрахункове внутрішнє споживання хімічної продукції в Україні зменшилось у доларовому еквіваленті на 24,6% (на 1,73 млрд дол. США.), у гривневому еквіваленті зменшилось на 2,4%.

Зрозуміло, що реальне зменшення ємкості внутрішнього товарного ринку є ще більш значимим, враховуючи інфляційну складову та середній індекс росту внутрішніх цін на хімічну продукцію. Реальне “просідання” внутрішнього товарного ринку хімічної продукції в більшості товарних сегментів склало в I півріччі поточного

року у вартісних показниках від 10 до 40%, у фізичних показниках — від 5–8 до 18–25%.

Водночас слід зазначити, що скорочення/збільшення внутрішнього споживання товарного ринку хімічної продукції було структурованим: в окремих сегментах спостерігалися стагнація та/або помірне звуження внутрішнього товарного ринку (первинні пластмаси, вироби із пластмас, шини, вироби із гуми, карбамід, аміачна селітра, хімічні засоби захисту рослин, калійні добрива, комплексні добрива, продукція органічної хімії та ін.) на фоні досить значного звуження ринку в інших сегментах (хімічні волокна та нитки, ЛФМ промислового призначення, пластмаси спеціального призначення та ін.).

Наразі внутрішній товарний ринок хімічної та нафтохімічної продукції в Україні звужується переважно за рахунок промислового споживання, споживчий ринок та непромислове споживання в першому півріччі “просіли” у вартісних показниках менш суттєво — лише на 5–10%.

Слід відмітити ще одну тенденцію, яка негативно впливає на функціонування внутрішнього хімічного ринку. На ринку відсутні довгострокові закупівлі сировини та продукції, хімічні виробництва і трейдери у своїй більшості працюють за принципом “сьогодні на сьогодні”.

4.2. Внутрішнє споживання мінеральних добрив та агрохімікатів

За даними ДП “Черкаський НДІТЕХІМ” розрахункове споживання мінеральних добрив в Україні в січні–червні 2014 року склало 2,012 млн т (у фізичній вазі). Частка імпортової продукції на внутрішньому товарному ринку склала в аналізованому періоді майже 42%.

У сегменті азотних добрив розрахункове внутрішнє споживання склало, за кінцевими розрахунками, 575,2 тис. т (100% N₂), доля продукції вітчизняного виробництва практично не змінилася порівняно з попереднім роком та становила 76%.

Розрахункове внутрішнє споживання аміачної селітри склало в першому півріччі, за уточненими даними ДП “Черкаський НДІТЕХІМ”, 282,4 тис. т (100% N₂) та несуттєво виросло порівняно з аналогічним періодом минулого року (+2,0%). Слід відзначити, що в поточному році частка аміачної селітри в сукупному споживанні азотних добрив суттєво знизилась. При цьому доля вітчизняної аміачної селітри на внутрішньому товарному ринку становила 80%.

У першому півріччі 2014 року вперше за останні декілька років з’явилась тенденція до скорочення обсягів внутрішнього споживання в Україні комплексних добрив. Розрахункове внутрішнє споживання комплексних добрив у першому півріччі 2014 року склало 445,2 тис. т

та скоротилося порівняно з аналогічним періодом 2013 року на 30,1% (з 637,3 до 445,2 тис. т).

За даними Мінагрополітики вітчизняні сільськогосподарські підприємства для проведення весняних польових робіт придбали 1,067 млн т мінеральних добрив. Заготовлена кількість міндобрив становила 100% від потреби, яка оцінюється в 1066 тис. т (у 100% NPK). Зокрема, аграріями заготовлено 761 тис. т азотних добрив, що складає 101% від заявленої потреби.

Крім того, сільгосп підприємства заготовили під весняні польові роботи 25,6 тис. т засобів захисту рослин, або 89% від потреби, у тому числі 16,7 тис. т гербіцидів (92% від заявленої потреби).

У січні–червні 2014 року залізничні перевезення мінеральних добрив в Україні скоротилися порівняно з аналогічним періодом 2013 року на 33%.

5. Цінова кон’юнктура

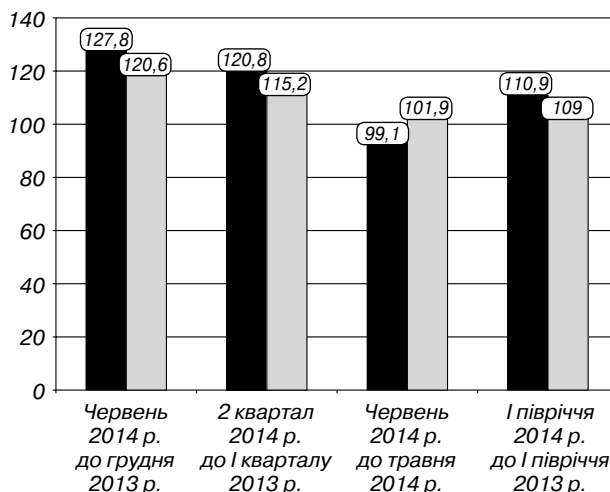
5.1. Внутрішні ціни

5.1.1. Загальна динаміка внутрішніх відпускних цін

Динаміка внутрішніх відпускних цін на хімічну продукцію в першому півріччі 2014 року була неоднорідною.

У виробництві хімічних речовин та хімічної продукції індекс відпускних цін за підсумками першого півріччя поточного року порівняно з аналогічним періодом 2013 року підвищився на 10,9%, у виробництві гумових та пластмасових виробів цей показник виріс на 9% (діаграма 14).

Слід відзначити, що в березні–червні 2014 року тривав активний ріст відпускних цін



Діаграма 14. Індекси відпускних цін на хімічну та нафтохімічну продукцію в Україні в 2014 році, %:
 ■ — Виробництво хімічних речовин і хімічної продукції; □ — Виробництво гумових та пластмасових виробів

на хімічну продукцію, індекс росту у виробництві хімічних речовин та хімічної продукції склав у червні щодо грудня 2013 року 127,8%, у виробництві пластмасових та гумових виробів — 120,6%.

5.1.2. Деякі секторальні тенденції

За даними відповідного моніторингу в січні–червні 2014 року порівняно з аналогічним періодом 2013 року ціни на мінеральні добрива піднялися від 10 до 36%. Зокрема, вартість КАС збільшилася на 20,7% (до 3321 грн/т), амофосу (12:52) — на 23,2% (до 6100 грн/т), безводного аміаку — на 36,1% (до 6935 грн/т). Найменше змінилася ціна на аміачну селітру, вона подорожчала на 351 грн (10,6%).

Така тенденція була пов'язана, в основному, з девальвацією гривні та подорожчанням вартості природного газу. Певний вплив на цінову кон'юнктуру мало також обмеження пропозиції від вітчизняних товаровиробників через зупинку значної частини підприємств-товаровиробників мінеральних добрив.

Тенденція росту цін на мінеральні добрива збереглася і в липні 2014 року, зокрема, у сегменті комплексних добрив, де створився певний дефіцит пропозиції.

Наразі існують передумови для подальшого збільшення вартості імпортованих добрив. Спочатку підвищення цін було зумовлено девальвацією гривні, тепер ситуація ускладнюється через рішення Міжвідомчої комісії з міжнародної торгівлі щодо збільшення ввізного мита. Мова йде про трикратне підвищення антидемпінгового мита (макс. — 36,03%) на аміачну селітру з Російської Федерації (близько 99% імпорту групи), а також підвищення до 55,29% імпортованого мита на складні трикомпонентні комплексні добрива з Білорусі (23% від усього імпорту групи).

Прогнозується, що частка імпорту аміачної селітри з Російської Федерації цього року може сягнути 17–18% у загальному споживанні аміачної селітри в Україні. Внаслідок антидемпінгових санкцій очікується збільшення вартості російських добрив цієї групи приблизно на 20–22% і збільшення вартості вітчизняного товару цієї групи в Україні ще на 10–15%. Щодо білоруських добрив, то їх імпорт взагалі може стати економічно не вигідним.

Вартість української аміачної селітри в другій половині липня збільшилася на 17% — до 4100 грн/т. Така ціна на 60% вище показника за аналогічний період 2013 року. На початку літа основними покупцями нітрату амонію виступали невеликі фермерські господарства, а в середині літа основні закупівлі проводять трейдери і агрохолдинги. Трейдери також підвищили ціни і пропонують товар у липні 2014 р. за 4100–4200 грн/т, СРТ станція замовника при поставках залізничним транспортом.

Українська аграрна конфедерація, Асоціація “Український клуб аграрного бізнесу”, Асоціація фермерів та приватних землевласників України, Аграрний союз України звернулися з листом до Міністерства економічного розвитку та торгівлі України з проханням скасувати рішення Міжвідомчої комісії з міжнародної торгівлі від 01 липня 2014 року № АД — 315/2014/4421–06.

З березня 2014 року внутрішні ціни на більшість видів імпортованої сировини та напівсировини, а також кінцевої товарної продукції на фоні росту світових цін та девальвації внутрішньої валюти набули галопуючих темпів.

Компанії-трейдери в умовах обвальної девальвації гривні перейшли на поставки продукції лише на умовах 100% передоплати, що значно ускладнило функціонування внутрішнього товарного ринку та забезпечення поставок продукції по технологічних та товарних ланцюгах. Діапазон росту внутрішніх цін, наприклад на полімери в первинних формах, становив у лютому–травні 2014 року від 18 до 30%. Найвищий ріст внутрішніх цін спостерігався в сегментах поліетилену та суспензійного ПВХ.

5.2. Світові ціни

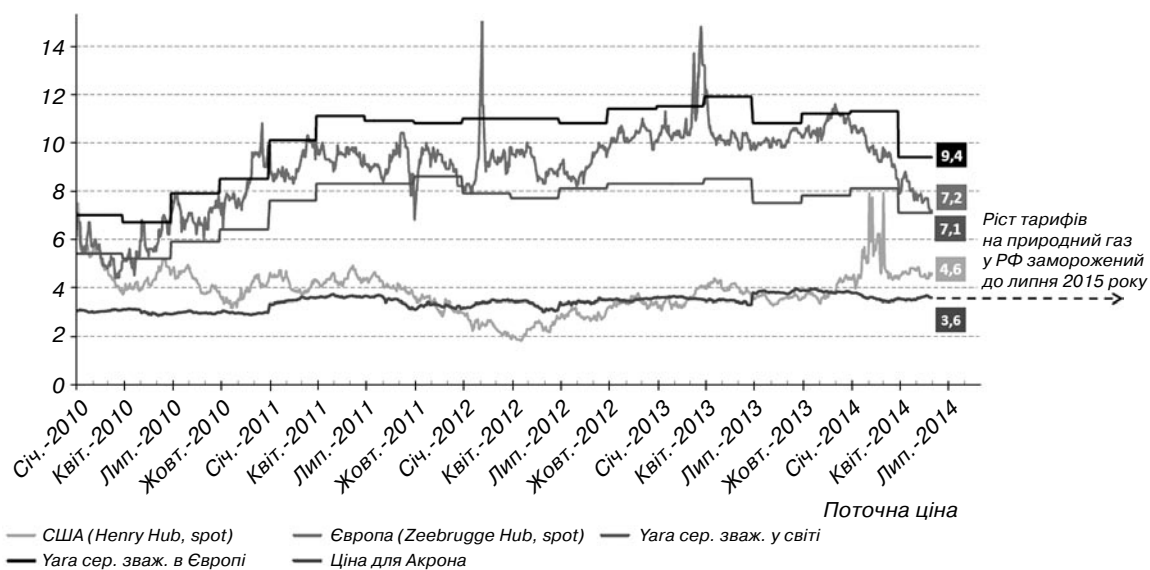
Світові ціни на основних експортних ринках, які важливі для вітчизняних виробників хімічної продукції, у 2014 році були нестабільними. У поточному році під впливом різних факторів на світовому ринку хімічної та нафтохімічної продукції посилювалася дія різновекторних чинників, які по-різному вплинули на стан та динаміку цінової кон'юнктури окремих сегментів ринку.

У цьому розділі приведені довідкові ціни (офіційні ціни постачальників), аукціонні, біржові, ціни торгів, пропозицій і фактичних угод, контрактні ціни на різні види хімічної та нафтохімічної продукції, які можуть вважатися індикативними та/або референтними цінами.

Природний газ. Дані щодо динаміки світових цін на природний газ у 2014 році приведені на діаграмі 15.

Можна констатувати, що в США в поточному році ціни на природний газ були нестійкими, водночас станом на квітень 2014 року вони знизилися до рівня 4,6 дол. США/ММВТУ, який відповідає середньому рівню цін на природний газ в останні декілька років. В Європі з початку року ціни на природний газ знизилися з 11 до 7,2 дол. США/ММВТУ.

Синтетичний аміак. У першому кварталі 2014 року світові ціни на синтетичний аміак мали досить стабільний тренд у США (CFR Тампа) та поступально підвищувальний тренд у п. Південному. Середній рівень цін на синтетичний аміак у США становив у січні–березні 2014 року 450–460 дол. США/т, у п. Південному коливався в діапазоні 400–420 дол. США/т (діаграми 16 і 17).



Діаграма 15. Світові ціни на природний газ, дол. США/ММВТУ

З початку квітня ціни на синтетичний аміак у США піднялися на 120 дол. США/т та досягли рівня 580 дол. США/т (CFR Тампа). Однією з причин такого цінового ривка є регіональний ріст цін на фосфоровмісні добрива. Аналогічна цінова тенденція спостерігалася і в п. Південному (Чорне море).

У травні–червні 2014 року ціни на аміак на світовому ринку набули понижувальної тенденції, однак у цілому в другому кварталі 2014 року порівняно з першим кварталом середній рівень цін на аміак був суттєво вищим.

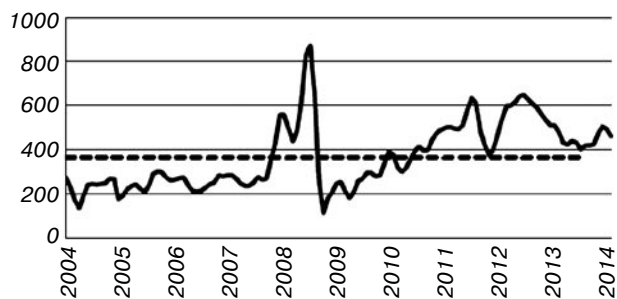
Так, у п. Південному ціни на аміак становили відповідно 438 та 485 дол. США/т (діаграми 16 і 17). У цілому ціни на аміак у п. Південному в другому кварталі 2014 року порівняно з аналогічним періодом 2013 року були нижчими на 3%.

Мінеральні добрива. Амплітуда світових цін на основні види мінеральних добрив у січні–червні 2014 року була неоднорідною. Зведені дані щодо референтних цін на основні види мінеральних добрив приведені в табл. 3.

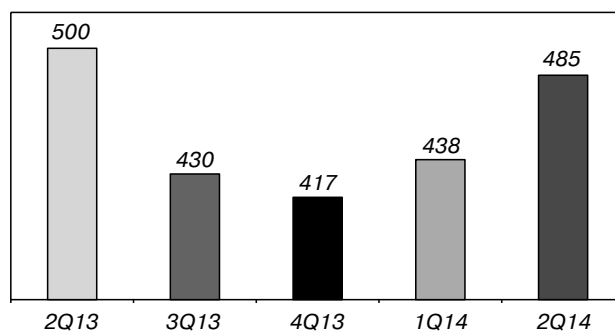
Наприкінці березня–початку квітня 2014 року після сезонного піку попиту ціни на азотні добрива почали знижуватися через надлишок пропозиції з боку Китаю. Цьому сприяло зниження експортних мит на карбамід у Китаї. У той же час скорочення виробництва з боку українських виробників позитивно позначилося на балансі попиту і пропозиції, частково компенсуючи тимчасовий надлишок карбаміду на світовому ринку.

Очікується, що цінове “дно” в азотному сегменті буде пройдено в червні–липні 2014 року, після чого ціни можуть почати відновлюватися.

Ринок NPK-добрив був стабільний в аналізованому періоді, незважаючи на підвищену волатильність в азотному і фосфатному сегментах. Обсяги продажів залишалися на висо-



Діаграма 16. Динаміка цін на синтетичний аміак у 2004–2014 рр. (Чорне море, Fob), дол. США/т



Діаграма 17. Динаміка цін на синтетичний аміак у 2013–2014 рр. (Чорне море, Fob), дол. США/т

кому рівні. Багато в чому стійкість ринку NPK була визначена стабільною ситуацією на ринку хлористого калію.

Загальний тренд світових цін на мінеральні добрива в 2011–2014 рр. приведений у табл. 3 та на діаграмі 18.

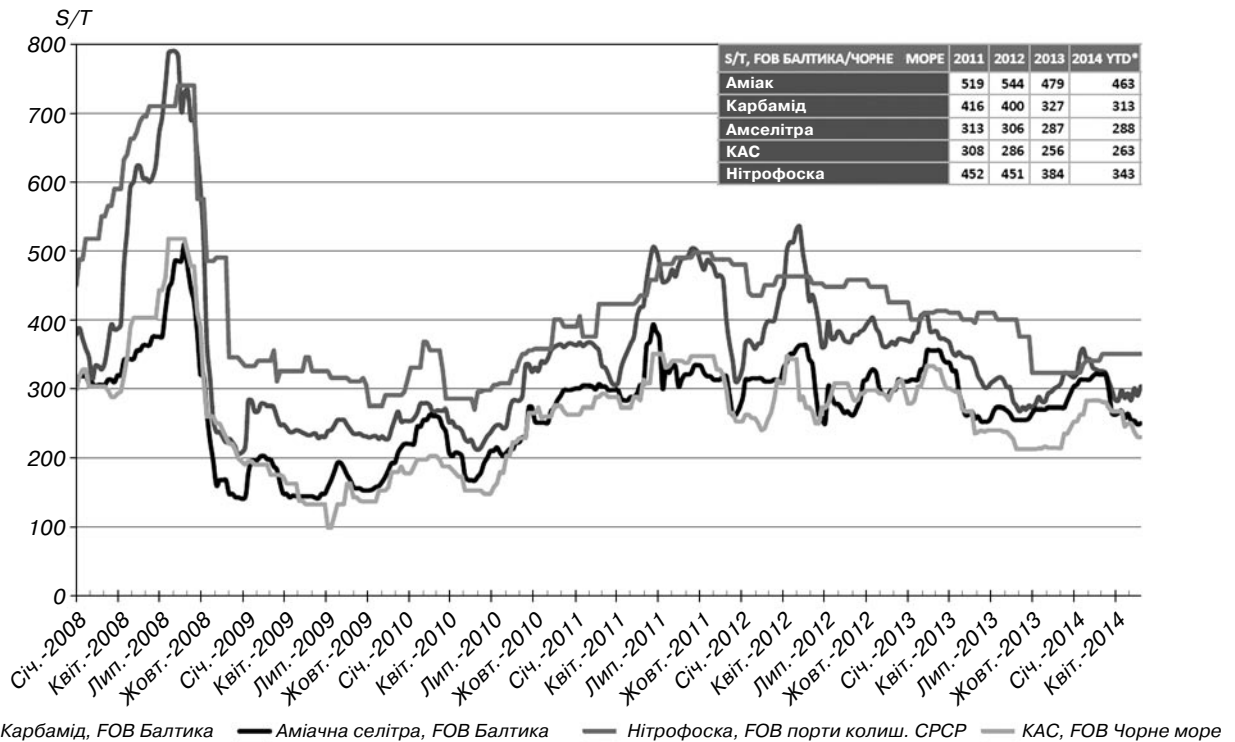
У першій половині червня 2014 року світові ціни на мінеральні добрива на більшості регіональних ринків стагнували, про це свідчать дані, приведені в табл. 3, хоча в цілому за пів-

Таблиця 3

Світові середньомісячні ціни на мінеральні добрива в 2013–2014 рр., дол. США/т

с	(all FOB bulk spot, USD/MT)	Jul-13	Aug-13	Sep-13	Oct-13	Nov-13	Dec-13	Jan-14	Feb-14	Mar-14	Apr-14	May-14	Jun-14	1 month	1 year
N	Urea (prilled, Arab Gulf)	319	306	288	293	320	333	347	354	323	295	291	295	1%	-7%
N	Urea (granular, Indonesia/Malaysia)	323	313	293	293	323	333	371	382	350	315	299	301	1%	-7%
N	Ammonium Sulphate (Black Sea)	137	131	124	132	135	144	147	153	142	121	115	114	1%	-17%
N	Ammonia (Yuhzny)	432	422	438	441	405	418	420	424	470	510	499	463	-7%	7%
P	DAP (Baltic/Black Sea)	468	458	418	393	383	384	439	495	500	465	435	458	-5%	-2%
P	MAP (Morocco)	495	480	430	400	396	395	449	485	485	475	460	489	-6%	-1%
P	TSP (Tunisia)	398	380	365	326	314	300	298	365	375	385	385	385	0%	-3%
P	SOP (North/West Europe)	418	415	418	418	453	453	449	435	435	435	435	465	7%	11%
K	MOP (Israel)	410	406	363	345	323	305	304	298	298	298	298	298	0%	-27%
NPK	NPK 16-16-16 (FSU)	406	400	375	323	323	323	329	340	350	350	350	350	0%	-14%

Copyright © 2014 Argus Media Ltd. All rights reserved



* Середні ціни з 01.01.2014 по 29.05.2014

Джерело: Fertecon, FMB, The Market

Діаграма 18. Динаміка світових цін на мінеральні добрива в 2008–2014 рр., дол. США/т

річчя ціни на мінеральні добрива знизились в діапазоні від 7 до 27%.

У цілому можна констатувати, що в першій половині 2014 року спостерігався найнижчий середній рівень світових цін на синтетичний

аміак та основні види мінеральних добрив за останні чотири роки.

Сезонне підвищення цін на мінеральні добрива на окремих ринках розпочалося з другої половини 2014 року.

Карбамід. Загальний ціновий тренд на карбамід (FOB, Чорне море) у 2004–2014 рр. приведений на діаграмі 19. Зниження цін на карбамід на кінець березня 2014 року до 315 дол. США стало історичним мінімумом цін на цей продукт за останні три роки.

Вперше за останні декілька років різниця в цінах на синтетичний аміак та карбамід (FOB Чорне море) досягла майже 200 дол. США. Саме цей чинник обумовив завершення сезону пропозиції на карбамід українського виробництва. Для українських товаровиробників ціна на карбамід 300–315 дол. США є неприйнятною, виходячи із собівартості виробництва добрива та ціни на природний газ.

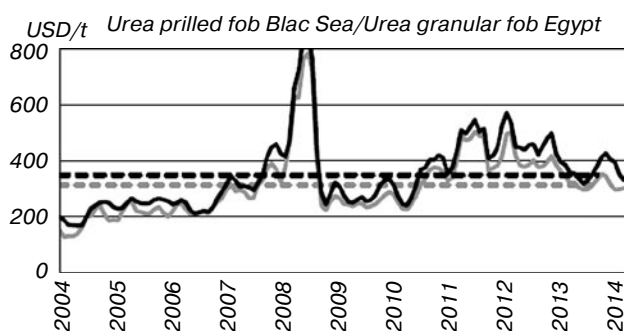
Основна причина “просідання” світових (насамперед, азіатських) цін на карбамід — триваюча цінова експансія карбаміду китайського виробництва на світовому товарному ринку.

У лютому–травні 2014 року зниження цін на карбамід спостерігалось практично на усіх регіональних ринках (діаграма 20), виключенням була лише Індія. Загальний діапазон зниження світових цін на карбамід склав з початку року від 380 до 270 дол. США/т. У червні 2014 року в частині регіональних ринків (Єгипет, Туреччина, Бразилія) розпочалося уповільнене підняття цін на карбамід. Однак ціновий тренд залишається досить м’яким, ціни, по суті, “завмерли”.

У США ціни на карбамід також знизилися в першому кварталі 2014 року та становили на кінець періоду 300 дол. США/т, після сезонної стагнації в червні розпочався плавний ріст цін — до 330 дол. США/т (діаграма 21).

Аміачна селітра. На кінець першого кварталу 2014 року ціни на аміачну селітру в п. Південному знизилися з 320 до 275–280 дол. США/т. У другому кварталі 2014 року світові та регіональні ціни на аміачну селітру продовжували знижуватися та досягли на кінець травня 2014 року певного цінового “дна”, розмір якого становив 245–250 дол. США/т.

Поставки аміачної селітри українського виробництва в першому півріччі були незначними і здійснювалися переважно в Туреччину.



Діаграма 19. Ціни на карбамід (Чорне море, прілли, Fob; Єгипет, гранули, Fob), дол. США/т

Слід відзначити, що внутрішні ціни на аміачну селітру в першому півріччі поточного року в окремих періодах перевищували світові.

У червні 2014 року на окремих товарних ринках (Чорне море, Балтика, Туреччина) спостерігалось незначне підвищення цін на аміачну селітру, при цьому темп росту цін у помісячному зрізі не перевищував 3–4%.

Ціни на **кальцієво-аміачну селітру**, починаючи з березня 2014 року, стабілізувалися на рівні 263–265 дол. США/т.

Динаміка регіональних цін на аміачну та кальцієво-аміачну селітру на основних товарних ринках у 2014 році приведена на діаграмі 22.

КАС. Світові ціни на КАС у США в першому кварталі 2014 року мали підвищувальний тренд та вирости упродовж січня–березня з 350 до 420 дол. США/т. Починаючи із середини березня 2014 року, ціни на КАС набули спадної динаміки та знизилися на початок червня в п. Південному та Балтиці до 205 дол. США/т (діаграма 23).

У США в червні 2014 року ціни на КАС стагнували на рівні 215 дол. США/т.

Сульфат амонію. Цінова кон’юнктура на основних регіональних ринках сульфату амонію в першій половині 2014 року була досить нестійкою, хоча і мала загальний понижувальний тренд. Загалом з початку року, наприклад, ціни на сульфат амонію (FOB, Чорне море) знизилися майже на 20% — із 145 до 117 дол. США/т (діаграма 24).

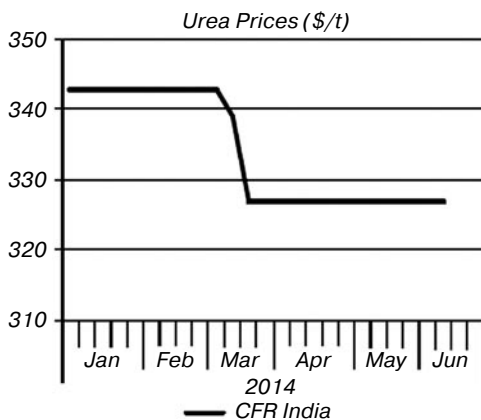
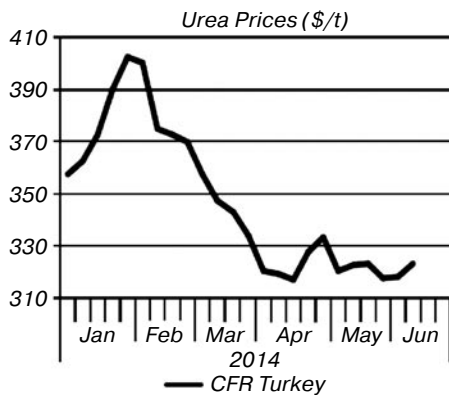
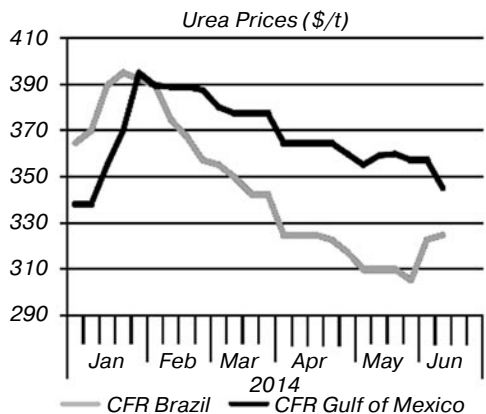
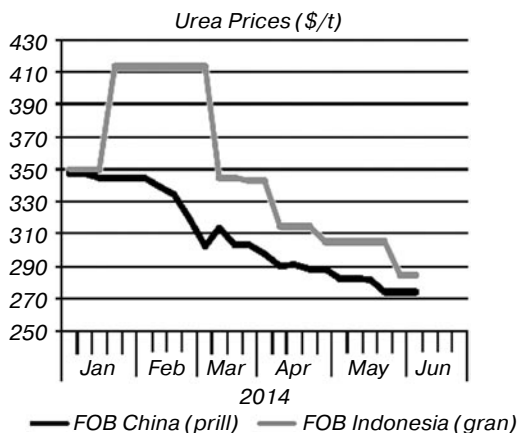
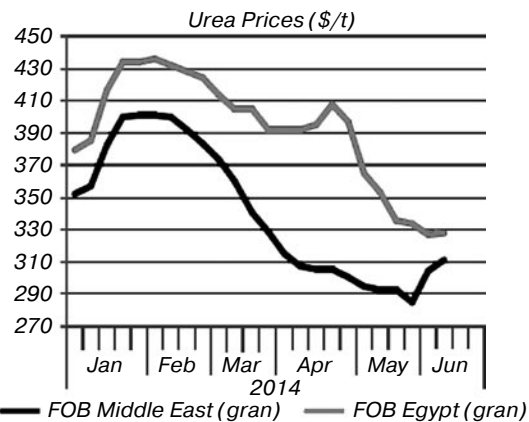
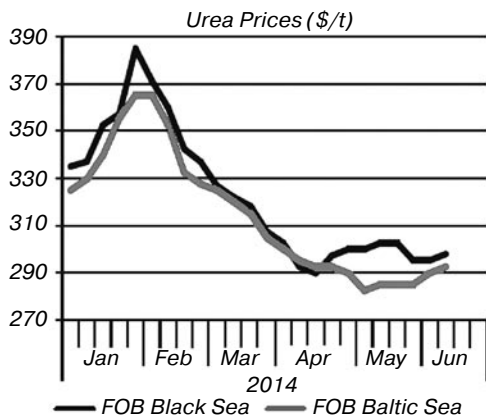
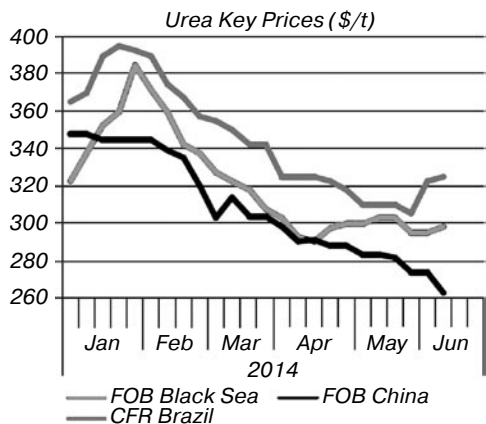
З початку червня ціни на сульфат амонію на азіатських ринках почали підніматися. Місячна цінова маржа склала 8–9%.

Фосфоровмісні добрива. В усіх без виключення регіонах світу в першому кварталі 2014 року ціни на фосфоровмісні добрива мали підвищувальний тренд та вирости упродовж січня–березня на 15–25%.

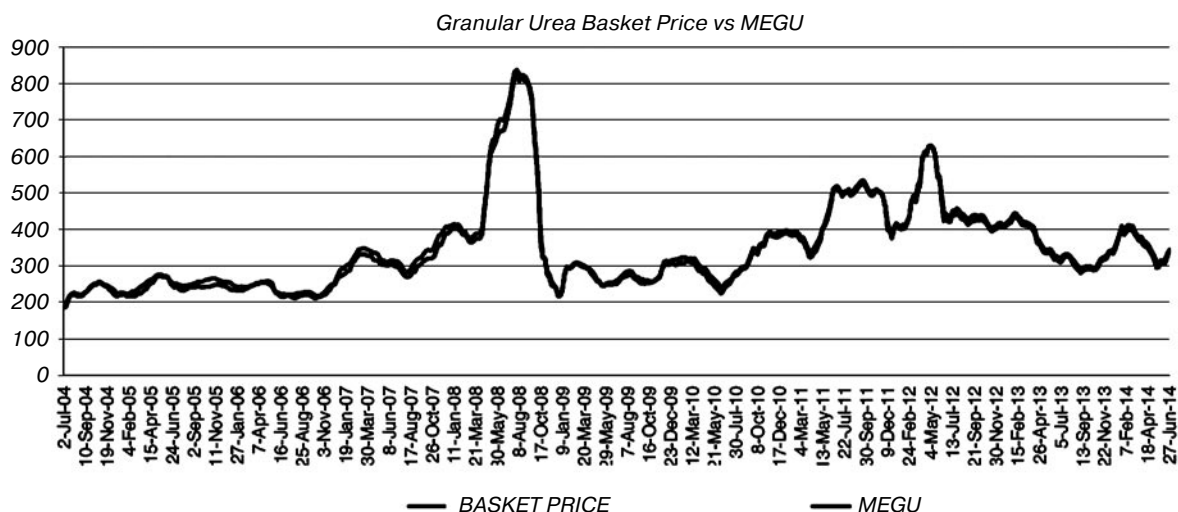
У квітні–травні 2014 року на більшості товарних ринків спостерігалось сезонне зниження цін на моно- та діамонійфосфат, амофос, трикомпонентні добрива. Понижувальна маржа склала до 20%, і ціни, по суті, повернулися до січневого рівня.

Однак на частині товарних ринків (Азія, Китай) зниження цін було більш уповільненим та м’яким. У червні 2014 року на цих ринках спостерігалось міжсезонне стагування цін з першими ознаками сезонної активності в Марокко, Тунісі, Аргентині (табл. 4).

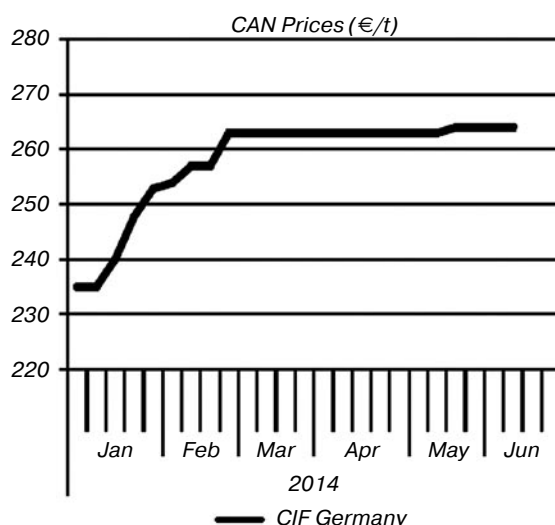
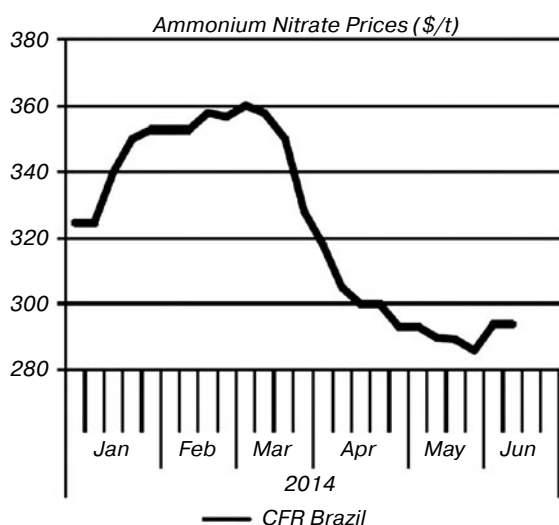
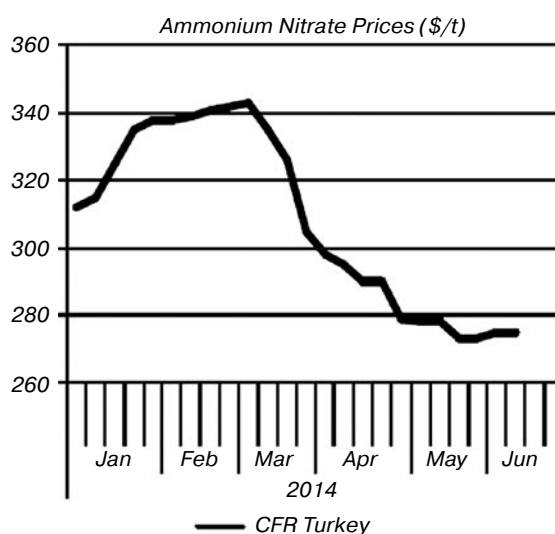
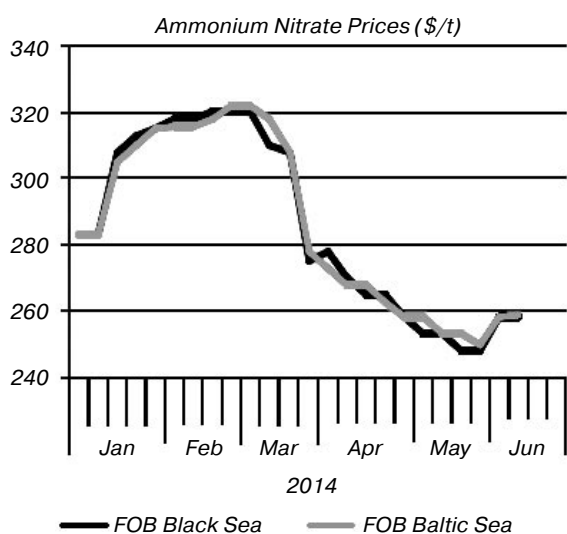
З початку червня 2014 року спостерігається тенденція до росту цін на трикомпонентні добрива в Китаї (діаграма 25). Оскільки ціни на NPK-добрива в Китаї є індикаторами світових цін, можна констатувати, що аналогічний ціновий тренд з певним часовим лагом буде спостерігатися і на інших світових ринках.



Діаграма 20. Ціни на карбамід на основних регіональних товарних ринках, дол. США/т



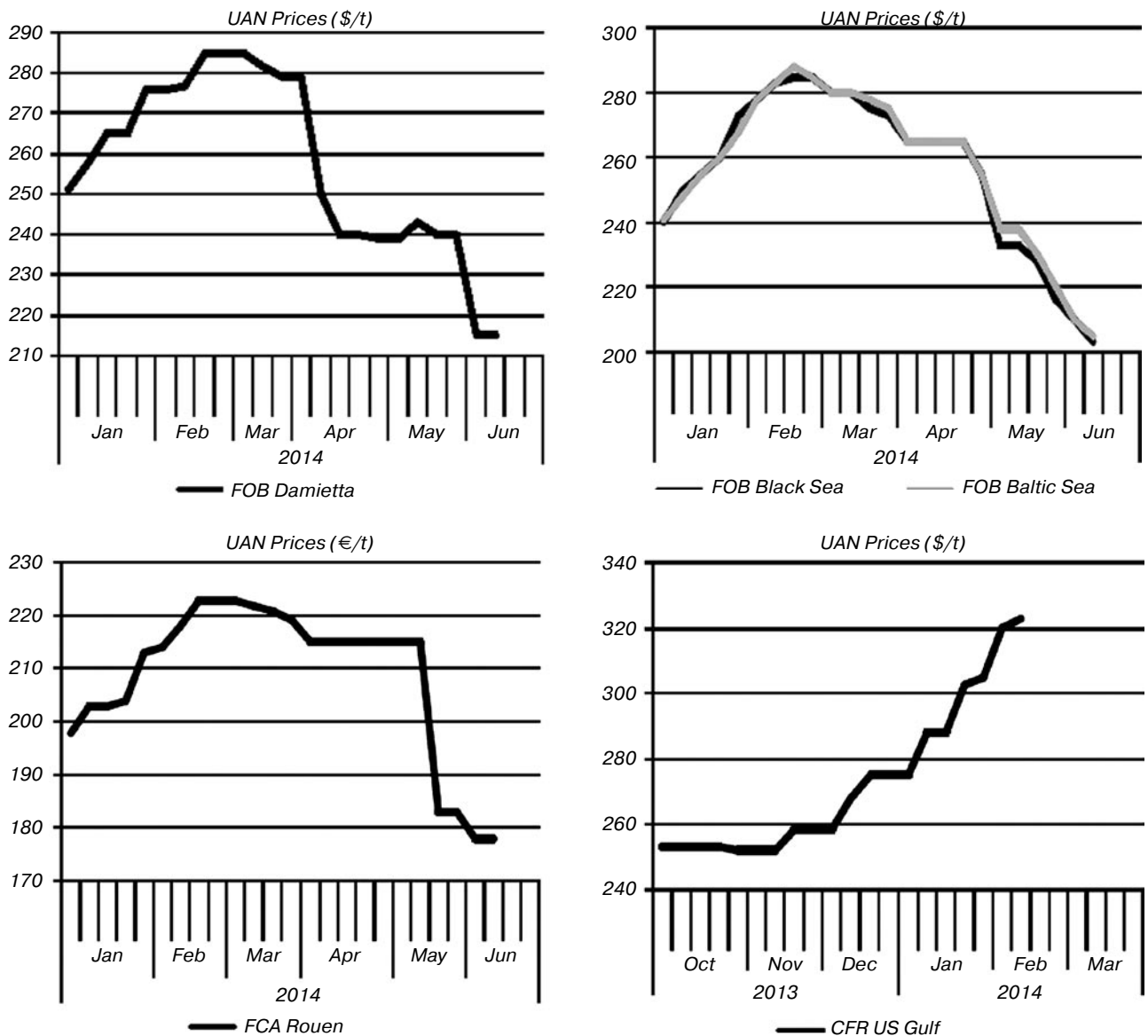
Діаграма 21. Ціни на гранульований карбамід у США, дол. США/т



Діаграма 22. Світові ціни на аміачну та кальцієво-аміачну селітру в січні–червні 2014 року

Все ж слід відзначити, що порівняно з іншими видами мінеральних добрив цінові тренди

на світовому ринку фосфоровмісних добрив у поточному році відображали вже традиційні



Діаграма 23. Світові ціни на КАС у січні–червні 2014 року

циклові цінові коливання, обумовлені сезонними чинниками, без радикального впливу інших факторів (діаграми 26 і 27).

Калійні добрива. Світові ціни на калій та хлористий калій упродовж першого кварталу 2014 року мали досить м'який понижувальний тренд та були нестійкими (діаграми 28 і 29).

У п. Ванкувер ціни на хлористий калій знизилися упродовж аналізованого періоду на 4,4% та становили на кінець березня 309 дол. США/т. У квітні 2014 року ціни на хлористий калій знизилися за місяць до 286 дол. США/т, у травні–червні вони утримувалися на цьому рівні без будь-яких коливань.

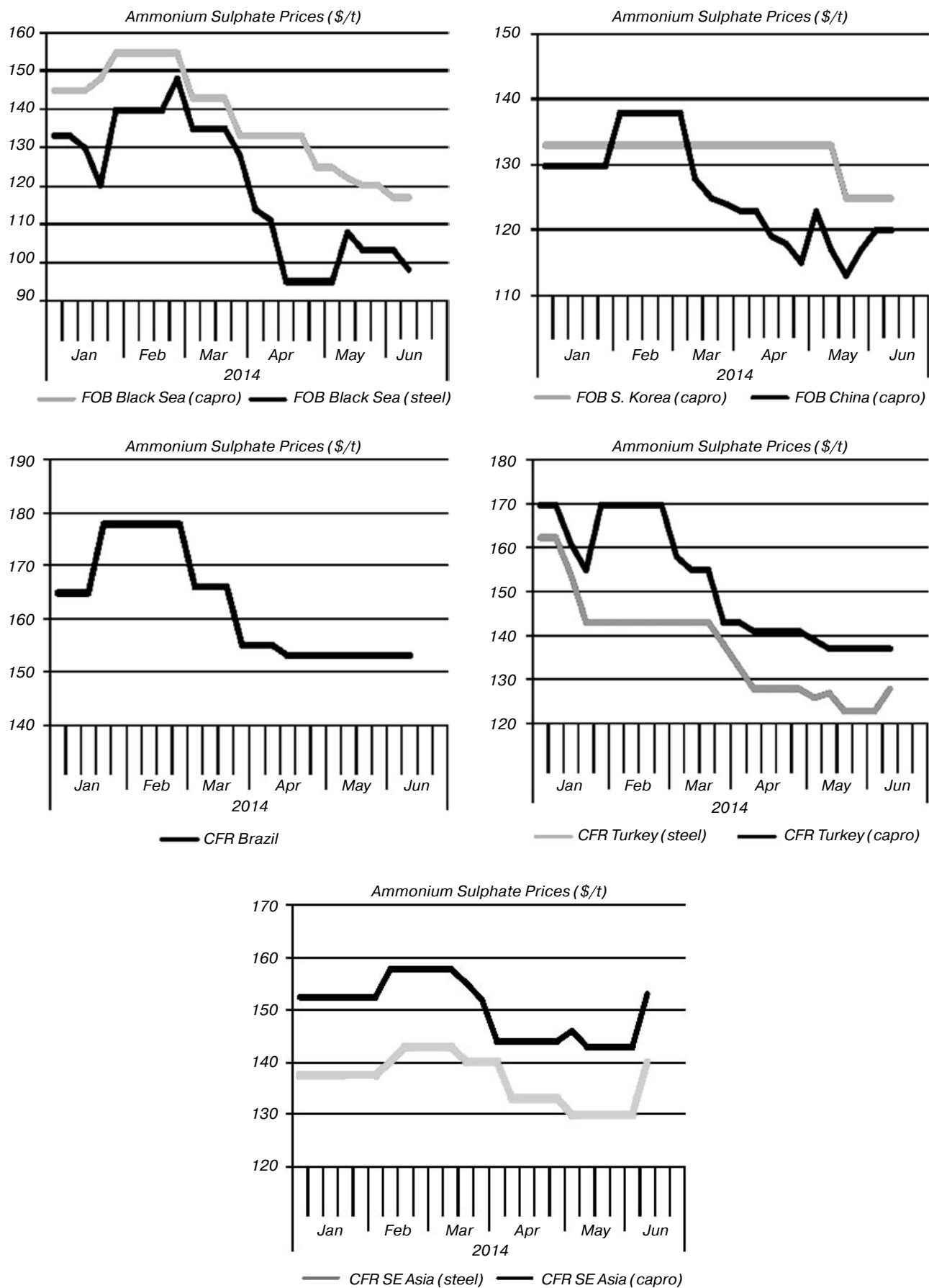
Слід зазначити, що при зниженні ціни на хлористий калій його похідні (сульфат калію, солі поташу) практично не знизилися у вартості. Це можна було б пов'язати з цінами на інші сировинні продукти для виробництва калійних

добрив, проте вони також знижувалися. Наприклад, ціна на сірчану кислоту на ринку США знизилася із 159 до 124 дол. США/т. Можна констатувати, що світові виробники штучно утримують ціну на хлористий калій.

Олефіни та поліолефіни. У першому кварталі європейські ціни на олефіни та поліолефіни були відносно стабільними та контрольованими, "коридор" коливання цін знаходився в межах сезонних відхилень та попитової активності.

Сезонний (та водночас стриманий) ріст цін на первинні базові пластмаси розпочався в березні 2014 року, він склав від 20 до 70 Євро за 1 т, однак фактичні угоди у своїй більшості за новими цінами укладені не були через очікування споживачів в умовах суперечливих тенденцій на ринку.

Варто зауважити, що експортні ціни на олефіни та поліолефіни в країни СНД, внутрішні

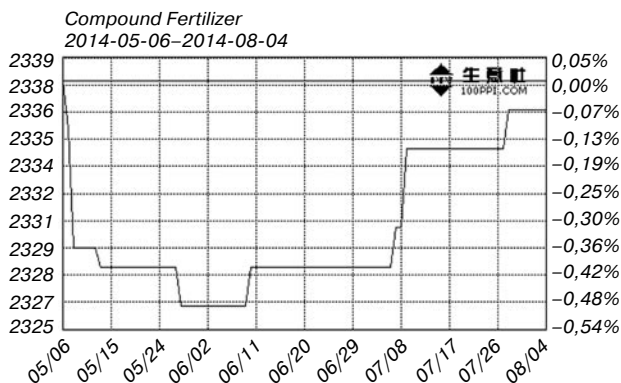


Діаграма 24. Світові ціни на сульфат амонію в січні–червні 2014 року, дол. США/т

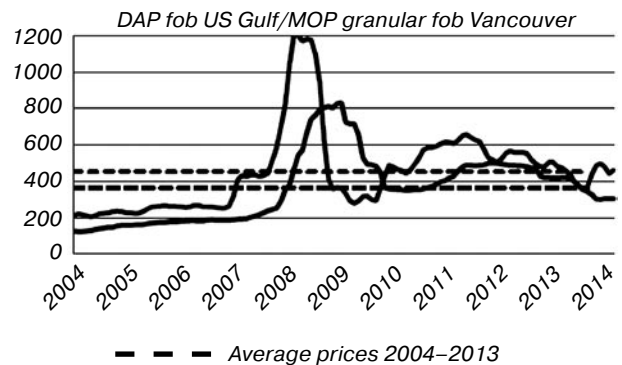
Таблиця 4

PHOSPHATE PRICE INDICATORS			
\$/t	05.06.2014	29.05.2014	Change
DAP			
FOB Baltic/Black Sea	470–480	420–450	40
FOB Tampa	445–450	440–445	5
FOB NOLA	480–485	460–470	18
FOB Mexico	460–470	440–460	15
FOB Saudi Arabia	443–455	440–460	-1
FOB Jordan*	450–480	440	25
FOB Morocco	500–510	480–490	20
FOB Tunisia	510	480–485	28
FOB China	420–455	410–460	3
CFR India	440–465	445–465	-3
CFR Pakistan	452–455	445–465	-2
MAP			
FOB Baltic/Black Sea	450–460	420–445	23
FOB Tampa	445–450	440–445	5
FOB NOLA	500–505	480–490	18
FOB Morocco	470–480	480–490	-10
CFR Brazil	480–500	470–500	5
CFR Argentina	485–500	470–477	19
NPK			
FOB Baltic Sea 16:16:16	290–320	290–320	unch
FOB Baltic Sea 15:15:15	305–355	305–355	unch
FOB Baltic Sea 9:25:25/10:26:26	345–400	345–400	unch
CFR China 16:16:16	360–390	360–390	unch
CFR SE Asia 16:16:16	370–400	370–400	unch
Phosphoric Acid 100% P₂O₅			
	Q2	Q1	
FOB US Gulf contract	605	570	35
CFR India contract (30 dc)	715	680	35
FOB North Africa spot	560–680	530–680	–
CFR NW Europe spot	830–880	850–880	–
Phosphate Rock			
	P₂O₅	Q2	Q1
FOB Jordan	34–36	135–140	135–140
FOB North Africa	31–33	115–130	115–130
CFR India	29–30	92–95	92–95
CFR India	33–34	140–145	140–145

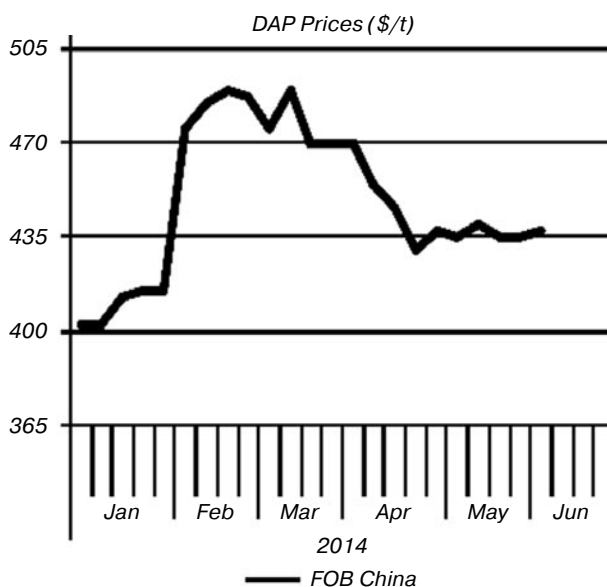
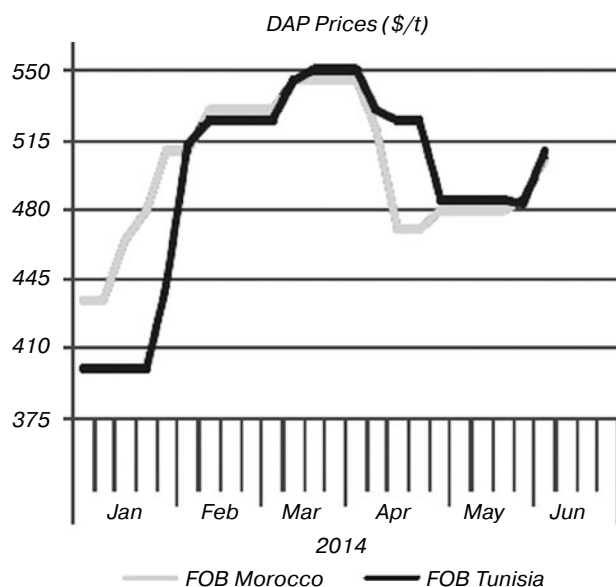
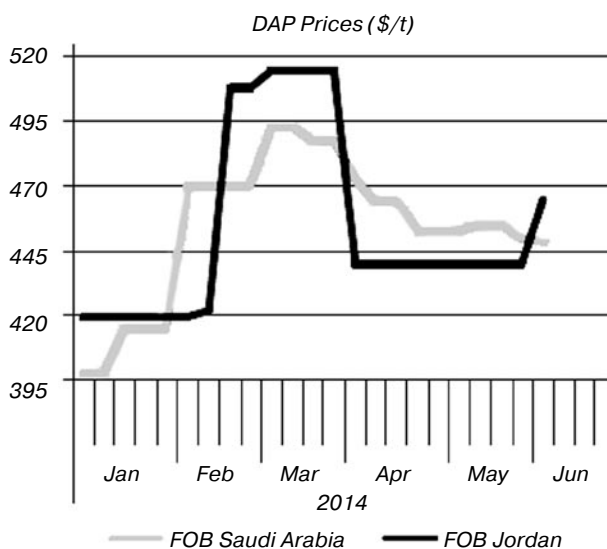
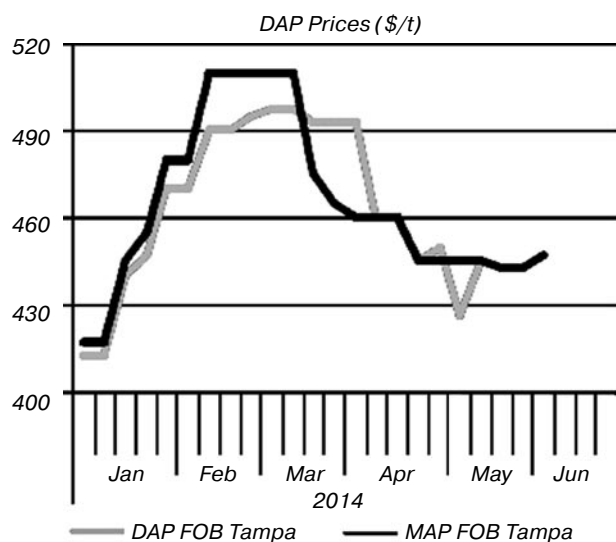
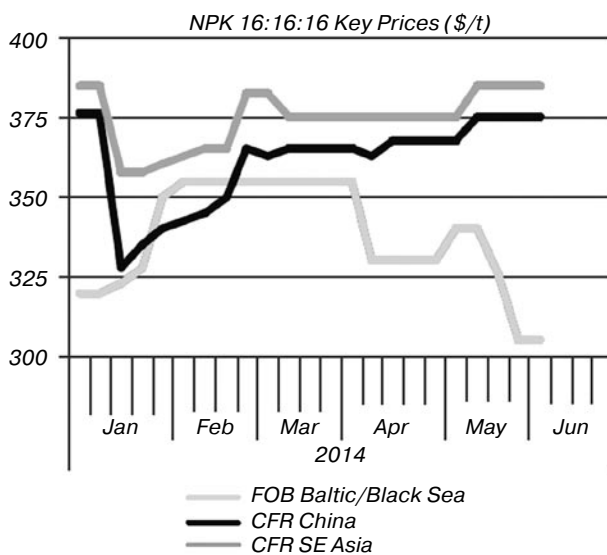
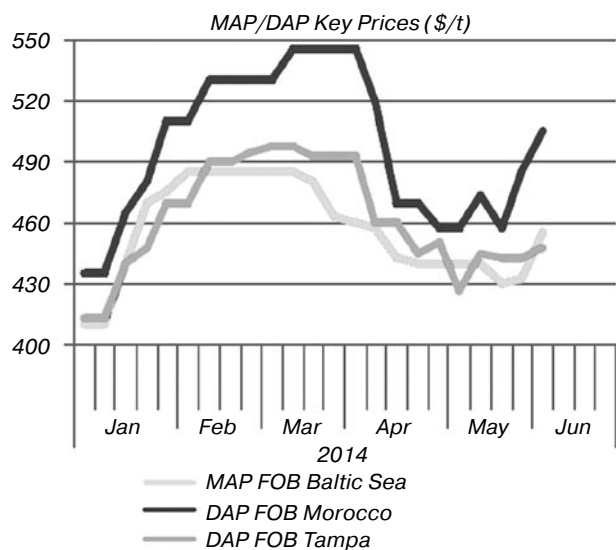
* - no recent deals



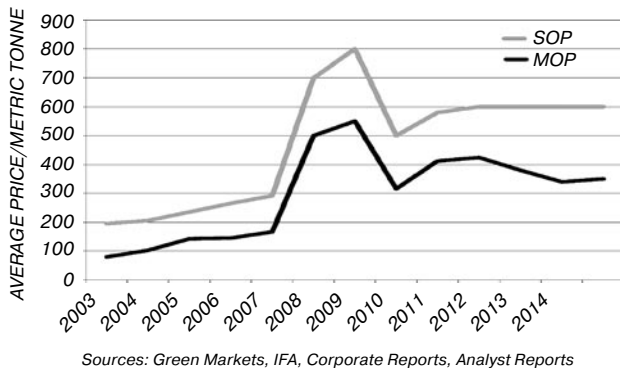
Діаграма 25. Динаміка цін на NPK-добрива в Китаї в травні–липні 2014 року, юанів/т



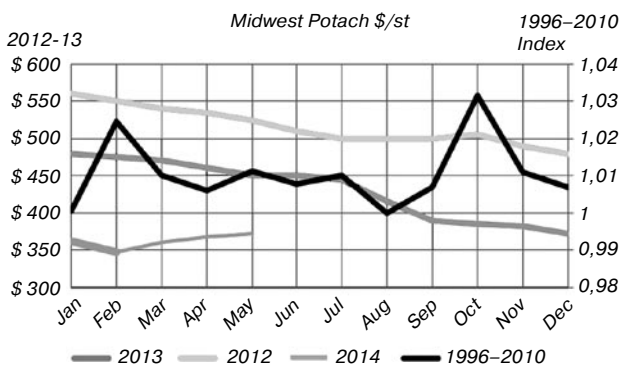
Діаграма 26. Ціни на діамонійфосфат (Fob, США Gulf), гранульований амофос (Fob, Ванкувер) у 2004–2014 рр., дол. США/т



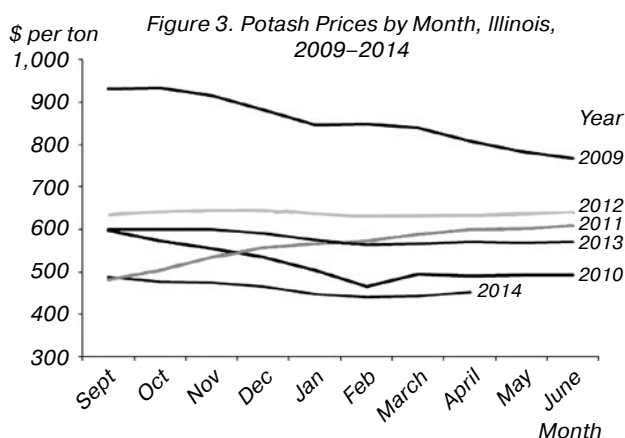
Діаграма 27. Світові ціни на комплексні добрива в січні–червні 2014 р., дол. США/т



Діаграма 28-1. Динаміка світових цін на хлористий калій та сульфат калію в 2003–2014 рр.



Діаграма 28-2. Динаміка цін на калій компанії "Midwest" (Австралія) у 2013–2014 рр.



Діаграма 29. Місячні ціни на калій, Іллінойс (США), 2009–2014 рр., дол. США/т

ціни РФ (яка є одним із основних постачальників пластмас та виробів із пластмас в Україні) упродовж першого півріччя 2014 року під тиском зниження курсів національної валюти в Україні та РФ були нестійкими та мали значні коливання (у піврічному зрізі від 5–7 до 15–18%) як у бік зниження, так і росту.

У деяких сегментах ціни на вироби із пластмас практично зрівнялися з цінами на сировину (така тенденція спостерігається, наприклад, у сегменті ПЕ труб). У частині сегментів (полі-

стирол та ін.) спостерігалися ситуаційні коливання цін, обумовлені зміною цін на сировину.

Слід відзначити, що в червні 2014 року значна частина виробників базових полімерів в Європі та РФ зупинила свої виробництва на профілактичні ремонти та з метою зменшення пропозиції на ринку для утримання прийнятнього рівня цін.

У США в першому півріччі ціни на базові полімери були стабільними, з тенденцією до росту. Така ситуація обумовлена попитовою активністю внутрішнього товарного ринку.

У Китаї в першому півріччі 2014 року ціни на олефіни та базові первинні пластмаси, які є певною мірою індикативними для світового хімічного ринку, були нестійкими, їх тренди носили різновекторний характер. Сезонний ріст цін у червні 2014 року показали поліетилен і поліпропілен. У той же час знизилися ціни на полівінілхлорид, полістирол та ін.

Відповідні зведені дані показані на діаграмі 30.

Базова продукція органічної хімії. Референтними цінами на продукцію органічної хімії можуть бути внутрішні ціни КНР, тренд яких відображає цінову кон'юнктуру на світовому ринку продукції органічної хімії. Вони показані на діаграмі 31.

Слід відзначити, що зниження цін на ринку КНР відбувалося в січні–березні 2014 року в більшості сегментів (бензол, стирол, ксилол, толуол, малеїновий ангідрид та ін.). Відносно стабільними з тенденцією до помірному росту були ціни на адипінову кислоту, 1,4-бутандіол, МДІ та деякі інші продукти органічної хімії.

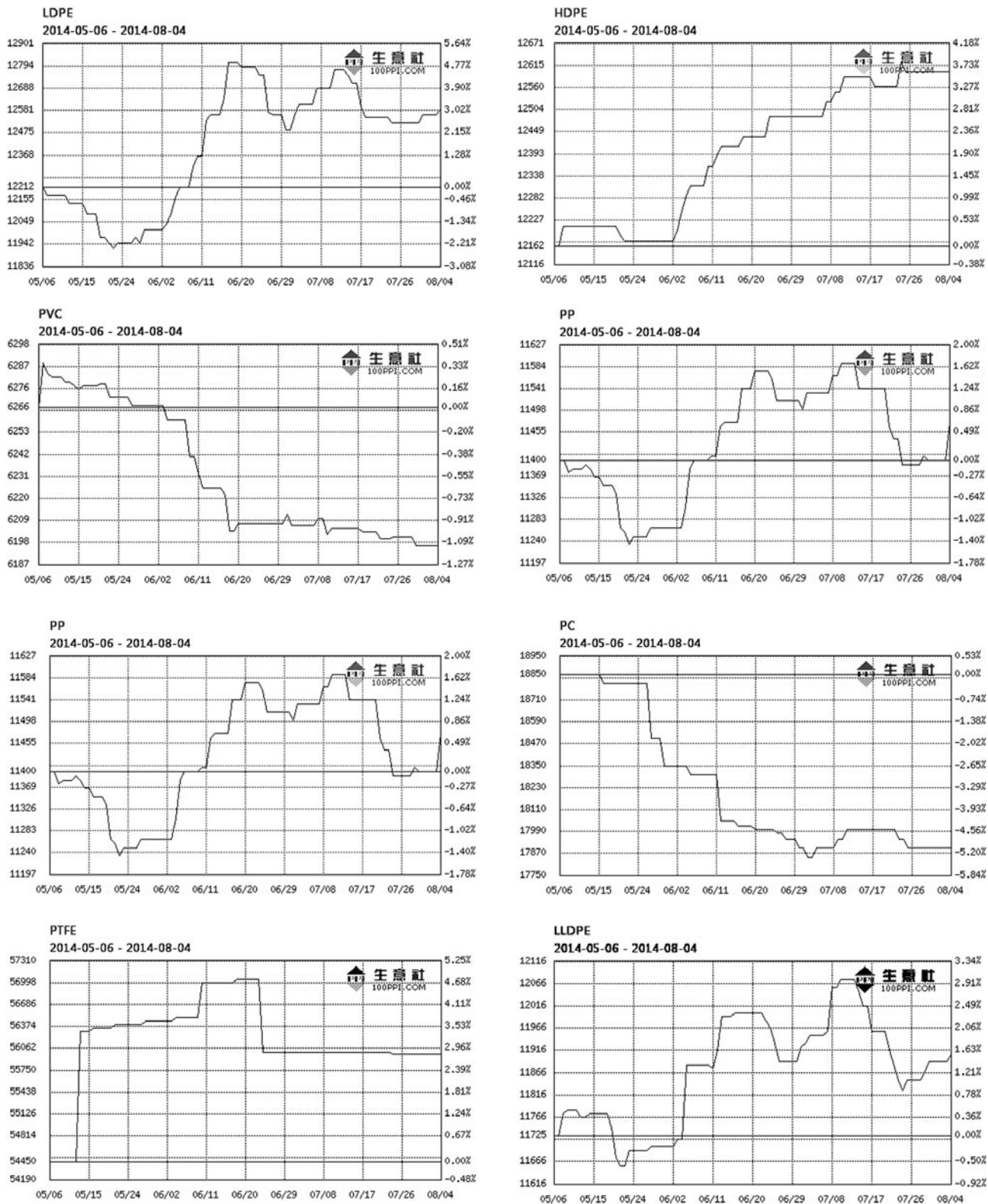
У другому кварталі 2014 року (друга половина квітня — травень) практично на всі види базової органічної продукції (бензол, стирол, ксилол, толуол, малеїновий ангідрид, оцтова кислота, адипінова кислота, етиленгліколь, фенол та ін.) розпочався ріст цін, який тривав до кінця червня 2014 року.

Деякі інші базові хімічні продукти. У другому кварталі 2014 року відновився ріст світових цін на двоокис титану, сірчану кислоту, кальциновану соду, сірку, азотну кислоту та ін. Така тенденція свідчить про покращання світової цінової кон'юнктури під впливом основних центрів світової хімічної торгівлі, насамперед, Китаю та США (діаграма 32).

6. Інвестиційні вкладення

Капітальні інвестиції у виробництво хімічних речовин та хімічної продукції склали в першому кварталі 2014 року, за остаточними даними Держстату України, 329,8 млн грн, що становить 74% до аналогічного періоду 2013 року.

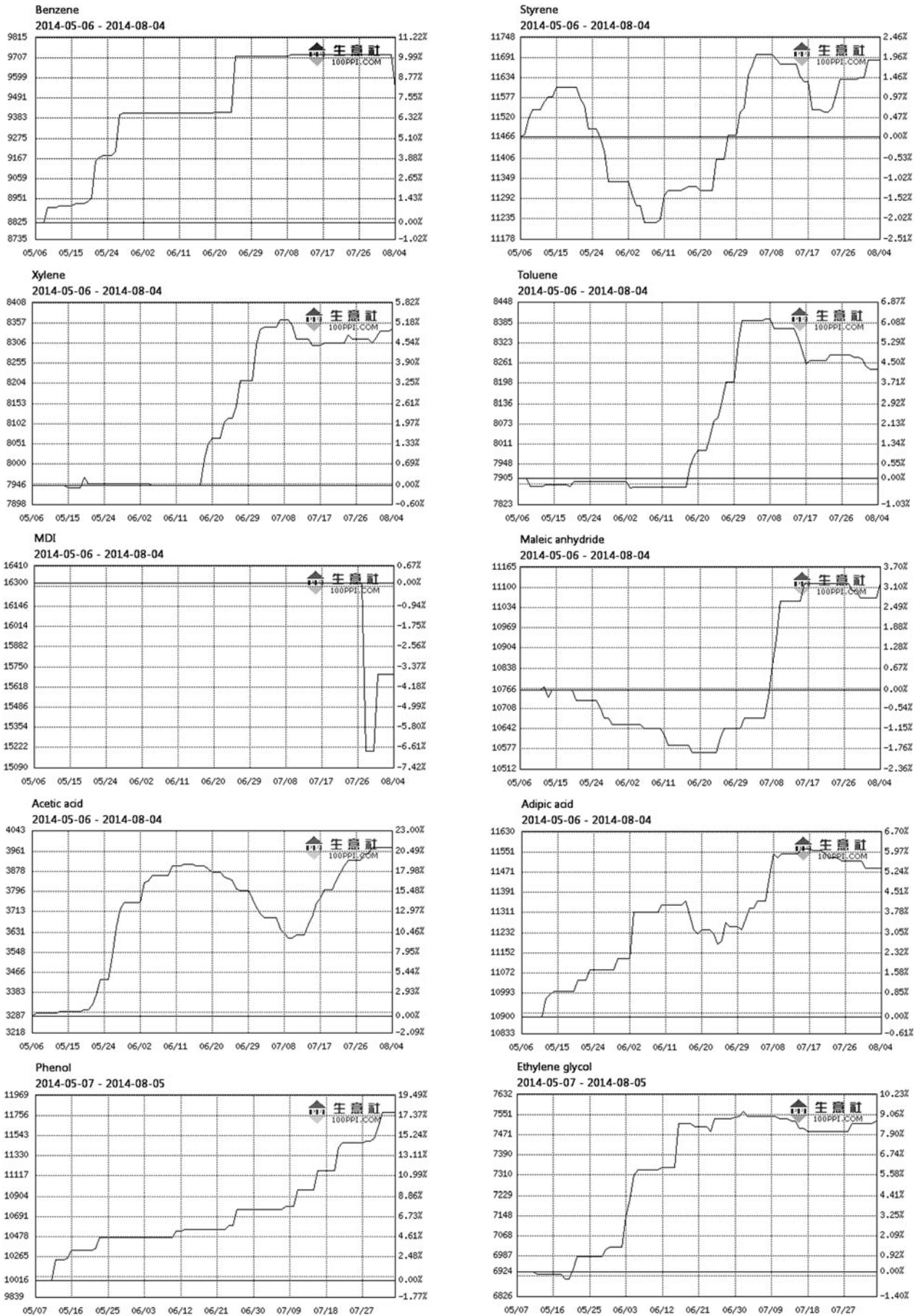
У другому кварталі 2014 року інвестиційні вкладення у виробництво хімічних речовин та хімічної продукції несуттєво виросли порівня-



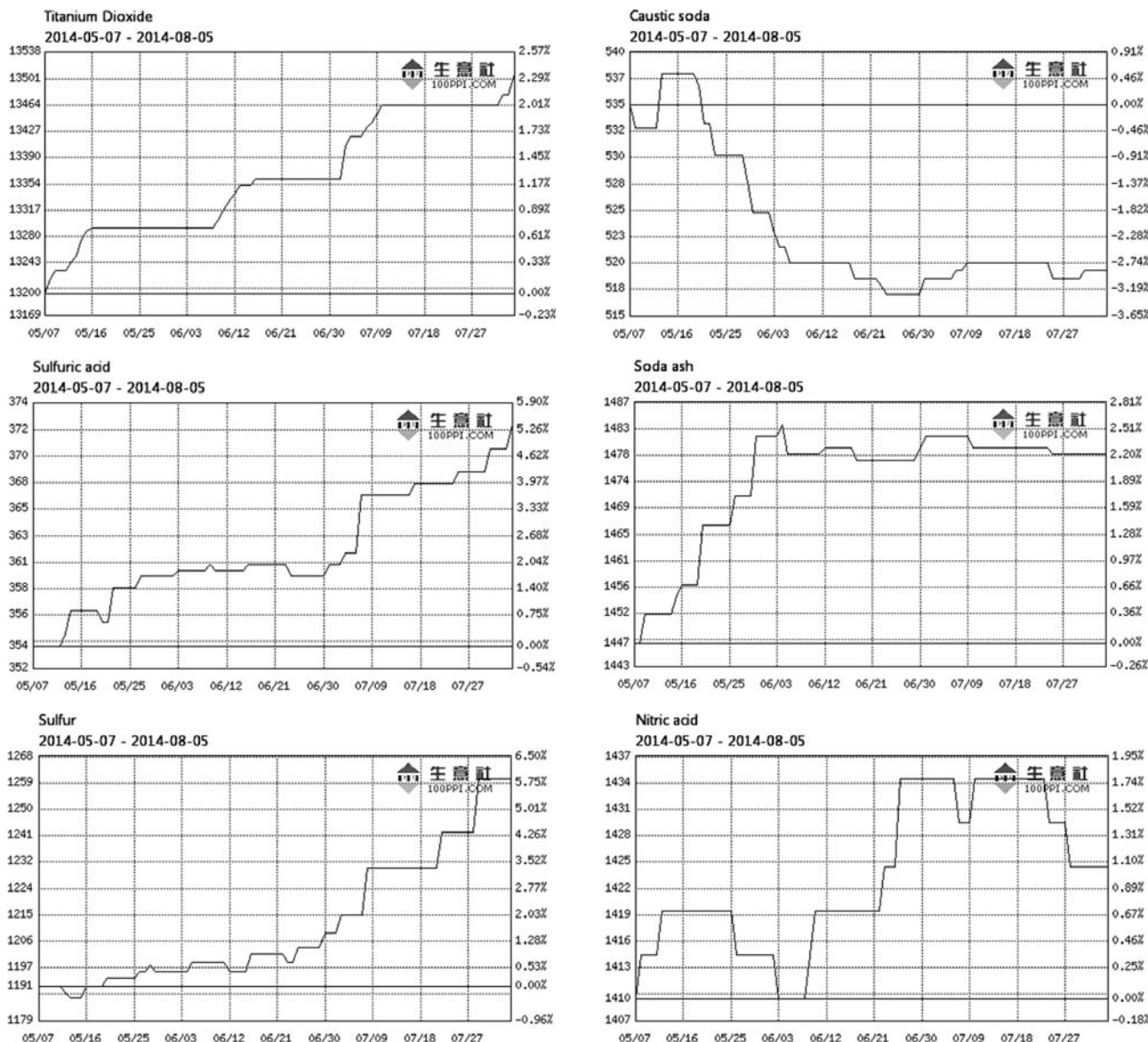
Діаграма 30. Поточні ціни на великотоннажні пластмаси в Китаї, юанів/т

но з першим кварталом 2014 року та становили 400 млн грн. За підсумками січня–червня поточного року галузеві капітальні інвестиції склали 729,8 млн грн, що становить 55,6% до аналогічного періоду 2013 року. Таким чином,

можна констатувати однозначну тенденцію до ослаблення інвестиційної активності в галузі, яка обумовлена значним погіршенням фінансового стану підприємств та об'єктивними чинниками.



Діаграма 31. Поточні ціни на базові органічні продукти в Китаї, юанів/т



Діаграма 32. Поточні ціни на базові продукти неорганічної хімії в Китаї, юанів/т (1 дол. США = 6,2050 юаня)

Прямі іноземні інвестиції склали станом на 01.07.2014 р. 1048 млн дол. США та скоротилися з початку року на 148,6 млн дол. США. Скорочення зовнішнього інвестування відбулося переважно за рахунок відтоку офшорних інвестицій. Так, зокрема, відтік ПІІ у Кіпр склав в аналізованому періоді більш ніж 70 млн дол. США. Значним був також відтік капіталу до Німеччини (-31,8 млн дол. США.)

Слід відзначити, що у зв'язку з нестабільною політичною та економічною ситуацією реалізація більшості ключових інвестиційних проектів, які мають принципове значення для хімічної промисловості України, призупинена, а саме: будівництво трьох нових заводів із виробництва синтез-газу з кам'яного вугілля, ПГ-терміналу та ін. Ускладненим та проблемним є також процес реалізації заявлених інвестиційних програм на більшості підприємств

галузі, вони починають згортатися або ж переглядаються строки їх впровадження.

7. Основні фінансові показники

Фінансовий стан галузі в 2014 році залишається досить проблемним, основні фінансові показники продовжують погіршуватися. Оприлюднені Держстатом України дані щодо фінансових результатів великих та середніх хімічних підприємств за січень-червень 2014 року підтвердили найгірші очікування.

У першому кварталі 2014 року офіційний фінансовий результат у виробництві хімічних речовин та хімічної продукції був від'ємним та склав (-)19945 млн грн при збитку (-)20333 млн грн та прибутку 387,8 млн грн.

У другому кварталі поточного року фінансові показники роботи підприємств галузі практично не змінилися. За підсумками першого півріччя 2014 року офіційний фінан-

совий результат у виробництві хімічних речовин та хімічної продукції є від'ємним та склав (-)19126,1 млн грн при збитку (-)19997,7 млн грн та прибутку 871,6 млн грн.

Порівняно з аналогічним періодом 2013 року сукупний збиток підприємств галузі виріс майже в 5 разів, прибуток зменшився на 29%.

Збиток хімічної та металургійної промисловості склав майже 60% сукупного збитку, який отримала промисловість України в першому півріччі 2014 року.

Таким чином, при обсягах товарної реалізації у виробництві хімічних речовин та хімічної продукції, які склали в першому півріччі 2014 року 23,39 млрд грн, отриманий збиток до оподаткування склав майже 20 млрд грн, тобто, обсяг отриманого збитку є практично таким, як обсяг реалізації товарної продукції в цьому ж періоді. Кількість збиткових підприємств виросла в першому півріччі поточного року в порівнянні з аналогічним періодом 2013 року із 41,6 до 44%.

Рентабельність операційної діяльності великих та середніх підприємств галузі у виробництві хімічних речовин та хімічної продукції склала в січні–березні 2014 року -50,8% (дані за січень–червень 2014 року станом на 30.08.2014 р. не оприлюднені). Витрати операційної діяльності в означеному періоді склали 27,7 млрд грн та перевищували операційні доходи на 14 млрд грн.

Декілька провідних хімічних підприємств дещо скоротили в першому півріччі 2014 року отриманий чистий збиток порівняно з аналогічним періодом 2013 року: ПАТ “ОПЗ” — до 116,8 млн грн, ПАТ “Суміхімпром” — до 55,7 млн грн, ПАТ “Дніпроазот” в означеному періоді отримало прибуток 28,322 млн грн.

Водночас, виходячи з оприлюднених Держстатом України даних щодо фінансових результатів роботи промисловості в першому півріччі 2014 року, переважна більшість хімічних підприємств (великих та середніх, по малих підприємствах дані поки що відсутні) стрімко наростила збиток. Особливо ця тенденція проявила себе в першому кварталі 2014 року.

Така ситуація була обумовлена простим частини ключових підприємств (виробництв), частково — ростом матеріальних витрат через ріст цін на природний газ та інші енергоносії, девальвацією гривні (на 45% у піврічному вимірі), значними курсовими коливаннями, погіршенням внутрішньої та зовнішньої кон'юнктури, внутрішньою політичною та економічною нестабільністю та ін. Причиною високого рівня отриманого збитку є також значні обсяги нереалізованої продукції та/або реалізація продукції по цінах, які є суттєво нижчими від собівартості.

Все ж, як показує аналіз, основними чинниками фінансового “збою” роботи підприємств галузі стали два чинники — шокова девальвація гривні та курсові коливання, а також зменшення попиту на продукцію в умовах росту собівартості виробництва продукції та відповідно вимушене зростання відпускних цін.

Поки що не оприлюднені дані щодо фінансових результатів роботи хімічних підприємств, які входять до холдингу Остхем, за перше півріччя 2014 року. Однак можна констатувати, що основну частку галузевого збитку дали саме підприємства цієї холдингової компанії.

Фінансова ситуація на підприємствах холдингу залишається надзвичайно складною. У другому кварталі 2014 року повноцінно функціонувало лише одне підприємство — ПАТ “АЗОТ” (Черкаси). Інші підприємства з різних причин (непропорційно висока ціна на газ, військові дії в регіонах розміщення підприємств та відповідно форс-мажорні зупинки хімічних виробництв) не функціонували.

Слід відзначити також, що азотні підприємства, які входять до холдингу Остхем, сукупно заборгували ДП “Газ України” 2,3 млрд грн, що є суттєвим фінансовим ризиком поряд з іншими чинниками, у разі якщо будуть подані та виграні відповідні судові позови.

Таким чином, можна констатувати, що фінансовий “шок” галузеве виробництво зазнало в поточному році від багатьох чинників, більшість з яких є досить різновекторними та непропорційними за своїм впливом на динаміку функціонування різних секторів, однак сукупно це призвело до критичного погіршення фінансової ситуації в галузі.

8. Заробітна плата

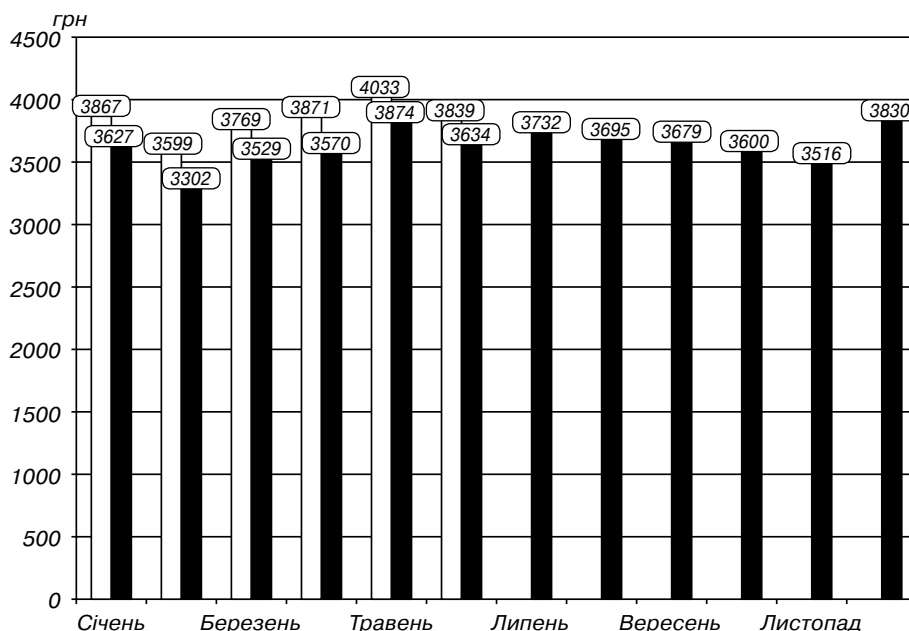
Упродовж першого півріччя 2014 року середня заробітна плата на підприємствах хімічної промисловості порівняно з попереднім роком виросла. Помісячна динаміка росту цього показника склала в розрізі місяців від 5 до 7%. Загалом за підсумками першого півріччя 2014 року середня заробітна плата в хімічному виробництві склала 3836 грн та виросла порівняно з аналогічним періодом 2013 року на 6,9%.

Помісячна динаміка росту заробітної плати на підприємствах хімічної промисловості України в 2014 році показана на діаграмі 33.

Слід відзначити, що ріст середньої заробітної плати в хімічній промисловості України упродовж першого півріччя 2014 року був обумовлений відновленням роботи частини базових хімічних виробництв на основних підприємствах, які були зупинені в серпні–вересні 2013 року.

9. Деякі оцінки та тенденції

9.1. Основними тенденціями, які визначали функціонування хімічного комплексу України в



Діаграма 33. Динаміка росту (зниження) середньомісячної заробітної плати на підприємствах хімічної промисловості в 2013–2014 рр. (у розрахунку на одного штатного працівника), грн: □ — 2014 р.; ■ — 2013 р.

першому півріччі 2014 року, були: секторальне та регіональне згортання внутрішнього виробництва, фронтальне “просідання” внутрішнього ринку, звуження деяких експортних ринків, скорочення експортних поставок, непропорційне накопичення товарних запасів нереалізованої продукції, перевищення пропозиції над попитом, руйнування логістичних, товарно-збутових та інших ланцюгів, погіршення інвестування галузі тощо.

9.2. Посилилася тенденція до регіонального “просідання” виробництва хімічної та нафтохімічної продукції, обумовленого зупинкою значної частини хімічних підприємств в областях, де ведуться військові дії (насамперед, Луганська та Донецька області). Так, зокрема, за підсумками першого півріччя 2014 року виробництво хімічної продукції в Донецькій області порівняно з аналогічним періодом 2013 року знизилося майже на 39%.

9.3. Ключовим залишається вплив газового чинника на функціонування азотних виробництв, де природний газ є технологічною сировиною, та енергетично залежних хімічних виробництв. Стало зрозуміло, що в умовах росту цін та дефіциту природного газу, обумовленого призупиненням поставок природного газу з РФ, введенням обмежень на обсяги промислового споживання цього енергоресурсу, “доля” основних хімічних підприємств буде залежати від відкритості та адміністрування внутрішнього ринку природного газу, обсягів внутрішнього виробництва та реверсних поставок природного газу, можливостей прямих закупівель природного газу підприємствами азотної галузі на різних умовах (давальна схема та ін.).

9.4. Ситуація в хімічному виробництві в другому кварталі 2014 року погіршилася. Дані щодо обсягу замовлень, які отримані в Україні на виробництво хімічної продукції на кінець червня, підтверджують, що обсяг таких замовлень суттєво зменшився порівняно з аналогічним періодом минулого року (відповідно 19,5 та 25 млрд грн). Частка іноземних замовлень на виробництво хімічної продукції скоротилася із 45,6 до 37,7%.

Все ж можна прогнозувати, що в третьому кварталі 2014 року можливе деяке уповільнення спаду обсягів виробництва базової хімічної продукції за рахунок відновлення роботи ПАТ “Рівнеазот”, ПрАТ “Дніпровський завод мінеральних добрив”, дії сезонного чинника, часткового відновлення роботи хімічних підприємств на територіях, звільнених від військових дій, покращання світової цінової кон’юнктури (яке розпочалося в багатьох сегментах та на багатьох регіональних ринках у червні 2014 року).

Сектори, які виробляють хімічну продукцію для споживчого ринку, особливо для сегментів з високою еластичністю та стійким попитом (ЛФМ для непрофесійного використання, синтетичні мийні засоби, деякі види пластмасових виробів побутового призначення), у третьому кварталі збережуть сталі обсяги випуску продукції, можливе скорочення випуску продукції у вартісних показниках не перевищить 5–7%. Однак ці сегменти утримати загальний темп падіння виробництва хімічної продукції не зможуть.

9.5. Поглиблення на частині ключових підприємств (секторів) галузі проблем різного ґа-

тунку (ліквідація ПрАТ “Лукоор”, зняття з продажу ПАТ “Сумихімпром”, приватизація ПАТ “ОПЗ”, триваючі зупинки структуроутворюючих підприємств галузі, відтік хімічних підприємств АР Крим та їх виробництв, які перейшли під юрисдикцію РФ, перенесення частини підприємств із зони військових дій до РФ або в інші регіони України, перебої в товарно-збутових ланцюгах та ін.). Важко прогнозувати, наскільки вони є довготривалими, оскільки значною мірою ці проблеми обумовлені політичною та економічною нестабільністю в Україні, військовими діями в Луганській та Донецькій областях, наростанням внутрішніх та зовнішніх ризиків, які загалом ускладнюють (а в деяких регіонах унеможливають) нормальне функціонування промисловості.

9.6. Внутрішній товарний ринок хімічної продукції до кінця поточного року посилить процес згортання, хоча вартісні показники ємкості ринку за рахунок росту цін на продукцію знизяться несуттєво (на 3–5%) та будуть диференціюватися в залежності від сегменту.

Скорочення промислового попиту під впливом об'єктивних чинників буде супроводжуватися зниженням попиту на хімічну продукцію споживчого призначення. Зниження платоспроможності населення переформатує споживчий ринок хімічних товарів у бік збільшення частки в структурі продажу продукції низького та економічного цінового сегменту.

Це дозволить збільшити поставки вітчизняної хімічної продукції на внутрішній товарний ринок та частково започаткувати реалізацію “коротких” інвестиційних проектів по імпортозаміщенню продукції.

9.7. Можливе уповільнення скорочення експортних поставок хімічної та нафтохімічної продукції з України в третьому та четвертому кварталах 2014 р. через покращання світової товарної та цінової кон'юнктури на певній частині ринків (мінеральні добрива, продукція органічної хімії, продукція неорганічної хімії та ін.), що дозволить частково компенсувати втрату частини хімічного ринку РФ.

ШАНОВНІ КОЛЕГИ!

ДП “Черкаський НДІТЕХІМ” пропонує Вашій увазі найновіші аналітичні та технологічні огляди: Вогнезахисні лакофарбові матеріали: сучасна кон'юнктура і прогноз розвитку українського ринку

*Аналітичний огляд. Обсяг документу – 58 с.
Ціна – 2400 грн (з ПДВ)*

Зміст огляду.

1. Чинна нормативно-технічна документація на вогнезахисні лакофарбові матеріали (ЛФМ) в Україні. Питання гармонізації національного законодавства у сфері стандартизації та сертифікації вогнезахисних ЛФМ відповідно до європейських нормативів. Діючі сертифікати УкрСЕПРО на вогнезахисні ЛФМ українських і зарубіжних виробників (станом на березень 2014 р.).

2. Аналіз ринку вогнезахисних ЛФМ в Україні в динаміці (2011–2013 рр.). Ємність ринку. Структурування ринку за основними споживчими сегментами (цивільне будівництво, промислове будівництво (енергетична, нафтогазова, хімічна, нафтопереробна, гірничовидобувна промисловість та ін.), комерційне будівництво (торгово-розважальні комплекси, бізнес-центри й офіси, склади, логістичні комплекси та ін.)). Структура ринку за способом нанесення вогнезахисних ЛФМ (у заводських умовах і на будмайданчику під час монтажу). Сегментація ринку за видом вогнезахисних ЛФМ (на водній основі і на органічних розчинниках), за типом плівкоутворювачів (акрилові, полівінілацетатні, карбамідо(меламіно)формальдегідні, поліорганосилоксанові, епоксидні та ін.) Основні гравці ринку вогнезахисних ЛФМ (українські та зарубіжні), їх частки на споживчому ринку. Аналіз виробництва вогнезахисних ЛФМ в Україні. Аналіз зовнішньоторговельного обороту вогнезахисних ЛФМ в Україні. Фірмова структура імпорту вогнезахисних ЛФМ в Україну (фірма-відправник, обсяги, вартість, характеристика продукту, фірма-отримувач в Україні). Товарний асортимент вогнезахисних ЛФМ українських і зарубіжних виробників, представлений на українському ринку (торгові марки, технічні характеристики, області застосування). Ціни на окремі марки вогнезахисних ЛФМ вітчизняних і зарубіжних виробників в Україні (станом на травень 2014 р.). Основні споживачі вогнезахисних ЛФМ в Україні (із зазначенням адресних і контактних даних). Тенденції та прогноз розвитку українського ринку вогнезахисних ЛФМ у близькотерміновій перспективі.

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

УДК 678.746:744

Рецензент:

Братичак М.М. — д.х.н., професор, зав. кафедри хімічної технології переробки нафти та газу Національного університету "Львівська політехніка"

МЕТАЛОНАПОВНЕНІ ГІДРОГЕЛЕВІ ПЛІВКИ. ЗАКОНОМІРНОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ВІДЦЕНТРОВИМ ФОРМУВАННЯМ

О.В. Суберляк, д.х.н., О.М. Гриценко, к.т.н., Ю.Б. Коваль, П.П. Волошкевич, к.т.н.

Національний університет "Львівська політехніка"

Розроблена технологія формування якісних гідрогелевих плівок на основі кополімерів полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом відцентровим методом. Отримані плівки використані для одержання металомісних гідрогелів хімічним відновленням металів у сітці кополімеру. Встановлено, що електропровідні характеристики отриманих металогідрогелів значно переважають характеристики аналогічних матеріалів, наповнених дрібнодисперсними порошками металів.

Разработана технология формирования качественных гидрогелевых пленок на основе сополимеров поливинилпирролидона с 2-гидроксиэтилметакрилатом центробежным методом. Полученные пленки использованы для получения металлосодержащих гидрогелей химическим восстановлением металлов в сетке сополимера. Установлено, что электропроводящие характеристики полученных металлогидрогелей значительно превосходят характеристики аналогичных материалов, наполненных мелкодисперсными порошками металлов.

Плівкові гідрогелеві матеріали на основі кополімерів 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) з полівінілпіролідонем (ПВП) знаходять широке використання в різних галузях науки та техніки. Особливої зацікавленості заслуговують композиційні гідрогелі, більш за все — металонаповнені. Унікальність таких матеріалів полягає в поєднанні властивостей як гідрогеля-матриці — сорбція низькомолекулярних речовин, у т. ч. і лікарських засобів, здатність до набрякання в розчинниках, утримування значної кількості води, і при цьому здатність володіти характеристиками, які властиві твердим тілам, у більшості випадків, перебуваючи у високоеластичному стані. Залежно від природи металу композиційний гідрогель може набувати електропровідних, магнітних та антибактеріальних властивостей, що значно розширює області його використання. Завдяки набутим характеристикам, композиційні металогідрогелі можуть знайти застосування в медицині, наприклад, для виготовлення матеріалів для встановлення надійного контакту між організмом людини та електромедичною апаратурою, діагностики в хірургії, як фантоми для імітації тканин організму людини; в електротехніці — для створення провідників з анізотропною або однонаправленою електропровідністю, датчиків навантаження, вологомірів, сенсорів рідин та газів. Однак під час одержання композицій-

них металогідрогелевих плівкових матеріалів постають дві важливі проблеми — пошук та вибір методу одержання плівок прогнозованої товщини та методу їх наповнення металами.

Натепер найпоширенішими методами одержання гідрогелевих плівок є формування з розчинів полімерів та полімеризація в розчиннику. Для одержання плівок використовують способи формування між двома скляними пластинами [1, 2], поливу на скляну поверхню за допомогою формувального ножа [3] та мокання [4]. Найпростішими, з технологічної точки зору, є полив та мокання, проте формуванням поливом важко отримати плівки заданої та однакової товщини з якісною поверхнею. Моканням можливо одержати ультратонкі покриття, але існує проблема в отриманні покриття однакової товщини. Для плівок, виготовлених у формах, характерна підвищена якість поверхні та відсутність різнотовщинності. Однак у цьому випадку виникають труднощі в заповненні формувальної порожнини форми композицією без повітряних включень, що ускладнюється зі збільшенням розмірів форми, зменшенням товщини плівки, а також з підвищенням в'язкості композиції. Ці проблеми значно ускладнюються в разі виготовлення наповнених, армованих та багатшарових плівок.

У попередніх роботах [5–7] одержання композиційних металогідрогелів здійснювали

полімеризаційним наповненням — введенням порошків різної природи: Fe, Co, Ni, Zn, Pb, зтоп Fe-Co з розміром частинок у межах 10–50 мкм у ГЕМА-ПВП композицію з подальшою полімеризацією. У цьому випадку металічні порошки відіграють роль каталізатора реакції полімероутворення та наповнювача утвореного композиційного матеріалу. Однак наповнення порошками металів не завжди дає бажаний результат з технологічної точки зору. У першу чергу — це необхідність введення значної кількості наповнювача для одержання матеріалів з потрібними характеристиками, наприклад електропровідними. По-друге, дослідженнями встановлено, що такі метали, як мідь і срібло, виступають інгібіторами кополімеризації ГЕМА з ПВП, хоча гідрогельні матеріали, наповнені цими металами, цінні за своїми бактерицидними та електропровідними властивостями. Вирішення цієї проблеми можливе наповненням ГЕМА-ПВП гідрогелів методом, який широко використовується нині — хімічним відновленням металів з їх солей у сітці полімеру.

Метою роботи було довести можливість та розробити основи технології одержання гідрогелевих плівкових матеріалів на основі ГЕМА-ПВП кополімерів відцентровим формуванням з подальшим їх наповненням металами методом хімічного відновлення.

Для полімеризації використовували: 2-гідроксіетилметакрилат ($\rho_{20}=1079$ кг/м³, $n_D^{20}=1,4520$), очищений перегонкою у вакуумі; ПВП високої очистки з ММ 12 та 28 тис. Полімеризацію здійснювали за температури 298 К, на повітрі. Водовміст (W, %) визначали ваговим методом за різницею маси зразка полімеру. Дослідження йонопроникності проводили у двокамерній комірці за методикою, запропонованою в роботі [8]. Деформаційно-пружні характеристики — число твердості (Н, МПа), число пластичності (Р, %), число пружності (Е, %) визначали на твердомірі ТШР-320 вимірюванням різниці між глибиною занурення індентора в зразок під дією попереднього та загального навантаження. Питомий електричний опір визначали згідно з методикою [9].

Відцентрове формування є одним із поширених методів виготовлення виробів із пластмас у вигляді тіл обертання заливкою матеріалу, що знаходиться у в'язкотекучому стані у форму, яка обертається в одній площині. Під дією відцентрових сил матеріал рівномірно розподіляється на внутрішній поверхні форми суцільним шаром, створюючи під час затвердіння необхідну конфігурацію. Аналіз процесу відцентрового формування показує можливість використання цього методу для переробки ГЕМА-ПВП композицій та виготовлення плівкових матеріалів на їх основі. Крім того, цьому сприяє висока реакційна

здатність таких композицій у присутності йонів металів змінного ступеня окиснення, а також можливість в широких межах регулювати час перебування вихідної композиції в рідкому стані [10–12]. На основі типової установки для відцентрового формування була сконструйована лабораторна установка з діаметром відцентрової форми $D=45$ мм та площею формувальної поверхні $S=224$ см² (рис. 1). Установка містить пустотілу розбірну циліндричну форму, яка приводиться в рух електродвигуном через ремінну передачу.

З метою суміщення стадій синтезу кополімеру і подальшого його набрякання, кополімеризацію ГЕМА і ПВП рекомендується проводити у воді. Полімеризація таких систем протікає через стадію комплексоутворення між мономером і полімерною матрицею ПВП та активується йонами металів змінного ступеня окиснення [10–12]. Внаслідок цього реакція відбувається з високою швидкістю та "граничним" виходом полімеру. Одержані кінетичні результати обґрунтували можливість полімеризації досліджуваних металовмісних композицій за кімнатної температури та в присутності кисню повітря.

Не дивлячись на простоту конструкції форми та принцип дії відцентрової установки, у процесі її експлуатації виникає необхідність вирішення ряду задач, до числа яких відносяться встановлення основних технологічних параметрів процесу. Від коректності вибору технологічних параметрів переробки залежить як технологічна ефективність роботи установки, так властивості і якість готового виробу. На основі проведених експериментальних досліджень та аналізу типового технологічного процесу відцентрового формування встановлено, що основними технологічними параметрами методу відцентрового формування плівкових матеріалів з полімерних гідрогелів є температура формування (T_{ϕ}), тривалість формування (τ_{ϕ}) і частота обертання форми (n). Для формування плівок з реакційноздатних композицій,

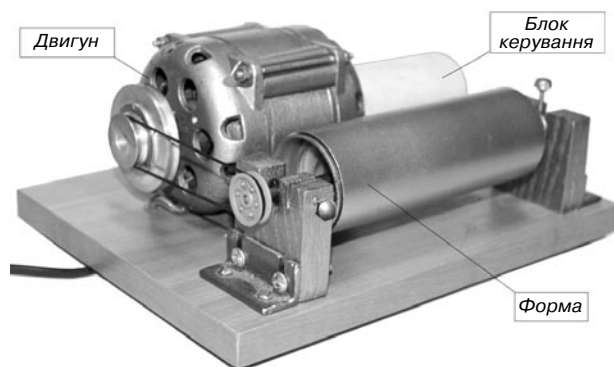


Рис. 1. Установка для відцентрового формування плівок з полімерних гідрогелів

зокрема, на основі ГЕМА з ПВП, введений ще один технологічний параметр — час життєздатності композиції ($\tau_{ж}$).

Температура формування. Температура формування — температура, за якої відбувається синтез ГЕМА-ПВП кополімерів. Звичайно, зі збільшенням температури формування швидкість полімеризації, а відповідно, і швидкість формування плівки будуть зростати. Але, як показують виконані дослідження [10, 11], полімер-мономерні ГЕМА-ПВП композиції в присутності йонів металів змінного ступеня окиснення характеризуються високими швидкостями полімеризації вже за кімнатної температури, на повітрі, що є основною перевагою таких систем. Разом з тим оснащення форми системою термостатування значно ускладнює її конструкцію. За необхідності можливо встановити установку в термошафу або здійснювати інфрачервоний нагрів поверхні форми. Тому для роботи приймаємо температуру, близьку до кімнатної (20 °С).

Тривалість формування. Тривалість формування — час затвердіння полімер-мономерної композиції, який лімітується швидкістю її полімеризації. Залежить від температури, складу композиції, вмісту розчинника та концентрації ініціатора. Саме $\tau_{ф}$ буде впливати на тривалість усього процесу плівкоутворення. Встановлено [10, 11], що під час полімеризації у воді найбільша швидкість спостерігається за концентрації $[FeSO_4]=0,01\%$ (під час полімеризації в масі — за концентрації $FeSO_4=0,05\%$). Змінюючи температуру полімеризації, склад композиції, вміст розчинника та ініціатора $\tau_{ф}$ можна змінювати в межах від 5 до 180 хв. Тривалість формування приймали як час, коли ступінь конверсії становить 98–99%.

Частота обертання форми. Від робочої частоти обертання форми залежать якість та фізико-механічні властивості плівки. Частота обертання впливає на величину відцентрової сили, а відповідно, на тиск формування плівки і щільність плівки. На основі розрахунків [13] встановлені залежності, які дають можливість визначити ці параметри та зв'язок між ними.

Для формування плівок з якісною поверхнею робоча частота обертання форми $n_{роб}$ повинна бути більшою за критичну частоту $n_{кр}$, коли композиція припиняє стікати зі стінок форми і обертається разом з нею:

$$n_{роб} > n_{кр}; \quad (1)$$

$$n_{кр} > \sqrt{\frac{g}{4\pi^2 R}}, \quad (2)$$

де R — внутрішній радіус форми (зовнішній радіус виробу), м; g — прискорення вільного падіння, m^2/c .

Одержане рівняння свідчить про те, що критична частота обертання відцентрової форми залежить лише від її геометричних параметрів, а саме — від діаметра. У нашому випадку за $D = 45$ мм частота обертання форми повинна бути більшою за 198 об/хв.

Час життєздатності. Стадії приготування та завантаження композиції у форму здійснюються за умови перебування композиції у в'язкотекучому стані. Час, протягом якого композиція перебуває у в'язкотекучому стані, лімітує тривалість приготування композиції та заповнення форми. Час життєздатності ($\tau_{ж}$) є одним із основних параметрів формування виробів із ГЕМА-ПВП композицій у присутності розчинених солей заліза. Він залежить від температури, складу композиції, вмісту розчинника та ініціатора.

У роботі час життєздатності встановлювали експериментально. Залежно від температури, складу композиції, вмісту розчинника та ініціатора $\tau_{ж}$ знаходився в межах 2–60 хв.

Однією з переваг розробленого методу формування гідрогелевих плівкових матеріалів є можливість одержання плівок з наперед заданою товщиною. З цією метою були отримані залежності, використання яких дасть можливість одержувати плівки контрольованої товщини через зміну об'єму завантажуваної у форму композиції V_k (cm^3). Для матеріалів з відомою усадкою:

$$V_k = \frac{\pi \delta l}{4} (1 + 0,01S)(2D - \delta(1 - 0,01S)), \quad (3)$$

де: δ — товщина плівки, см; D — діаметр формотворної порожнини циліндричної форми, см; S — усадка полімерного матеріалу, %.

Для плівок, які формуються з реакційно-здатних мономерних композицій з одночасною полімеризацією (поліконденсацією):

$$V_k = \frac{\pi \delta l}{4} \cdot \frac{\rho_n}{\rho_m} \cdot (2D - \delta), \quad (4)$$

де: ρ_n , ρ_m — відповідно густини полімеру та вихідної композиції, kg/cm^3 .

В основу розроблення принципової технологічної схеми процесу виготовлення гідрогелевих плівок відцентровим формуванням були покладені дослідження кінетичних закономірностей полімеризації композицій на основі ГЕМА з ПВП в присутності $FeSO_4$ [10]. Висока реакційна здатність ГЕМА-ПВП композицій, а також переваги відцентрового формування дають можливість створення компактно технологічної лінії, яка забезпечить отримання плівок різного складу (наповнених, армованих, багаточарових) та різного призначення.

Технологічний процес одержання гідрогелевих плівок складається з наступних стадій:

1. Підготовка компонентів композиції.
2. Приготування полімер-мономерної композиції.
3. Фільтрування композиції.
4. Формування гідрогелевої плівки.
5. Промивання плівки.
6. Додаткова обробка та сушіння плівок.
7. Дефектоскопія та пакування.

Залежно від поставленого завдання розроблена технологія та обладнання дають можливість виготовляти ненаповнені плівки, а також наповнені наповнювачами різної природи (органічні, мінеральні, металічні), багатошарові та армовані.

Процес одержання плівок відцентровим формуванням відбувається за схемою, наведеною на рис. 2. З об'ємного мірника 1 та вагового дозатора 2 у змішувач 6 поступають, відповідно, ГЕМА та ПВП, а розчинник і каталізатор з об'ємного мірника 3 та вагового дозатора 4 — у змішувач 7. Одержані розчини змішуються в змішувачі 8, з якого поступають на фільтр 10. Після фільтрування одержана композиція завантажується у форму відцентрової установки 11. Сформована плівка поступає на промивання розчинником від залишків непрореагованого мономеру на додаткову обробку та пакування.

Для одержання наповненої плівки отримана полімер-мономерна композиція із змішувача 8 подається в змішувач 9 для змішування із наповнювачем, який поступає із вагового дозатора 5. Далі одержана суміш переробляється в готовий виріб у відцентровій формі установки 11.

Відцентрове формування дає можливість також отримати армовані гідрогелеві плівки. Армований матеріал після стадії підготовки (порізка) вкладається в циліндричну форму відцентрової установки 11, після чого відбувається дозування відфільтрованої полімер-мономерної композиції із змішувача 8 та формування виробу.

За розробленою технологією були отримані гідрогелеві плівкові матеріали на основі ГЕМА-

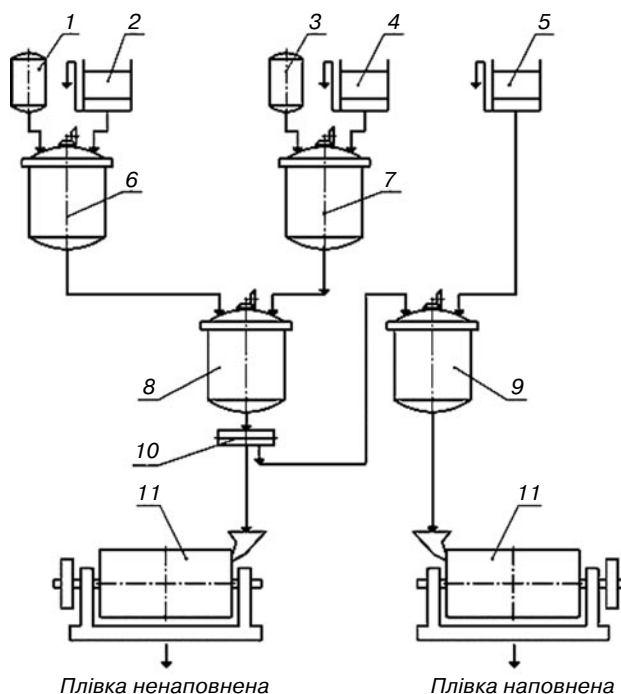


Рис. 2. Принципова технологічна схема одержання гідрогелевих плівок з використанням відцентрового формування: 1, 3 — об'ємні мірники; 2, 4, 5 — вагові дозатори; 6, 7, 8 і 9 — змішувачі; 10 — фільтр; 11 — відцентрові установки

ПВП кополімерів, які привернули до себе увагу високою якістю поверхні та рівнотовщинністю, яка не перевищує 1%. Фізико-механічні та сорбційно-дифузійні властивості плівок зведені в табл. 1. Завдяки високому водопоглинанню та йонопроникності, одержані плівки можливо використовувати як матриці для хімічного відновлення металів та формувати на їх основі металовмісні гідрогелі. У випадку хімічного відновлення металів у сітці гідрогелю йонопроникність є чи не найголовнішим чинником, який буде впливати на його сорбційну здатність щодо низькомолекулярних сполук — окисників та відновників, цьому також сприяє пориста структура одержаних матеріалів (рис. 3). Як видно з рисунку, зразок гідрогелю з композиційним складом ГЕМА:ПВП=80:20 мас. ч. містить макропори з розмірами, які лежать в

Таблиця 1

Вплив композиційного складу на властивості кополімерів (T=298 K, [FeSO₄]=0,05%)

№ з/п	Склад композиції, мас. ч.		H·10 ³ , МПа	P, %	E, %	K _D ·10 ¹¹ , м ² /с	K _{NaCl} ·10 ³ , моль/м ² ·с	W, %
	ГЕМА	ПВП						
1	90	10	101	11	89	1,2	2,3	43
2	80	20	99	13	87	1,6	5,0	51
3	70	30	82	15	85	2,6	6,4	57

H — число твердості; E — число пружності; P — число пластичності; K_D — коефіцієнт дифузії; K_{NaCl} — коефіцієнт йонопроникності; W — водовміст

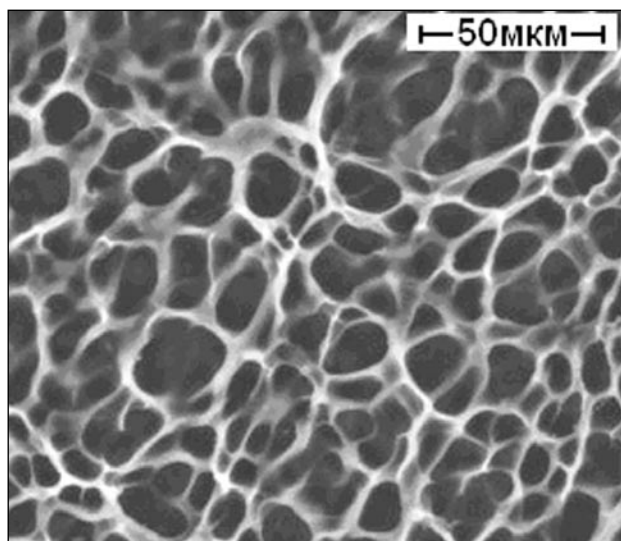


Рис. 3. Мікрофотографія структури набряклого гідрогелю на основі ГЕМА-ПВП кополімеру (склад композиції, мас. ч.: ГЕМА:ПВП=80:20; $[FeSO_4]=0,05\%$ мас.)

межах 10÷30 мкм, що в поєднанні з високою комплексоутворювальною здатністю функційних груп як ГЕМА, так і ПВП, є сприятливою умовою для сорбції і утримування низькомолекулярних речовин, зокрема води і розчинних у ній солей металів.

Плівки насичували йонами металів витриманням зразків у розчинах окисника та відновника. У гідрогель здійснювали іммобілі-

зацію таких металів, як нікель, мідь та срібло. Вибір саме цих наповнювачів пов'язаний з особливим до них інтересом, оскільки одержання Ni-, Cu- та Ag-вмісних металогідрогелів надасть останнім магнітних та електропровідних властивостей.

Відновлення Ni та Cu проводили з їх сульфатів, Ag — з нітрату, що пояснюється доступністю та відносно невисокою вартістю цих речовин. Із відновників, які описані в сучасній літературі, найбільшого поширення набули гідрозинборан та натрійборгідрид [14]. Однак ці відновники є надто токсичними, особливо їх водні розчини. Тому для роботи як відновник для Ni та Cu було вибрано хоча і менш активний, але нетоксичний гіпофосфіт Калію, як відновник для йонів Ag — водний розчин етилового спирту. Усі процеси відновлення здійснювали за температури 60÷90 °C упродовж 30–60 хв. Для підвищення активності KH_2PO_2 до розчину відновника додавали активатор відновлення, що дало можливість здійснювати процес за нижчих температур та з більшим виходом металу. На мікрофотографіях отриманих зразків наповнених гідрогелів (рис. 4) добре помітна присутність утворених частинок металів (світлі області). Характерною особливістю є те, що формування частинок нікелю, міді і срібла відбувається як на поверхні зразків, так і в об'ємі.

На поверхні зразка формуються мікроагломерати величиною 1–30 мкм, а фотографії зла-

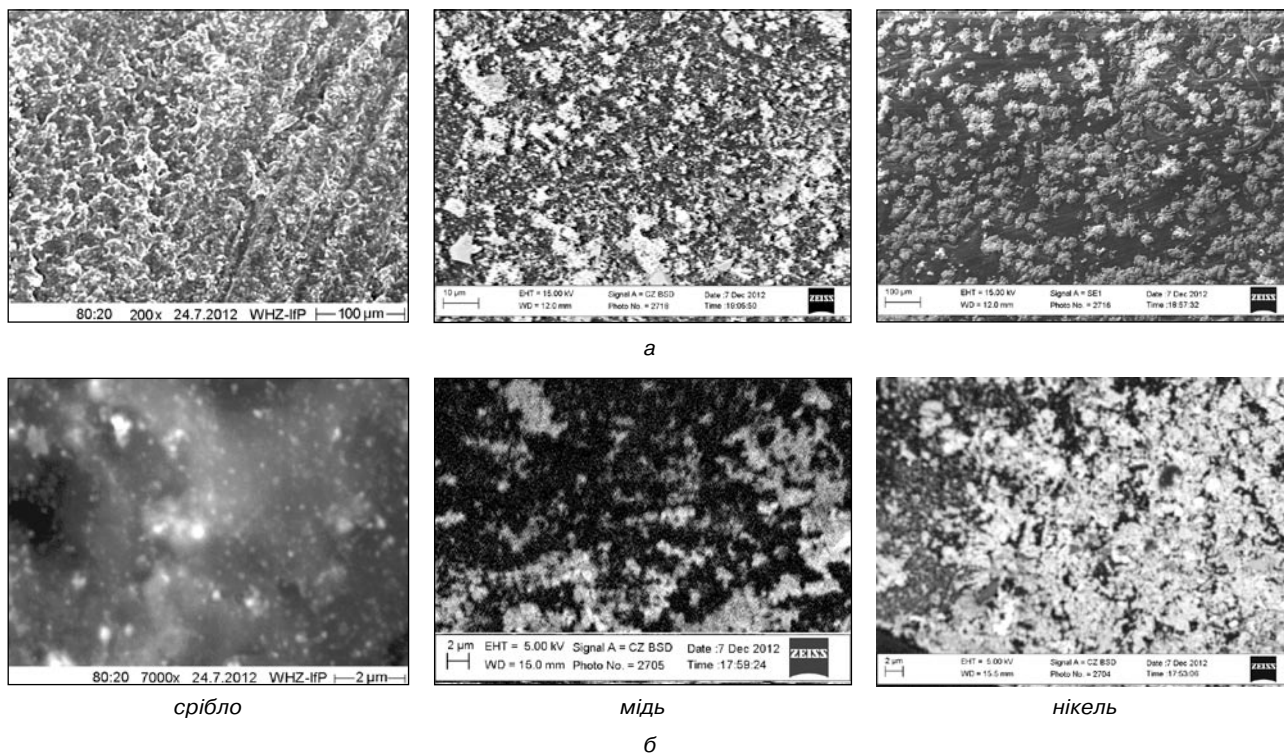


Рис. 4. Електронно-мікроскопічні фотографії поверхонь (а) та зламів (б) одержаних металополімерів (2-ГЕМА : ПВП=70 : 30), наповнених сріблом, міддю та нікелем

Таблиця 2

Вплив складу кополімеру на електропровідність Cu-вмісних металогідрогелів

№ п/п	Склад вихідної композиції, мас. ч.		Вміст Cu, % мас.	Зразки після відновлення		Зразки після промивання		Зразки після висушування	
	ГЕМА	ПВП		ρ_V КОМ·м	$\gamma_V \cdot 10^3, \text{ОМ}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$	ρ_V КОМ·м	$\gamma_V \cdot 10^6, \text{ОМ}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$	ρ_V КОМ·м	$\gamma_V \cdot 10^6, \text{ОМ}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$
1	90	10	7,7	1,20	0,8	26,6	37,6	104,3	9,6
2	80	20	3,4	0,87	1,2	15,9	62,9	69,9	14,3
3	70	30	1,9	0,79	1,3	13,1	76,3	24,9	40,2
4	60	40	1,3	0,71	1,4	11,5	86,9	18,7	53,5

ρ_V — питомий об'ємний опір; γ_V — питома електропровідність

му зразка свідчать про утворення наночастинок металів, розмір яких, наприклад у випадку срібла, сягає 10–50 нм.

Електропровідність гідроґелів оцінювали на основі питомої об'ємної електропровідності, яку визначали за питомим об'ємним опором. Для дослідження використовували зразки, наповнені міддю. Питомий об'ємний опір зразків визначали після їх відновлення, відмивання дистильованою водою та висушування до постійної маси. Результати досліджень представлені в табл. 2. Як бачимо, зі збільшенням вмісту ПВП у складі композиції зменшується опір зразків та зростає їх електропровідність (табл. 2). Тому можна припустити, що на електропровідність зразків з меншим вмістом ПВП (табл. 2, поз.1) впливає не так вміст металу, як величина пор гідроґелю. Гідроґелі з більшим вмістом ПВП характеризуються більшим водопоглинанням (табл. 1), а, отже, більшими порами і, відповідно, меншою їх кількістю, що і є причиною зростання електропровідності. Після промивання зразків дистильованою водою опір зразків різко збільшується, що можна пояснити вимиванням надлишку відновника та продуктів відновлення. Після висушування зразків спостерігається додаткове пониження електропровідності, можливо через часткове окиснення металічних частинок або утворення полімерної оболонки внаслідок зміни конфірмації ланцюгів і ущільнення полімерної матриці. Однак тенденція зменшення опору зразків зі збільшенням у композиції ПВП зберігається.

Одержані в попередніх роботах [6, 7] результати досліджень наповнених гідроґелів порошками металів з розміром частинок у межах 10–50 мкм показали, що для отримання металогідроґелів з питомою об'ємною електропровідністю порядку 10^{-4} – $10^{-6} \text{ОМ}^{-1} \cdot \text{М}^{-1}$ необхідно до складу композиції ввести не менше 50% мас. порошку металу. Наповнення гідроґелів методом хімічного відновлення металів у полімерній сітці дає можливість отримати такі

ж результати у випадку введення менше як 10% мас. металу.

Таким чином, авторами розроблена технологія одержання гідроґелевих рівнотовщинних плівок на основі кополімерів полівінілпіролідону з 2-гідроксіетилметакрилатом методом відцентрового формування. Отримані експериментальні зразки плівок характеризуються високою якістю поверхні та хорошими сорбційно-дифузійними властивостями, що сприяє насиченню їх водорозчинними неорганічними солями з подальшим хімічним відновленням металів у сітці кополімеру. Одержані композиційні металогідроґелі характеризуються електропровідними властивостями, які значно переважають електропровідність композиційних гідроґелів, наповнених дисперсними порошками металів.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Fernando Yanez*. Macromolecule release and smoothness of semiinterpenetrating PVP-pHEMA networks for comfortable soft contact lenses [Текст] / Fernando Yanez, Angel Concheiro, Carmen Alvarez-Lorenzo // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. — 2008. — V. 69(3). — С. 1094–1103.
2. *Мельник Ю.Я.* Гідроґелеві мембрани на основі кополімерів полівінілпіролідону. Особливості технології формування [Текст] / Ю.Я. Мельник, О.З. Галишин, В.Й. Скорохода, О.В. Суберляк // *Хімічна промисловість України*. — 2009. — № 4. — С. 26–30.
3. *Вакулюк П.В.* Композитні мембрани на основі флуоровмісних полімерів для мембранної дистилляції [Текст] / П.В. Вакулюк, В.В. Петрук, Н.О. Манжос, М.Я. Вортман, С.І. Лобок, А.Ф. Бурбан // *Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології*. — 2012. — Т. 131. — С. 33–39.
4. *Мельник Ю.Я.* Тонкоплівкові полімерні композити мембранного типу з підвищеними фізико-механічними властивостями [Текст] / Ю.Я. Мельник, Г.В. Яцульчак, Н.В. Гіль, О.В. Суберляк // *Вісник НУ "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування"*. — 2010. — № 667. — С. 433–436.

5. *Suberlyak O.* Researching influence the nature of metal on mechanism of synthesis polyvinylpyrrolidone metal copolymers [Text] / O. Suberlyak, O. Grytsenko, K. Hishchak, N. Hnatchuk // Chemistry & chem. tecnology. — 2013. — Vol. 7, No. 3. — P. 289–294.
6. *Suberlak O.* The perspectives of high hydrophilic filled polymers with specific characteristics formation [Текст] / O. Suberlak, O. Hrytsenko, K. Hishchak, V. Skorohoda // Postę w przetworstwie materiałów polimerowzch. — Częstochowa, 2006. — P. 258–262.
7. *Суберляк О.* Металовмісні полімерні гідрогелі. Формування в магнітному полі [Текст] / О.В. Суберляк, Х.Я. Гицак, О.М. Гриценко, А.І. Остапчук // Хімічна промисловість України. — 2009. — № 3. — С. 35–38.
8. *Дубяга В.П.* Полимерные мембраны [Текст] / В.П. Дубяга, Л.П. Перепечкин, Е.Е. Каталевский. — М.: Химия, 1981. — 232 с.
9. *Луццейкин Г.А.* Методы исследования электрических свойств полимеров [Текст] / Г.А. Луццейкин. — М.: Химия, 1988. — 158 с.
10. *Suberlyak O.* Complex PVP-Men⁺ — active catalyst of vinyl monomers polymerization [Text] / O. Suberlyak, V. Skorokhoda, O. Grytsenko // Materialy polimerowe i ich przetworstwo. — 2004. — P. 140–145.
11. *Гриценко О.М.* Вплив ініціуювальної системи на структуру та властивості гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону [Текст] / О.М. Гриценко, О.В. Суберляк, Н.М. Гнатчук // Східно-Європейський журнал передових технологій. — 2013. — № 5/8(65). — С. 59–63.
12. *Суберляк О.В.* Еластогелеві матеріали з високою дублювальною здатністю [Текст] / О.В. Суберляк, В.Й. Скорохода, О.М. Гриценко // Хімічна промисловість України. — 2008. — № 4. — С. 39–44.
13. *Grytsenko O.* The features of film composite hydrogel materials obtaining technology by centrifugal molding [Текст] / O. Grytsenko, O. Suberlak, I. Gajdoš, N. Hnatchuk // Technological and design aspects of extrusion and injection moulding of thermoplastic polymer composites and nanocomposites. Monography. Vol. II: Kosiце, 2014. — P. 213–230.
14. *Електрохімічне нанесення металевих, конверсійних та композиційних покриттів [Текст]: навч. посіб. / Авт. кол.: В.Т. Яворський, О.І. Кунтий, М.С. Хома. — Львів: Видавництво Державного університету “Львівська політехніка”, 2000. — 216 с.*

УДК 574.6:477.63/64

Рецензент:
Дячок В.В. — д.т.н., професор кафедри екології та збалансованого природокористування Національного університету “Львівська політехніка”

ОПТИМАЛЬНІ УМОВИ ОТРИМАННЯ ЕНЕРГІЇ ІЗ ЦІАНОБАКТЕРІЙ

*М.С. Мальований, д.т.н., *О.Д. Синельников, **О.В. Харламова, к.т.н., ***А.М. Мальований*

Національний університет “Львівська політехніка”,

**Вище професійне училище Львівського державного університету безпеки життєдіяльності, м. Вінниця,*

***Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського,*

****Королівський технологічний інститут, м. Стокгольм, Швеція*

У дослідженні проведена оцінка екологічних небезпек, які викликають синьо–зелені водорості (ціанобактерії). Досліджена можливість виробництва енергії у вигляді біогазу або біодизеля із синьо-зелених водоростей. Встановлений вплив попередньої обробки кавітацією на екстракцію жирів (сировина для виробництва біодизеля) з водоростей та інтенсивність виробництва біогазу. Запропонована комплексна технологія утилізації синьо–зелених водоростей.

В исследовании проведена оценка экологических опасностей, которые вызывают сине–зеленые водоросли (цианобактерии). Исследована возможность производства энергии в виде биогаза или биодизеля из сине-зеленых водорослей. Установлено влияние предварительной обработки кавитацией на экстракцию жиров (сырье для производства биодизеля) из водорослей и интенсивность производства биогаза. Предложена комплексная технология утилизации сине–зеленых водорослей.

Пошук альтернативних джерел енергії в умовах зміни пріоритетів енергетичного ринку України є особливо актуальним. У ряду віднов-

лювальних джерел енергії, які застосовуються у світовій практиці, чільне місце належить біомасі — відходам перероблення деревини,

сільськогосподарської продукції, спеціальним посадкам енергетичних рослин у лісівництві та сільському господарстві. У деяких регіонах вирощування та використання рослин як сировини для виробництва енергоносіїв набрало таких масштабів, що спричинило зменшення до критичного рівня виробництва сільськогосподарської продукції і спровокувало протести громадськості цих країн (Мексика, Латинська Америка). Тому останнім часом зусилля науковців направлені на пошуки технологій культивування та застосування для виробництва енергії таких видів біомаси, використання якої не впливало б на зменшення потенційних можливостей виробництва сільськогосподарської продукції та не спричиняло негативний вплив на довкілля. Ряд досліджень, проведених фірмами Seambiotic (Ізраїль), Gas і NEDO (Японія), корпорацією GreenFuel Technologies (США), показали, що такою біомасою можуть бути водорості — як культивовані на спеціальних фермах, так і зібрані з поверхневих об'єктів гідросфери. Для України такою перспективною біомасою є ціанобактерії (синьо-зелені водорості), які останнім часом внаслідок прогресуючого "цвітіння" води в поверхневих водоймах створюють значні екологічні загрози. "Цвітіння" води, домінуючими агентами якого для умов дніпровських водосховищ є представники родів *Microcystis*, *Phormidium*, *Aphanizomenon*, *Anabeana* і *Oscillatoria*, є біологічним сигналом неблагополуччя в гідроекосистемах. Серед багаточисельних механічних, фізико-хімічних, біологічних та екологічних методів попередження масового розвитку ціанобактерій найбільш ефективними є два останні, оскільки вони дозволяють позбутись причин, а не наслідків "цвітіння" води [1]. Що ж відносно перспектив використання їх для отримання енергії, то найбільш перспективними утилізаторами сонячної енергії виявилися мікроводорості: максимальне значення ККД фотосинтезу досягає 20%. Енергія, що міститься в 1 м³ біогазу, еквівалентна енергії 0,6 м³ природного газу, 0,7 дм³ нафти, або 0,6 дм³ дизельного палива. Тому використання ціанобактерій під час їх масового розвитку (так званого "цвітіння") на акваторії водосховищ дніпровського каскаду для одержання біогазу дозволить отримати не лише додаткове джерело енергії, а й призведе до поліпшення санітарно-гігієнічного стану води та прибережних територій. Проблемаю для такої технології виробництва біогазу є збір ціанобактерій, який може бути реалізований з використанням спеціальних барж-збірників [2].

До числа найбільш вагомих результатів, які можуть бути отримані в цьому випадку, слід віднести [3]: використання багатотоннажної сировини для субстрату ферментації; засто-

сування екологічно безпечних способів збору фітопланктону, які не вимагають значних енергозатрат; виробництво біогазу з подальшим зрідженням метанової фракції або трансформації її в електроенергію; утилізація відходів виробництва як органічних добрив у сільському та лісовому господарствах; покращання якості природних вод і як результат — оздоровлення довкілля та населення; використання соціального та фінансового ефекту для забезпечення сталого еколого-економічного розвитку придніпровських регіонів; виконання умов Кіотського протоколу.

Метою досліджень було встановлення впливу попередньої обробки водоростей на збільшення повноти отримання із них енергії та для інтенсифікації цього процесу. Для досліджень використовувались ціанобактерії, відібрані на Кременчуцькому водосховищі в м. Светловодську. Перед початком експериментів приготували суспензію водоростей із вмістом сухої речовини 17,1 г/л, що відповідає реальній концентрації водоростей у місцях скупчення.

На першому етапі досліджень визначався вміст органічної частини водоростей шляхом спалювання наважки висушених водоростей у печі за 550 °С впродовж 15 хв. За результатами досліджень органічна частина складала 94% від загальної маси водоростей.

Досліджувались два варіанти використання ціанобактерій для отримання енергії:

1. Екстрагування жирів, які в подальшому можуть використовуватись для виробництва біодизеля.

2. Отримання біогазу.

Оскільки ціанобактерії мають досить щільну клітинну мембрану, процес екстрагування та біорозкладу може проходити з низькою інтенсивністю. Для руйнування клітинної мембрани було обрано метод кавітації, у процесі якої утворюються зони високого та низького тисків, які й руйнують клітинні мембрани. У цій роботі досліджувався вплив на процеси використання водоростей для виробництва енергії двох видів кавітації: акустичної і гідродинамічної.

Для проведення акустичної кавітації суспензія ціанобактерій вводилась в ультразвуковий реактор (рис. 1). Ультразвукові коливання (частота — 22 кГц, потужність — 35 Вт, інтенсивність — 1,65 Вт/см³ на одиницю об'єму) від генератора УЗДН-2Т передавались за допомогою магнітострикційного випромінювача, зануреного в досліджуване середовище ($V=150\text{ см}^3$) [4, 5]. Протягом усього процесу через досліджувану суспензію барботували CO₂. Реактор безперервно охолоджували проточною водою. Умови проведення ультразвукової обробки: $T=298\text{ K}$, $P=1\cdot 10^5\text{ Па}$, $\nu_{\text{УЗ}}=22\text{ кГц}$ за умов дії газ/УЗ.

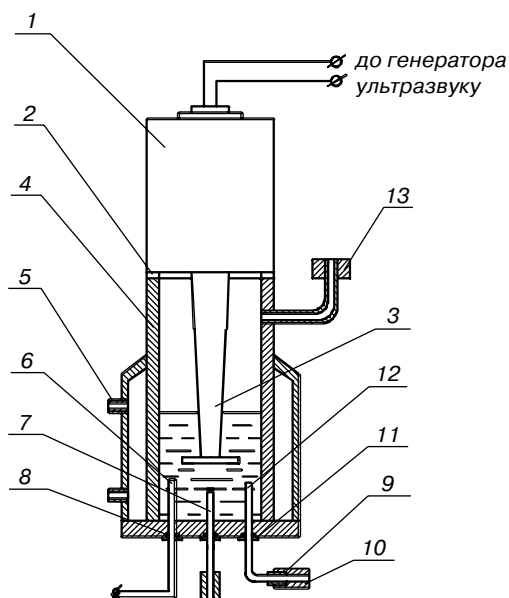


Рис. 1. Схема реактора для процесу обробки суспензії ціанобактерій ультразвуком: 1 — магніто-стриктор; 2, 8, 9 — ущільнення; 3 — хвилевід; 4 — реактор; 5 — штуцери для теплоносіїв; 6 — термометр; 7 — штуцери вводу газів; 10, 11 — накидні гайки; 12 — пробовідбірник; 13 — штуцери виходу газів

Визначення ефективності обробки суспензії ціанобактерій у полі гідродинамічної кавітації проводили на експериментальному стенді, представленому на рис. 2. Як кавітуючий орган використовували трилопатеву крильчатку клиновидного профілю з гострою передньою і тупою задньою кромками, частота обертів робочого колеса складала 4000 об/хв. У робочу емність кавітатора заливали 1 л суспензії ціанобактерій.

У подальшому досліджувались 3 види суспензій ціанобактерій:

- проба № 1 — ціанобактерії без будь-якої обробки;
- проба № 2 — ціанобактерії, оброблені в ротатійному кавітаторі-мішалці, який працював протягом 10 хв;
- проба № 3 — ціанобактерії, оброблені в ультразвуковому кавітаторі, у якому створювалося поле кавітації протягом 15 хв.

Для того, щоб визначити загальний вміст жиру в зібраній культурі, водорості висушувались за 80 °С та подрібнювались у ступці. Подрібнені водорості змішувались у ділильній лійці з 50 мл гексану і 50 мл води та інтенсивно перемішувались впродовж 10 хв. Тверда фаза водоростей та вода збирались в нижній частині лійки, а гексан з екстрагованим жиром — у верхній її частині. Воду з водоростями зливали, після чого екстракт кількісно переносили у випарну чашку. Після випаровування гексану з чашки гравіметрично визначали кількість екстрагованого жиру.

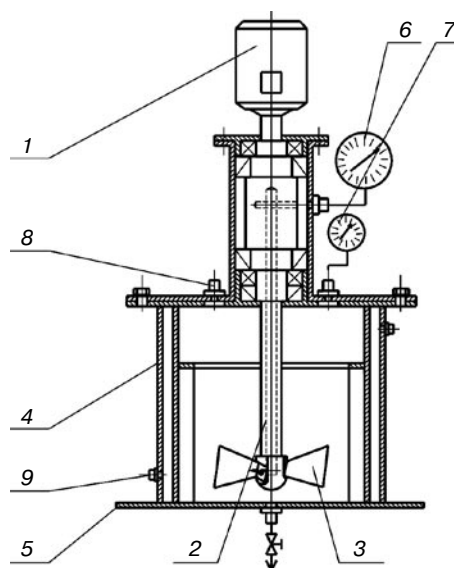


Рис. 2. Схема лабораторно-експериментального стенду для обробки суспензії ціанобактерій у полі гідродинамічної кавітації: 1 — електродвигун; 2 — вал; 3 — кавітаційний орган; 4 — робочий об'єм; 5 — підставка (рама); 6 — тахометр; 7 — манометр; 8 — пробовідбірник; 9 — штуцер для подачі теплоносія

Для визначення максимальної кількості жиру, який може бути екстрагований із досліджуваних ціанобактерій, проводили екстракцію гексаном із суспензії водоростей (проби № 1, 2 і 3). Для цього 60 мл розчину водоростей поміщали в ділильну лійку, додавали 50 мл гексану та інтенсивно перемішували впродовж 10 хв. Після відстоювання виділялись дві фази: нижня, яка складалась із суміші водоростей з водою, та високов'язка верхня, яка складалась з гексану, екстрагованих органічних речовин, бульбашок повітря та механічних домішок. Верхній шар промивали та кількісно переносили у випарну чашку. Після випаровування на водяній бані на поверхні чашки залишався жир та сіро-зелений осад. Жир повторно екстрагували гексаном та переносили в іншу випарну чашку. Після випаровування гексану з неї на поверхні залишався шар жиру, кількість якого визначали гравіметрично.

Результати досліджень представлені на рис. 3. Дослідження показали, що загальний вміст жиру у відібраній пробі ціанобактерій становив 1,27% від сухої маси. З проби № 1 вдалося екстрагувати жири в кількості, що відповідає 0,32% сухої маси водоростей. Цей результат підтверджує, що клітинні мембрани необроблених водоростей є важкопроникні і використання їх без обробки для отримання енергії є ускладненим. З проби № 2 вдалося екстрагувати 1,01%, а з проби № 3 — 0,45% жиру. Таким чином, обробка кавітацією розриває мембранні стінки та призводить до більш повної екстракції. Особливо значим є ефект у

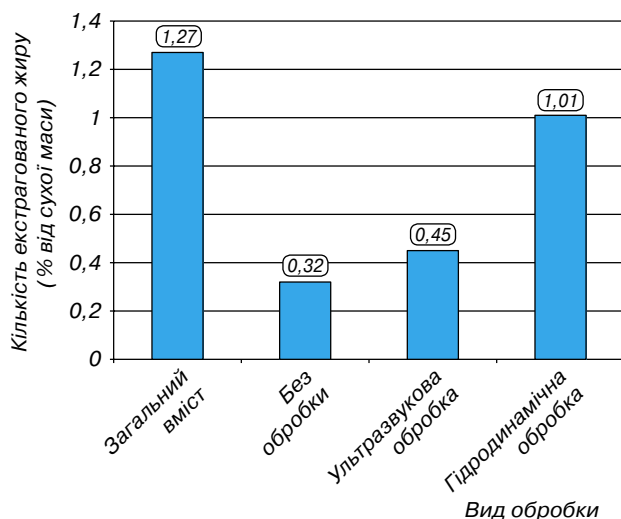


Рис. 3. Залежність кількості екстрагованого жиру із ціанобактерій від виду їх попередньої обробки

випадку використання гідродинамічної кавітації, адже після обробки проби вдається екстрагувати 80% від усього наявного жиру.

Для проведення експериментів з виробництва біогазу з метою імітації складу верхнього шару водосховища, у якому знаходиться невелика кількість анаеробних бактерій для інтенсифікації процесу анаеробного розкладу, проби № 1, 2 і 3 змішували з первинним мулом очисних споруд, у якому міститься значна кількість анаеробних бактерій. До 900 мл кожної із проб добавляли по 50 мл мулу (концентрація сухої речовини 24,0 г/л; органічна частина складала 69,3%) та поміщали їх в окремі реактори експериментальної установки, представлені на рис. 4 (пробу № 1 — у реактор 2, пробу № 2 — у реактор 3, пробу № 3 — у реактор 4). Для того щоб знати, яка частина біогазу виділяється з мулу, а яка з водоростей, готували нульову пробу шляхом змішування 50 мл мулу

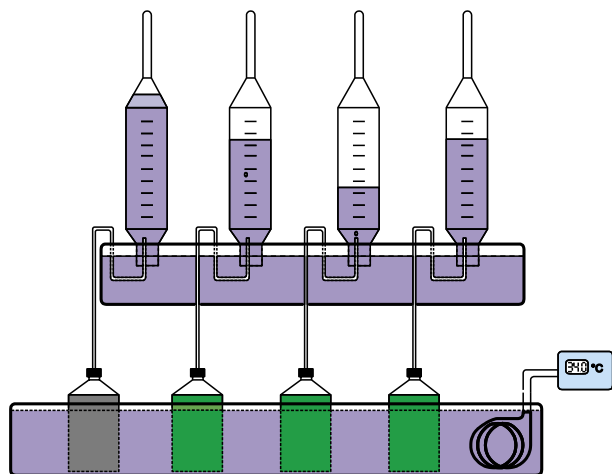


Рис. 4. Експериментальна установка для дослідження процесу отримання біогазу

з 900 мл води та поміщали її в реактор 1. Отримані розчини водоростей мали $\text{pH}=4,57-4,78$, що пояснюється початком фази ацетогенезису. Оптимальним для анаеробного розкладу є pH в межах 7–7,5, тому pH у реакторах коригували до 7,5 шляхом добавляння невеликої кількості розчину NaOH . Реактори закривались герметичними корками з газовідвідними трубками. Утворений біогаз збирався в градуйовані колби, які були занурені у воду, pH води підтримувався нижче 5. Оскільки за низьких pH неорганічний вуглець знаходиться у формі CO_2 , це дозволяло уникнути розчинення вуглекислого газу, присутнього в біогазі, у воді. Реактори обмотували чорною поліетиленовою плівкою для недопущення потрапляння світла та поміщали у водяну баню, у якій підтримувалась температура 34 °C (мезофільні умови). Вміст реакторів перемішували впродовж 1 хв кожних 2 дні. Загальна тривалість досліджень склала 52 дні. Результати досліджень представлені на рис. 5. Умовно за 100% виділення біогазу прийнятий об'єм біогазу, добутий із суспензії ціанобактерій після гідродинамічної кавітації. Як видно із рис. 5, і в разі добування біогазу попередня гідродинамічна кавітація виявилась найефективнішою. Окрім того, дослідження показали, що інтенсивність виділення біогазу приблизно ідентична для проб № 1 і 3, тоді як для ціанобактерій, які перебували в полі гідродинамічної кавітації, ця інтенсивність була значно вищою, виділення біогазу, практично, завершилось на 29 день.

Таким чином, дослідження показали, що перспективним є виробництво біодизеля та біогазу із зібраних водоростей. Вміст жирів у зібраній культурі синьо-зелених водоростей був незначним (1,27%), і тому методом екстрагу-

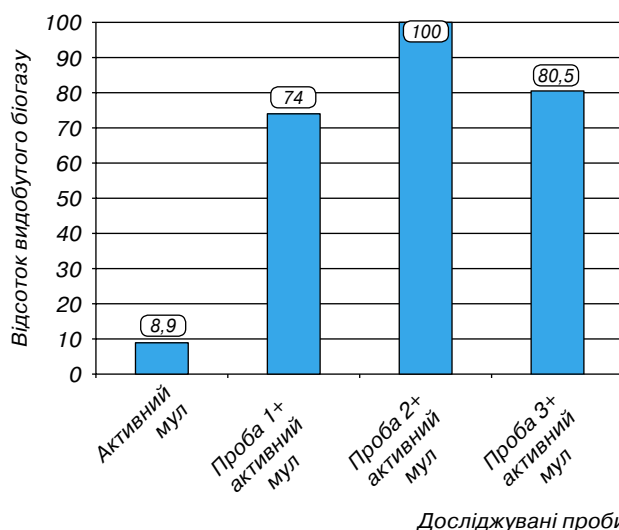


Рис. 5. Залежність кількості отриманого біогазу із ціанобактерій від виду їх попередньої обробки

вання можна вилучити лише незначну частину енергії, що міститься в біомасі. Вплив кавітаційного поля (особливо у випадку застосування гідродинамічної кавітації) дозволяє значно підвищити ефективність екстрагування жирів. Експерименти з виробництва біогазу підтвердили, що попередня обробка кавітацією з використанням гідродинамічного кавітаційного поля руйнує клітинні стінки ціанобактерій, оскільки виробництво біогазу з таких водоростей відбувалось набагато швидше.

На нашу думку, перспективною технологією отримання енергії із ціанобактерій є комплексна технологія, яка складається із таких стадій:

1. Обробка кавітацією в гідродинамічному кавітаційному полі.
2. Екстракція жирів гексаном з наступним виробництвом із них біодизеля.
3. Анаеробний розклад залишку біомаси.
4. Центрифугування відпрацьованої біомаси з наступним використанням відходів як добрива.

ЛІТЕРАТУРА

1. Никифоров В.В. Обеспечение экологической безопасности Днепроовского бассейна путём использования гидробионтов для получения биогаза / В.В. Никифоров, С.В. Дегтярь, Е.В. Шмандий // Машиностроение и безопасность жизнедеятельности: межвузовский сб. науч. работ. — М.: Машиностроение, 2008. — Вып. 5. — С. 51–56.
2. Никифоров В.В. Использование сине-зелёных водорослей для получения биогаза / В.В. Никифоров, В.П. Алфёров, В.М. Шмандий и др. // Гигиена и санитария. — М.: НИИЭЧиГОС, 2010. — № 6. — С. 35–37.
3. Никифоров В.В. О методах подавления массового развития синезелёных водорослей / В.В. Никифоров // Вісник проблем біології і медицини. — 2002. — Вип. 4. — С. 27–31.
4. Фридман В.М. Ультразвуковая химическая аппаратура / В.М. Фридман. — М.: Изд-во "Машиностроение", 1967. — 212 с.
5. Маргулис М.А. Звухохимические реакции и сонолюминесценция / М.А. Маргулис. — М.: Химия, 1986. — 286 с.

УДК 678.744:546.284

Рецензент:

Знак З.О. — д.т.н., професор кафедри хімії і технології неорганічних речовин

Національного університету "Львівська політехніка"

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ МОДИФІКУВАННЯ ВОДРОЗОЧИННИХ СИЛІКАТІВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНОМ

А.С. Масюк, Д.С. Самойлюк, В.Є. Левицький, д.т.н.

Національний університет "Львівська політехніка"

Встановлені фізико-хімічні закономірності процесу одержання дрібнодисперсного полівінілпіролідон-силікатного матеріалу в разі сумісного осадження полівінілпіролідону і натрієвого рідкого скла під дією хлоридної кислоти та хлоридів металів. Досліджений вплив концентраційних чинників, природи осаджувача, вмісту полівінілпіролідону на процес модифікування осаджених силікатів полівінілпіролідон. З використанням чотирьохфакторного ротатбельного планування оптимізовані технологічні параметри одержання ПВП-силікатного матеріалу з необхідними властивостями.

Установлены физико-химические закономерности процесса получения мелкодисперсного поливинилпирролидон-силикатного материала при совместном осаждении поливинилпирролидона и натриевого жидкого стекла под воздействием хлоридной кислоты и хлоридов металлов. Исследовано влияние концентрационных факторов, природы осадителя, содержания поливинилпирролидона на процесс модифицирования осадженных силикатов поливинилпирролидоном. С использованием четырехфакторного ротатбельного планирования оптимизированы технологические параметры получения ПВП-силикатного материала с необходимыми свойствами.

Останніми роками дедалі більшого значення набувають полімерні композиційні матеріали, для яких характерним є нанорозмірність наповнювача та його спорідненість з полімерною матрицею [1]. Зі значної кількості композитів,

що використовують як модифікатори термопластичних матеріалів, достатньо добре зарекомендували себе полімер-неорганічні нанокомпозити на основі силікатів та функційно-активних полімерів [2]. Присутність останніх у

структурі модифікатора забезпечує утворення функціоналізованого шару на поверхні силікатних частинок, що суттєво підвищує спорідненість модифікатора під час його суміщення з матрицею полімеру і, як наслідок, підвищує технологічні та експлуатаційні властивості одержаного композиційного матеріалу [3, 4].

Серед великої кількості різноманітних методів одержання полімер-силікатних матеріалів одним з найбільш перспективних є метод сумісного осадження полімерного модифікатора та силікатної основи.

Доцільність використання функційноактивних високомолекулярних сполук для модифікування силікатних наповнювачів підтверджується тим, що такі полімери містять активні групи та характеризуються високою здатністю до взаємодій з протонвмісними і високополярними молекулами, а також неорганічними полімерами та йонами [5].

Крім того, встановлено, що з позиції раціонального використання вихідних матеріалів, ефективності технології, а також кількісного виходу полімер-силікатного матеріалу з необхідними властивостями доцільним для модифікування є використання полівінілпіролідону (ПВП) [6].

У зв'язку з цим для встановлення технологічних засад одержання полімер-силікатного матеріалу подальші дослідження спрямовані на вивчення фізико-хімічних чинників, що мають місце під час осадження силікатних матеріалів у присутності ПВП.

Експериментальна частина

Для встановлення фізико-хімічних закономірностей модифікування водорозчинних силікатів полівінілпіролідом були проведені гравіметричні, потенціометричні, фотоколориметричні та ІЧ спектроскопічні дослідження.

У роботі використовували натрієве рідке скло з концентрацією 1 моль/л і модулем $n=1,6$ і 3,5 (ГОСТ 13078-81), яке очищували фільтруванням від механічних домішок сажі, колоїдних частинок SiO_2 та Si. ПВП молекулярної маси 28000 та 360000 г/моль перед використанням висушували. Хлориди металів використовували марки "ЧДА".

Для проведення гравіметричних досліджень використовували ваги Radwag XA 110/X з похибкою $\pm 0,0005$ г. Для фотоколориметричних досліджень визначення вмісту ПВП у фільтраті готували стандартні розчини комплексів ПВП з йодом та будували калібрувальний графік [7], дослідження проводили на фотоколориметрі КФК-2 МП. Вимірювання рН розчинів проводили на рН-метрі марки ЭВ-74 з похибкою $\pm 0,04$. Для запобігання впливу температури на рН використовували автоматичний температурний компенсатор ТКА-5 з опором 1290–1840 Ом. ІЧ спектри пропускання одержаних ПВП-си-

лікатних матеріалів досліджували в інтервалі 400–4000 см^{-1} на приладі SPECORD 70.

Для одержання ПВП-силікатних матеріалів використовували два методи: осадження модифікованого полівінілпіролідом силікату металу (Cu, Zn, Ba, Fe, Co) з натрієвого рідкого скла під дією хлориду відповідного металу та золь-гель перехід натрієвого рідкого скла під дією хлоридної кислоти в присутності ПВП.

На процеси модифікування силікатних матеріалів під час сумісного осадження з водорозчинними високомолекулярними сполуками значний вплив матимуть такі чинники, як рН середовища, співвідношення та концентрація реагентів, природа катіону металу, спосіб введення ПВП тощо. Ці чинники значною мірою визначатимуть конформацію макромолекул, міжмолекулярні взаємодії в системі та властивості модифікованих матеріалів.

Осадження силікатних утворень з розчину натрієвого рідкого скла в присутності ПВП різної концентрації проводили двома способами: 1) готували розчини ПВП в концентрованій HCl або в розчині хлориду металу і одержаними розчинами діяли на розчин рідкого скла; 2) готували розчини ПВП в рідкому склі, на одержані розчини діяли концентрованою HCl або розчином хлориду металу. Концентрацію ПВП в рідкому склі або осаджувачі змінювали в діапазоні 0–0,4 осн.-моль/л. Одержаний осад відфільтровували, вакуумували та ретельно промивали дистильованою водою для видалення йонів Cl^- та Na^+ . Далі осад сушили у вакуум-сушарці за температури 80–90 °С, після чого його термостатували, знижуючи температуру до кімнатної в екзикаторі, наповненому CaCl_2 .

На підставі гравіметричних досліджень встановлено, що під час проведення процесу під дією HCl попереднє розчинення ПВП в натрієвому рідкому склі призводить до значно повнішого осадження, порівняно з тим, коли ПВП попередньо розчинений в HCl, про що свідчить в 1,5–1,6 рази більша маса полімер-силікатних утворень (ПСУ) (рис. 1).

У той же час у випадку осадження розчином купрум хлориду спосіб введення ПВП майже не впливає на процес осадження.

Очевидно, у досліджуваних системах під час осадження ПВП-силікатного матеріалу відбуваються два типи процесів: утворення силікатних зародків за допомогою силосанових зв'язків; взаємодія, завдяки водневим зв'язкам, силікатних утворень між собою та з макромолекулами ПВП, тобто, між карбаматними групами ПВП та силанольними і силосановими поверхневими групами сусідніх зародків [8, 9].

Такий механізм утворення полімер-силікатних частинок деякою мірою підтверджують

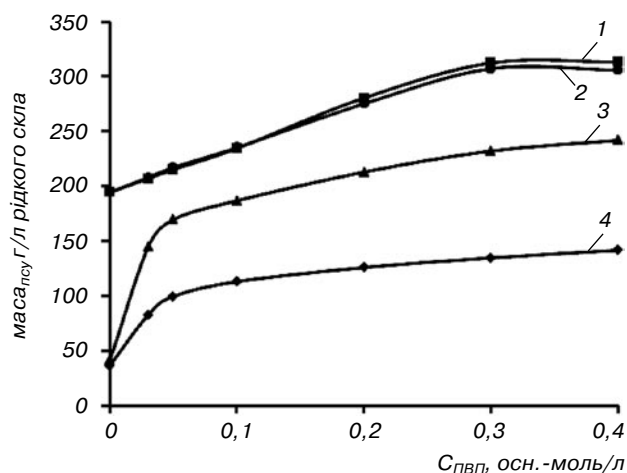


Рис. 1. Залежність зміни маси полімер-силікатних утворень від концентрації ПВП в разі попереднього введення ПВП в рідке скло (1, 3) та в осаджувач (2, 4); осаджувач: розчин CuCl_2 (1, 2) та HCl (3, 4)

результати турбідиметричного та потенціометричного титрування. На підставі турбідиметричного методу аналізу зважених у гліцерині частинок ПВП-силікатного матеріалу під час нерелеєвського розсіювання хвиль в діапазоні 315–490 нм, встановлено, що діаметр частинок становить 170–210 нм (вміст ПВП — 4,8% мас.) та 280–340 нм (вміст ПВП — 10% мас.), а за допомогою потенціометричного визначення питомої поверхні колоїдних частинок полівінілпіролідон-силікатного матеріалу у воді (метод Сірса) був встановлений діаметр індивідуальних частинок в агломератах матеріалу ($\approx(10\pm 2)$ нм).

На процес одержання полімер-силікатних утворень також впливає природа катіону (таблиця).

Як бачимо, використання хлоридів як осаджувача призводить до значного зростання маси полімер-силікатних утворень, порівняно з хлоридною кислотою. При цьому природа катіону металу має суттєвий вплив на процес осадження, що, очевидно, пов'язано з особливостями взаємодії металу з рідким склом під час реакції утворення силікату металу в присут-

ності макромолекул ПВП. У той же час спосіб введення ПВП у випадку осадження хлоридами металів мало впливає на процес одержання полімер-силікатних утворень.

На підставі фотоколориметричних досліджень фільтратів модифікованих силікатів, осаджених купрум хлоридом, встановлено, що ПВП повніше осаджується із силікатом металу в разі попереднього розчинення ПВП в рідкому склі (рис. 2).

Така особливість, вочевидь, пов'язана з можливістю комплексоутворення катіон металу — ПВП [10]. Оптимальна концентрація ПВП, яка б забезпечувала ефективний ступінь його осадження та вихід полімер-силікатних утворень, знаходиться в інтервалі 0,2–0,3 осн.-моль/л, а розчинення ПВП доцільно проводити в натрієвому рідкому склі.

Поряд з іншими чинниками на процес одержання полівінілпіролідон-силікатних утворень має вплив значення модуля рідкого скла (рис. 3).

Як бачимо, збільшення модуля рідкого скла з 1,6 до 3,25 призводить до зміщення піку максимального виходу силікатних утворень у діапазон меншої об'ємної частки хлоридної кислоти. У той же час характер кривих осадження не залежить від зміни модуля рідкого скла.

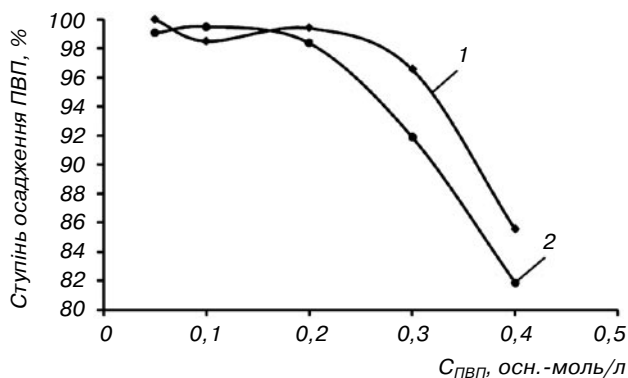


Рис. 2. Вплив способу введення та концентрації ПВП на ступінь його осадження. ПВП, попередньо розчинений у рідкому склі (1), у розчині CuCl_2 (2)

Таблиця

Вплив природи катіону та способу введення ПВП на масу осаджених силікатних утворень ($C_{\text{ПВП}}=0,2$ осн.-моль/л)

Спосіб введення полімерного модифікатора	Осаджувач					
	HCl	CuCl_2	FeCl_3	CoCl_2	ZnCl_2	BaCl_2
	Маса полімер-силікатних утворень, г/л рідкого скла					
Без ПВП	36,58	194,92	181,93	184,71	178,61	167,17
ПВП+осаджувач*	126,32	276,52	268,18	251,44	234,43	278,14
ПВП+рідке скло**	213,25	279,73	272,51	254,53	234,73	294,57

* — ПВП, попередньо розчинений у хлориді металу або хлоридній кислоті; ** — ПВП, попередньо розчинений у натрієвому рідкому склі

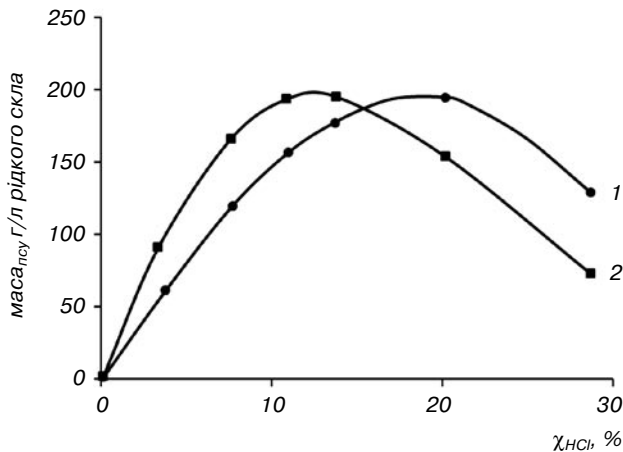


Рис. 3. Залежність зміни маси полімер-силікатних утворень від об'ємної частки хлоридної кислоти χ_{HCl} і модуля рідкого скла: 1 — 1,6; 2 — 3,25. $C_{\text{ПВП}}$ — 0,2 осн.-моль/л

Встановлено також, що вплив молекулярної маси ПВП є незначним і не змінює характер перебігу процесу осадження.

Стійкість рідкого скла, динамічність системи, її здатність до коагуляції характеризуються певним порогом коагуляції, який збільшується зі зростанням концентрації силікатів у розчині та в разі зменшення модуля рідкого скла.

Встановлені фізико-хімічні закономірності процесу утворення ПВП-силікатного матеріалу, у якому макромолекули ПВП рівномірно розподілені в силікатному каркасі, деякою мірою підтверджені проведеними ІЧ спектроскопічними дослідженнями, результати яких наведені на рис. 4.

На одержаних ІЧ спектрах поглинання слід виділити смуги, поява яких зумовлена внутрішніми основними коливаннями атомів у тетраедрах $[\text{SiO}_4]^-$, зв'язаних у силіцій-кисневий кар-

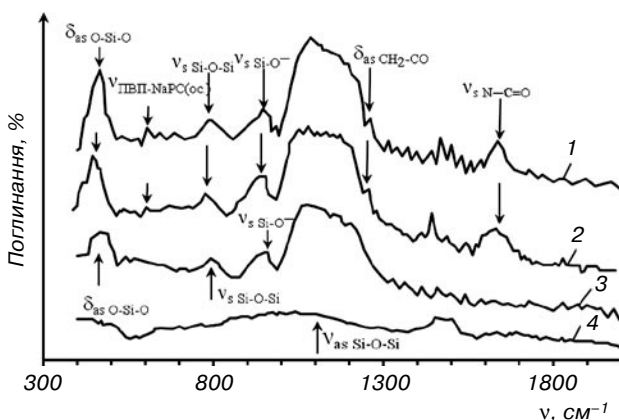


Рис. 4. ІЧ спектри поглинання ПВП-силікатних матеріалів, одержаних під час сумісного осадження ПВП та рідкого скла під дією HCl . Спосіб введення ПВП: 1 — в HCl ; 2 — у рідке скло; 3 — без ПВП; 4 — сухий залишок рідкого скла

кас, а також асиметричними, симетричними та деформаційними коливаннями Si-O зв'язків — 1100, 800 та 490 cm^{-1} відповідно [11, 12].

Про ефективне модифікування полівінілпіролідом силікатного композиту свідчать виявлені, характерні для ПВП, смуги поглинання — 1672, 1648, 1288 cm^{-1} . У той же час утворення міжмолекулярних зв'язків між групами силікатного каркаса та карбаматними групами ПВП підтверджується зсувом смуг поглинання в область нижчих частот і появою власних смуг поглинання в області 600–650 cm^{-1} .

Для підвищення ефективності експериментальних досліджень були проведені математичні розрахунки чотирьохфакторного експерименту в разі ротатбельного планування за допомогою програмування в середовищі математично-аналітичного пакета Mathcad версії 15.0.0.436 [13].

На підставі статистичних результатів отримано рівняння регресії:

$$Y = 286,152 + 45,858x_1 + 21,651x_2 + 21,044x_3 - 27,824x_4^2 - 22,458x_2^2 - 117,638x_3^2 - 24,901x_2x_3,$$

де x_1 — модуль натрієвого рідкого скла; x_2 — об'ємна частка HCl у системі, %; x_3 — концентрація ПВП в системі, осн.-моль/л; x_4 — молекулярна маса ПВП, г/моль; Y — функція відклику, яка характеризує масу осадженого матеріалу із заданим розміром частинок ($D_{\text{арт}} = 170\text{--}340$ нм, $d_p = (10 \pm 2)$ нм), г/л рідкого скла.

Це рівняння може бути використано для знаходження оптимальних значень параметрів технологічного процесу сумісного осадження рідкого скла і ПВП. Зважаючи на те, що фактори, які враховують вплив молекулярної маси ПВП та модуля рідкого скла, на практиці застосовують з чітко заданими значеннями, то доцільно розрахувати поверхні відклику в разі фіксації цих факторів (краєві фактори). Для візуальної інтерпретації одержаних залежностей побудовані поверхні функції відклику (рис. 5).

Отже, для одержання ПВП-силікатного композиту з максимальним виходом на основі рідкого скла з модулем 3,25 та ПВП з $M_M 2,8 \cdot 10^4$ г/моль об'ємна частка HCl повинна становити $(11,2 \pm 0,2)\%$, а концентрація ПВП в системі — $(0,27 \pm 0,03)$ осн.-моль/л, а для рідкого скла з модулем 1,6 та ПВП з $M_M 36 \cdot 10^4$ г/моль об'ємна частка HCl у системі — $(18,4 \pm 0,3)\%$, концентрація ПВП в системі — $(0,30 \pm 0,02)$ осн.-моль/л.

Висновки

Встановлені фізико-хімічні закономірності процесу одержання ПВП-силікатного матеріалу внаслідок сумісного осадження полівінілпіролідону і натрієвого рідкого скла під дією хлоридів металів різної природи та концентрованої хлоридної кислоти. Виявлений вплив природи оса-

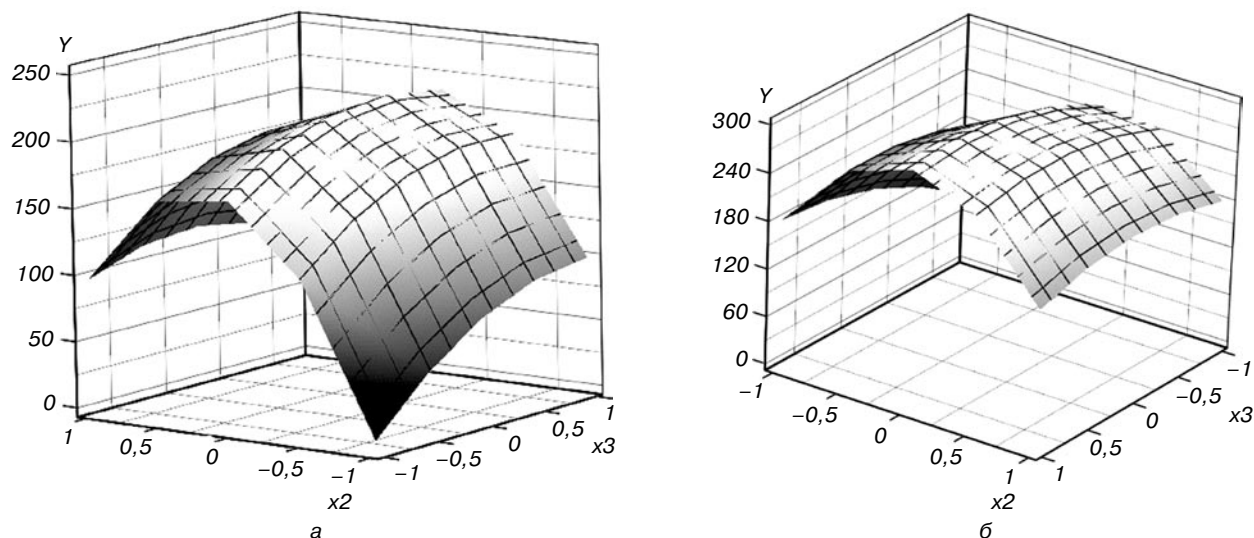


Рис. 5. Поверхні функції відклику, одержані під час безпосереднього використання функції регресії для полімер-силікатних систем на основі ПВП з $M_{\text{ПВП}} 28\ 000$ (а) і $360\ 000$ (б) (г/моль) та рідкого скла з модулем 1,6 (а) і 3,25 (б)

джувача, способу введення полімеру в систему, модуля натрієвого рідкого скла, молекулярної маси і концентрації ПВП на ефективність процесу і властивості ПВП-силікатного матеріалу.

Встановлено, що розчинення ПВП слід проводити в розчині натрієвого рідкого скла, а не в осаджувачі, саме така черговість забезпечує максимальний ступінь осадження полімеру та масу осаджених силікатних утворень. При цьому оптимальна концентрація полімеру в системі $\approx 0,2\text{--}0,3$ осн.-моль/л.

Виявлено, що процес одержання ПВП-силікатного матеріалу супроводжується міжмолекулярною взаємодією між активними силікатними групами і карбаматними групами ПВП, що сприяє його рівномірному розподілу на молекулярному рівні в кремнієвому каркасі.

Використання ротатабельного центрального композиційного планування дозволило обґрунтувати оптимальні технологічні параметри процесу сумісного осадження натрієвого рідкого скла та ПВП.

ЛІТЕРАТУРА

1. Быков Е.А. Современные наполнители — важный фактор повышения конкурентоспособности композитов / Е.А. Быков, В.В. Дегтярёв // Пластические массы. — 2006. — № 1. — С. 32–36.
2. Чвалун С.Н. Полимер-силикатные нанокompозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией in situ / С.Н. Чвалун, Л.А. Новокшонова, А.П. Коробко, П.Н. Бревнов // Российский химический журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева. — 2008. — т. LII, № 5. — С. 52–57.
3. Ганчо А.В. Структура і властивості композитів на основі поліпропілену та полімер-силікатного

модифікатора / А.В. Ганчо, А.С. Масюк, В.Є. Левицький // Східно-європейський журнал передових технологій. — 2011. — № 5/6(53). — С. 54–57.

4. Levytskyj V. Influence of the silicate modifier nature on the structure and properties of polycapromamide / V. Levytskyj, V. Kochubei, A. Gancho // Chemistry & Chemical Technology. — 2013. — Vol. 7, № 2. — P. 169–173.
5. Tenkayala S. Synthesis and characterization of poly(vinyl alcohol) / water glass (SiO₂) nano-hybrids via sol-gel process / S. Tenkayala, M. Subha, V. Gorla, Y. Kim, C. Kashayi, V. Chalapati // Journal of Applied Polymer Science. — 2010. — V. 117, № 6. — P. 3533–3538.
6. Ганчо А.В. Вплив природи функційноактивних полімерів на процес золь-гель переходу водорозчинних силікатів / А.В. Ганчо, А.С. Масюк, В.Є. Левицький // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". — 2011. — № 700. — С. 418–422.
7. Бектуров Е.А. Катионные полимеры / Е.А. Бектуров, С. Кудайбергенов, Р.Э. Хамзамулина. — Ташкент: Наука, 1988. — 176 с.
8. Roco M.C. Nanotechnology Research Directions / M.C. Roco, R.S. Williams, P. Alivitos. — Dordrecht: Kluwer Academic Publ., 2000. — 316 p.
9. Шабанова Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. — Москва: Академкнига, 2004. — 207 с.
10. Бектуров Е.А. Полимерные комплексы и катализаторы / Е.А. Бектуров, Л.А. Бимендина, С.Е. Кудайбергенов. — Алма-Ата, 1982. — 191 с.
11. Беков Г.И. Спектральный анализ чистых веществ / Г.И. Беков, А.А. Бойцов, М.А. Боль-

- шов; под ред. Х.И. Зильберштейна. — Санкт-Петербург: Химия, 1994. — 336 с.
12. Воронин Е.Ф. Особенности адсорбционных взаимодействий на поверхности агрегированного нанокремнезёма / Е.Ф. Воронин, Л.В. Носач, Е.М. Пахлов // Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур. — 2007. — Т. 1. — С. 264–285.
13. Mathcad 15.0. User's Guide / [Edited by Parametric Technology Corporation]. — Needham: PTC, 2009. — 166 p.

УДК 666.94.946

Рецензент:

Атаманюк В.М. — д.т.н., професор,
завідувач кафедри хімічної інженерії
Національного університету "Львівська політехніка"

НЕГАШЕНЕ ВАПНО. ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ ТА ХІМІЧНИХ ДОБАВОК НА ГІДРАТАЦІЮ І СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ

Я.Б. Якимечко, д.т.н., Б.Б. Чеканський

Національний університет "Львівська політехніка"

Розглянуті особливості гідратації кальцій оксиду з хімічними добавками різної природи. Показано, що добавки впливають на механізм взаємодії СаО з водою та властивості кінцевого продукту — кальцій гідроксиду. Досліджена морфологія кристалів Са(ОН)₂, які отримані в розчинах сахарози, борної кислоти та натрію вуглекислого. Методом електронної мікроскопії встановлений вплив добавок на розміри та форму кристалів кальцій гідроксиду. Отримані дані щодо механізму дії хімічних добавок дозволяють цілеспрямовано прогнозувати властивості кальцій гідроксиду залежно від сфери його використання. На основі аналізу впливу добавок на процеси раннього структуроутворення запропонована їх класифікація за трьома групами.

Рассмотрены особенности гидратации оксида кальция с химическими добавками различной природы. Показано, что добавки влияют на механизм взаимодействия СаО с водой и свойства конечного продукта — гидроксид кальция. Исследована морфология кристаллов Са(ОН)₂, которые получены в растворах сахарозы, борной кислоты и углекислого натрия. Методом электронной микроскопии установлено влияние добавок на размеры и форму кристаллов кальция гидроксид. Полученные данные по механизму действия химических добавок позволяют целенаправленно прогнозировать свойства гидроксид кальция в зависимости от сферы его использования. На основании анализа влияния добавок на процессы раннего структурообразования предложена их классификация по трём группам.

Взаємодія кальцій оксиду з водою супроводжується утворенням гідрату, розмір частинок якого та їх будова значно впливають на властивості кінцевого продукту — гідратного вапна. Останнім часом спостерігається тенденція до зростання обсягів використання такого вапна в різних галузях промисловості. Зокрема, гідратне вапно є важливим компонентом сухих будівельних сумішей, надаючи їм комплекс нових властивостей: високу водоутримувальну здатність, тріщиностійкість, антибактеріальні властивості. У багатьох країнах високодисперсне гідратне вапно є важливим компонентом для обеззараження та очищення питної води. Зростають обсяги використання вапна для очищення димових газів теплових електростанцій від оксидів сірки та інших шкідливих газоподібних викидів.

Для підвищення ефективності застосування гідратного вапна кінцевий продукт, який отриму-

ють під час гасіння промислового негашеного вапна, повинен характеризуватись високою дисперсністю, розвинутою поверхнею та стабільністю складу. Аналіз літературних даних показує, що покращувати якість гідратного вапна можливо двома шляхами: використанням хімічних добавок, що впливають на кінетику гідратації кальцій оксиду, та технологічними прийомами (зміна температурних умов та способів перемішування, використання механічної активації).

Мета роботи: встановити вплив технологічних факторів і добавок — сповільнювачів гідратації СаО — на властивості гідратного вапна.

За даними авторів [1, 2] у початковому періоді гідратації вапна утворюються кристаліти Са(ОН)₂, які симетрично заряджені двома диполями. За рахунок такої будови проходить їх взаємне притягування та утворення крупних пластинок. Пластинки Са(ОН)₂ оточені молекулами води, причому з віддаленням від ядра

міцели вода утворює дифузійну оболонку, від розмірів якої навколо частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ залежать кінцеві властивості вапняного тіста та каменю на його основі. Деякі добавки змінюють стан колоїдних міцел, що впливає на реологічні властивості вапняного тіста та величину рН, чи утворюють нові речовини в результаті взаємодії з продуктами гідратації вапна [3, 4].

Експериментальна частина. Для моделювання умов гідратації вапна за різних значень величини рН і регулювання розчинності $\text{Ca}(\text{OH})_2$ використовували розчини електролітів Na_2CO_3 і H_3BO_3 та розчин сахарози ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Використання Na_2CO_3 зумовлено його значним впливом на розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Вибір H_3BO_3 пов'язаний з її здатністю утворювати буферні розчини за різного ступеня полімеризації борат-іонів залежно від значення рН середовища. Ця властивість безпосередньо не залежить від концентрації кислоти в розчині. Сахарозу використовують для проведення хімічного аналізу вапна та інших силікатів як реагент, що підвищує розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у водних розчинах [5].

Механізм впливу добавок на гідратацію CaO можна визначити за результатами вимірювань розчинності $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і температури реакційного середовища. Як видно з наведених даних (рис. 1), між характером зміни температури і розчинності існує певна залежність. Так, початок зростання концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в розчині борної кислоти співпадає з максимумом температури, що пояснюється утворенням боратів Кальцію різного складу при існуванні в розчині йонів $\text{B}(\text{OH})_4^-$ і Ca^{2+} . За підвищених температур розчинність боратів Кальцію зростає, що збільшує загальну концентрацію CaO в розчині.

Введення Na_2CO_3 у воду для замішування знижує початкову концентрацію CaO до 0,39 г/л. Взаємодія CaO з водою проходить дуже інтенсивно і закінчується через 20 хв з максимальною температурою 72 °С, за якої спостерігається зростання розчинності гідрату, яке пов'язано з утворенням кальциту в результаті взаємодії Na_2CO_3 і $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Одержані результати підтверджують наявність хімічної взаємодії H_3BO_3 та Na_2CO_3 з продуктами гідратації. Механізм впливу сахарози зумовлений явищами адсорбції на поверхні кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і гальмуванням їх росту, причому борна кислота та сахароза сповільнюють швидкість взаємодії CaO з водою, знижуючи при цьому максимальну температуру до 33–35 °С.

Як показали проведені дослідження, добавки H_3BO_3 , Na_2CO_3 , $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ впливають на параметри гідратації вапна. Одним із результатів цього є зміна питомої поверхні $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Висока питома поверхня визначає хімічну активність, швидкість осідання суспензії, пластичність тіста та інші технологічні властивості [6]. На рис. 2 наведені результати визначень виходу вапняного тіста під час гідратації CaO . Як видно, добавки H_3BO_3 , Na_2CO_3 та $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ збільшують вихід вапняного тіста, причому найбільше значення досягається в разі використання розчину сахарози. Це зумовлено адсорбцією молекул $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ на поверхні зародків $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що гальмує ріст кристалів та збільшує питому поверхню вапна.

Однією з причин високої активності кальцій оксиду є його значна термодинамічна нестійкість, яка проявляється у великому тепловиділенні під час гідратації і саморуйнування струк-

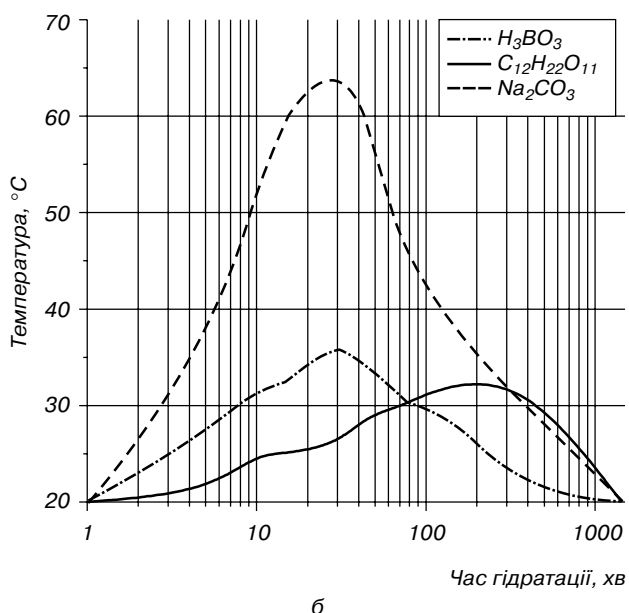
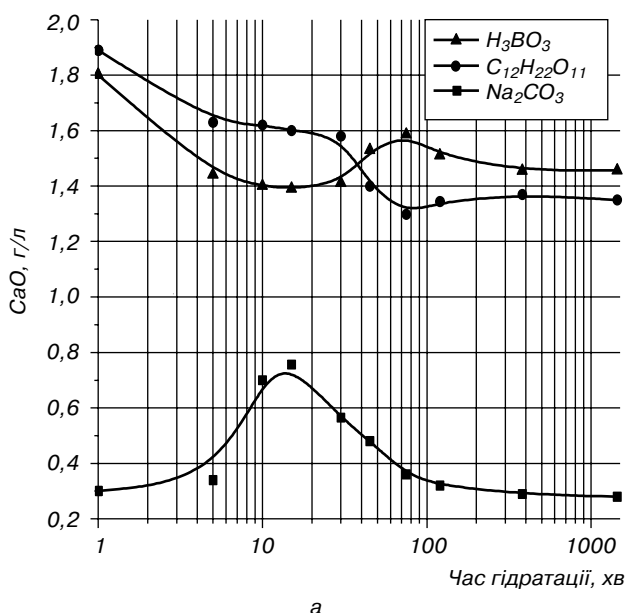


Рис. 1. Вплив 0,25% розчину добавок на розчинність (а) та температуру гідратації CaO (б)

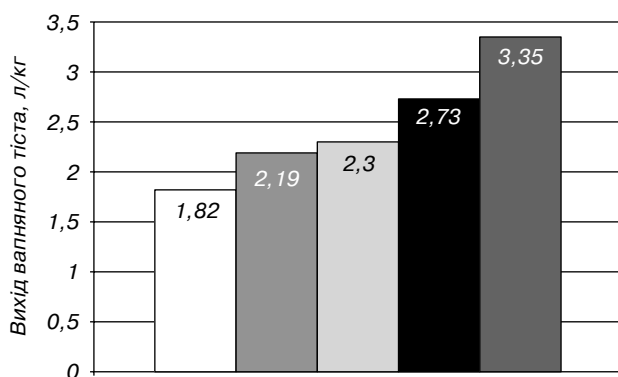


Рис. 2. Вплив добавок на вихід вапняного тіста: □ — без добавок; ■ — 0,25% борна кислота; □ — 0,25% сода; ■ — 0,12% сахароза; ■ — 0,25% сахароза

тури. Відомі добавки, що розтягують процес перетворення CaO в Ca(OH)_2 до декількох годин і навіть діб. Проте наявність ефекту сповільнення є необхідною, але недостатньою умовою для отримання міцного вапняного каменю. Одним із ефективних сповільнювачів гідратації CaO є моно- та полісахариди, однак механізм їх дії та вплив на фізико-механічні характеристики вапняного каменю вивчені недостатньо.

На рис. 3, 4 наведені мікрофотографії поверхні частинок негідратованого та гідратованого вапна. Як видно з мікрофотографій (рис. 3 а), основною масою негашеного вапна є частинки неправильної форми розмірами 5–30 мкм. Помітно також, що під час пресування відбулося часткове руйнування окремих частинок.

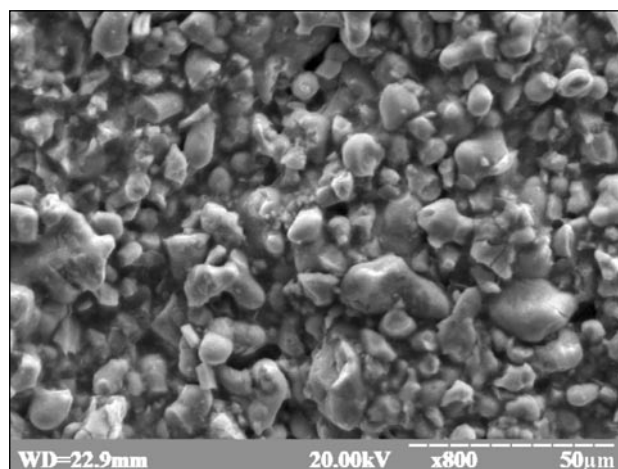
За високої роздільної здатності (рис. 4 б) спостерігається велика кількість контактних поверхонь, які забезпечують міцність на стиск 5,0–8,5 МПа. Причиною цього є тонкий шар портландиту та кальциту у вигляді лусочок розмірами 100–500 нм, які утворюються в результаті дії водяної пари відразу після розмелювання вапна.

Утворення рентгеноаморфних глобул Ca(OH)_2 відбувається безпосередньо на поверхні зерен CaO (рис. 4). Через 1–3 хв глобули збільшуються в розмірах та формують гідратований шар Ca(OH)_2 . Утворений шар спочатку повністю покриває частинки CaO та достатньо міцно з'єднується з ними. Розмір глобул Ca(OH)_2 складає 0,05–1,0 мкм.

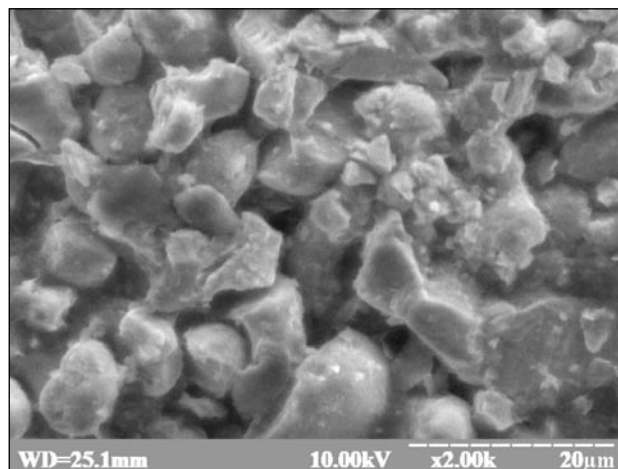
Сахароза змінює швидкість взаємодії CaO з водою, а також впливає на склад рідкої фази в міжпоровому просторі. Згідно з термодинамічними розрахунками В.І. Бабушкіна та ін. [7] при $\text{pH} > 12,5$ кальцій у розчині перебуває у вигляді йонів Ca(OH)^+ . А відсутність зміни інтенсивності та зміщення смуг поглинання, що належать характеристичним валентним коливанням сахарози в області $1500\text{--}400\text{ см}^{-1}$ та $2500\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, вказує на відсутність її хімічної взаємодії з CaO в початковому періоді гідратації.

Оскільки сахароза на початкових стадіях не вступає в реакцію з продуктами гідратації CaO , концентрація її в поровій рідині постійно зростає в міру зв'язування води під час утворення Ca(OH)_2 , що збільшує розчинність Ca(OH)_2 з 2,42 г/л у початковий момент до максимальної — 10,1 г/л. Такі умови змінюють швидкість гідратації CaO .

Експериментально встановлено, що на температурній кривій вапна без добавок (рис. 5 а) прослідковуються два періоди. Перший, коли швидкість зміни температури рівномірно зростає від 0 до 29 °C/хв . У цей період гідратація проходить в кінетичній області та супроводжується накопиченням продуктів гідратації на поверхні та в порах зерен CaO . Протягом другого періоду спостерігається каталітичне зростання швидкості тепловиділення від 29 до 60 °C/хв , причиною якого є відокремлення поверхневої плівки мікрористалів портландиту та руйнування зерен CaO в результаті внутрішньої гідратації.



а



б

Рис. 3. Мікроструктура поверхні негідратованого вапна (а) та гідратованого 1 хв (б)

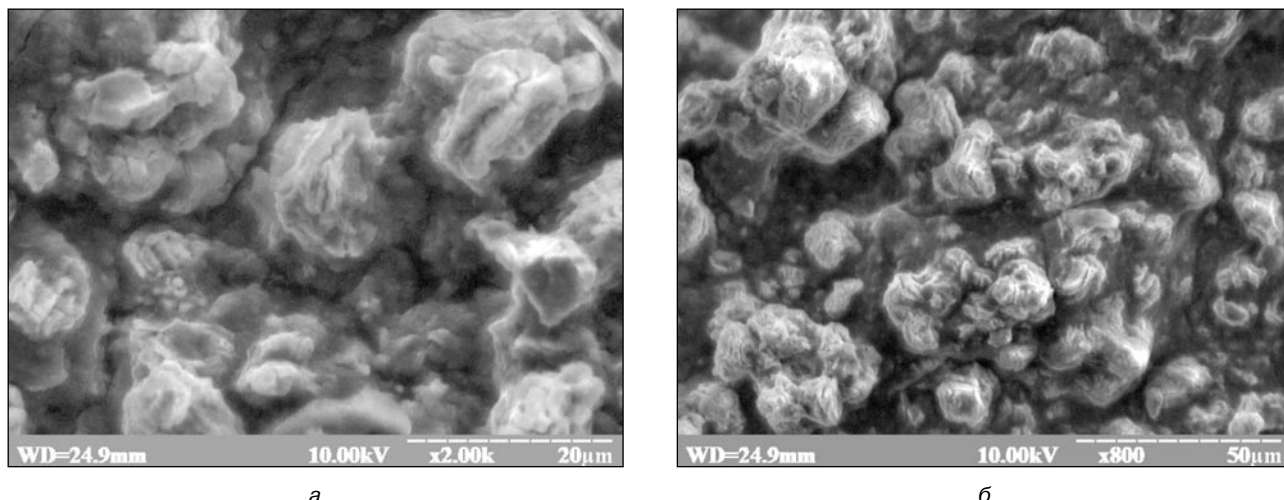


Рис. 4. Мікроструктура CaO, гідратованого в розчині сахарози протягом 5 (а) та 120 (б) хв

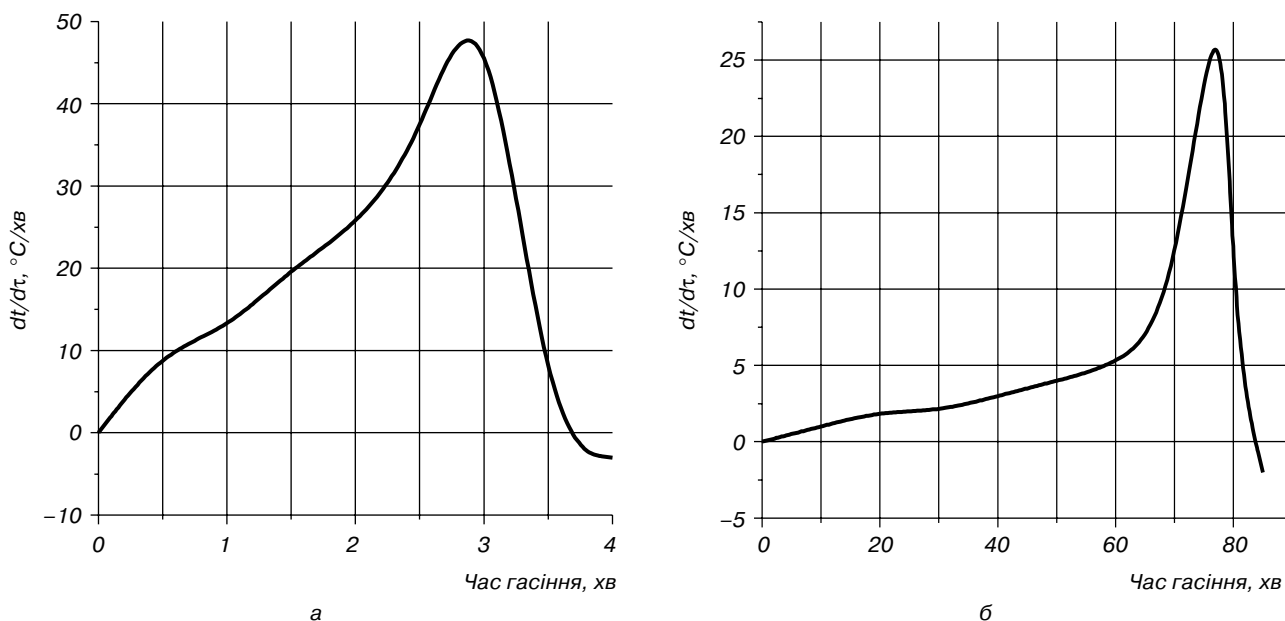


Рис. 5. Кінетика зміни температури гідратації CaO при V/B=0,50: а — дистильована вода; б — 2% розчин сахарози

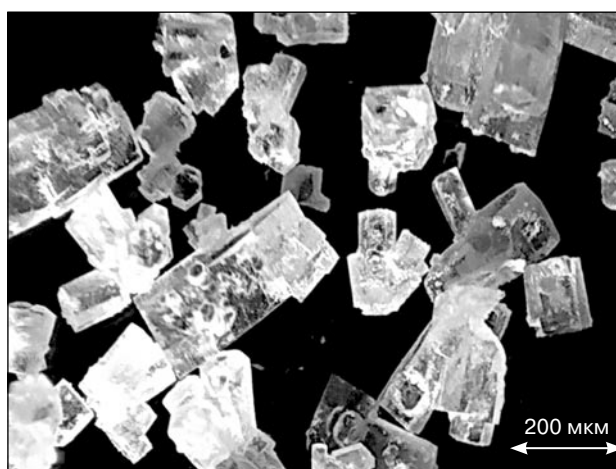
Гідратація CaO в розчині сахарози супроводжується індукційним періодом тривалістю до 65 хв (рис. 5 б), швидкість тепловиділення при цьому зберігається постійною і становить 0,5–1,0 °C/хв. Надалі протягом 10 хв відбувається різке зростання швидкості реакції від 1,0 до 25 °C/хв, що обумовлено перетворенням поверхневих шарів частинок CaO. Упродовж першого періоду відбувається утворення прошарку із мікрочастинками портландиту навколо зерен CaO, при цьому відсутній масоперенос йонів Ca²⁺ поровою рідиною. Відповідно до принципу Ле Шательє в присутності сахарози зростає концентрація йонів Ca²⁺, що зменшує розчинність Ca(OH)₂ та зумовлює топомімічну реакцію гідратації CaO [8].

За наявності сахарози відбувається диспергування продуктів гідратації CaO в результаті адсорбційної пептизації, що виражається в зменшенні абсолютних розмірів мікрочастинок Ca(OH)₂. Адсорбційна пептизація спостерігається під час вирощування кристалів портландиту методом зустрічної дифузії з розчинів NaOH та CaCl₂ з додаванням 2% розчину сахарози. У дистильованій воді утворюються кристали портландиту у вигляді розвинутих гексагональних призм висотою 500–1200 мкм (рис. 6 а, б), а впродовж 15–20 діб відбувається подальше їх укрупнення та зрощування в друзи та паралельні зростки.

У розчині сахарози відбувається блокування росту кристалів портландиту, які утворюються у вигляді тонких пластинок товщиною 100–150 нм і шириною 0,5–1,0 мкм (рис. 7).

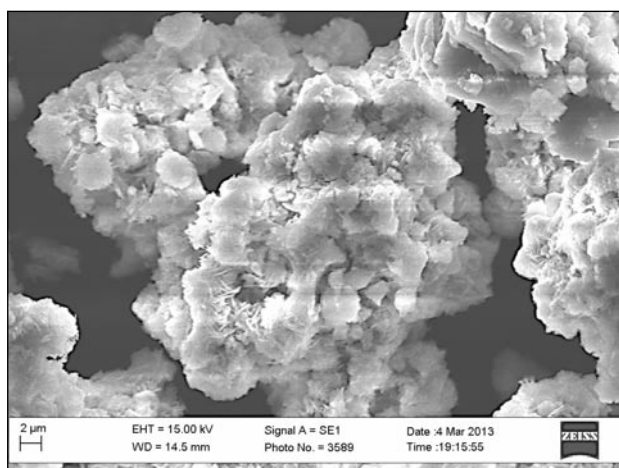


а

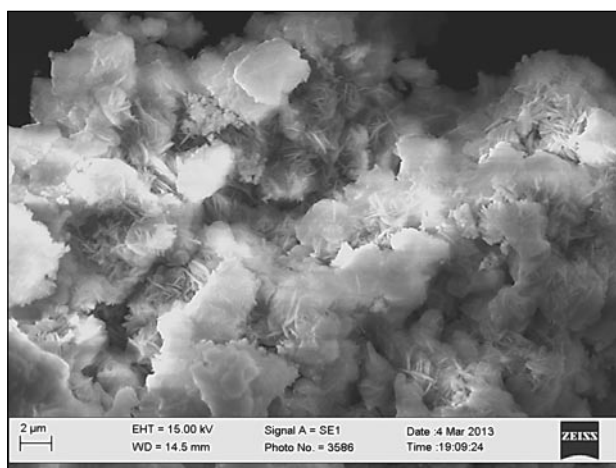


б

Рис. 6. Кристали портландиту, вирощені методом зустрічної дифузії у дистильованій воді протягом: а — 28 діб; б — 84 діб



а



б

Рис. 7. Кристали портландиту, вирощені методом зустрічної дифузії у 2% розчині сахарози протягом: а — 28 діб; б — 84 діб

За подальшого витримування в розчині сахарози відбувається їх з'єднання в агрегати кулеподібної форми діаметром 10–20 мкм. Збільшення часу експерименту практично не впливає на розміри утворених мікрокристалів портландиту, їх ріст зупиняється після 20 діб.

За допомогою диференційно-термічного аналізу виявлені ендоефекти портландиту за 495 °С та кальциту за 829 °С (рис. 8 а). Екзо-ефект за 320–355 °С відноситься до розкладання сахарози та кальцій сахарату, що адсорбуються на поверхні агрегованих кристалів портландиту. Зазначимо, що на дифрактограмі (рис. 8 б) отриманої кристалічної фази фіксуються тільки лінії кальцій гідроксиду ($d/n=0,492$; 0,262; 0,192 нм та ін.). Це свідчить про те, що сахароза та кальцій сахарат утворились у високодисперсному рентгеноаморфному стані.

Проведеним аналізом впливу на процеси раннього структуроутворення негашеного вапна

встановлено, що хімічні добавки на основі солей лужних та лужноземельних металів поділяють на три групи (табл. 1). Перша група — це розчинні солі лужних металів з аніонами SO_4^{2-} , BO_3^{3-} та PO_4^{3-} , які сповільнюють гідратацію CaO в ранньому періоді і забезпечують приріст міцності вапняного каменю. Таку ж дію проявляють важкорозчинні сполуки лужноземельних металів зі вказаними аніонами, добуток розчинності яких перевищує значення $\text{ДР} > 1 \cdot 10^{-5}$. До другої групи відносять розчинні солі з аніонами SiO_4^{4-} , CO_3^{2-} , AlO_4^{2-} , які вступають в обмінні реакції з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та не впливають на процес гідратаційного тверднення. Третя група — це солі з аніонами NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , що підвищують розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$, у результаті чого відбувається зростання швидкості взаємодії кальцій оксиду з водою.

Висновки. Отже, у розчині сахарози гідратація CaO перебігає за топохімічною реакцією, при цьому навколо вихідних частинок кальцій оксиду

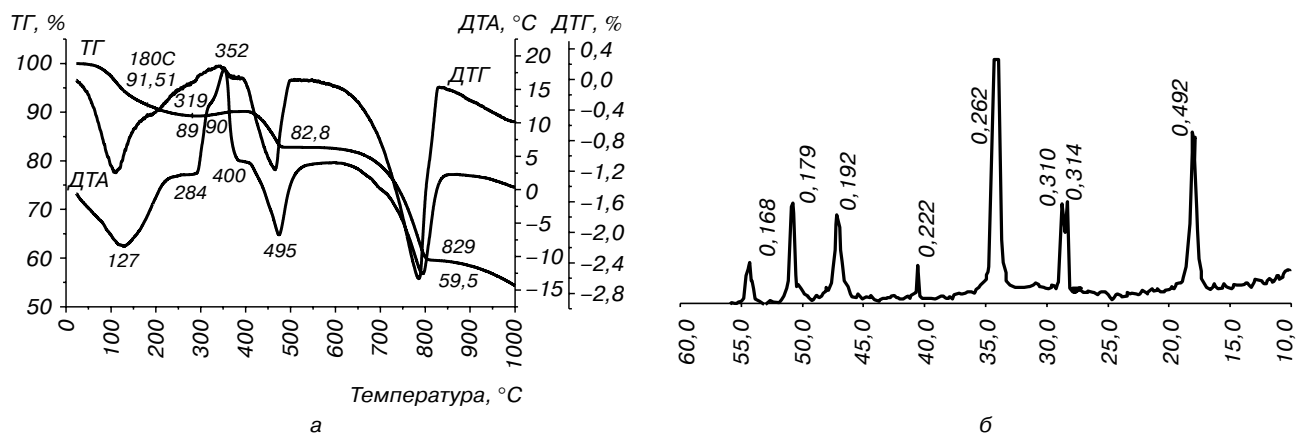


Рис. 8. Термограма (а) та дифрактограма (б) портландиту, вирощеного методом зустрічної дифузії в 2% розчині сахарози: ТГ — втрати маси зразком; ДТА — диференційна зміна температури; ДТГ — диференційна зміна маси

Таблиця 1

Вплив солей лужних та лужноземельних металів за виділеними групами на гідратаційне тверднення негашеного вапна

Катіон	Аніон								
	I група			II група			III група		
	SO ₄ ²⁻	BO ₃ ³⁻	PO ₄ ³⁻	SiO ₄ ⁴⁻	CO ₃ ²⁻	AlO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻
Na ⁺	+	+	+	-	±	-	-	-	-
Ka ⁺	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Ca ²⁺	+	-	-	-	-	-	-	±	-
Mg ²⁺	+	-	-	-	-	-	-	±	-

+ — наявність гідратаційного тверднення; - — гідратаційне тверднення відсутнє; ± — гідратаційне тверднення можливе при відведенні теплоти гідратації

утворюються гідратні оболонки, що зростають до розмірів шириною 0,5–1,0 мкм. Після руйнування первинних оболонок на нових поверхнях кристалізуються наступні оболонки поверхні, і процес продовжується до повного завершення гідратації. В умовах високого пересичення мікрочастинки Ca(OH)₂ втрачають здатність до перекристалізації. Гідратні оболонки, що утворюються на поверхні зерен CaO в результаті топокхімічних процесів, є основною причиною розширення системи. Отже, топокхімічний механізм гідратації CaO збільшує енергетичні показники розширення в'язучих систем, що досягається в разі використання поверхнево-активних речовин, які мають здатність адсорбуватись на продуктах гідратації CaO, а величина розширення негашеного вапна зростає під час гідратації за мінімального водовмісту системи.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kantiranis N. Hydration of high-calcium quicklime with methanol-water mixtures [Електронний ресурс] / Nikolaos Kantiranis // Construction and Building Materials — 2003. — Volume 17, Issue 2. — P. 91–96. — Режим доступу до журналу : <http://www.highbeam.com/doc/1G1-97233100.html>
2. Hassibi Mohamad. An Overview Of Lime Slaking And Factors That Affect The Process [Електронний

ресурс] / Mohamad Hassibi // Chemco Systems, L.P. — 2009. — Режим доступу до журналу.: <http://www.agtgroup.cl/mining/doc/Overview-LimeSlakingProcess.pdf>

3. Potgieter J.H. An empirical study of factors influencing lime slaking. Part I: production and storage conditions / J.H. Potgieter, S.S. Potgieter, S.J. Moja [et al.] // Minerals Engineering. — 2002. — N 15. — P. 201–203.
4. Klein D.H. Homogeneous nucleation of calcium hydroxide / D.H. Klein, M.D. Smith // Talanta. — 1968. — Vol. 15. — P. 229–231.
5. Oates J.A.H. Lime and Limestone / J.A.H. Oates. — Weinheim: Wiley-VCH, 1998. — 169 p.
6. Serris E. Study of the hydration of CaO powder by gas–solid reaction / E. Serris, L. Favergeon, M. Pijolat [et all.] // Cem. and Concr. Res. — 2011. — Vol. 41, Issue 10. — P. 1078–1084.
7. Бабушкин В.И. О некоторых новых подходах к использованию методов термодинамики в решении проблем технологии вяжущих и бетона / В.И. Бабушкин // Цемент и его применение. — 1998. — № 5, 6. — С. 50–56.
8. Киреев Ю.Н. О взаимодействии минералов портландцементного клинкера с растворами сахара / Ю.Н. Киреев, Л.Л. Нестерова, И.Г. Лугина // Цемент и его применение. — № 4. — 1999. — С. 19–21.

УДК 54.44.677.042.62

Рецензент:

Бутенко А.М. — д.т.н., професор кафедри загальної та неорганічної хімії
Національного технічного університету
“Харківський політехнічний інститут”

НІТРОГЕН(I) ОКСИД. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ШЛЯХОМ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ АМІАКУ

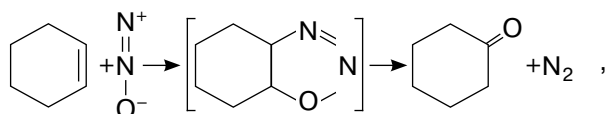
Н.Ю. Масалітіна, А.С. Савенков, д.т.н., О.М. Близнюк, д.т.н., О.М. Огурцов, д.ф.-м.н.

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”

Для розробки технології отримання N_2O селективним каталітичним окисненням аміаку вивчені кінетичні закономірності для вибору оптимальних умов проведення процесу. Визначені умови, за яких досягається максимальна селективність розробленого каталізатора $Mn-Bi-Li-Ce-O$ по N_2O — $92,5 \div 93,5\%$ і мінімальна селективність по NO — $0,1 \div 0,2\%$ за конверсії NH_3 $99,4 \div 99,6\%$.

Для разработки технологии получения N_2O селективным каталитическим окислением аммиака изучены кинетические закономерности для выбора оптимальных условий проведения процесса. Определены условия, при которых достигается максимальная селективность разработанного катализатора $Mn-Bi-Li-Ce-O$ по N_2O — $92,5 \div 93,5\%$ и минимальная селективность по NO — $0,1 \div 0,2\%$ при конверсии NH_3 $99,4 \div 99,6\%$.

Постановка і актуальність задачі. Розробка нових каталітичних процесів органічного синтезу, наприклад, газозафазної одностадійної технології прямого окиснення бензолу у фенол нітроген(I) оксидом:



вимагає розробки нових великотоннажних технологій одержання N_2O як цільового продукту (з одиничною потужністю, на порядок більшою, тобто, 50–100 тисяч тонн на рік) [1]. Можливим напрямком створення таких процесів є селективне низькотемпературне окиснення аміаку Оксигеном до N_2O [2]. З літератури відомо, що високу активність і селективність проявляють складні оксидні каталізатори на основі MnO_2 , серед яких особливе місце займає композиція $Mn-Bi-O$, у присутності якої селективність по N_2O істотно вища за селективність індивідуального манган оксиду [2, 3]. Слід зазначити, що крім високої активності ці каталізатори також повинні задовольняти наступні вимоги: забезпечення високої селективності по N_2O і низької селективності по NO у всьому температурному інтервалі здійснення процесу окиснення аміаку; ефективність роботи в умовах, коли реакційна суміш містить кисень в кількості близькій або нижче стехіометрично необхідного рівня; високий ступінь використання активного компонента; висока механічна міцність [3, 8, 9].

Як правило, відомі масивні каталізатори на основі манган оксиду не задовольняють всю сукупність вказаних вище вимог [5–8]. Крім того, дослідження на відомих масивних

каталізаторах проводилися тільки за достатньо низьких температур [10]. У зв'язку з цим утворення NO не враховувалося. Дослідження впливу концентрації аміаку проводилося в достатньо вузькому діапазоні (5–10% об.) за великого надлишку кисню в суміші (85–90% об.), а вплив води не був досліджений. Очевидно, що для оптимізації процесу потрібне вивчення кінетики реакції в широкому температурному діапазоні, за варіювання в широкому інтервалі концентрації реагентів.

Виходячи з літературних даних і для досягнення поставленої мети, у ході дослідження необхідно було вибрати оптимальні умови проведення процесу, за яких досягалася б максимальна селективність по N_2O і мінімальна — по NO , установити чинники, що визначають селективність реакції окиснення аміаку до закису азоту на запропонованому високоселективному відносно N_2O каталізаторі.

Експеримент. Установка з проточним реактором ідеального витіснення використовувалася для дослідження каталітичних властивостей різних зразків каталізаторів, визначення основних закономірностей перебігу реакції за різних температур і складу реакційної суміші, визначення умов проведення реакції, що забезпечують максимальну селективність за нітроген(I) оксидом. Каталітичні характеристики зразків каталізатора визначали за різних температур і часу контакту, оцінюючи їх за ступенем перетворення аміаку і селективності по N_2O і NO . Реактор розміщався всередині безградієнтної електричної печі з обдуванням. Визначення N_2O із суміші проводилося на хроматографі “Цвет-100” з детектором по теплопровідності, вимірювання мікрокількостей N_2O

було проведено на аналітичному газовому хроматографі "Цвет-500М" з детектором електронного захоплення, що оснащений програмою для обробки хроматографічних піків. Методика дозволяла досліджувати процес у широкому інтервалі змін технологічних параметрів і вивчати вплив на вихід N_2O тільки одного з параметрів — тиску, температури, часу перебігу процесу або лінійної швидкості суміші. Точність хроматографічного аналізу по N_2 , N_2O , O_2 : похибка вимірювань $\pm 5\%$ відносних. Установка з проточно-циркуляційним реактором використовувалася для визначення кінетичних закономірностей перебігу реакції, для отримання однопараметричних залежностей швидкостей окиснення аміаку й утворення продуктів реакції від концентрації реагентів і продуктів реакції за різних температур. Вплив концентрації Оксигену вивчали за фіксованих концентрацій аміаку в реакторі, а вплив концентрації аміаку — за фіксованих концентрацій Оксигену в реакторі. Вплив води досліджувався за постійних концентрацій аміаку і Оксигену над каталізатором.

Результати та обговорення. Досліджений великий асортимент каталізаторів, хімічний склад яких варіювали в широких межах для того, щоб охопити якомога більший діапазон електронної будови атомів каталізатора. Це дало можливість виявити вплив таких факторів, як енергія зв'язку реагент-каталізатор, наявність неспарених електронів в атомі металу, залежність каталітичної активності оксидів металів IV періоду від числа *d*-електронів і т. д. У разі збільшення енергії зв'язку Оксигену з поверхнею q_s (зміни якої перевищують зміни енергій інших зв'язків з каталізатором) селективність оксидних каталізаторів по продукту м'якого окиснення (N_2) зростає, по продукту найбільш глибокого окиснення (NO) — падає, а селективність по N_2O (проміжна ступінь окиснення) проходить через максимум. У разі збільшення ступеня окиснення та кількості зв'язків Оксиген — каталізатор, що розриваються, спостерігається зростання енергій активації і температур початку утворення продуктів. Зіставлення селективності оксидів по N_2O із типом провідності показує, що спостерігається якісна відповідність між типом провідності та енергією зв'язку Оксигену з поверхнею: напівпровідники *p*-типу характеризуються найменшою міцністю зв'язку Оксигену, ізолятори — найбільшими значеннями q_s . Активність зростає зі зниженням енергії зв'язку Оксиген — каталізатор. Тобто, високу селективність по N_2O можливо досягти в разі використання каталізаторів, які характеризуються малими значеннями q_s , що співпадає з умовою найбільшої активності в сумарному процесі. Припущення під час розроблення каталізаторів: на складних

каталізаторах спостерігаються ті ж співвідношення між температурами початку утворення N_2 , N_2O , NO ; якісно виконуються залежності між енергією зв'язку Оксигену з поверхнею (q_s) та активністю і селективністю; якісний склад продуктів при поверхневому відновленні складних оксидів такий же, як і для простих оксидів [3, 4]. Оскільки в межах груп однотипних систем їх каталітичні властивості в реакції окиснення визначаються переважно енергією зв'язку Оксиген — каталізатор, то модифікування каталізаторів можливе шляхом введення добавок, що утворюють з головним компонентом каталізатора нові хімічні сполуки або тверді розчини для цілеспрямованого підвищення активності та селективності за рахунок наближення q_s до оптимального значення.

На підставі цих теоретичних передумов та проведених експериментальних досліджень низькотемпературного окиснення аміаку на дво-, три- та чотириккомпонентних каталітичних системах запропонований багатоккомпонентний каталізатор для одержання нітроген(I) оксиду, до складу якого входять манган оксид, вісмут оксид та оксиди Церію і Літію як промотори з різним співвідношенням компонентів. Каталізатор, що показав найбільшу селективність, був вибраний для подальших досліджень залежності ступеня окиснення аміаку до N_2O від різних технологічних параметрів на лабораторній установці. Дослідження проводилися за різного співвідношення аміаку та кисню, температури процесу 520÷630 К, часу контакту 0,1÷1,6 с, концентрації аміаку $C_{NH_3}=4\div7\%$ об.

Аміак окиснюється з утворенням N_2 , N_2O і NO . Залежність селективності каталізатора Mn-Bi-Li-Ce-O від температури наведена на рис. 1. Дослідження проводилися спочатку за

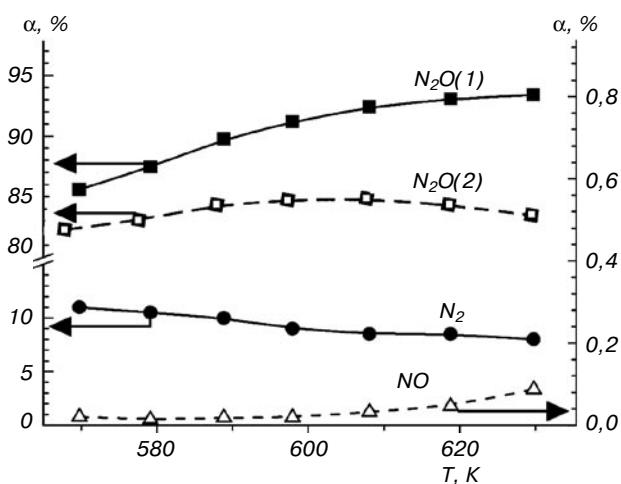


Рис. 1. Залежність селективності каталізатора Mn-Bi-Li-Ce-O від температури: 1 — надлишок O_2 ; 2 — надлишок NH_3

надлишку аміаку (6% NH_3 +5% O_2), потім за надлишку кисню (5% NH_3 +6% O_2) з конверсією аміаку ~99,0–99,8%. Результати дослідження показують, що до температури 610–620 K селективність по N_2O зростає з підвищенням температури, потім починає зменшуватися, оскільки починає зростати ступінь перетворення до NO .

У разі надлишку аміаку кількість нітроген(I) оксиду зменшується значніше зі зростанням температури, можливо, через взаємодію за високих температур нітроген(I) оксиду з аміаком з утворенням молекулярного Нітрогену за неповної конверсії аміаку або за нестачі кисню в реакційній суміші. Ймовірно, реакції окиснення NH_3 Оксигеном та нітроген(I) оксидом є конкуруючими. Оксиген є сильним окиснювачем, тому реакція окиснення аміаку нітроген(I) оксидом стає помітнішою в разі нестачі кисню в реакційній суміші. Отже, для зменшення внеску побічної реакції $3\text{N}_2\text{O}+2\text{NH}_3=4\text{N}_2+3\text{H}_2\text{O}$ процес необхідно проводити в умовах надлишку кисню. За умов надлишку кисню селективність запропонованого каталізатора по нітроген(I) оксиду істотно вища за високих температур, порівняно з процесом, що проводився за умов надлишку NH_3 .

Вплив концентрації кисню у вихідній реакційній суміші на селективність каталізатора показаний на рис. 2.

Збільшення концентрації кисню за незмінної концентрації аміаку призводить до незначного зростання конверсії аміаку, зниження концентрації азоту і NO . Селективність по N_2O зростає з ростом концентрації кисню. Цей висновок корелює з літературними даними, які стверджують, що селективність визначається ступенем окисненості поверхні каталізатора [11, 12].

Результати дослідження ступеня перетворення до N_2 , N_2O і NO в залежності від кон-

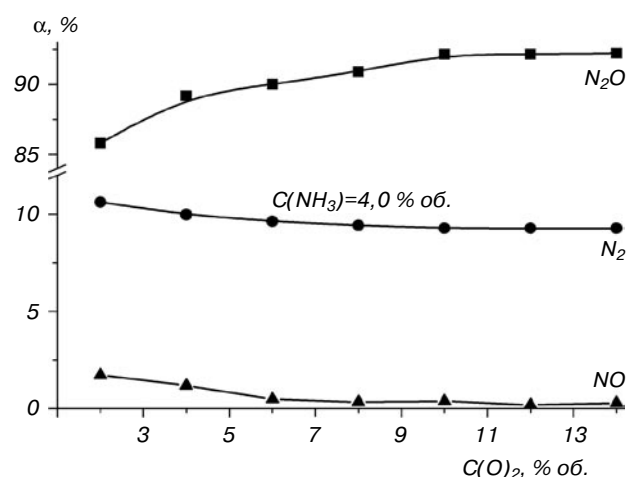


Рис. 2. Залежність селективності каталізатора Mn-Bi-Li-Ce-O від концентрації O_2 в реакційній суміші (% об.)

центрації аміаку на розробленому каталізаторі Mn-Bi-Li-Ce-O наведені на рис. 3. У разі збільшення концентрації аміаку зростає селективність по N_2 і знижується селективність по N_2O і NO .

Для пояснення отриманих залежностей і пошуку оптимальних умов проведення реакції були досліджені залежності розрахованих на основі експерименту та розробленої моделі швидкостей реакцій, що перебігають у реакційному середовищі, від температури і концентрації реагентів і продуктів. Встановлено, що збільшення концентрації аміаку призводить до росту швидкості його окиснення. Швидкість утворення N_2 збільшується більшою мірою, ніж швидкості утворення N_2O і NO . Дослідження на розробленому каталізаторі показали, що відповідно до порядків реакцій при збільшенні концентрації NH_3 збільшується селективність по N_2 і знижується селективність по N_2O і NO .

Із температурних залежностей швидкостей реакцій на Mn-Bi-Li-Ce-O каталізаторі визначені енергії активації: 84,2 кДж/моль ($\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}$), 72,3 кДж/моль ($\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$), 91,3 кДж/моль ($\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}$). Оскільки енергії активації утворення N_2O і NO перевищують енергії активації утворення N_2 , спостерігається зростання селективності по N_2O із підвищенням температури. Збільшення концентрації кисню призводить до росту швидкості окиснення аміаку. При цьому швидкості утворення N_2 і N_2O збільшуються, а швидкість утворення NO знижується, і тому зростає селективність по N_2O . Збільшення концентрації аміаку, у свою чергу, призводить до росту швидкості його окиснення. Оскільки швидкість утворення N_2 збільшується різкіше, ніж швидкість утворення нітроген(I) оксиду, селективність по N_2O знижується.

У зв'язку з тим, що одним із продуктів реакції є вода, був досліджений вплив H_2O на се-

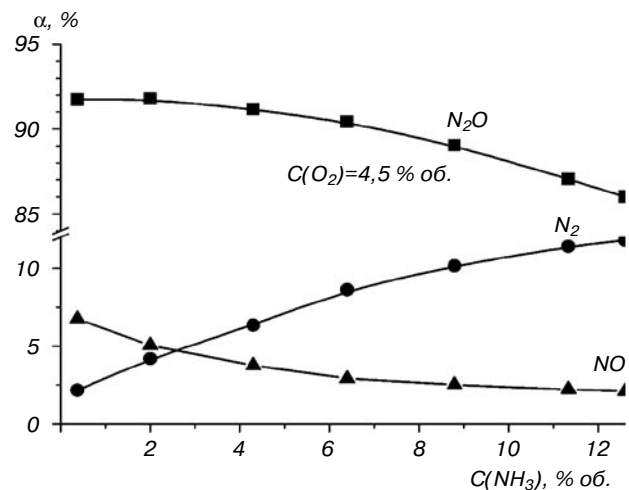


Рис. 3. Залежність селективності каталізатора Mn-Bi-Li-Ce-O від концентрації NH_3 в реакційній суміші (% об.)

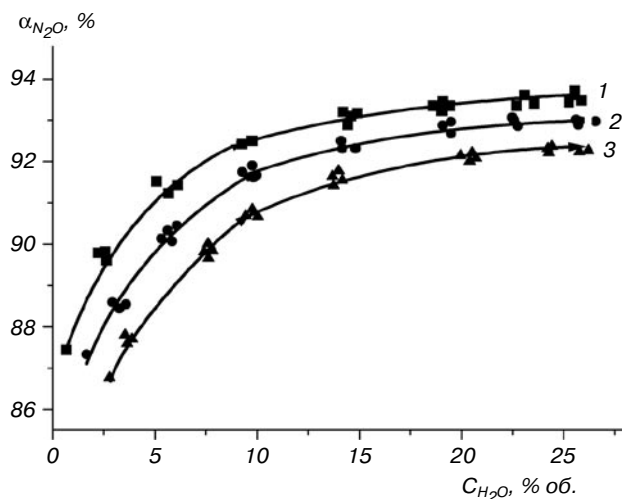


Рис. 4. Залежність ступеня перетворення до N_2O на $Mn-Bi-Li-Ce-O$ каталізаторі від концентрації води в суміші за різних температур: 1 — 610 К; 2 — 600 К; 3 — 590 К

лективність каталізатора під час варіювання концентрації води від 0 до 30% за незмінної концентрації аміаку. Залежність селективності розробленого каталізатора від концентрації води в реакційній суміші за різних температур наведена на рис. 4.

У діапазоні концентрацій води 5÷25% ступінь перетворення до N_2O росте зі зростанням концентрації води, що характеризується високою селективністю по N_2O (92,5÷93,5%) і низькою селективністю по NO (не вище 0,1÷0,2%) за температури 600÷610 К.

Дослідження показали, що збільшення концентрації води призводить до зниження загальної швидкості окиснення аміаку, при цьому вода зменшує більшою мірою швидкість утворення Нітрогену, ніж нітроген(I) оксиду. Співвідношення швидкостей обумовлює зростання селективності по нітроген(I) оксиду з підвищенням концентрації води. Оскільки з ростом конверсії аміаку концентрація аміаку зменшується, а концентрація води збільшується, це сприяє росту селективності по N_2O на розробленому каталізаторі $Mn-Bi-Li-Ce-O$. Отже, вода гальмує швидкість окиснення аміаку і сприяє зростанню селективності каталізатора по нітроген(I) оксиду.

На підставі проведених досліджень визначені оптимальні умови проведення процесу для розробленого каталізатора $Mn-Bi-Li-Ce-O$: високі концентрації кисню і води та низька концентрація NH_3 , температура 590–610 К. Принциповий характер отриманих залежностей корелюється з літературними даними [4–7], але селективність по нітроген(I) оксиду розробленого каталізатора $Mn-Bi-Li-Ce-O$ значно вища за селективність по нітроген(II) оксиду.

Висновки. Таким чином, одержані результати свідчать, що розроблений каталізатор характеризується високою активністю за $T=595\div610$ К. За цих умов на розробленому каталізаторі $Mn-Bi-Li-Ce-O$ досягається максимальна селективність по цільовому продукту N_2O (92,5÷93,5%) і мінімальна по NO (0,1÷0,2%): надлишок O_2 , $C_{(H_2O)} \sim 25\%$ об. у газовій фазі, $T=600\div610$ К, час контактування $\sim 1,2$ с.

ЛІТЕРАТУРА

1. Леонтьев А.В. Современная химия оксида азота(I) / А.В. Леонтьев, О.А. Фомичева, М.В. Проскурина, Н.С. Зефирова // Успехи химии. — 2001. — Т. 70, № 2. — С. 107–119.
2. Parmon V.N. Nitrous oxide in oxidation chemistry and catalysis: application and production / V.N. Parmon, G.I. Panova, A. Uriarte, A.S. Noskova // Catalysis Today. — 2005. — V. 100, № 1–2. — P. 115–131.
3. Ильченко Н.И. Каталитическое окисление аммиака / Н.И. Ильченко // Успехи химии. — 1976. — Т. XLV, № 12. — С. 2168–2195.
4. Сильченкова О.Н. Механизм низкотемпературного окисления аммиака на оксидах металлов по данным спектроскопических измерений / О.Н. Сильченкова, В.Н. Корчак, А.А. Матышак // Кинетика и катализ. — 2002. — Т. 43, № 3. — С. 394–402.
5. Noskov A. S. Ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn/Bi/Al catalyst. I. Single cooling tube experiments/ A.S. Noskov, I.A. Zolotarskii, S.A. Pokrovskaya [et al.] // Chemical Engineering Journal. — 2003. — V. 91, № 2–3. — P. 235–242.
6. Noskov A. S. Ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn/Bi/Al catalyst. II. Fluidized bed reactor experiments/ A.S. Noskov, I.A. Zolotarskii, S.A. Pokrovskaya [et al.] // Chemical Engineering Journal. — 2005. — V. 107, № 1. — P. 79–87.
7. Slavinskaya E.M. Studies of the mechanism of ammonia oxidation into nitrous oxide over Mn-Bi-O/ α - Al_2O_3 catalyst / E.M. Slavinskaya, S.A. Veniaminov, P. Notté [et al.] // Journal of Catalysis. — 2004. — V. 222, № 1. — P. 129–142.
8. Bliznjuk O.N. Production of nitrogen (I) oxide by low-temperature oxidation of ammonium / O.N. Bliznjuk, V.V. Prezhdo // Polish Journal of Applied Chemistry. — Poland: Wydawnictwo PZWL, 2003. — V. 47, № 2. — P. 65–72.
9. Близняк О.Н. Исследование и разработка новой технологии получения оксида азота (I) — закиси азота / О.Н. Близняк, А.С. Савенков, А.Н. Огурцов // Вісник НТУ "ХПІ". — Харків: НТУ "ХПІ", 2005. — № 25 — С. 37–46.
10. Bliznjuk O. Cleaner production of nitrogen (I) oxide by catalytic oxidation of ammonia / O. Bliznjuk, A. Savenkov, V. Jakovishin, P. Kapustenko // CHISA-2008 : 18th International congress of chemical and process engineering. — Praha, 2008. — On CD-ROM.

11. Catalysis / Ed. by J.J. Spivey, Y-F. Han. — The Royal Society of Chemistry, 2014. — 287 p. — ISBN: 978-1-84973-918-4.
12. Ross J.R.H. Heterogeneous Catalysis Fundamentals and Applications / J.R.H. Ross. — Elsevier, 2012. — 223 p.

УДК 66.091.3

Рецензент:
Попов Е.В. – д.т.н., профессор кафедры экологии
Института химических технологий
Восточноукраинского национального
университета им. В. Даля

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В РАСТВОРИТЕЛЯХ И В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Джасим Амир Т. Ал-Хаддад, Е.В. Киселёва-Логинова, к.т.н.

Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета
им. В. Даля, г. Рубежное

Рассмотрена возможность взаимодействия малеинового ангидрида с олеиновой кислотой по двойным связям в условиях, отличных от плава. Предложено использовать кислотные органические растворители: трихлорэтилен и перхлорэтилен. Рассмотрен процесс и в присутствии катализатора нуклеофильного присоединения, типа кислоты Льюиса, на примере четыреххлористого титана. Определены продукты синтеза. Основным продуктом взаимодействия в указанных условиях является аддукт малеинового ангидрида и остатка олеиновой кислоты с перемещением двойной связи вглубь углеводородной цепи кислоты, с выходом около 50%. Предположена возможность использования целевого продукта в промышленности как поверхностно-активного вещества.

Розглянута можливість взаємодії малеїнового ангідриду з олеїною кислотою за подвійними зв'язками в умовах, які відрізняються від плаву. Запропоновано використовувати кислотні органічні розчинники: трихлоретилен та перхлоретилен. Розглянутий процес і у присутності каталізатора нуклеофільного приєднання, типу кислоти Льюїса, на прикладі чотирихлористого титану. Визначені продукти синтезу. Основним продуктом взаємодії за вказаних умов є аддукт малеїнового ангідриду та залишку олеїнової кислоти з переміщенням подвійного зв'язку вглибину вуглеводневого ланцюга кислоти, з виходом близько 50%. Припущена можливість використання цільового продукту в промисловості як поверхнево-активної речовини.

Еще в середине 20 века была показана возможность взаимодействия малеинового ангидрида с олеиновой кислотой по двойным связям [1], что используется как качественная реакция на жирные карбоновые кислоты с одной или несколькими несопряженными непредельными связями [2]. В результате такого взаимодействия образуется жидкий вязкий продукт коричневого или темно-коричневого цвета [1, 3], обладающий неионогенными поверхностно-активными свойствами [4]. Указанное взаимодействие возможно в расплаве в течение 3–4 часов при температуре 210–240 °С [3, 5, 6]. В литературе [7] указано, что характер такого взаимодействия ионный, где в результате высоких температур образуются четыре карбаниона олеиновой кислоты, способных атаковать углеродные атомы малеинового ангидрида при двойной связи, несущие частично отрицательные заряды [8].

Рассмотрена возможность взаимодействия указанных выше олефинов в условиях, отличных от расплава. Проведено также определение продуктов реакции и изучение оптимальных условий процесса.

Исходя из условия, что для образования карбанионов олефинов возможно использование катализаторов, типа кислот Льюиса [5, 9], было предположено, что в роли инициатора образования карбанионов могут выступать и кислотные органические растворители, т. е., те, у которых рН среды меньше 7. Для синтеза были выбраны следующие органические растворители: трихлорэтилен и перхлорэтилен, величины рН которых по универсальной лакмусовой бумаге составили 5,5 и 4 соответственно. Температурный режим проведения процесса — температура кипения растворителя.

Исходя из этого, синтезы проводили по следующей методике. В трехгорлую колбу

объемом 50 см³, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 20 мл растворителя (трихлорэтилена или перхлорэтилена), а также расчетные количества олеиновой кислоты и малеинового ангидрида. Синтез проводили при перемешивании реакционной массы и её нагреве. После достижения температуры кипения растворителя, реакционную массу выдерживали при температуре кипения два и более часов. Через каждые 30 минут отбирали пробу реакционной массы для проведения анализа.

Кислотное число определяли титрованием навески реакционной массы, растворенной в 20 мл спирта этилового, децинормальным спиртовым раствором гидроксида калия в присутствии фенолфталеина до устойчивого розового окрашивания. Расчет кислотного числа проводили по формуле (1):

$$\text{К.ч.} = \frac{5,6 \cdot V}{g}, \quad (1)$$

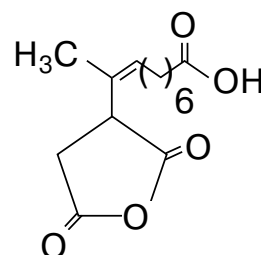
где 5,6 — эквивалент децинормального раствора гидроксида калия, мг/мл; V — объем раствора гидроксида калия, пошедшего на титрование, мл; g — масса навески реакционной массы, г.

Также были проведены серии синтезов с использованием катализатора, типа кислоты Льюиса, четыреххлористого титана (TiCl₄). Известно, что взаимодействие по двойным связям олефинов является нуклеофильным присоединением, катализируемым кислотами Льюиса [5, 9].

В этом случае синтезы проводили по следующей методике. В трехгорлую колбу объемом 50 см³, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 30 мл органического растворителя (перхлорэтилена, о-ксилола, гексана) и расчетное количество олеиновой кислоты. Далее в колбу осторожно загружали катализатор TiCl₄ массой 0,3% от расчетного количества малеинового ангидрида. При перемешивании порционно в течение нескольких часов загружали расчетное количество малеинового ангидрида. При этом следили за температурой, избегая её резких скачков. После полной загрузки реагентов реакционную массу выдерживали в течение двух часов при температуре 50 °С и постоянном перемешивании. Загрузив все расчетное количество малеинового ангидрида, через каждые 30 минут отбирали реакционную массу для определения ее кислотного числа по вышеприведенной методике.

По результатам всех синтезов получены следующие продукты: прозрачные игольчатые кристаллы, белые зернистые кристаллы и ко-

ричневая или темно-коричневая густая жидкость. Все продукты анализировали, определяя кислотное число, температуру плавления и наличие двойных связей броматометрией. Кислотное число игольчатых бесцветных прозрачных кристаллов составляло 348–369 мг KOH/г, а температура плавления — 140–142 °С, соответственно кислотное число белых зернистых кристаллов — 162 мг KOH/г, а температура плавления — 43 °С. Коричневая вязкая жидкость имела кислотное число 264 мг KOH/г. Два последних продукта представляли собой изомеры исходной олеиновой кислоты и побочных продуктов реакции, как правило, продуктов окисления. Прозрачные бесцветные игольчатые кристаллы идентифицировали с помощью ЯМР и ИК-спектроскопии. В результате доказано, что это — продукт присоединения по двойным связям остатка олеиновой кислоты к малеиновому ангидриду со смещением двойной связи в сторону карбоксильной группы карбоновой кислоты, следующей структуры:



Средний выход такого продукта во всех сериях синтезов составил около 50%, что говорит о преимуществе реакции данного направления в указанных условиях.

Изучение физико-химических и поверхностно-активных свойств показало, что этот продукт представляет практический интерес и требует более подробного исследования с целью его использования в промышленности.

Таким образом, в ходе исследований были получены следующие результаты:

- определены основные и побочные реакции процесса;
- показано, что в среде кислотных органических растворителей (трихлорэтилена и перхлорэтилена) преобладает реакция с образованием продукта присоединения по двойной связи остатка олеиновой кислоты к малеиновому ангидриду;
- установлено, что использование катализаторов нуклеофильного присоединения, типа кислот Льюиса (на примере четыреххлористого титана), приводит также к образованию аддукта малеинового ангидрида и олеиновой кислоты, с разрушением молекулы жирной кислоты;
- выход продукта присоединения остатка олеиновой кислоты к малеиновому ангид-

риду в рассмотрених умовах синтезу (в кислотному розчиннику і з використанням каталізатора кислотного приєднання) склав приблизно 50%, і він є цільовим продуктом реакції;

- отримане в ході синтезу цільове речовина має практичний інтерес як поверховно-активне речовина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Patent 2569420 United States МПК С 10 М 342, METHOD OF PREPARING ADDUCTS [Text] / Milton Kosmin // Monsanto Chemical Company, St; Louis, Mo., a corporation of Delaware. — № 144,385; declared 15.02.50; published 25.09.51.
2. Тютюников Б. Хімія жирів [Текст] / Б. Тютюников, З. Бухштаб, Ф. Гладкий і др. — М.: Колос, 1992. — 448 с.
3. Patent 3141897 United States МПК С 11 D 1 / 00, С 11 C 3 / 00, Reaction product of maleic anhydride unsaturated fatty acid adduct and polyethylene glycol [Text] / Samuel B Crecelius, Thomas E Brunelle, Larry M Rue // Economics Lab. — № 144,385; declared 09.10.61; published 21.07.64.
4. Al-Sabagh A.M., Badawi A.M., Noor El-Den M.R. Breaking water-in-crude oil emulsions by novel demulsifiers based on maleic anhydride — oleic acid adduct [Text] // PETROLEUM SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol. 20, 01/2002.
5. Pucci A. Alder ene functionalization of polyisobutene oligomer with polar enophiles [Text] proc. of: XVII Congresso / A. Pucci, R. Rausa, F. Ciardelli // Nazionale della Divisione di Chimica Industriale della Società Chimica Italiana, 2008. — P. 23–24.
6. Wysocki L. The Hetero-Ene Reaction: Development and Synthetic Utility [Text] / L. Wysocki // Burke Group, 2005. — 61 p.
7. Clarke M. The first organocatalytic carbonyl-ene reaction: isomerisation-free C-C bond formations catalysed by H-bonding thio-ureas [Text] / M. Clarke, Ch. Jones, M. France // Beilstein J. Org. Chem. — 2007. — Vol. 3, № 24. — Available at: <http://www.beilstein-journals.org>.
8. Rissing C. Thiol-Ene Reaction for the Synthesis of Multifunctional Branched Organosilanes [Text] / C. Rissing // Organometallics. — 2008. — Vol. 27, Issue 20. — P. 5394–5397.
9. Yamanaka M. Theoretical Studies on the Diastereoselectivity in the Lewis Acid Catalyzed Carbonyl-Ene Reaction: A Fundamental Role of Electrostatic Interaction [Text] / M. Yamanaka, K. Mikami // Helv. Chim. Acta. — 2002. — Vol. 85, Issue 12. — P. 4264–4271.

ШАНОВНІ КОЛЕГИ!

**ДП “Черкаський НДІТЕХІМ” пропонує Вашій увазі
найновіші аналітичні та технологічні огляди:**

Огляд інноваційних розробок у виробництві аміачної селітри

Технологічний огляд 2014 р.

Обсяг документу — 127 с.

Ціна — 3600 грн з ПДВ (або договірна).

Розробник: Осипенко І.А.

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

В огляді дана сучасна оцінка інноваційних розробок у виробництві аміачної селітри. Приведена характеристика традиційної технології отримання аміачної селітри та розглянуті інноваційні рішення щодо вдосконалення основних стадій виробництва, а саме: стадії нейтралізації, стадії упарювання, оптимізація стадії гранулювання.

Детально розглянуті новітні розробки в області поліпшення споживчих характеристик аміачної селітри. Наведені інноваційні рішення для конструкцій обладнання та апаратури, які використовуються у виробництві аміачної селітри. Висвітлені технологічні аспекти виробництва стабілізованої аміачної селітри. Виконаний огляд існуючих технологій виробництва стабілізованої аміачної селітри та інноваційних розробок у цій області. Розглянута ситуація з виробництвом аміачної селітри у світовому масштабі.

E-mail: niitehim@uch.net

Вебсайт: <http://niitehim.ck.ua>

УДК 66.667.6

Рецензент:
Попов Е.В. — д.х.н., зав. кафедрой экологии
Института химических технологий
Восточноукраинского национального
университета им. В. Даля

СТРУКТУРНО-ОКРАШЕННЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СМОЛЫ. ПОЛУЧЕНИЕ, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

В.З. Маслош, д.т.н., Е.В. Бурлуцкая, О.В. Маслош, к.х.н., Н.П. Головненко

Институт химических технологий Восточноукраинского национального университета
им. В. Даля, г. Рубежное

Изучены условия синтеза структурно-окрашенных водорастворимых полиэфирных смол и некоторые их свойства. Предложен новый способ получения структурно-окрашенных водорастворимых полиэфирных смол с использованием пропандиолсульфокислоты в качестве сомономера.

Вивчені умови синтезу структурно-забарвлених водорозчинних поліефірних смол і деякі їх властивості. Запропонований новий спосіб отримання структурно-забарвлених водорозчинних поліефірних смол з використанням пропандіолсульфокислоти в якості сомономера.

Структурно-окрашенные смолы получают традиционными для высокомолекулярных соединений методами — методом полимеризации, поликонденсации или полимераналогичных превращений. Каждый метод получения структурно-окрашенных смол требует применения красящих веществ особого строения. Для получения поликонденсационных окрашенных смол применяют красители, содержащие двойные связи или реакционно способные функциональные группы, которые способны вступать в реакцию поликонденсации при смешении их с соответствующими мономерами в процессе поликонденсации. Для придания полимеру интенсивной окраски достаточно использовать незначительное количество окрашивающего сомономера [1].

Известно несколько методов окрашивания — в массе, поверхностное и методом структурного окрашивания, последний выгодно отличается от остальных сочетанием минимального расхода красящего вещества и максимально возможного качества окрашенного материала [2]. При структурном окрашивании красящее вещество входит в состав макромолекулы полимера, что обеспечивает особые свойства окрашенного полимера [3].

Такие полимеры обладают более высокой светостойкостью по сравнению с исходными красителями, отсутствием возможности мелення (миграции) красителя. Значительно снижается расход красящего вещества.

Широкий ассортимент промышленных красителей позволяет получать структурно-окрашенные полимеры методом полимеризации, поликонденсации и методом полимераналогичных превращений, обеспечивая широкую гамму цветов и оттенков [5].

Цель работы

Целью данной работы является получение водных связующих для лакокрасочных материалов, с использованием водорастворимых прямых и кислотных красителей в качестве сомономеров в процессе поликонденсации. Это позволяет синтезировать цветные связующие для водорастворимой смолы, пригодной для получения цветных лакокрасочных покрытий с более низким мелением.

Как известно, ассортимент красителей довольно большой и цветная гамма разнообразная. Но такие красители не применяются для пигментирования полимерных материалов, и в литературе отсутствуют данные об их использовании. Цвет красителя обусловлен наличием в его молекуле хромофорной системы — достаточно развитой открытой или замкнутой системы сопряженных кратных связей и связанных с ней электронодонорных и (или) электроакцепторных заместителей.

Украина не является производителем водно-дисперсионных красителей. Прямые и кислотные красители выпускаются российскими предприятиями, а также другими известными мировыми производителями. Прямые и кис-

лотные красители являются наиболее дешевыми из известных красителей. В данной работе использовались образцы китайских производителей, т. к. они являются более дешевыми.

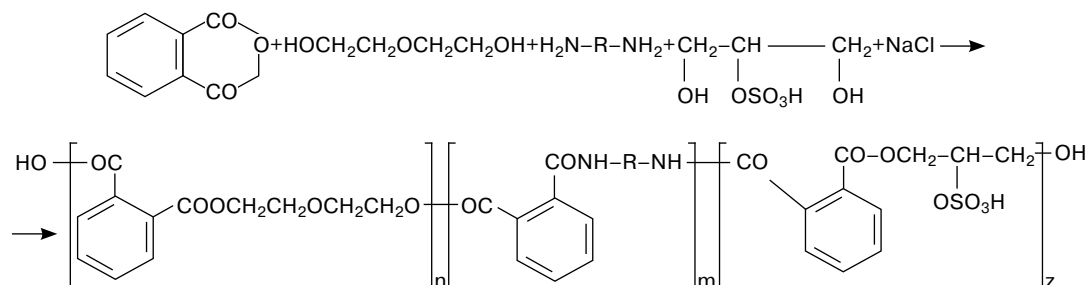
Выбирая сомомеры водорастворимых красителей, планировалось решить задачу получения структурно-окрашенной водорастворимой смолы при использовании водорастворимых красителей в качестве пигментной части.

В настоящее время для получения цветных полиэфирных смол используется метод окрашивания олигомера в "массе", заключающийся во введении и равномерном распределении пигментов и красителей по всей массе смолы или ее раствора. Такие синтезированные смолы могут применяться для получения цветных лакокрасочных покрытий на основе водных растворов.

Главным отличием синтеза водорастворимых сульфосодержащих олигоэфиров от традиционных полиэстерификационных процессов является использование пропандиолсульфоукислоты [6].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Синтез структурно-окрашенной смолы осуществляли по традиционной схеме получения полиэфирных смол:



Получение полиэфиров путем поликонденсации фталевого ангидрида, диэтиленгликоля, пропандиолсульфоукислоты и красителя кислотного черного 210 с красящей способностью 140%.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и прямым холодильником, загружали 0,18 моль фталевого ангидрида, 0,09 моль диэтиленгликоля, 0,06 моль пропандиолсульфоукислоты и 0,03 моль красителя кислотного черного 210 с красящей способностью 140% (3-Amino-6-[[4-[[[4-[(2,4-diaminophenyl)azo]phenyl]amino]sulfonyl]phenyl]azo]-5-hydroxy-3-[(4-nitrophenyl)azo]-2,7-naphthalenedisulfonic acid dipotassium salt). Реакционную массу нагревали до температуры 160–200 °С, выдерживали в течение 2–3 часов до достижения кислотного числа 10–17 мг КОН/г и затем извлекали полученную смолу из колбы. Полученная смола представляла собой вязкое вещество черного цвета. Растворимость смолы

489 г/л. Выход продукта — 94% от загруженных компонентов.

Получение полиэфиров путем поликонденсации фталевого ангидрида, диэтиленгликоля, пропандиолсульфоукислоты и прямого коричневого красителя 1 с красящей способностью 100%.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и прямым холодильником, загружали 0,15 моль фталевого ангидрида, 0,05 моль диэтиленгликоля, 0,06 моль пропандиолсульфоукислоты и 0,012 моль красителя прямого коричневого 1 с красящей способностью 100% (Benzoic acid, 5-((4'-((2,4-diamino-5-((4-sulfophenyl)azo)phenyl)azo)(1,1'-biphenyl)-4-yl)azo)-2-hydroxy-, disodium salt). Реакционную массу нагревали до температуры 160–200 °С, выдерживали в течение 2–3 часов до достижения кислотного числа 10–17 мг КОН/г и затем извлекали из колбы полученную смолу, которая представляла собой вязкое вещество коричневого цвета. Растворимость смолы 440 г/л. Выход продукта — 90% от загруженных компонентов.

Получение полиэфиров путем поликонденсации фталевого ангидрида, диэтиленгликоля, пропандиолсульфоукислоты и кис-

лотного зеленого красителя 20 с красящей способностью 200%.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и прямым холодильником, загружали 0,18 моль фталевого ангидрида, 0,09 моль диэтиленгликоля, 0,06 моль пропандиолсульфоукислоты и 0,03 моль красителя кислотного зеленого 20 с красящей способностью 200% (2,7-Naphthalenedisulfonic acid, 4-amino-3-((4-aminophenyl)azo)-5-hydroxy-6-(phenylazo)-, disodium salt). Реакционную массу нагревали до температуры 160–200 °С, выдерживали в течение 2–3 часов до достижения кислотного числа 10–17 мг КОН/г и затем извлекали полученную смолу из колбы. Полученная смола представляла собой вязкое вещество темно-фиолетового цвета. Растворимость смолы 562 г/л.

Выход продукта — 95% от загруженных компонентов.

Структурно-окрашенные синтезируемые смолы представляют собой вязкотекучую мас-

су с кислотным числом 10–17 мг КОН/г. Растворимость смолы в воде неограниченная. Укрывистость — 120 г/м². В процессе поликонденсации было необходимо убедиться в том, что краситель полностью связывается с олигомером. Для этого изучали смолы методом ИК-спектроскопии.

Строение полученных смол подтверждено инфракрасными спектрами [4], которые приведены на рис. 1.

В инфракрасной области спектра наблюдаются поглощения, типичные для олигоэфиров и сульфосодержащих соединений: валентные колебания связи С–Н проявляются в области $\lambda_{\text{макс}}$ 2900 см⁻¹. Полоса поглощения валентного колебания карбоксильной группы С=О обнаружена на сложной полосе $\lambda_{\text{макс}}$ 1780 см⁻¹; валентные колебания амидной связи N=H были

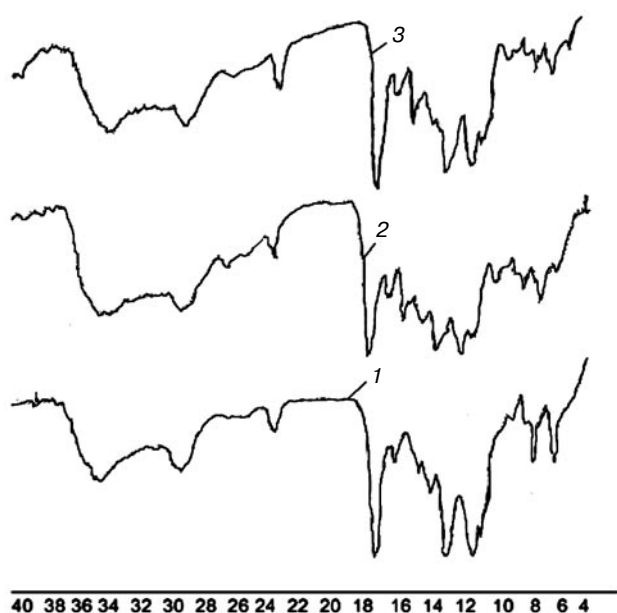
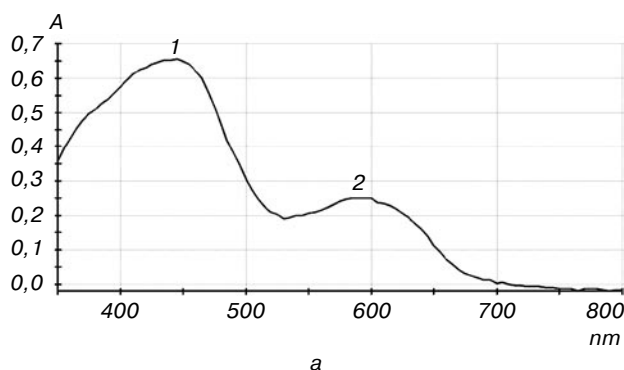


Рис. 1. ИК-полиэфирные спектры: 1 — полиэфирная смола с кислотным черным красителем 210; 2 — полиэфирная смола с прямым коричневым красителем 1; 3 — полиэфирная смола с кислотным зеленым красителем 20



обнаружены в области 3450 см⁻¹. Полосы валентных колебаний ароматических и алифатических связей СН обнаруживаются в области 3059, 3058 и 2954–2890 см⁻¹.

Карбонильные группы в хромофорах обычно сопряжены с двойными связями или ароматическими кольцами, поэтому валентные колебания сдвигаются в сторону низких частот карбонильной области. В красителях заместители при азосвязи почти симметричны, поэтому валентные колебания N=N слабы и находятся в области 1441 и 1442 см⁻¹. Сложные эфиры дают полосы валентных колебаний СО–О– значительной интенсивности в интервале 1296 и 1266 см⁻¹. Связь С–N дает сильную полосу в области 1361–1282 и 1266 см⁻¹, т. к. атом углерода принадлежит ароматическому кольцу. В спектрах азокрасителя, полученного азосочетанием с анилином, не содержащим заместителей в кольце, наблюдается легко идентифицируемая очень интенсивная полоса в области 1146 и 1142 см⁻¹ [4].

Доказательством структурного окрашивания смолы может служить сдвиг максимальной длины волны поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) окрашенного продукта по отношению к красителю, что обусловлено изменением характера цепи, связанной с хромофорной группой.

Для водных растворов красителей и водных растворов смол получены данные о максимальной длине волн поглощения. Видимые спектры [4] представлены на рис. 2–4.

Внедрение красителей в полимерную цепь наглядно подтверждается видимыми спектрами красителей и полученной структурно-окрашенной смолы с этими красителями. В случае взаимодействия красителя черного, содержащего три аминогруппы, происходит сдвиг полосы поглощения NH₂ группы в длинноволновую полосу поглощения. При этом полоса поглощения 445 нм исчезает, и появляются интенсивные полосы поглощения 448 и 590 нм.

В случае применения коричневого красителя, содержащего NH₂ и OH группы, при взаи-

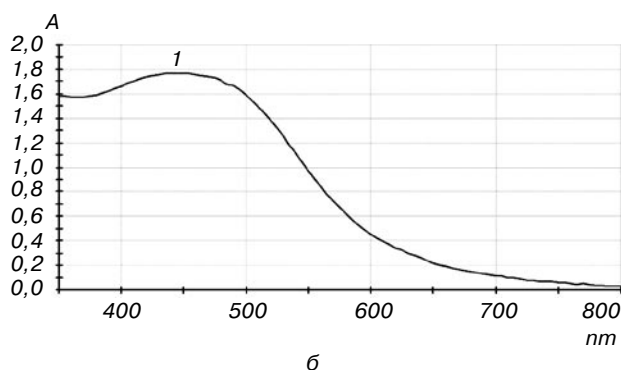


Рис. 2. Видимый спектр с красителем кислотным черным 210 (красящая способность 140%): а — краситель; б — структурно-окрашенная полиэфирная смола

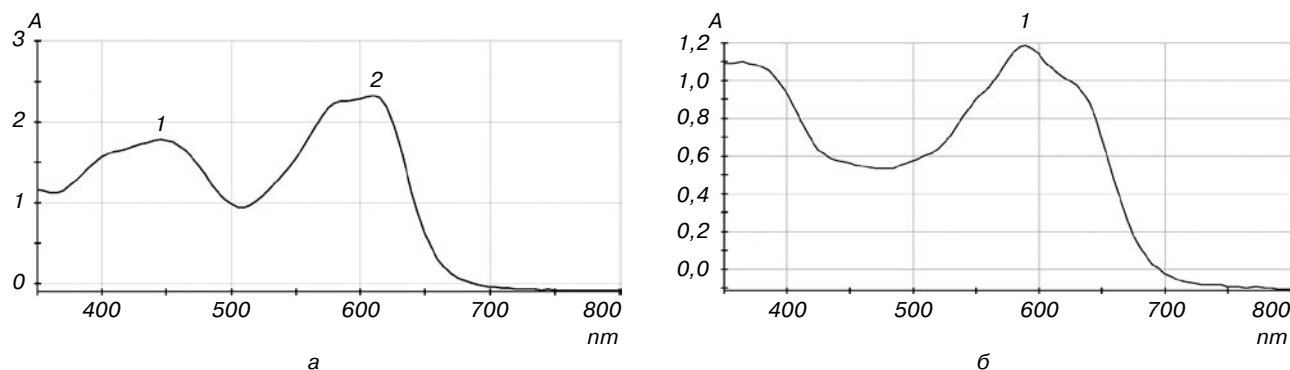


Рис. 3. Видимый спектр с красителем прямым коричневым 1 (красящая способность 100%): а — краситель; б — структурно-окрашенная полиэфирная смола

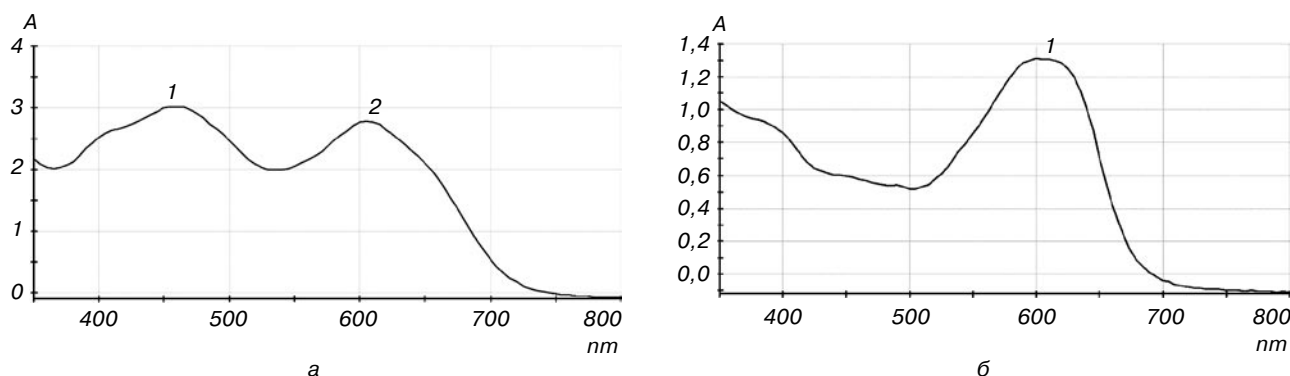


Рис. 4. Видимый спектр с красителем кислотным зеленым 20 (красящая способность 200%): а — краситель; б — структурно-окрашенная полиэфирная смола

модействии наблюдаются два пика — 465 и 605 nm (в исходном красителе наблюдается один пик — 590 nm), что свидетельствует о протекании поликонденсации как по NH_2 , так и по OH группам.

При взаимодействии с кислотным зеленым красителем в готовой смоле наблюдается один пик при λ_{max} 600 nm.

Полученные смолы дают однородную пленку на алюминиевой фольге.

Выводы

Разработан новый способ получения водорастворимой структурно-окрашенной смолы с применением прямых и кислотных красителей.

Доказано внедрение красителей в полимерную цепь видимыми и ИК-спектрами. Показано, что реакция может идти по амино- и окси- группам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крашение полимеров / Пер. с немецкого В.Н. Шнурова; [под редакцией Т.В. Парамонковой]. — Л.: Химия, 1980. — 320 с.
2. Калинская Т.В. Окрашивание полимерных материалов [Текст] / Т.В. Калинская, С.Г. Доброневская, Э.А. Аврутина. — Л.: Химия, 1985. — 183 с.
3. Маслош В.З. Изучение закономерностей получения структурно-окрашенной алкидной смолы [Текст] / В.З. Маслош, Н.Н. Алексеева, О.В. Маслош // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2011. — Т. 6, № 6(54). — С. 42–45.
4. Беллами Л.Дж. [Текст] / Инфракрасные спектры сложных молекул / Л.Дж. Беллами; пер. с англ.; [под ред. Ю.А. Пентина]. — М.: Изд-во "Иностранная литература", 1963. — 592 с.
5. Литвиненко Л.М. Цветные структурно-окрашенные полиэфирные насыщенные смолы [Текст] / Л.М. Литвиненко, В.З. Маслош, Е.М. Гончарова, С.В. Семененко, А.Г. Билобров // Укр. хим. журнал. — 1981. — Т. 47, № 5. — С. 617–621.
6. Маслош В.З. О взаимодействии эпихлоргидрина с сульфитом натрия / В.З. Маслош, Е.В. Бурлуцкая, Н.Н. Алексеева, Г.А. Клименко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2012. — № 6/6. — С. 15–18.

УДК 631.841

Рецензент:
Клещев М.Ф. — д.х.н., професор, зав. кафедри
біотехнології і аналітичної хімії
Національного технічного університету
“Харківський політехнічний інститут”

КОМПЛЕКСНІ ДОБРИВА ІЗ ЗБІДНЕНИХ ФОСФОРИТІВ. СТВОРЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ОТРИМАННЯ

Ю.І. Вецнер, А.С. Савенков, д.т.н., І.С. Білогур, к.т.н.

Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”

Розглянуті методи видалення надлишкової кількості Кальцію та їх недоліки. Запропоновано осаджувати йони Кальцію за безвідходною технологією карбамідом. Визначений ступінь осадження Кальцію. Розроблена безвідходна технологія отримання комплексних добрив.

Рассмотрены методы удаления избыточного количества кальция и их недостатки. Предложено осажждать ионы кальция по безотходной технологии карбамидом. Определена степень осаждения кальция. Разработана безотходная технология получения комплексных удобрений.

Продукція рослинництва, як основа виробництва продуктів харчування для постійно зростаючого населення Землі, відчуває з ґрунту величезну кількість біогенних елементів (N, P, K, Ca, S), які поки що не вдається повністю повернути до сільськогосподарських земель. Головне місце в збереженні та збільшенні родючості ґрунту, зростанні врожаїв та покращанні якості продукції рослинництва займають мінеральні добрива. За розрахунками інституту ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського Української академії аграрних наук у ґрунт була внесена різна кількість фосфорних добрив, а саме: 2,2 млн т (70 кг P₂O₅/га) у 1995 р., 2,6 млн т (82 кг P₂O₅/га) у 2000 р. і 2,8 млн т (89 кг P₂O₅/га) у 2005 р. Треба відмітити, що в разі нестачі в ґрунті фосфору ефективність калійних та нітратних добрив знижується в рази [1].

Особливістю сучасного розвитку промисловості є повне залучення усіх реагентів та утилізація побічних продуктів і відходів, які можуть утворюватися у виробництві. У фосфорній промисловості переробляються, головним чином, високоякісні фосфатні руди і їх концентрати зі строго регламентованим хіміко-мінералогічним складом [2]. Але у зв'язку з обмеженими власними запасами високоякісної сировини останнім часом актуальним є залучення низькоякісної фосфоровмісної сировини в процес отримання мінеральних добрив [3].

У якості найбільш оптимальної технології перероблення такої сировини в мінеральні добрива використовують кислотне розкладання.

У результаті цього фосфорний ангідрид переводиться у водорозчинну або засвоювану рослинами форму. Використання цієї технології дає змогу не тільки використовувати хімічну енергію, а й залучити аніон кислоти в якості складової частини добрива у вигляді нітратів. Під час азотнокислотного розкладання всі цінні компоненти сировини (Фосфор, Нітроген, Кальцій) повністю переходять до складу добрив. Такі добрива, зважаючи на відсутність баластних домішок, містять велику кількість поживних речовин. Азотнокислотне розкладання фосфатів може бути віднесено до найбільш сучасних технологічних процесів, у яких здійснюється комплексне використання сировини.

Але цей метод має суттєвий недолік, зумовлений несприятливим для подальшого перероблення співвідношенням CaO : P₂O₅ у розчині, утвореному під час розкладання фосфоромісної сировини нітратною кислотою. Для змінення цього співвідношення необхідно виділити частину кальцію з азотнокислотного розчину (АКР). Для цього існує ряд технологій, наведених у [4], де вказані як їх переваги, так і недоліки, головні з яких:

1. Високі енерговитрати на отримання низьких температур (+5 ÷ -10);
2. Проблема утилізації CaSO₄·2H₂O;
3. Підвищена витрата ортофосфорної кислоти.

Досліджувалася можливість видалення йонів Кальцію з азотнокислотного розчину реагентом, використання якого дало б можливість створити безвідходну технологію. У якості тако-

го реагенту був обраний карбамід, який спроможний утворювати комплексні сполуки з неорганічними солями [5], які містяться в АКР.

Проведені дослідження щодо вивчення взаємодії азотнокислотного розчину, одержаного розкладанням збідненої фосфоровмісної сировини 56% нітратною кислотою, за присутності карбаміду. Методика полягає в наступному: розкладання сировини проводили нітратною кислотою в реакторі за температури 40÷60 °С, одержаний розчин фільтрували, після чого освітлений азотнокислотний розчин знову направляли до реактора та за температури 25÷100 °С додавали певну кількість карбаміду. У результаті була отримана суспензія, відфільтрувавши яку отримали рідку та тверду фази. На підставі хімічного аналізу обох фаз було встановлено, що на процес видалення Каль-

цію карбамідом впливає кількість реагенту та температура процесу.

У табл. 1 наведені дані щодо кількості Кальцію в рідкій та твердій фазах (у перерахунку на СаО).

На підставі даних табл. 1 визначений ступінь вилучення Кальцію (α) з азотнокислотного розчину. Результати досліджень наведені в табл. 2.

Із даних табл. 2 можна зробити висновок, що зростання кількості карбаміду та температури процесу сприяє збільшенню кількості вилученого Кальцію. Так, найменший ступінь вилучення СаО за температури 40 °С і співвідношення $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{АКР}=0,5:1$ складає ~3%, тоді як за 100 °С і співвідношення $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{АКР}=5:1$ він дорівнює 48,7%.

Методом рентгенографічного аналізу визначений склад твердої фази, який наведений у табл. 3.

Таблиця 1

Вміст СаО в рідкій та твердій фазах

№ з/п	Співвідношення $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{АКР}$	СаО, % (чисельник — рідка фаза, знаменник — тверда фаза)					
		25 °С	40 °С	55 °С	70 °С	85 °С	100 °С
1	0,5:1	15,65/0,04	15,23/0,46	14,83/0,86	14,55/1,14	14,27/1,42	14,00/1,69
2	1:1	15,52/0,17	14,82/0,87	14,41/1,28	14,14/1,55	13,72/1,97	13,57/2,12
3	2:1	15,38/0,31	14,67/1,02	14,28/1,41	13,99/1,70	13,57/2,12	13,11/2,58
4	3:1	14,27/1,42	13,14/2,55	12,74/2,95	12,59/3,10	12,17/3,52	11,48/4,21
5	4:1	12,31/3,38	11,46/4,23	10,63/5,06	10,49/5,20	10,35/5,34	8,64/7,05
6	5:1	11,89/3,80	11,05/4,64	10,22/5,47	10,08/5,61	10,07/5,62	8,05/7,64

Таблиця 2

Ступінь вилучення Кальцію (α) в залежності від кількості реагенту та температури

№	Співвідношення $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{АКР}$	α , %					
		25 °С	40 °С	55 °С	70 °С	85 °С	100 °С
1	0,5:1	0,25	2,93	5,48	7,27	9,05	10,77
2	1:1	1,08	5,54	8,15	9,88	12,56	13,51
3	2:1	1,97	6,50	8,98	10,83	13,51	16,44
4	3:1	9,05	16,25	18,80	19,76	22,43	26,83
5	4:1	21,54	26,95	32,24	33,14	34,03	44,93
6	5:1	24,21	29,57	34,86	35,76	35,82	48,69

Таблиця 3

Склад твердої фази

Співвідношення $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{АКР}$	Продукти
0,5:1 1:1 2:1 3:1	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$
4:1 5:1	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$

Аналіз даних, наведених у табл. 3, свідчить, що тверда фаза може бути використана як самостійне добриво, якщо під час його використання довести амонізацією рН до 6–7. Таким чином, можна зробити висновок, що застосування карбаміду сприяє не тільки видаленню надлишкової кількості Кальцію, а й впровадженню безвідходної технології одержання складних мінеральних добрив.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Вецнер Ю.И.* Технологія NP-удобрень из бедных фосфоритов Украины / Ю.И. Вецнер, И.С. Белогур, А.С. Савенков // Збірка тез доповідей Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт за напрямком “Хімічна технологія та інженерія” (22–24 березня 2010 р., м. Донецьк). — Донецьк. — 2010. — 119 с.
2. *Вецнер Ю.И.* Исследование систем “карбамид — азотнокислотная вытяжка” / Ю.И. Вецнер, А.С. Савенков, И.С. Белогур // Праці Одеського політехнічного університету. — 2013. — Вип. 3 (42). — С. 227–229.
3. *Вецнер Ю.И.* Одержання комплексних добрив із збіднених фосфоритів з використанням карбаміду / Ю.И. Вецнер, А.С. Савенков, І.С. Білогур // Тези доповідей XXII Міжнародної науково-практичної конференції Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” (15–17 жовтня 2014 року). — Харків: НТУ “ХПІ”, 2014. — С. 274.
4. *Вецнер Ю.И.* Технология удобрений из низкосортных фосфоритов Украины / Ю.И. Вецнер, И.С. Белогур, А.С. Савенков // Тезиси докладов седьмой всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и нанотехнологиям “Менделеев-2013. Неорганическая химия” (2–5 апреля 2013 г.). — СПб.: Изд. “Соло”. 2013. — С. 97–99.
5. *Кучерявый В.И.* Синтез и применение карбамида / В.И. Кучерявый, В.В. Лебедев. — Л.: Изд. “Химия”, 1970. — 448 с.

ШАНОВНІ КОЛЕГИ!

**ДП “Черкаський НДІТЕХІМ” пропонує Вашій увазі
найновіші аналітичні та технологічні огляди:
Технології застосування аморфного кремнезему
у виробництві різних будівельних матеріалів**

Технологічний огляд 2014 р.

Обсяг документу — 121 с.

Ціна –3600 грн з ПДВ (або договірна).

Розробник: Осипенко І.А.

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

У цьому огляді розглянуті основні сучасні технології застосування мікрокремнезему (аморфного кремнезему) у виробництві різноманітних будівельних матеріалів. Наведена історія дослідження аморфного кремнезему як високоефективної добавки у виробництві будівельних матеріалів. Описано застосування мікрокремнезему (МК), його фізико-хімічні властивості та товарно-споживча характеристика (особливості складу і властивостей МК, види, технічні вимоги, порівняльна оцінка основних показників МК у відповідності з вимогами стандартів різних країн). Також розглянуті джерела сировини для виробництва МК, особливості технологій. В огляді надана повна інформація щодо застосування МК у виробництві різних видів бетону, сухих будівельних сумішей, виготовленні тротуарної плитки, випалювальних матеріалів на основі мікрокремнезему. Зроблений огляд патентних документів і наукових досліджень в області застосування аморфного кремнезему у виробництві будівельних матеріалів.

E-mail: niitehim@uch.net

Вебсайт: <http://niitehim.ck.ua>

УДК 628.543:547.416

Рецензент:
Белкин Д.И. — д.т.н., профессор кафедры машин
и аппаратов химических производств Института
химических технологий Восточноевропейского
национального университета им. В. Даля

АНИЛИН. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ. СООБЩЕНИЕ 3.

Извлечение анилина из сточных вод ионным обменом в динамических условиях

Я.В. Островка, В.И. Островка, А.В. Мороз, Е.В. Попов, д.т.н.

Институт химических технологий Восточноевропейского национального университета
им. Владимира Даля, г. Рубежное

Изучена сорбция анилина из водных растворов катионитом КУ-2 в динамических условиях. Установлено, что динамическая емкость для растворов анилина с концентрацией 5 г/дм³ составляет 36,3%, для промышленных сточных вод с концентрацией 9,76 г/дм³ — 41,2%. Показано, что максимум сорбции анилина катионитом достигается при величине рН от 5 до 6.

Вивчена сорбція аніліну з водних розчинів катіонітом КУ-2 в динамічних умовах. Встановлено, що динамічна ємність для розчинів аніліну з концентрацією 5 г/дм³ складає 36,3%, для промислових стічних вод з концентрацією 9,76 г/дм³ — 41,2%. Показано, що максимум сорбції аніліну іонітом досягається за величини рН від 5 до 6.

Поскольку исследования по извлечению анилина с помощью ионитов проводятся для решения конкретной задачи, в данном случае нельзя было ограничиться изучением статической емкости, как в предыдущих сообщениях 1 и 2, необходимо было изучить ионообмен в динамических условиях, близких к рекомендованным ИОНХ АН Украины.

Наряду с чистыми растворами анилина изучали возможность извлечения анилина из сточных вод производства неозона Д. В этом производстве в процессе отгонки анилина с паром образуется конденсат, насыщенный анилином. Конденсат поступает на дистилляционную колонку, на которой отгоняется азеотропная смесь анилина с водой. В кубовом остатке остается раствор, содержащий от 4 до 10 г/дм³ анилина. Изучена возможность извлечения анилина из кубового остатка методом ионного обмена в динамических условиях.

Для изыскания оптимальных условий извлечения анилина была собрана установка, позволяющая изучать адсорбцию в динамических условиях (рис. 1). Схема очень простая, однако она дает возможность снять все показатели процесса, необходимые для проектирования промышленных установок. С помощью этой схемы была определена динамическая емкость катионита при извлечении анилина, установле-

но необходимое время контакта воды со слоем катионита КУ-2, вычислена высота слоя катионита и его рациональное распределение по адсорбционным колонкам. Колонка-адсорбент представляет собой стеклянную трубку диаметром 20–22 мм и высотой 350–400 мм с боковым отводом сверху. В нижнюю суженную часть колонки помещали кусочки фарфора размером 8–10 мм, затем слой кусочков размером 3–5 мм и сверху слой кусочков размером 1–3 мм. На слой фарфора помещали стекловату, поверх которой засыпали слой предварительно замоченного для набухания катионита КУ-2 высотой 200–250 мм. Поверх слоя катионита засыпали слоями фарфор в порядке, обратном описанному выше: сначала слой с зернением 1–3 мм, затем более крупный слой и т. д. Эти “подкладочный” и “приживающий” слои фарфора препятствовали вымыванию зерен катионита.

Колонки соединяли друг с другом с помощью резиновых трубок, сверху их закрывали резиновыми пробками со стеклянными трубками высотой 300–400 мм. В этих трубках устанавливалась разность уровней воды, соответствующая перепаду давления и обеспечивающая прохождение воды через последовательно соединенные колонки. Вода из баллона емкостью 20 дм³ с нижним тубусом поступала в воронку, расположенную на 500–600 мм выше

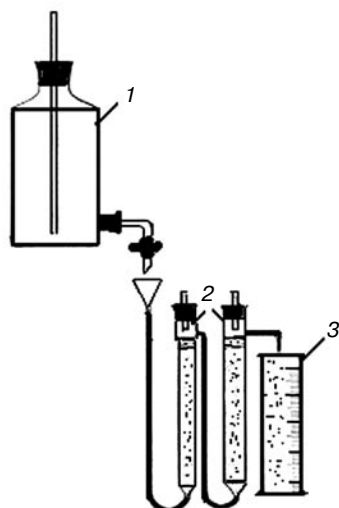


Рис. 1. Лабораторная установка адсорбционной очистки сточных вод: 1 — емкость сточных вод; 2 — колонки с адсорбентом; 3 — емкость очищенной сточной воды

уровня боковых отводов колонок, и далее самотеком по резиновой трубке в нижнюю часть первой колонки. Пройдя слой катионита снизу вверх, вода вытекала через верхний боковой штуцер в нижнюю часть следующей колонки и т. д. Воду подавали со скоростью 5 м³/ч.

Полную динамическую емкость характеризовали количеством вещества, адсорбированного единицей массы начального обработанного участка слоя сорбента. При рационально выбранной системе из нескольких колонок, после наступления проскока в конце системы, колонка, отключаемая на регенерацию, должна быть предельно насыщенной. Количество вещества, адсорбированное этой колонкой, выраженное в процентах от веса катионита, названо динамической емкостью.

Для определения этой величины строили выходную кривую зависимости концентрации анилина в выходящей воде от объема прошедшей воды. По графикам (рис. 2 а, б) вычисляли количество поглощенного анилина. Такие данные получены авторами для чистых растворов и для сточных вод от кубового остатка производства неозона Д (табл. 1).

Обычно при адсорбции в динамических условиях первый адсорбционный цикл проходит лучше последующих. Не все вещество, адсорбированное в этом первом цикле, извлекается при регенерации. Поэтому емкость,

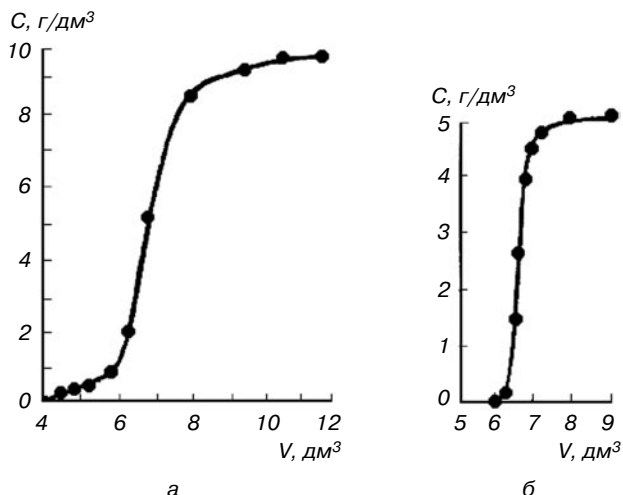


Рис. 2. Выходная кривая адсорбции анилина при фильтровании через слой катионита: а — сточной воды производства неозона Д; б — водного раствора анилина

рассчитанная по количеству вещества, адсорбированного в первом цикле, не является характерной для процесса в целом. Более характерной является емкость, рассчитанная по количеству регенерированного вещества. В табл. 1 приведены значения динамической емкости, рассчитанные по количеству извлеченного анилина.

Определение рациональной высоты колонки

Изучением адсорбции в динамических условиях, когда поток жидкости (или газа) проходит через неподвижный слой сорбента, занимался Н.А. Шилев с сотрудниками [1]. Они изучали работу слоя сорбента на различных его участках и ввели понятие времени и коэффициента защитного действия.

Коэффициент защитного действия К равен отношению времени защитного действия θ к длине поглощающего слоя L ($K=\theta/L$). Коэффициент защитного действия — величина, связанная со скоростью продвижения фронта жидкости и зависящая как от свойств сорбента (емкость, зернистость и т. п.), так и от условий работы поглотительного аппарата (поперечное сечение, использование по краям), а также от условий потока (скорость, начальная концентрация, способность адсорбироваться, примеси, температура) [1].

Представления о механизме динамики адсорбции газов и паров [1, 2] оказались при-

Таблица 1

Динамическая емкость по поглощенному анилину

Наименование анилинсодержащих сточных вод	Исходная концентрация, г/дм ³	Динамическая емкость, %
Раствор анилина	5,01	36,3
Сточные воды производства неозона Д	9,76	41,2

менимыми в случае молекулярной и ионообменной адсорбции растворенных веществ. Это показано и другими исследователями [3, 4].

Длина работающего (поглощающего) слоя не зависит от общей длины слоя, но зависит от природы и свойств адсорбата, размера зерен адсорбента, скорости потока, концентрации адсорбата в растворе, температуры и остаточной концентрации адсорбата в адсорбенте [4].

Рациональную высоту колонки можно рассчитать как длину поглощающего слоя L (дм), если известны коэффициент защитного действия K и потеря времени защитного действия τ [1] или пропорциональная ей величина объема до проскока $V_{пр.}$

Уравнение Шилова $\theta=K \cdot L-\tau$ можно преобразовать в следующий вид:

$$V_{пр.}=K \cdot L-V,$$

где $V_{пр.}$ — объем до проскока, пропущенный через поглощающий слой L , дм³; K — коэффициент защитного действия, дм³/дм; V — потеря объема до проскока за счет эффекта, вносимого малым защитным действием начальных участков слоя сорбента, дм³.

K и V находят из графика $V_{пр.}=f(L)$, приведенного на рис. 2 а, б. Величина V равна величине отсекаемого на графике отрезка, а величина K — это тангенс угла, образуемого прямолинейным участком кривой и осью абсцисс. Зная высоту слоя L , можно рассчитать величину $V_{пр.}$

Сточную воду с концентрацией анилина 5,01 г/дм³, предварительно подкисленную до pH=6, пропускали со скоростью 5 м³/ч через три колонки с одинаковой высотой слоя катионита. Определяли объем воды, пропущенный через каждую колонку, до повышения концентрации на выходе до 20 мг/дм³.

Аналогичный опыт был проведен с производственной сточной водой. Сточную воду производства неозона Д отбирали в цехе, определяли содержание анилина, которое составляло 9,76 г/дм³. Подкисляли такие стоки соляной кислотой до pH=5, пропускали через три колонки с высотой слоя сорбента 20 см в каждой и определяли объем воды, пропущенный до проскока анилина. Полученные данные обоих опытов приведены в табл. 2.

По данным табл. 2 построены графики (рис. 2 а, б) и определены для водных растворов анилина величины V и K , которые составили соответственно 0,35 дм³ и 0,107 дм³/дм. Отсюда рассчитали, что через слой сорбента высотой, например, 6 дм (до проскока концентрации 20 мг/дм³) можно пропустить объем воды, равный:

$$V_{пр.}=0,107 \cdot 6-0,35=0,29 \text{ (дм}^3\text{)}.$$

Используя рассчитанные из графика величины V и K , можно решить задачу для условия, что регенерацию проводят 1 раз в сутки. Это определяет расход воды до проскока $V_{пр.}$, равный 30 дм³. Отсюда длина слоя составит:

$$L=\frac{30+0,35}{0,107}=283,6 \text{ (дм)}.$$

Аналогичный расчет был проведен и для сточной воды производства неозона Д. Из графика (рис. 2 б) было найдено, что $V=0,25$ дм³, а величина K равна 0,38 дм³/дм.

$$V_{пр.}=0,38 \cdot 6-0,25=2,03 \text{ (дм}^3\text{)}.$$

Регенерация колонок

Регенерация колонок проводилась согласно рекомендациям Института коллоидной химии и химии воды АН Украины.

Для извлечения анилина, поглощенного катионитом КУ-2, готовили 5% водный раствор аммиака в 80% метаноле, смешивая 20 масс. ч. 25% аммиака и 80 масс. ч. метанола.

Регенерационный раствор подогревали в колбе с обратным холодильником до 30–40 °С и заполняли колонку, которая была предварительно освобождена от воды, расход регенерационного раствора на одну колонку равнялся объему катионита в колонке. Раствор заливали тремя равными порциями. Каждую порцию регенерационного раствора оставляли в колонке на 2 часа и затем медленно сливали из колонки. После слива третьей порции регенерационного раствора колонку промывали водой от метанола. Объем воды также был равен объему катионита. Промывную воду смешивали с отработанным регенерационным раствором

Таблица 2

Объем воды, пропущенный до проскока анилина

Высота слоя сорбента, см	Объем воды, пропущенный до проскока, дм ³	
	Для водных растворов анилина	Для сточной воды неозона Д
20	1,75	0,5
40	4	1,25
60	6	2

для совместного выделения анилина и отгонки метанола.

Из отработанного водно-метанольного раствора аммиака, содержащего извлеченный анилин, отгоняли метанол. Оставшийся кубовый остаток расслаивался на 2 слоя: верхний — вода, насыщенная анилином; нижний — анилин, насыщенный водой. Не производя расслоение слоев, содержимое переливали в мерную колбу, доводили дистиллированной водой до метки и определяли содержание анилина диазотированием.

Извлеченный анилин составлял 67,1% от поглощенного, в случае применения водного раствора анилина, и 61,2% — в случае применения сточных вод производства неозона Д.

Выводы

Изучена возможность применения катионита КУ-2 для извлечения анилина из водных растворов в динамических условиях. Найдено, что динамическая емкость составляет для растворов анилина с концентрацией 5 г/дм³ — 36,3%, для промышленных сточных вод с кон-

центрацией 9,76 г/дм³ — 41,2%. Показана возможность извлечения с его помощью анилина из сточных вод производства неозона Д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шилов Н.А., Лепинь Л.К., Вознесенский С.А. К вопросу об адсорбции постороннего газа из тока воздуха / Журнал Русского Физико-химического Общества (ЖРФО). Часть химическая. — 1929. — Т. 61, вып. 7. — С. 1105–1107.
2. Дубинин М.М. Физико-химические основы противогазового дела / М.М. Дубинин, К.В. Чмутов. — М.: Акад. хим. защиты, 1939. — 291 с.
3. Жуховицкий А.А. Поглощение газа из тока воздуха слоем зернистого материала / А.А. Жуховицкий, Я.Л. Забежинский, А.Н. Тихонов // Журн. физ. химии. — 1945. — Т. 19, вып. 6. — С. 253–261.
4. Тихонов А.Н. Поглощение газа из тока воздуха слоем зернистого материала / А.Н. Тихонов, А.А. Жуховицкий, Я.Л. Забежинский // Журнал физической химии. — 1946. — Т. 20, вып. 10. — С. 1113–1126.

ШАНОВНІ КОЛЕГИ!

ДП “Черкаський НДІТЕХІМ” пропонує Вашій увазі найновіші аналітичні та технологічні огляди:

Сульфат калію: сучасні сировинні та технологічні аспекти виробництва, кон'юнктура ситуація на світовому та основних регіональних ринках

Аналітичний огляд 2014 р.

Ціна договірна.

Розробник: Резніченко В.М.

Тел./факс: 8 (0472) 37-94-43

У природі калій сульфат зустрічається на родовищах калійних солей. Крім того, він присутній у водах солоних озер, проте, в більшості випадків, з різними домішками. Калій сульфат можна отримати з природних мінералів, які його містять. До таких відносять каїніт, шеніт, леоніт, глазеріт, сінгеніт, полігаліт, лангбейніт. З метою отримання калій сульфату в лабораторних умовах застосовується реакція з нестійкими або слабкими кислотами, калій оксидом та ін.

Калій сульфат широко застосовують в сільському господарстві у вигляді безхлорного добрива. Ефективність розчину калій сульфату найбільш висока на дерново-підзолистих і торф'яних ґрунтах, які бідні калієм. Використовується під всі сільськогосподарські культури, на всіх ґрунтах, для кімнатного, балконного квітництва, з метою вирощування тепличних культур.

Оскільки калій сульфат визнаний безпечною харчовою добавкою, він дозволений до застосування в країнах Європейського Союзу та на території Російської Федерації. Найчастіше своє застосування калій сульфат знаходить як замітник солі.

Розчин калій сульфату використовується як сульфіруючий агент під час виробництва барвників. Крім того, добавка застосовується в скляному виробництві.

У представленому огляді на основі матеріалів патентних баз Європи, Російської Федерації та України розкриваються технологічні аспекти виробництва калій сульфату. Широко представлена сировинна база виробництва калій сульфату. Також у роботі оглядово розкритий сучасний стан виробництва калій сульфату на світовому та регіональних ринках.

E-mail: niitehim@uch.net

Вебсайт: http://niitehim.ck.ua

ШАНОВНІ КОЛЕГИ!**ДП “Черкаський НДІТЕХІМ” пропонує Вашій увазі
найновіші аналітичні та технологічні огляди:
Мокре пилоуловлювання в промисловості: сучасні технології,
обладнання, сфери застосування**

*Аналітичний огляд 2014 р.
Обсяг документу – 105 с.
Ціна – 2400 грн з ПДВ.
Розробник: Дєєва О.О.
Тел./факс: 8 (0472) 37-94-43*

В огляді розглянуті сучасні тенденції розвитку мокрого пилоуловлюючого обладнання, а саме: класифікація мокрих пилоуловлювачів і принцип їх підбору для очистки газових викидів; основні способи осадження пилу під час мокрого пилоуловлювання; пилоуловлюючі апарати з промиванням газу рідиною; пилоуловлювачі з осадженням пилу на плівку рідини; нові та вдосконалені розробки, дослідження і практичний досвід в області устаткування для мокрого пилоуловлювання та очищення газів у промисловості; конічний форсуночний скруббер з рухомою насадкою; конструкція скруббера зі збільшеним ступенем розпилу зрошувального пристрою; удосконалений пристрій скруббера Вентурі з високим ступенем видалення пилових забруднень; пристрій із двома змішувальними ступенями очистки газу; інжекційний метод очищення великих обсягів газу від пилу та оксидів азоту (у виробництві карбаміду); вдосконалена конструкція очистки відходів (у т. ч. пилових) у виробництві карбаміду; струменево-інерційний дисковий пилоуловлювач; сідродинамічний пилоуловлювач зі збільшеною поверхнею контактуючих фаз; вдосконалена конструкція газопромивача очистки газу від механічних і газоподібних домішок; нова конструкція мокрого скруббера для очищення газів від механічних і хімічних домішок; спосіб видалення аміаку і пилу з відходів газу у виробництві добрив; спосіб очистки газових викидів виробництва карбаміду від забруднюючих речовин; промивний розчин для мокрого очищення газів, що містить аміни у водному розчині аміаку; спосіб зниження викидів аерозолі з установки гранулювання карбаміду, що включає стадію очистки від пилу; енергозберігаючий спосіб мокрого очищення запиленних газів і пристрій для його здійснення; пилоуловлювач, що поєднує утилізацію тепла і поділ пилу на фракції; вдосконалений пилоуловлювач з високою надійністю підтримки рівня води; очищення газів холодним конденсатом та водяним туманом; установка для мокрого очищення виробничих пилегазових викидів, переважно від сушильних барабанів; електрофільтри для мокрого пилоуловлювання (електрофільтр двозонний, мокрі електрофільтри ЕТМ з використанням полімерних матеріалів, спосіб уловлювання крапельного аерозолі електрофільтром).

**Глибоке очищення і знесолювання стічних вод
зі створенням замкнутого циклу водоспоживання**

*Аналітично-технологічний огляд 2014 р.
Обсяг документу – 133 с.
Ціна договірна. Розробник: Бочарнікова Я.В.
Тел./факс: 8 (0472) 37-41-65, 37-04-66*

У цьому огляді розглянуті основні принципи створення замкнутих водооборотних систем промислових підприємств. Описані стадії і методи глибокого очищення та знесолення стічних вод. Наведені вимоги до якості води в системах оборотного водоспоживання та методи їх забезпечення на прикладах окремих підприємств. В огляді також представлені схеми очищення стічних вод з подальшим їх використанням у технологічному процесі на хімічних, гальванічних виробництвах та в теплоенергетиці. Описані новітні розробки та діючі технології в області очистки стічних вод замкнутого водопостачання, які провадяться НДІ Росії, України та зарубіжними провідними компаніями.

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