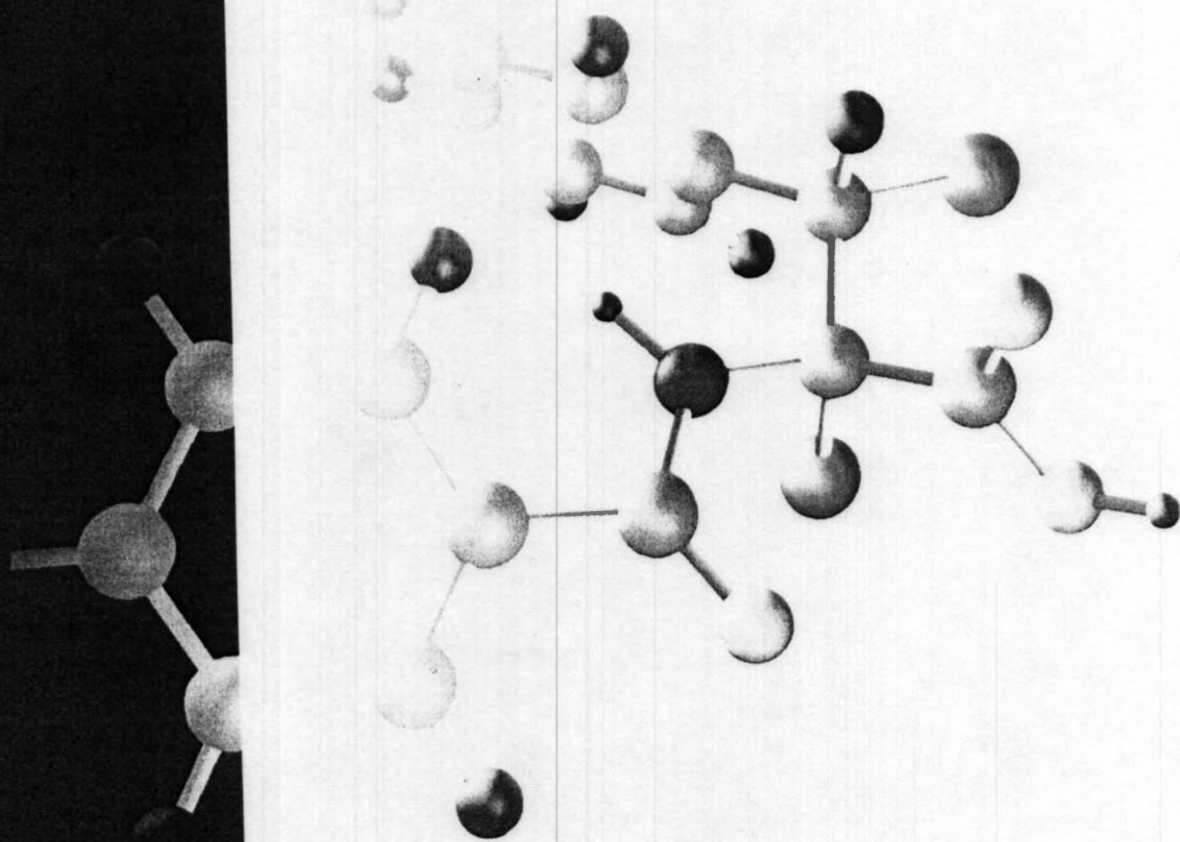


ISSN 0321-4095

# НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ВОПРОСЫ  
ХИМИИ  
И ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕХНОЛОГИИ



# 2008

[illegible]

## Р е д а к ц и я

Главный редактор

д.х.н., проф., ректор университета М.В.БУРМИСТР

Ответственный секретарь

д.х.н., проф. Ю.Р.ЭБИЧ

## Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я

д.э.н., проф. И.В. БАГРОВА, д.т.н., проф. В.Д. БАРСКИЙ,  
д.т.н., проф. Я.И. БЕЛЫЙ, д.х.н., проф. К.С. БУРМИСТРОВ,  
д.т.н., проф. А.И. БУРЯ, д.х.н., проф. В.Ф. ВАРГАЛЮК,  
д.х.н., проф. А.Б. ВЕЛИЧЕНКО, д.т.н., проф. Б.В. ВИНОВАДОВ,  
д.х.н., проф. В.С. ГЕВОД, д.т.н., проф. О.Б. ГИРИН,  
д.т.н., проф. В.И. ГОЛЕУС, д.х.н., проф. Ф.И. ДАНИЛОВ,  
д.т.н., проф. Н.М. ЕВДОКИМЕНКО, д.х.н., проф. А.М. КАРАТЕЕВ,  
к.х.н., доц. А.П. КУЛИК, д.т.н., проф. В.С. КУТЯНИНА,  
д.х.н., проф. Н.Д. КОШЕЛЬ, д.х.н., проф. О.С. КСЕИЖЕК,  
д.х.н., проф. Н.Я. КУЗЬМЕНКО, д.х.н., проф. В.П. КУПРИН,  
д.х.н., проф. В.И. МАРКОВ, к.т.н., проф. Б.И. МЕЛЫНИКОВ,  
к.т.н., доц. О.П. МЫСОВ, д.т.н., проф. В.М. НАБИВАЧ,  
д.х.н., проф. Н.В. НИКОЛЕНКО, д.х.н., проф. В.Б. ОБРАЗЦОВ,  
д.х.н., проф. А.В. ПРОСЯНИК, д.х.н., проф. А.П. РАИСКИЙ,  
д.т.н., проф. П.И. СОРОКА, д.т.н., проф. Э.А. СПОРЯГИН,  
д.х.н., проф. В.И. СУПРУНОВИЧ, д.х.н., проф. В.И. ТКАЧ,  
д.т.н., проф. Г.П. ТИЩЕНКО, д.х.н., проф. Ф.М. ТУЛЮПА,  
д.х.н., проф. А.В. ХАРЧЕНКО, д.т.н., проф. Г.Т. ЦЫГАНКОВ,  
д.х.н., проф. Л.П. ЦЫГАНЮК, к.х.н., доц. О.В. ЧЕРВАКОВ,  
д.х.н., проф. В.В. ШЕВЧЕНКО, д.х.н., проф. А.В. ШТЕМЕНКО,  
д.т.н., проф. В.А. ЮШКО

Редакторы:

д.х.н., проф. Н.В.НИКОЛЕНКО

к.т.н., доц. П.И. БАШТАНИК

к.т.н., доц. И.И. НАЧОВНЫЙ

Компьютерная верстка

Л.П. БУРМИСТР

Технический редактор

Л.М. ТОНКОШКУР

### А д р е с р е д а к ц и и и з д а т е л я ж у р н а л а :

Украина, 49005, г. Днепропетровск, пр. Гагарина, 8

Украинский государственный химико-технологический университет (УГХТУ)

тел. (0562) 47-35-27, факс (0562) 47-33-16, E-mail: ugxtu@dict.dpr.ua

Перерегистрирован 20.10.1997 Министерством Украины по делам прессы и информации  
(Свидетельство о государственной регистрации серия КВ. № 3038 от 20.10.1997 г.)

Печать номера журнала разрешена решением Ученого совета УГХТУ  
(протокол № 1 от 24.01.2008)

Оригинал-макет изготовлен редакционно-издательским отделом УГХТУ.

Подписано к печати с готовых форм 28.01.2008. Формат 60×84 1/8. Бумага ксероксная.

Гарнитура Академическая. Печать резолграф. Условн.-печати. лист. 31,50. Учетн.-изд. лист. 31,68.

Тираж 300 экз. Заказ № 1/08

Тираж отпечатан издательством «Новая идеология».

г. Днепропетровск, ул. Гоголя, 15-А, к. 404, тел. (0562) 370-18-95

Свидетельство субъекта издательского дела ДК № 191 от 20.09.2000 г.

Днепропетровск 2008

Министерство образования и науки Украины  
ГВУЗ "Украинский государственный химико-технологический университет"

## Вопросы химии и химической технологии

1, 2008

общегосударственный  
научно-технический  
журнал

выходит  
6 раз в год

Основан в 01.1965 г.

Основатель Днепропетровский химико-технологический институт

### СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b> .....                                                                                                                                                                                         | 9  |
| Бохан Ю.В., Чмиленко Т.С., Костюк Т.В., Чмиленко Ф.А. Идентификация трамадола и клофелина в биологических жидкостях методом тонкослойной хроматографии с предварительным концентрированием мицеллярной экстракцией ..... | 9  |
| Вишникин А.Б., Вишникина Е.В., Чмиленко Ф.А. Экстракционно-фотометрическое определение ортофосфат-ионов с использованием металлзамещенных гетерополикомплексов $PMeMo_{11}O_{40}^{6-}$ ( $Me=Bi^{3+}, Sb^{3+}$ ) .....   | 13 |
| Вяткин А.К., Ранский А.П., Сандомирський А.В., Минаева Н.П., Алпатова Н.В. Одновременное хроматографическое определение действующих веществ пестицида Фентиурам ..                                                       | 17 |
| Куманева М.А., Головей Е.П., Малецкий Н.Н., Ткач В.И. Определение полигексаметиленгуанидина фосфата методом амперометрического титрования 12-молибдофосфатной гетерополикислотой .....                                   | 18 |
| Кутюлей Н.В., Сидорова Л.П., Вишникина Е.В., Чмиленко Ф.А. Спектрофотометрическое определение тетраметилтиурамдисульфида .....                                                                                           | 21 |
| Супрунович В.И., Ярошенко М.В. Экспрессное определение золота(III) в платиносодержащих растворах с визуальной фиксацией конечной точки титрования .....                                                                  | 24 |
| <b>ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b> .....                                                                                                                                                                                | 27 |
| Егорова Д.Е., Березина О.В., Столяренко В.Г., Штеменко А.В. Изучение процессов гидролиза биядерных кластерных соединений рения(III) различных структурных типов .....                                                    | 27 |
| <b>ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b> .....                                                                                                                                                                                          | 32 |
| Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Санталова А.А. Синтез N,N'-бис(арилсульфенил)-1,4-бензохинондииминов и N,N'-бис(арилсульфинил)-1,4-бензохинондииминов .....                                                              | 32 |
| Авдеенко А.П., Коновалова С.А., Санталова А.А. Реакции арилтиолов с N-хлор-1,4-бензохинонмоноиминами .....                                                                                                               | 36 |
| Ничволода Т.В., Закатов В.В. Взаимодействие производных N-(4-толуолсульфонил)-1,4-аминофенола с дихлораминами .....                                                                                                      | 42 |
| Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е. Комплексообразование третичных алифатических аминов с йодом .....                                                                                                         | 44 |
| <b>ТЕХНОЛОГИЯ СИЛИКАТОВ</b> .....                                                                                                                                                                                        | 49 |
| Белая А.А., Сорока П.И., Тертышный О.А., Смирнова Е.С. Исследование процесса химической подготовки рисовой шелухи для синтеза карбида кремния .....                                                                      | 49 |



|                                                                                                                                                                                                   |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Кольцова Я.И., Крючко О.В., Белый Я.И. Об использовании местных легкоплавких глин и отходов промышленных и сельскохозяйственных производств при изготовлении строительной керамики .....          | 51         |
| <b>ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ</b> .....                                                                                                                                                    | <b>56</b>  |
| Верещак В.Г., Пасенко А.А., Хлопицкий А.А., Баскевич А.С. Влияние добавок $Nb_2O_5$ на синтез и свойства стабилизированного диоксида циркония .....                                               | 56         |
| <b>ТЕХНОЛОГИЯ ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА, БИОТЕХНОЛОГИЯ</b> .....                                                                                                                            | <b>60</b>  |
| Белов В.В., Сова С.Б., Яценко Т.М., Томских Т.А., Янова К.В., Голосман Е.Э., Круглова М.А., Нечуговский А.И. Синтез N-(2-этоксиптил)-анилина на медьсодержащих катализаторах .....                | 60         |
| Ивашук А.С., Мудрый С.А., Мельник Ю.Р., Реутский В.В. Окисление циклогексана в присутствии растворов бинарных каталитических систем .....                                                         | 63         |
| Кунщикова И.С., Анацкий А.С. Интенсификация процесса сушки каротинсодержащей биомассы .....                                                                                                       | 66         |
| <b>ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ, ВЕТЕРИНАРНЫХ ПРЕПАРАТОВ И ПЕСТИЦИДОВ</b> .....                                                                                                  | <b>69</b>  |
| Ключкова В.Е., Полушкина Л.А., Кармазина Т.П., Луценко М.В. Получение и исследование комплексов катион металла-фосфолипид .....                                                                   | 69         |
| <b>СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ</b> .....                                                                                                                                    | <b>72</b>  |
| Алексеева Т.Т., [Липатов Ю.С.], Сорочинская Л.А., Яровая Н.В. Особенности структуры полу-ВПС на основе полиуретановых гелей и полиметакриловой кислоты и характеристики их водонабухания .....    | 72         |
| Кобельчук Ю.М., Черваков О.В., Герасименко К.О., Гончарова Г.О., Маркевич О.В., Максютя И.М., Шембель Е.М. Синтез сульфированных производных полиамидов и пленочных материалов на их основе ..... | 78         |
| Пивень О.М. Исследование влияния технологических факторов на стойкость к окислению кондитерских жиров .....                                                                                       | 83         |
| Тюрина Т.Г., Фарафонова А.В., Зайцева В.В. Исследование комплексообразования и сополимеризации 9-метил-4-метил-3,5-диоксацикло[5,4,0]ундекана с малеиновым ангидридом .....                       | 86         |
| Янова К.В., Кутянина В.С., Рогатова Т.В. Полиэлектrolитный эффект и влагопоглощение полиаминогуанидинов .....                                                                                     | 90         |
| <b>КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ</b> .....                                                                                                                                                             | <b>93</b>  |
| Бондаренко П.А., Батог О.П., Иванова Т.С., Бокало Г.А., Тригуб С.А., Шевченко В.В. Модификация олигометилфенилсесквиоксана эпоксидой смолой .....                                                 | 93         |
| Грищенко В.К., Бусько Н.А., Баранцова А.В. Синтез и свойства эластомеров, полученных с использованием олигомерных полиазоинициаторов .....                                                        | 96         |
| Качкуркина И.А., Сухая И.В., Черваков О.В., Казарина И.Н. Исследование эффективности композиционной добавки на основе отходов пищевого производства в диеновых эластомерах .....                  | 100        |
| Кочергин Ю.С., Недоля Н.А., Шологон В.В., Григоренко Т.И., Трофимов Б.А. Свойства эпоксидных полимеров на основе производных винилокса .....                                                      | 105        |
| Суровцев А.Б., Михина А.А., Спорягин Э.А., Штефан Ю.В. Композиционные материалы на основе полипропилена и дискретного тканого наполнителя. Сообщение 1 .....                                      | 112        |
| <b>ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b> .....                                                                                                                                                                     | <b>115</b> |

|                                                                                                                                                                                                                                                                 |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <i>Кудюков К.Ю., Кудюков Ю.П., Тюпало Н.Ф., Кузюков А.Н., Гак В.С., Лищенко Т.А.</i><br>Влияние ионов металлов второй группы на кинетические закономерности разложения<br>пероксида водорода ионами железа(II) .....                                            | 115        |
| <b>ЭЛЕКТРОХИМИЯ .....</b>                                                                                                                                                                                                                                       | <b>119</b> |
| <i>Андриянова М.В., Апостолова Р.Д., Недужко Л.И., Рябенко В.В., Черваков О.В.,<br/>Задерей Н.Д., Шембель Е.М.</i> Полимерные электролиты на основе аммониевых<br>интерполимерных комплексов для тонкослойных литий-ионных источников тока .....                | 119        |
| <i>Апостолова Р.Д., Задерей Н.Д., Самойлов С.П., Шембель Е.М.</i> Синтез<br>электролитических сульфидов железа на тонкой алюминиевой подложке и исследование<br>их в макетах низкотемпературных литиевых ХИТ .....                                              | 123        |
| <i>Васильева Е.А., Бутырина Т.Е., Проценко В.С., Данилов Ф.И.</i> Электроосаждение свинца<br>из метансульфонатных электролитов .....                                                                                                                            | 127        |
| <i>Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Ярошок Т.П., Богоявленская Е.В.</i> Закономерности электросинтеза<br>оксидов на сплавах алюминия .....                                                                                                                             | 131        |
| <i>Пирский Ю.К., Кублановский В.С., Березовская А.В., Безниченко А.А., Кокозей В.Н.,<br/>Маханькова В.Г.</i> Электрокатализаторы восстановления кислорода на основе продуктов<br>пиролиза гетерометаллического amino-оксалатного Co(III)/Mn(II) комплекса ..... | 137        |
| <b>ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ .....</b>                                                                                                                                                                                                         | <b>141</b> |
| <i>Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.И.</i> Химико-технологические аспекты<br>комплексной переработки технических растительных масел в новые экологически<br>безопасные продукты .....                                                                | 141        |
| <b>ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ, ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ .....</b>                                                                                                                                                                                     | <b>145</b> |
| <i>Гнилицкая Е.В.</i> Аппаратурно-технологическое оформление стадии пропитки при<br>модифицировании древесины .....                                                                                                                                             | 145        |
| <i>Кошель Н.Д., Магдыч Е.А., Акимов А.М.</i> Математическое моделирование процесса<br>регенерации ионита в ионообменной колонке .....                                                                                                                           | 152        |
| <i>Тихомирова Т.С., Рассоха А.Н.</i> Оценка работоспособности антикоррозионных полимерных<br>покрытий магистральных газопроводов .....                                                                                                                          | 156        |
| <b>ТЕХНОЛОГИЯ МАШИНОСТРОЕНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ .....</b>                                                                                                                                                                                     | <b>159</b> |
| <i>Ведь В.В., Юшко В.И., Птицин С.Г., Яриз В.А., Щелкина И.А.</i> Оптимизация аппаратного<br>оформления стадии аммонизации в производстве комплексных минеральных удобрений .....                                                                               | 159        |
| <i>Кузьев И.М.</i> Центробежные экструдеры — новое направление в развитии экструзионной<br>техники .....                                                                                                                                                        | 163        |
| <i>Сиренко Г.А., Мидак Л.Я., Кузишин О.В., Кириченко Л.М., Кириченко В.И.</i> Противоизносные<br>свойства поликомпонентных композиций на основе химически-модифицированного рапсового<br>масла при смазывании пары бронза—сталь .....                           | 172        |
| <b>АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ, МЕТРОЛОГИЯ, СТАНДАРТИЗАЦИЯ И<br/>КОМПЬЮТЕРНАЯ ХИМИЯ .....</b>                                                                                                                                                      | <b>178</b> |
| <i>Вязовая И.В., Войцех Е.И., Голенко О.И.</i> Некоторые возможности экономии свинца при<br>изготовлении аккумуляторов .....                                                                                                                                    | 178        |
| <i>Манко Г.И., Каюн И.Г.</i> Информационный подход к оценке неопределенности управляющих<br>воздействий .....                                                                                                                                                   | 180        |
| <b>РЕФЕРАТЫ .....</b>                                                                                                                                                                                                                                           | <b>183</b> |
| <b>СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ .....</b>                                                                                                                                                                                                                                | <b>199</b> |

## ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

УДК 621.892.094.621.892.099.6

*В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.І. Кириченко*

### ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ ТЕХНІЧНИХ РОСЛИННИХ ОЛИВ В НОВІ ЕКОЛОГІЧНО-БЕЗПЕЧНІ ПРОДУКТИ

Національний університет харчових технологій, м. Київ  
Хмельницький національний університет

Розглядаються хіміко-технологічні і матеріалознавчі аспекти переробки технічних рослинних олив в цільові матеріали із заданими властивостями. Запропоновані технологічні основи еколого-, матеріало- і енергозберігаючого комплексного проекту їх переробки. Викладені науково-технічні питання реалізації процесів третього модуля проекту – переестерифікації сумішей ріполу і рицолу поліолами з метою розширення асортименту якісних базових біоолив для галузі мастильних матеріалів.

#### *Вступ*

Відомо, що саме технічні рослинні оливи (ТРО) як такі, що за своїми фізико-хімічними і функціональними властивостями є найближчими до паливно-мастильних матеріалів за умови модифікації їх триацилгліцеридної структури, можуть слугувати досить поширеною і економічно доступною сировиною для хоча б часткового (на перших порах) розв'язання енергетичної кризи. Україна має потужний потенціал виробництва таких ТРО як ріпакова олива (ріпол) та рицинолева олива (рицол, технічна назва – касторова). Причому їх доступність, вартість одиниці маси чи об'єму та технічна цінність для галузі за своїми функціональними властивостями співвідносяться так: а) найбільш поширеною доступною і дешевою, але досить посередньою за своїми функціональними характеристиками є ріпол; б) менш поширеною, обмеженою за доступністю і дорожчою, але якіснішою за своїми функціональними і триботехнічними властивостями є рицол.

#### *Аналіз стану дослідженості даної проблеми*

Характерною рисою сучасного стану даної проблеми є: а) практична відсутність глибоких і всебічних, системних досліджень теоретичних і прикладних аспектів модифікації структури ТРО з метою розширення асортименту якісних матеріалів мастильної та інших галузей; б) наявність розрізнених публікацій про загальну постановку проблеми та про виробництво із ріполу дизельного біопального. На фоні такого незадовільного стану вивчення цієї надзвичайно важливої проблеми нами здійснюються системні, поглиблені і практично направлені дослідження переробки ТРО в цільові матеріали на основі розробленого комплексного проекту. На сьогодні визначені дві техніко-економічні

тенденції переробки ТРО: а) ріпол прийнято переробляти в екологічно безпечніші у порівнянні із мінеральним дизельним паливом матеріали нової структури, так звані "біопалива"; б) суміші ріполу і рицолу, основним компонентом яких є ріпол (не менше 80 мас. % чи об'єм.), нами пропонується переробляти на нові, якісні базові оливи (так звані "біооливи") для виробництва мастильних та інших матеріалів.

#### *Постановка мети і завдання дослідження*

Рослинні оливи мають більш високу мастильну здатність у порівнянні з мінеральними олівами, з якими вони добре суміщуються і саме тому їх додавають до відомих і дешевих мінеральних олив. Проте, за умов термічного навантаження рослинні оливи утворюють смоли і гумоподібні відкладання на робочих поверхнях, які ускладнюють експлуатацію техніки (пригорання поршневих кілець, забивання мастильних каналів тощо). Цей їх недолік пояснюється присутністю в молекулах олив  $\beta$ -естерної групи, похідної від вторинного гідроксилу ( $\text{OH}-$ ) гліцеринової компоненти триацилгліцеридів. Тоді як естерні групи, похідні від первинних  $\text{OH}$ -груп поліолів мають значно кращу термічну стабільність. Крім того, такі естерні оливи відрізняються мінімально можливою (низькою) температурою застигання і максимальною температурою спалаху. Вони мають не лише кращі змащувальні (антифрикційні) і термічні властивості у порівнянні з мінеральними, а і добре суміщуються з ними.

Враховуючи всезростаючу потребу в розширенні асортименту нових якісних продуктів для галузей мастильних та інших матеріалів (базових олив, присадок, технічних рідин тощо), нами запропоновані процеси часткової переестерифікації триацилгліцеридних структур сумішей ТРО, оптимізованих за складом в межах: 80–99 мас. %



ріполю і 20–1 мас. % рідолю (так званого ріприцолю -1-20%), первинними поліолами. Така переестерифікація зводиться до обмінного каталітичного процесу "алкоголізу-естерифікації", коли β-естерні групи триацилгліцеридів розщеплюються із звільненням ОН-груп, а ОН-групи поліолу естерифікуються з утворенням олів. Особливого значення ми надаємо використанню для переестерифікації ріприцолю – 1–20% таких промислово доступних первинних поліолів як неопентилгліколь  $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{CH}_3$ ; пентаерітр  $\text{C}-(\text{CH}_2\text{OH})_4$ ; поліалкіленгліколі, зокрема такі як суміші діетиленгліколю  $\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$  і тетраетіленгліколю  $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_4$ ; лапролів типів 602, 1002, 1502 тощо. Всі ці поліоли характеризуються загальними рисами: а) вони містять лише первинні гідроксильні групи; б) не містять атомів Н в β-положенні та третинних Н-атомів; в) мають певний ступінь розгалуженості будови [2,3].

Сторожко

Сторожко вибору методів переробки ТРО, то вони, як показала практика, повинні бути, в основному, хіміко-технологічними, пов'язаними з необхідністю перебудови молекулярної структури їх за двома напрямками.

1. Перший напрямок відповідає так званій "поверхневій модифікації" структури олив за рахунок досить високої реакційної здатності їх ненасичених ацильних залишків. Мова йде про такі типи процесів як: гідрування та сульфидування (чи оксидування) таких ацилів з метою, з одного боку, підвищення стабільності ТРО, а з другого – введення в структуру цих залишків трибохімічно активних функціональних груп: сульфідних і дисульфідних ( $-S-$ ,  $-S-S-$ ), оксидних і пероксидних ( $-O-$ ,  $-O-O-$ ). Проте ці процеси як такі, які є досить простими технологічно і на сьогодні найбільш вивченими, не дають бажаних результатів з точки зору якості одержуваних продуктів [4,5].

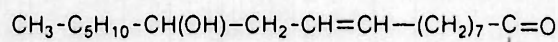
2. Другий напрямок пов'язує із так званою "глибокою модифікацією" власне самої естерної структури триацилгліцеридів ТРО, яка на сьогодні є дослідженою лише частково. Сутність такої модифікації ТРО розкривається аналізом двох варіантів реалізації одного і того ж хіміко-технологічного процесу їх переестерифікації. а) Перший варіант реалізації такого процесу – алкоголіз зводиться до повної заміни гліцеринової (трьохатомної) компоненти триацилгліцеридів ріполю на найпростіші одноатомні компоненти, похідні від метанолу, (рідше – від етанолу) із значним пониженням як молекулярної маси та в'язкості,

так і температури спалаху одержуваних метилових естерів ацильних залишків ріполу. Цей процес, відомий під назвою "метаноліз" є добре дослідженим і технологічно розробленим, призначеним для переробки ріполу в нові енергоносії, відомі під технічними назвами "біодизель", "біопаливо" [4].

б) Другий варіант переестерифікації ми пропонуємо здійснювати за методом часткового алкоголізу сумішей ріполу і рицолу.

Основний матеріал дослідження присвячений розробці технологічних основ реалізації третього модуля комплексного проекту — частковому алкоголізу ріприцолю — 1–20% з метою досягнення обмеженого перерозподілу естерних груп в молекулах олів між структурою гліцеринової компоненти їх триацилгліцеридів і ОН-групами добавлених до них в обмеженій кількості дво-, три- чи чотири-атомних спиртів (поліолів) з одержанням суміші первинних естерних структур нових "біоолів", середньостатистичні молекулярні маси і в'язкість яких змінюються не суттєво. Механізм такого алкоголізу обумовлюється тим, що естерна група при вторинному  $\beta$ -С-атомі гліцеринової компоненти триацил-гліцеридів як більш реакційноздатна за умов лужного каталізу (ОН<sup>-</sup>), "розщеплюється" енергетично найлегше шляхом обміну ацильною групою із ОН-групами взятого в реакцію конкретного поліола, що можна надати схемою 1.

При цьому утворюються нові оливи із низкою практично необхідних властивостей: а) хімічна перебудова  $\beta$ -естерної групи триацилгліцеридів дозволяє підвищити їх термічну стабільність; б) середньостатистична молекулярна маса утворюваних первинних поліестерних структур практично не змінюється зі збереженням основних функціональних властивостей типових олив; в) в домінуючій кількісній структурі 1,3-діацилгліцеридів біоолив (серед інших за будовою первинних поліестерів) з'являється трихімічно активна ОН-група, здатна взаємодіяти з оксидами і гідроксидами важких металів на поверхнях вузлів тертя з утворенням змащувальних плівок із відповідних гліцератів; г) крім того, певна частина ацильних залишків первинних поліестерів нових олив містить трихімічно активні залишки рицинолевої кислоти, похідні від рицолу, який містить до 90% цих залишків:



Отже, поліестерні структури нових біоолів

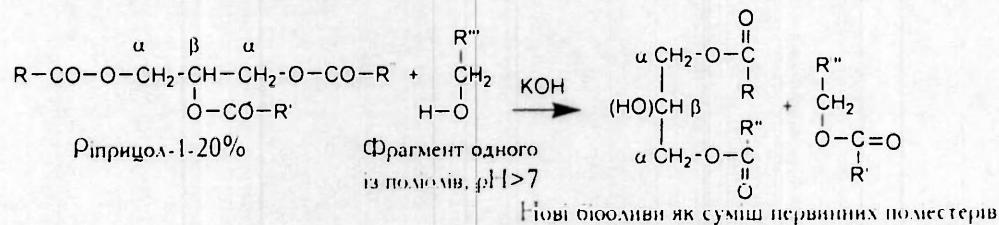


Схема 1

характеризуються специфічними особливостями будови: а) відсутністю вторинних ( $\beta$ -) естрених груп в гліцериновій компоненті олив; б) наявністю певної кількості хімічно активних гідроксильних груп як в гліцериновій компоненті, так і в структурі рицинолевих (ацильних) залишків.

Як показали наші дослідження, дані "біооливи" набувають нових, покращених у порівнянні із вихідними ТРО (особливо з ріполем), функціональних і експлуатаційних властивостей. Зокрема, трибохімічна активність "біоолив" зростає, покращуються їх в'язкісно-температурні характеристики. Проте цей напрямок "глибокої модифікації" практично не досліджений, а тому і вибраний нами як актуальний і перспективний з точки зору вирішення проблеми, сформульованої фразою "ресурсозберігаючі технології — сучасне матеріалознавство — екологічна їх безпека". Важливою властивістю нових олив є також їх добра сумішуваність із відомими в практиці мастильних матеріалів базовими оливами як мінеральними типу індустріальних (наприклад, І-12А, І-20А тощо), так і синтетичними типу лапролів (наприклад, лапрол-602, 1002, 1502 тощо), що дозволяє успішно використовувати їх у виробництві мастильних композицій методом компаундування.

Важливим результатом даного дослідження є розроблена нами структурно-логічна схема вже визначених на сьогодні актуальних і доцільних модульних напрямків комплексної переробки ТРО, які, до речі, тісно взаємопов'язані між собою (рисунок). Реалізація такого комплексного проекту буде, безумовно, стимулювати розвиток не лише

галузі мастильних матеріалів, а й агропромислового комплексу (АПК) в контексті зростання виробництва ТРО як поновлювальної і екологічно-чистої сировини.

Наведемо деякі із розроблених нами методик реакцій часткового алкоголізу ріприцолу — 1–20% найважливішими поліолами у відповідності до модуля ІІІ комплексного проекту (рисунок).

1. Процес гліцеролізу ріприцолу — 1–20%, який здійснюють з допомогою гліцерину, причому, доцільно використовувати вторинний гліцерин який утворюється в процесі метанолізу (чи етанолізу) ріполу за умови комплексної переробки ТРО (рисунок, модуль І) (схема 2).

В 28 г (0,3 моля) гліцерину розчиняють при нагріванні 0,7 г КОН (кл. "ч.д.а.") і одержаний розчин вносять до 540 г (0,6 моля) ріприцолу-20% (80% ріполу+20% рицолу). Далі реакційну масу інтенсивно перемішують при температурі 140–145°C протягом п'яти годин. Одержану масу двічі промивають водою об'ємом по 250 мл із відділенням верхнього шару оливи: спочатку при 30–35°C, а потім при 50–55°C. Вологу оливу жовтого кольору висушують одним із відомих методів і одержують 514 г оливи гліцерол-20 (вихід 95%).

2. Процес поліетиленгліколізу ріприцолу — 1–20%, який здійснюють з допомогою суміші діетиленгліколю (ДЕГ) і тетраетиленгліколю (ТЕГ) в присутності лужного каталізатора за схемою 3.

В 32 г (0,3 моля) ДЕГ розчиняють при нагріванні 0,8 г КОН (кл. "ч.д.а.") і далі одержаний лужний розчин нагрівають з перемішуванням при 120–125°C на протязі 4 годин з метою



Структурно-логічна схема комплексної переробки технічних рослинних олив

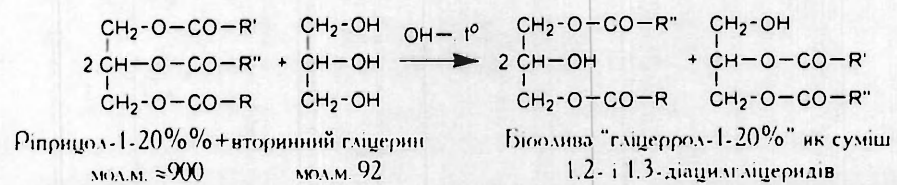
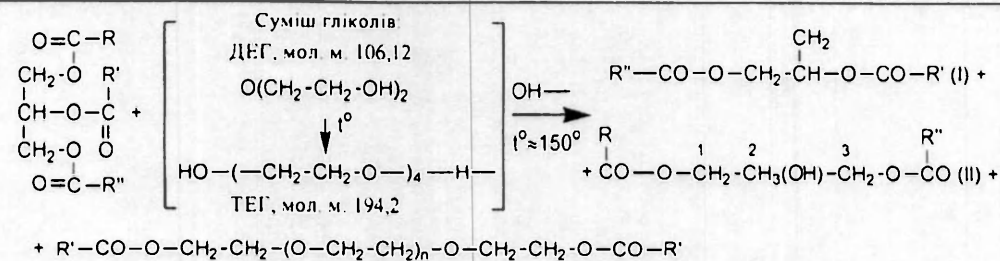


Схема 2





Біоолива "гліко-гліцерол-1-20%" як суміш діацильних похідних гліцерину (I і II) та гліколей ДЕГ і ТЕГ (III), де  $n=0,2$

Схема 3

Порівняння функціональних і триботехнічних характеристик досліджених продуктів: вихідних (1) і нових (2) базових олив та мастильних композицій (3)

|   | Оливи:<br>1 – вихідні; 2 – нові;<br>3 – нові в складі композицій | $\rho_{20^\circ}$ ,<br>кг/м <sup>3</sup> ,<br>не > | $\nu_{100^\circ}$ ,<br>мм <sup>2</sup> /с<br>в межах | ІВ,<br>не < | К.ч.,<br>мг КОН/г,<br>не > | К.т.,<br>f | П.зн.<br>d., мм | Температура, °C |                      |
|---|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------|----------------------------|------------|-----------------|-----------------|----------------------|
|   |                                                                  |                                                    |                                                      |             |                            |            |                 | $t_{сп}$ , не > | $t_{заст}$ , в межах |
| 1 | Ріпакова (ріпол)                                                 | 915                                                | 8–9                                                  | 155         | 4,6                        | 0,085      | 1,1             | 236             | –4–(–12)             |
|   | Рицинолева (рицол)                                               | 974                                                | 19–20                                                | 91          | 1,2                        | 0,053      | 0,75            | 296             | –10–(–18)            |
|   | Ріприцол-20%                                                     | 927                                                | 11–12                                                | 143         | 3,9                        | 0,062      | 0,92            | 251             | –8–(–13)             |
|   | Мінеральна І-20А                                                 | 890                                                | 7,5–8                                                | 85          | 0,03                       | 0,095      | 1,05            | 200             | –10–(–15)            |
| 2 | Гліцерол-20%                                                     | 932                                                | 10–12                                                | 130         | 1,35                       | 0,051      | 0,73            | 315             | –10–(–15)            |
|   | Гліко-гліцерол-20%                                               | 937                                                | 12–13                                                | 143         | 1,17                       | 0,052      | 0,69            | 327             | –12–(–19)            |
| 3 | І-20А (75%)+гліцерол-20 (решта)                                  | 903                                                | 9,5–10                                               | 115         | 0,15                       | 0,068      | 0,78            | 237             | –11–(–17)            |
|   | І-20А (75%)+гліко-гліцерол-20% (решта)                           | 907                                                | 10–11,5                                              | 121         | 0,12                       | 0,065      | 0,72            | 244             | –11–(–18)            |

Примітки:  $\rho_{20^\circ}$  – густина олив при 20°C;  $\nu_{100^\circ}$  – кінематична в'язкість при 100°C; ІВ – індекс в'язкості; К.ч. – кислотне число; К.т. – коефіцієнт тертя; П.зн. – пляма зношування;  $t_{сп}$  і  $t_{заст}$  – температури спалаху та застигання – відповідно; не > – не вище; не < – не менше

перетворення основної маси ДЕГ в тетраетілен-гліколь (ТЕГ) [1]. Одержану суміш гліколей (ДЕГ і ТЕГ) вносять до 540 г (0,6 моля) ріприцолу-20 і таку реакційну масу нагрівають при 140–150°C за умови інтенсивного перемішування протягом 5 годин. Виділення основного продукту – оливи "гліко-гліцерол-20%" виконують за попередньою методикою. Після висушування одержують 513 г нової оливи (вихід 95%).

Нами визначені найголовніші функціональні та деякі триботехнічні характеристики досліджених олив (вихідних і нових) та композицій нових олив із відомою базовою мінеральною оливою І-20А без присадок (таблиця) [2,3]. Аналіз даних таблиці показує, що нові оливи (2) "гліцерол-20%" та "гліко-гліцерол-20%" як альтернативні базові виявляють кращі характеристики у порівнянні із вихідними (1) і крім того, дають можливість покращити властивості базових мінеральних олив в складі композицій (3). Експериментально показано, що триботехнічні показники таких композицій (3) можна ще покращити шляхом внесення до їх складу відповідних присадок, зокрема розроблених нами [4,5]: а) сульфидованого м-ест-ріполу – м-ест-ріполу- $nS$  ( $n=6-15$  мас. %); б) трифеніл-фосфін-сульфіду (ТФФС)+бензотриазолу (БТА); в) малеїнового ангідриду; г) оптимізованих комбінацій (а), (б) і (в).

#### Висновок

Вперше запропонований технологічний чотиримодульний проект комплексної переробки

(модифікації) ТРО, виходячи як із ріполу, так і комбінованих сумішей їх (наприклад, ріприцолу – 1–20%), який, як показано, має низку техніко-економічних переваг. Розроблені технологічні основи переестерифікації оптимізованих сумішей ріполу і рицолу з метою одержання нових, якісних і біологічно безпечних базових олив. Визначені їх найважливіші властивості, переконливо показана доцільність їх виробництва та шляхи використання.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Химическая энциклопедия: В 5 т. – М.: Советская энциклопедия. – Т.І. – 1988. – 623 с. – Т.ІІ. – 1990. – 872 с.
2. Кламанн Д. Смазки и родственные продукты. – М.: Химия, 1988. – 486 с.
3. Заславский Ю.С. Трибология смазочных материалов. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
4. Кириченко А.М. Нова технологія та екологічні аспекти одержання мастильних матеріалів комбінуванням продуктів метанолізу та сульфидування рослинних олив // Вопр. химии и хим. технологии. – 2003. – № 6. – С.163-169.
5. Пат. 65014 А Україна, МКИ С10 М115/10 Мастильна композиція "Глірапсол- $nS$ -МАРН" / Кириченко В.І., Кириченко А.М., Свідерський В.П. – Офіц. бюл. "Промислова власність" – № 3 – 2004

Підійшла до редакції 29.06.06

## РЕФЕРАТЫ

УДК 543.070

**Идентификация трамадола и клофелина в биологических жидкостях методом тонкослойной хроматографии с предварительным концентрированием мицеллярной экстракцией** / Ю.В. Бохан, Т.С. Чмиленко, Т.В. Костюк, Ф.А. Чмиленко // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2008. — № 1. — С.9-13; ил. 1. Табл. 3. Библиогр.: 7 наим.

Доказана возможность процесса концентрирования трамадола и клофелина фазами неионных поверхностно — активных веществ (НПАВ). Оптимизированы условия формирования мицеллярной фазы в растворах НПАВ (Triton X-100) в присутствии фенола. Выбраны оптимальные условия идентификации аналитов тонкослойной хроматографией (ТСХ) (оптимальные подвижные фазы, реагенты — детекторы) после предварительной мицеллярной экстракции из биологических жидкостей. Методики разработаны для химико-токсикологических лабораторий и отделений судебно-медицинской экспертизы.

УДК 543.42:542.61:546.18

**Экстракционно-фотометрическое определение ортофосфат-ионов с использованием металлзамещенных гетерополикомплексов  $\text{PMeMo}_n\text{O}_{40}^{6-}$  ( $\text{Me}=\text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$ )** / А.Б. Вишникин, Е.В. Вишникина, Ф.А. Чмиленко // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2008. — № 1. — С.13-16; ил. 3. Табл. 2. Библиогр.: 21 наим.

Представлены данные об экстракционном поведении гетерополисиней (ГПС), полученных при восстановлении аскорбиновой кислотой металлзамещенных гетерополикомплексов  $\text{PMeMo}_n\text{O}_{40}^{6-}$  ( $\text{Me}=\text{Bi}^{3+}, \text{Sb}^{3+}$ ). Определены условия количественного извлечения ГПС бутилацетатом, метилизобутилкетонем и п-бутанолом, вид спектров поглощения в видимой и ближней инфракрасной области. Для спектров ГПС в водном растворе характерно наличие двух полос поглощения при 720 и 890 нм, в органической фазе гипсохромно смещающихся до 668—677 и 718 нм соответственно. Разработана методика определения ортофосфат-ионов по поглощению ГПС в бутилацетате. При экстракции из 250 мл удалось достичь предела обнаружения  $1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

УДК 541.49

**Одновременное хроматографическое определение действующих веществ пестицида Фентиурам** / А.К. Вяткин, А.П. Ранский, А.В. Сандомирский, Н.П. Минаева, Н.В. Алпатова // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2008. — № 1. — С.17-18; ил. 2. Библиогр.: 4 наим.

Разработана новая методика одновременного количественного определения действующих веществ 2,4,5-трихлорфенолата меди(II),  $\gamma$ -ГХЦГ и ТМТД при использовании технологии реагентной переработки пестицидного препарата Фентиурам.

УДК 543.053

**Определение полигексаметиленгуанидина фосфата методом амперометрического титрования 12-молибдофосфатной гетерополикислотой** / М.А. Куманева, Е.П. Головей, Н.Н. Малецкий, В.И. Ткач // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2008. — № 1. — С.18-21; ил. 1. Табл. 2. Библиогр.: 9 наим.

В статье описана методика количественного определения полигексаметиленгуанидина фосфата методом амперометрического титрования. Это соединение является малотоксичным дезинфицирующим агентом, который широко применяется в медицине. Поэтому существует необходимость в удобных и экспрессных методиках определения этого соединения. Данная методика обладает необходимой чувствительностью, результаты являются воспроизводимыми. Следовательно, эта методика может быть использована для количественного определения полигексаметиленгуанидина фосфата в субстанции.

УДК 543.070.3

**Спектрофотометрическое определение тетраметилтиурамдисульфида** / Н.В. Кутолей, Л.П. Сидорова, Е.В. Вишникина, Ф.А. Чмиленко // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2008. — № 1. — С.21-24; ил. 3. Табл. 1. Библиогр.: 28 наим.

Разработана спектрофотометрическая методика определения тетраметилтиурамдисульфида (тирама) в водных растворах, основанная на реакции образования тройного комплекса медь(II)—1-(2-пиридилазо)-2-нафтол—тирам. Найденные оптимальные условия определения тирама. Методика проверялась на модельных растворах и при определении его в дождевой воде.

УДК 543.546.59:068.8

**Экспрессное определение золота(III) в платиносодержащих растворах с визуальной фиксацией конечной точки титрования** / В.И. Супрунович, М.В. Ярошенко // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2008. — № 1. — С.24-26; ил. 2. Табл. 3. Библиогр.: 10 наим.

Золото(III) и платина(IV) количественно взаимодействуют с  $\text{KI}$  в кислой среде. Скорость взаимодействия трийодида калия с инертными ионами  $\text{Pt}^{4+}$  замедленная. Образующиеся продукты реакции золота(III) и платины(IV) имеют разную окраску — желтую и черную соответственно. На основании полученных данных исследована возможность и разработана методика визуального определения  $\text{Au}^{3+}$  в платиносодержащих материалах.

УДК 546.719

**Изучение процессов гидролиза биядерных кластерных соединений рения(III) различных структурных типов** / Д.Е. Егорина, О.В. Берзенина, В.Г. Столяренко, А.В. Штеменко // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2008. — № 1. — С.27-31; ил. 9. Табл. 2. Библиогр.: 15 наим.

Методами спектрофотометрии был изучен процесс гидролиза биядерных кластерных соединений рения(III) различных структурных типов. Показана зависимость устойчивости исследуемых комплексов к гидролизу от их строения, координационного окружения и pH среды. Обсуждается возможный механизм протекновения гидролиза.

УДК 621.35.541.13

**Закономерности электросинтеза оксидов на сплавах алюминия** / М.В. Вель, Н.Д. Сахненко, Т.П. Ярошок, Е.В. Богоявленская // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2008. — № 1. — С.131-136: ил. 5. Табл. 4. Библиогр.: 10 наим.

Предложен общий подход к повышению коррозионной стойкости дуралюминов путем их гальванохимической обработки в высокоэнергетических режимах в присутствии лигандов, образующих прочные комплексы с легирующими элементами сплавов. Сформулированы требования к лигандам, в водных растворах которых анодирование сплава происходит при одновременном протекании параллельных процессов: формирования оксида алюминия и ионизации примесных компонентов с образованием комплексов приблизительно одинаковой стойкости, что стабилизирует раствор оксидирования. Построена динамическая модель растворения компонентов сплава и определены параметры аппроксимации. Значения параметров модели отражают физический смысл отдельных стадий процесса и механизм превращений.

УДК 541.138.3

**Электрокатализаторы восстановления кислорода на основе продуктов пиролиза гетерометаллического аминоксалаатного Co(III)/Mn(II) комплекса** / Ю.К. Пирский, В.С. Кублановский, А.В. Березовская, А.А. Безищенко, В.Н. Козырей, В.Г. Маханькова // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2008. — № 1. — С.137-140: ил. 4. Табл. 1. Библиогр.: 10 наим.

Синтезированы электрокатализаторы восстановления кислорода на основе активированного угля СИГ-1, промотированного продуктами пиролиза гетерометаллического комплекса  $[CoL][Mn(C_2O_4)_2]Cl \cdot 3H_2O$  ( $L = N,N,N'$ -трис[(2-аминоэтил)-амино]метил)амин). Методами термогравиметрического анализа и термодесорбции с масс-спектроскопическим анализом десорбирующих частиц определены продукты пиролиза и предложена схема разложения комплекса. Найдены оптимальные условия синтеза катализаторов, влияющие на эффективность электровосстановления кислорода.

УДК 621.892.094: 621.892.099.6

**Химико-технологические аспекты комплексной переработки технических растительных масел в новые экологически-безопасные продукты** / В.В. Кириченко, О.М. Полумбрик, В.И. Кириченко // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2008. — № 1. — С.141-144: ил. 4. Табл. 1. Библиогр.: 5 наим.

Рассматриваются химико-технологические и материало-ведческие аспекты переработки технических растительных масел в целевые материалы с заданными свойствами. Предложены технологические основы эколого-, материало- и энергосберегающего комплексного проекта их переработки. Изложены научно-технические вопросы реализации процессов третьего модуля проекта — переэтерификация смесей рапсоло и рицола полиолами с целью расширения ассортимента качественных базовых биомасел для отрасли смазывающих материалов.

УДК 674.02.006.354

**Аппаратурно-технологическое оформление стадии пропитки при модифицировании древесины** / Е.В. Гинцицкая // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2008. — № 1. — С.145-151: ил. 2. Табл. 3. Библиогр.: 22 наим.

В статье рассмотрены некоторые существующие способы модифицирования древесины, приведены недостатки аппаратурно-технологического оформления способов модифицирования, содержащих стадию пропитки. Предложены пути упрощения аппаратурно-технологического оформления стадии пропитки за счет использования конденсационного эффекта. Приведены результаты экспериментальных работ по пропитке сосновой древесины льняным маслом за счет конденсационного эффекта без использования автоклавного и вакуумного оборудования. Предложенными критериями оценки аппаратурно-технологического оформления стадии пропитки показано, что наиболее целесообразно использование установки, работающей на перегретом водяном паре.

УДК 541.183.12.541.135

**Математическое моделирование процесса регенерации ионита в ионообменной колонке** / Н.Д. Кошель, Е.А. Магдыч, А.М. Акимов // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2008. — № 1. — С.152-155: ил. 5. Библиогр.: 11 наим.

Сформулирована математическая модель регенерации ионита в ионообменной колонке. Предложено простое уравнение локальной кинетики процесса массообмена на границе ионит-раствор, описывающее удельную скорость массообмена как функцию разности средних концентраций ионов в контактирующих фазах и учитывающее изменение эффективного коэффициента диффузии.

УДК 662.694.4.620.197

**Оценка работоспособности защитных антикоррозионных полимерных покрытий магистральных газопроводов** / Т.С. Тихомирова, А.Н. Рассоха // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2008. — № 1. — С.156-158: ил. 1. Табл. 2. Библиогр.: 7 наим.

Рассмотрены основные причины потери работоспособности и снижения долговечности многослойных полимерных антикоррозионных покрытий, выделены факторы, способствующие разрушительным процессам. Проведена оценка значимости факторов с помощью метода ранговой корреляции.

УДК 631.812

**Оптимизация аппаратурного оформления стадии аммонизации в производстве комплексных минеральных удобрений** / В.В. Вель, В.И. Юшко, С.Г. Птицин, В.А. Яриз, И.А. Щелкина // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2008. — № 1. — С.159-163: ил. 3. Библиогр.: 9 наим.

В статье предложен вариант аппаратурной оптимизации реактора нейтрализатора стадии аммонизации фосфорной кислоты в производстве комплексных минеральных удобрений. Предложена конструкция реактора. Проведено исследование зависимости газонаполнения реакционного контура реактора в зависимости от основных рабочих параметров работы реактора.

УДК 678.057

**Центробежные экструдеры — новое направление в развитии экструзионной техники** / И.М. Кузев // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2008. — № 1. — С.163-172: ил. 9. Библиогр.: 10 наим.

Приведены различные конструкции агрегатов для переработки полимерных материалов, в которых основное воздействие на перемещение материала оказывают центробежные силы. Представлены основные теоретические разработки по описанию движения плавления полимерных материалов в рабочих зонах центробежных экструзионных машин.