

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО–ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ

Наукові дослідження та практичне застосування способу одержання
високодисперсного двоокису титану у антибактеріальному покритті
інкубаційних яєць

Затверджено
на засіданні кафедри
технології неорганічних речовин
та екології ДВНЗ УДХТУ
Протокол № 13 від 10.05.2012 р.

Укладачі: В.Г. Олейников, асистент каф. ТНР, ДВНЗ УДХТУ
І. А. Василенко, к.т.н., доцент каф. ТНР, ДВНЗ УДХТУ

Особлива подяка консультанту з питань апробації продукту у області
сільського господарства – Вадиму Дмитровичу Чіванову, д.с-г.н., пр.н.с.
Інституту прикладної фізики НАН України, м. Суми, Україна.

Авторська редакція

Підписано до друку 30.08.2012 Формат 60х84_{1/16}. Папір ксерокс. Друк
різограф. Умов. – друк. арк. 5,08. Обл. – вид. арк. 5,23. Тираж 100 прим.
Зам. № 182 Свідоцтво ДК №303 від 27.12.2000.

ДВНЗ УДХТУ, 49005, Дніпропетровськ, 5, пр. Гагаріна, 8

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

ПЕРЕДМОВА

У виданні наведено результати досліджень, спрямованих на розроблення теоретичних основ і нового технологічного процесу виробництва високодисперсного двоокису титану з послідуємим його використанням у якості складової антибактеріального покриття інкубаційних яєць птиці.

На підставі здійснених теоретичних та експериментальних досліджень обґрунтовано основні стадії синтезу, розроблено технологічний режим і технологічну схему виробництва двоокису титану.

Підтверджено, що якість одержаних продуктів повністю відповідає вимогам чинних стандартів, а розроблена технологічна схема одержання двоокису титану не потребує використання обладнання спеціальної конструкції, всі процеси здійснюються в серійних апаратах.

Також наведено результати дослідження випробовування двоокису титану фахівцями в області сільського господарства у складі покриття «штучна кутикула».

Надані результати досліджень можуть бути використані в науково дослідній роботі студентів, аспірантів та наукових співробітників.

Опубліковані наукові результати можуть бути використані інженерно-технічними робітниками природоохоронних служб підприємств та інститутів, які розробляють та експлуатують екозахисну техніку і технологію, робітниками природоохоронних органів та галузевого управління, а також фахівцями у області сільського господарства, зокрема птахівництва.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ I. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО ДВООКИСУ ТИТАНУ	6
1.1. Тенденції на світовому ринку двоокису титану.....	6
1.2. Способи отримання двоокису титану та області його застосування.....	8
1.2.1. Фізико-хімічні властивості та використання двоокису титану.....	8
1.2.2. Области застосування двоокису титану.....	16
1.2.3. Способи одержання двоокису титану.....	19
1.2.4. Промислові методи одержання двоокису титану.....	24
1.3. Фізико-хімічні закономірності одержання кристалічних порошків двоокису титану.....	31
1.4. Методики аналітичного контролю.....	35
1.5. Дослідження кінетики процесу одержання модифікованого сульфату титану.....	48
1.6. Дослідження процесу утворення твердої фази.....	58
1.7. Характеристика синтезованих продуктів.....	67
1.8. Правила безпеки при роботі з двоокисом титану.....	71
РОЗДІЛ II. ЗАСТОСУВАННЯ ДВООКИСУ ТИТАНУ У ЯКОСТІ СКЛАДОВОЇ АНТИБАКТЕРІАЛЬНОГО ПОКРИТТЯ ІНКУБАЦІЙНИХ ЯЄЦЬ	75
2.1. Структурні і фізіологічні характеристики біокерамічного захисного шару пташиного яйця.....	75
2.2. Фізичні і хімічні методи передінкубаційної обробки яєць і стимуляції ембріогенезу.....	78
2.3. Біологічно-активні речовини природного і штучного походження та їх використання у птахівництві.....	83
2.4. Технологія «Штучна кутикула».....	86
2.5. Результати експериментальних досліджень.....	91
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	98
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	99
ДОДАТКИ	110
Додаток 1. Загальні результати інкубації.....	110

ВСТУП

Актуальним питанням сьогодення є розробка нових технологій, які забезпечують енергоощадність, максимальний економічний ефект та не чинять негативного впливу на навколишнє середовище.

Одним з основних факторів, що впливає на екологічну обстановку, є розвиток добувної й переробної промисловості при застарілих технологіях. Висока концентрація промислового й сільськогосподарського виробництва, транспортної інфраструктури, у комбінації з високою щільністю населення, створили надзвичайно високе техногенне й антропогенне навантаження на біосферу.

Інтенсивна селекція, вплив негативних абіотичних і біотичних факторів навколишнього середовища, а також стресовий тиск на птахів обумовлюють значні втрати продукції птахоферм, у першу чергу внаслідок порушення захисних властивостей біокерамічних шарів шкарлупи інкубаційних яєць. Це, у свою чергу, полегшує потрапляння до яєць патогенних мікроорганізмів, порушує газообмін і метаболізм ембріонів, що розвиваються, підвищує летальність і знижує рівень природньої резистентності молодняку. Патогенні мікроорганізми можуть впливати не тільки на птахів, але в подальшому і на людину, яка контактує з птицею або вживає в їжу м'ясо чи яйця [1].

До вирішення цієї проблеми було застосовано комплексний підхід. Поєднавши досвід фахівців в області технології неорганічних речовин та фахівців в області сільського господарства було розроблено нове покриття для інкубаційних яєць на основі хітозану з додаванням вискодисперсного двоокису титану.

Інтерес щодо застосування двоокису титану зумовлений його високою хімічною стабільністю. Проте перспективу двоокису титану пов'язують з його високою фотокаталітичною здатністю, яка дозволяє реалізовувати низку фізико-хімічних процесів, з утворенням нетоксичних продуктів.

Можна один раз обробити поверхню будинку і забути на 2 роки про капоті, бруд, грибок, наслідки сонячної радіації та опадів. Двоокис титану, нанесений на поверхню, створює невидиму наноплівку, яка не дозволяє іншим речовинам та бактеріям утримуватись на поверхні цієї плівки.

Виробництво двоокису титану, на сьогодні, є складним, дорогоцінним та недосконалим. Так, наприклад, недоліками сірчано-кислого способу одержання двоокису титану є складність та періодична і багатостадійна схема, високі витрати сірчаної кислоти, великі кількості відходів розчинної гідролізної кислоти та побічного продукту (залізного купоросу), які не знаходять використання. Тому в останній час перевагу надають організації виробництва та способу, ґрунтованому на розкриванні титановмісної сировини хлоруванням, з переробкою одержаного при цьому тетрахлориду титану та його двоокису [2, 3].

Тому була поставлена мета: розробити просту та економічну технологію виробництва двоокису титану, а також випробувати одержаний продукт у якості одного із компонентів антибактеріального покриття для інкубаційних яєць, яке було розроблено фахівцями в області сільського господарства.

РОЗДІЛ І

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО ДВООКИСУ ТИТАНУ

1.1. Тенденції на світовому ринку двоокису титану

За оцінкою TZMI, у 2009 році середня прибутковість підприємств з виробництва двоокису титану зросла у порівнянні з 2008 року, так як вартість сировини та енергоресурсів знизилася більш значно, ніж ціни на готовий пігмент (середня собівартість знизилася на 11%, а середні прибутки у перерахунку на US \$ – лише на 4,5% в порівнянні з 2008 році). У результаті середнє відношення прибутків до витрат склало 1,21 (такий рівень прибутковості був останній раз тільки в 2006 р.). У 2008 році 27% світового виробництва двоокису титану було збиткове, а у 2009 році – тільки 11% (16 заводів).

Серед 10 заводів з найнижчою собівартістю у 2009 році було 5 китайських (на першому місці завод компанії Guangxi Dahua потужністю 30 тис. т на рік), два заводи компанії DuPont в США, ЗАТ «Кримський Титан» і завод компанії Cristal Global в Саудівській Аравії.

Найприбутковішим в 2009 році був завод компанії DuPont потужністю 340 тис. т на рік у DeLisle (штат Mississippi). На другому місці – завод компанії Sichuan Lomon в Mianzhu (Китай), що використовує сульфатну технологію. Різниця між собівартістю виробництва двоокису титану сульфатним і хлоридним способами у 2009 році значно зменшилася завдяки зниженню вартості сірчаної кислоти. У компанії DuPont відношення прибутків до витрат у 2009 році склало 1,47, що на 21% більше середньогалузевої прибутковості. Середнє відношення доходів до витрат у

Північній Америці у 2009 році було 1,36, у країнах Азіатсько-Тихоокеанського регіону – 1,20, а в Західній Європі – 1,08.

Середнє відношення доходів до витрат у п'яти провідних компаній світу (DuPont, Cristal Global, Tronox, Huntsman і Kronos – 67% світового виробництва) у 2009 році збільшилося на 7,6% в порівнянні з 2008 роком. Всі ці п'ять компаній виробляють двоокис титану, в основному, з використанням хлоридної технології [4].

У третьому кварталі 2010 року різко збільшився експорт двоокису титану у Китаї. За підсумками січня-липня 2010 Китай експортував 162,1 тис. т. продукту. Імпорт двоокису титану у Китаї залишається на високому рівні, але незначно перевищує експорт – 169,7 тис. т.. Китайські виробники – єдині у світі мають надлишок виробничих потужностей.

На початок третього кварталу 2010 року у Китаї було 63 діючих підприємства з виробництва двоокису титану, а загальні потужності з виробництва цього продукту оцінюються у 1,986 млн. т на рік. У 1 півріччі 2010 року у Китаї було вироблено 670,54 тис. тонн двоокису титану.

Нарощує виробництво у 2010 році і Україна, але, у основному, за рахунок збільшення випуску двоокису титану в ЗАТ «Кримський Титан». У січні-серпні 2010 року в Україні вироблено 84,8 тис. т двоокису титану, у тому числі 61,4 тис. т – у ЗАТ «Кримський Титан».

Труднощі з постачаннями двоокису титану на світовому ринку, зберігаються до 2012 р., тому що ніде в світі, крім Китаю, не планується в найближчі півтора року введення нових потужностей з виробництва двоокису титану.

Ціни на пігментний двоокис титану виросли у першій половині 2010 року на 3-10% у залежності від регіону і від марки. У світі існує напруженість з постачаннями двоокису титану у зв'язку з цим зміцнюється попит в Азії. Світові виробничі потужності не справляються зі споживчими запитами, внаслідок чого утворився певний дефіцит цього продукту.

У США ціни піднялися приблизно на 10% з початку 2010 року і встановилися в серпні 2010 року на рівні 2600-2800 доларів за 1 т продукту. Ціни азійського ринку збільшилися в серпні 2010 р. – до 2700-2925 доларів/т на високоякісний пігментний двоокис титану рутильної модифікації від основних світових продуцентів. Двоокис титану китайського виробництва оцінюється нижче – 2170-2180 доларів/т для рутильної модифікації з 93% вмістом TiO_2 [5].

1.2. Способи отримання двоокису титану та області його застосування

1.2.1. Фізико-хімічні властивості та використання двоокису титана

Титан (Titanium), Ti, - хімічний елемент IV групи періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва. Порядковий номер 22, атомна вага 47,90. Титан знаходиться на 10-му місці за поширеністю в природі. Вміст у земній корі 0,57% за масою, в морській воді 0,001 мг/л. У ультраосновних породах 300 г/т, в основних - 9 кг/т, в кислих 2,3 кг/т, в глинах і сланцях 4,5 кг/т [6].

У земній корі титан майже завжди чотиривалентний і присутній тільки в кисневих сполуках. У вільному вигляді не зустрічається. Титан в умовах вивітрювання і осадження має геохімічну спорідненість з Al_2O_3 . Він концентрується в бокситах кори вивітрювання і в морських глинистих опадах. Перенесення титану здійснюється у вигляді механічних уламків мінералів і у вигляді колоїдів. До 30% TiO_2 по вазі накопичується в деяких глинах. Мінерали титану стійкі до вивітрювання і утворюють великі концентрації в розсипах. Відомо понад 100 мінералів, що містять титан. Найважливіші з них: рутил TiO_2 , ільменіт FeTiO_3 , титаномagnetит FeTiO_3 , Fe_3O_4 , перовскит CaTiO_3 , титаном CaTiOSiO_4 . Розрізняють корінні руди титану – ільменіт-титаномagnetитові і розсипні – рутил-ільменіт-цирконові [7].

Оксид титану (IV) (двоокис титану, двоокис титану, титанові білила, харчовий барвник E171) TiO_2 – амфотерний оксид чотирьохвалентного титану. Є основним продуктом титанової індустрії (на виробництво чистого титану йде лише близько 5% титанової руди). Оксид титану існує у вигляді кількох модифікацій. У природі зустрічаються кристали з тетрагональної сингонії (анатаз, рутил) і ромбічної сингонії (брукіт). Штучно отримані ще дві модифікації високого тиску – ромбічна IV і гексагональна V. При нагріванні і анатаз, і брукіт необоротно перетворюються в рутил (температури переходу відповідно 400-1000⁰С і близько 750⁰С). Брукіт технічного значення не має. Рутил і анатаз відносяться до тетрагональної структури, але мають різні кристалічні решітки [8]. Фізичні характеристики кристалів модифікацій титану наведені у табл. 1.1.

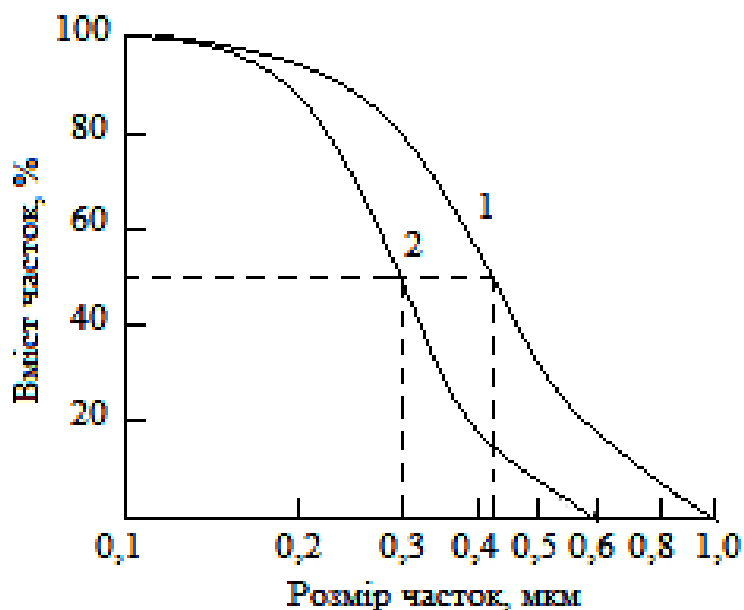
Таблиця 1.1 - Фізичні характеристики кристалів модифікацій титану

Модифікація	Система	Форма кристалів	Розмір кристалічної решітки, А		Коефіцієнт переломлення $K=589\text{nm}$			Твердість
			Природний продукт	Синтетичний продукт	I	II	Серед. коеф. для порошку	
Рутил	Тетрагональна	Голки	$a=4,58$ $c=2,95$	$a=4,589$ $c=2,954$	2,9024	2,1653	2,6	6-6,5
Анатаз		Піраміди	$a=3,73$ $c=9,73$	$a=3,776$ $c=9,486$	2,4886	2,5618	2,2-2,4	5-5,6
Брукіт	Ромбічна	Таблиці	$a=9,2$ $b=5,44$ $c=5,14$	-	2,65	-	-	5-5,6

Основою структур цих модифікацій є октаедри TiO_6 , тобто кожен іон Ti^{4+} оточений шістьма іонами O^{2-} , а кожен іон O^{2-} оточений трьома іонами Ti^{4+} . Октаедри розташовані таким чином, що кожен іон кисню належить трьом октаедрам. У анатазі на один октаедр припадають 4 загальних ребра, в рутил – 2 [9]. Внаслідок більш щільного розташування іонів в кристалі рутила збільшується їх взаємне тяжіння, знижується фотохімічна активність, збільшується твердість, показник заломлення, діелектрична стала.

Раніш в якості пігменту використовувався двоокис титану тільки структури анатазу. В теперішній час завдяки роботам з поліпшення білизни і пігментних властивостей більш розповсюдженим став двоокис титану структури рутилу.

Форма частинок двоокису титану близька до круглої [6], відхилення значно менші ніж у інших пігментів. Середній розмір частинок анатазу 0,4 мкм, рутилу 0,3 мкм (рис. 1.1.) [10].



1 – анатаз; 2 – рутил

Рисунок 1.1 – Інтегральні криві розподілу часток двоокису титану

Показники заломлення анатазу та рутилу значно вищі, ніж у інших білих пігментів, тому двоокис титану має високу покривну та розбілюючу

властивості. Приблизна залежність розбілювальної властивості від розміру частинок показана на рис. 1.2.

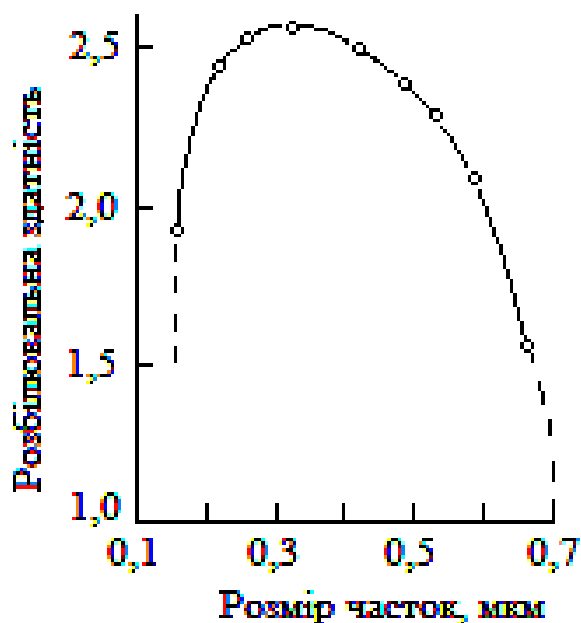
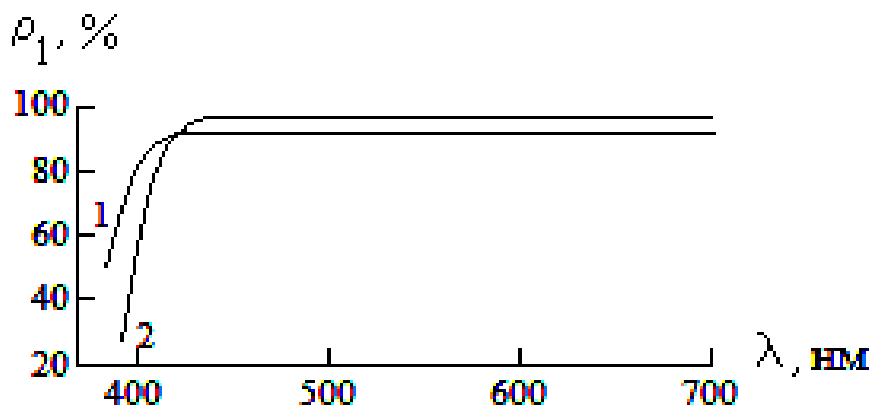


Рисунок 1.2 – Залежність розбілювальної здатності двоокису титану (рутил) від розміру часток

Майже на всьому діапазоні видимого спектру рутил та анатаз проявляють високе відбиття (рис. 1.3) [11], тільки нижче $\lambda=430$ нм відбиття обох структур падає [12].



1 – анатаз; 2 – рутил

Рисунок 1.3 – Криві спектрального відбиття двоокису титану

При нагріванні до 200-600⁰С в окислювальному середовищі порошок двоокису титану забарвлюється в жовто-коричневий або коричнево-зелений колір, який зникає при охолодженні. При дуже високих температурах (1200-1300⁰С) двоокис титану необоротно забарвлюється у сіро-жовтий або темно-коричневий колір.

Чистий двоокис титану – безбарвні кристали (жовтіє при нагріванні).

Для технічних цілей застосовується в роздробленому стані, у вигляді білого порошку. Не розчиняється у воді і розведених мінеральних кислотах (за винятком плавикової).

Температура плавлення для рутилу – 1870⁰С (за іншими даними – 1850⁰С, 1855⁰С). Температура кипіння для рутилу – 2500⁰С.

Густина при 20⁰С:

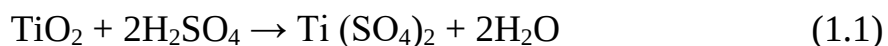
- для рутилу 4,235 г/см³;
- для анатазу 4,05 г/см³ (3,95 г/см³);
- для брукіту 4,1 г/см³.

Температура розкладання для рутилу 2900⁰С [4].

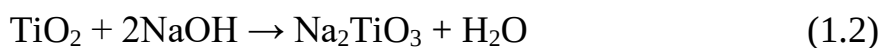
Внаслідок більш щільної упаковки іонів у кристалі рутилу збільшується їх взаємне притягання, знижується фотохімічна активність, збільшуються твердість (абразивність), показник заломлення (2,55 – у анатазі і 2,7 – у рутилу), діелектрична властивість постійна.

Двоокис титану є амфотером, тобто проявляє як основні, так і кислотні властивості (хоча реагує головним чином з концентрованими кислотами).

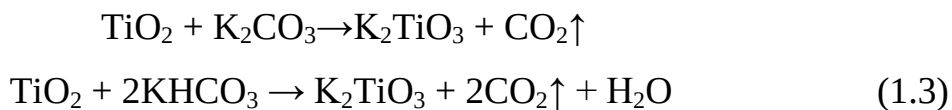
Повільно розчиняється в концентрованій сірчаній кислоті, утворюючи відповідні солі чотирьохвалентного титану:



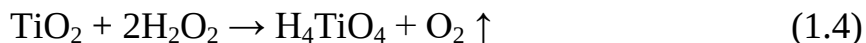
У концентрованих розчинах лугів або при сплаву з ними утворюються титанати – солі титанової кислоти (амфотерного гідроксиду титану $\text{TiO}(\text{OH})_2$):



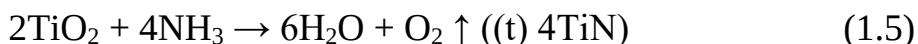
Те ж саме відбувається і в концентрованих розчинах карбонатів або гідрокарбонатів:



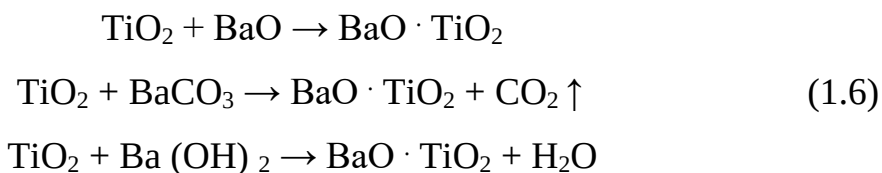
С пероксидом водню дає ортотитанову кислоту:



При нагріванні з аміаком дає нітрид титану:



При сплаві з оксидами, гідроксидами і карбонатами утворюються титанати і подвійні оксиди:



При нагріванні відновлюється вуглецем і активними металами (Mg, Ca, Na) до нижчих оксидів.

При нагріванні з хлором в присутності відновників (вуглецю) утворює тетрахлорид титану.

Нагрівання до 2200⁰C призводить спочатку до відщеплювання кисню з утворенням синього Ti₃O₅ (тобто TiO₂·Ti₂O₃), а потім і темно-фіолетового Ti₂O₃.

Гідратований диоксид TiO₂·nH₂O (гідроксид титану (IV), оксогідрат титану, оксогідроксид титану) в залежності від умов отримання може містити змінні кількості пов'язаних з Ti груп OH, структурну воду, кислотні залишки і адсорбовані катіони.

Отриманий на холоді свіжо осаджений TiO₂·nH₂O добре розчиняється в розведених мінеральних і сильних органічних кислотах, але майже не розчиняється у розчинах лугів [13]. Легко пептизується з утворенням стійких колоїдних розчинів. При висушуванні на повітрі утворює об'ємний білий порошок густиною 2,6 г/см³, що наближається за складом до формули TiO₂·2H₂O (ортотитанова кислота). При нагріванні і тривалій

сущі в вакуумі поступово зневоднюється, наближаючись за складом до формули $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (метатитанова кислота). Осади такого складу виходять при осадженні з гарячих розчинів, при взаємодії металевого титану з HNO_3 і т. п. Їх густина $\sim 3,2 \text{ г/см}^3$ і вище. Вони практично не розчиняються в розбавлених кислотах, не здатні пептизуватися.

При старінні осади $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ поступово перетворюються на безводний двоокис, що утримує у зв'язаному стані адсорбовані катіони і аніони. Старіння прискорюється кип'ятінням суспензії з водою. Структура утворюється при старінні TiO_2 визначається умовами осадження. При осадженні аміаком з солянокислих розчинів при $\text{pH} < 2$ утворюються зразки зі структурою рутилу, при $\text{pH} 2-5$ – зі структурою анатазу, з лужного середовища – ренгеноаморфний. З сульфатних розчинів продукти зі структурою рутилу не утворюються [7].

Введення в ґратку двоокису титана домішок окислів викликає деформацію кристалічної ґратки і значну зміну кольору, що і обумовлює інтенсивне забарвлення природних мінералів TiO_2 . При виробництві пігментного двоокису титану деякі домішки, які містять сировину, втручаються в кристалічну ґратку двоокису титану (табл. 1.2) [10]. Рутил більш чуттєвий до дії домішок, ніж анатаз.

Таблиця 1.2 – Вплив домішок на колір двоокису титану

Окисли	Повідомляюче забарвлення	Мінімальний вміст домішок, %
Окис хрому	коричнево-жовта	0,00015
Окис міді	сіро-жовтувата	0,003
Окис марганцю	сіра	0,003
П'ятиокис ванадію	сіро-блакитна	0,007
Окис свинцю	сіра	0,1
Окис заліза (для анатазу)	жовтувата	0,009
Окис заліза (для рутилу)	жовтувата	0,003

Властивість двоокису титана до виділення малої кількості кисню і зворотньому його поглинанні є причиною виключної фотохімічної активності TiO_2 , яка проявляється під дією ультрафіолетових променів та променів видимої області спектра. При освітленні сонячним світлом колоїдної суміші двоокису титану в органічних рідинах відбувається їх окиснення в наслідок циклічного відновлення і окиснення двоокису титану, який здобуває при цьому сіро-синє забарвлення внаслідок переходу TiO_2 в нижчі окисли, переважно в $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$:



На повітрі в темряві вихідний колір двоокису титану відновлюється. З цим явищем пов'язано прискорення висихання масляних зв'язуючих під дією TiO_2 .

Високою фотохімічною активністю двоокису титану можна пояснити і основний його недолік – схильність покриття, яке містить двоокис титану, до мілення. Кисень, який виділяється з двооксиду титану під дією сонячного світла, окислює плівку, яка спочатку губить глянець, а потім сильно тоншає чи повністю руйнується.

Найбільшу фотохімічну властивість має анатаз: фотохімічна активність рутила сильно послаблена, тому його використовують як атмосферостійкий пігмент. Фотохімічна активність рутильних марок двоокису титану з поверхневою обробкою ще нижча. Фотохімічна активність є також причиною сильної зміни кольору органічних барвників і пігментів в присутності анатазного TiO_2 як у водних, так і у масляних в'язучих.

Фототропія пов'язана з високою чутливістю до дії світла [14]. Просліджується вона лише у зразках TiO_2 , забруднених домішками Fe, Cr, Ni та загартованих при 1000°C . Під дією сонячного світла ці зразки (сухі) вже через хвилину стають коричневими, у темряві вихідний колір відновлюється. Фототропія пояснюється виділенням з двоокису титана

кисню та окисненням домішок у вищі окисли, після закінчення дії випромінювання вищі окисли знов переходять у нижчі.

1.2.2. Області застосування двоокису титану

Питома вага двоокису титану у загальному виробництві білих пігментів, які використовуються промисловістю, у теперішній час досягає 70% та вище. Це пояснюється не тільки виключно високими пігментними властивостями титанових білил, але і їх техніко-економічними перевагами, а також доступністю та великими запасами вихідної сировини [15].

Двоокис титану можливо вводити в лакофарбові матеріали [16] на основі різноманітних плівкоутворювачів: алкідних, епоксидних, феноло- та карбамідоформальдегідних смол, похідних каучуку, водоемульсійних полімерів. В цьому він переважає цинкові білила, несумісні з деякими синтетичними плівкоутворювачами.

В залежності від призначення виробляють різноманітні марки пігментного двоокису титану з поверхневою обробкою частинок або без неї, які відрізняються білизною, атмосферостійкістю, стійкістю до помолу та збереженню глянцу (табл. 1.3).

В основному TiO_2 використовують наступним чином.

Лакофарбові матеріали (лаки, емалі, а також фарби та покриття на їх основі): для відбілювання і для поліпшення покриття, для захисту покриттів від руйнівних ультрафіолетових променів, для запобігання старіння плівки та пожовтіння пофарбованих поверхонь.

Пластики (наприклад, віконні секції, садові меблі, повсякденні господарські предмети, пластикові деталі для автомобільної галузі): для забезпечення високої білизни та інтенсивності кольору, захист від старіння та пожовтіння матеріалу, для поліпшення опірності пластику до шкідливих впливів.

Папір і картон: як засіб для відбілювання та поліпшення покриття паперової пульпи.

Синтетичні волокна та тканини: для матування крученого волокна.

Косметика: для захисту від ультрафіолетової радіації в сонцезахисних кремах, для додання високого відбілюючого ефекту зубній пасті, мила і т.п.

Харчова промисловість: для додання високого відбілюючого і криючого ефекту продуктів, для захисту кольору і упаковки (пластик) продуктів від ультрафіолетового випромінювання.

Фармацевтична промисловість: пігментний двоокис титану високої хімічної чистоти для додання високого відбілюючого і криючого ефекту у фармацевтиці.

Друкарська фарба: для підвищення стійкості покриттів до атмосферних впливів.

Каталізатори: двоокис титану може бути використаний як каталізатор, як фотокаталізатор для очищення води і повітря, дезінфекції в громадських місцях, навчальних закладах, медичних клініках (антибактеріальні покриття для стін, інструментів, меблів, протезів та імплантатів), для створення самоочисних поверхонь (стіни і вікна будинків, вікна, товари широкого вжитку), промислових і побутових установок очищення повітря, стічних і забруднених вод, очищення рідин і газів; перетворення сонячного світла в електроенергію; для виробництва водню і т.д. [17].

Інші сфери використання: запобігання старінню деревини (підвищення атмосферостійкості за допомогою оптичної фільтрації шкідливої для деревини сонячної радіації), наповнення гуми, скляних емалей, скла та скляної кераміки, електрокераміки, очищення повітря, тверді сплави, хімічні проміжні сполуки, матеріали, що містять двоокис титану, що підходять для використання при високих температурах (наприклад, протипожежний захист печей з форсованою тягою), аналітична і дослідна хроматографія рідин, може бути використаний для

виготовлення сонячних батарей [11], в сфері електроніки для псевдоконденсаторів та ін. [4].

Таблиця 1.3 – Застосування двоокису титану по марках

Марка	Найменування і характеристика	Основні області застосування
P-01	Двоокис титану рутильної форми необроблених	Кремнійорганічні емалі для будівництва, гума, білий бетон
P-02	Двоокис титану рутильної форми оброблених неорганічними сполуками. Допускається обробка органічними речовинами	Лакофарбові матеріали, зокрема вододисперсні з високою Атмосферо стійкістю, пластмаси, штучні шкіри, плівкові матеріали
P-03	Двоокис титану рутильної форми оброблених неорганічними сполуками. Допускається обробка органічними речовинами	Лакофарбові матеріали, зокрема вододисперсні фарби, для покриттів високої атмосферостійкості і з декоративними властивостями
P-02-M	Двоокис титану рутильної форми, отриманий шляхом диспергації двоокису титану рутильної форми і добавок тих, що містять алюміній, кальцій, кремній	Лакофарбова продукція лінолеум, гума, ґрунти, фарби великої в'язкості, кераміка, вироби індустрії будівництва

Окремо слід відзначити двоокис титану чистотою 99,999% Марки ОСЧ 7-5 (ТУ-6-09-01-640-84), який застосовується як еталон чистоти, у виробництві оптично прозорого скла, у волоконній оптиці, радіоелектроніці, для п'єзокераміки, в медичній промисловості і т.д. Це особливо чиста хімічна речовина, отримана методом термічного гідролізу.

Двоокис титану марок Kronos 1171 і Kemira AFDS допущений в якості харчового барвника відповідно до Європейської інструкції 94/36/CI від 30 червня 1994. Використання двоокису титану в харчовій промисловості дуже багатогранне. Двоокис титану (E171) можна використовувати практично в будь-яких продуктах для естетичного вигляду у яких необхідний білий колір в дозуванні 0,1 - 1% [18].

У всьому світі виробництво двоокису титану на кінець 2004 року досягла приблизно 5 мільйонів тонн. При цьому світове споживання TiO_2 в 2002-2003 рр., за різними оцінками, склало близько 4 мільйонів тонн.

Розглядаючи пайову ставлення споживання двоокису титану варто відзначити, що на частку виробників лакофарбових матеріалів припадає 57%, виробництво пластмас – 21% і на виробництво ламінованого паперу – 14%.

За різними даними найближчим часом найбільш високими темпами зростає споживання двоокису титану для виробництва ламінованих сортів паперу – приблизно на 5-6% на рік і пластмас – 4%. При цьому у виробництві лакофарбових матеріалів приріст всього 1,8-2% на рік.

Основні виробники та експортери двоокису титану: KEMIRA PIGMENTS OY (Фінляндія), ЗАТ "Кримський Титан" (АР Крим), KRONOS TITAN GmbH Co. OHG (Німеччина), Sachtleben (Німеччина), Kerr-McGee (США), DuPont (США).

1.2.3. Способи одержання двоокису титану

У залежності від специфіки будови кристалічної решітки двоокис титану у природі зустрічається в декількох модифікаціях: кубічна сингонія (рутил), тетрагональна сингонія (анатаз) і рідше – ромбічна сингонія (брукіт).

Існує спосіб одержання пігментного двоокису титану, що включає окиснення тетрахлориду титану киснем або кисневмісним газом з подальшою обробкою одержаного продукту, яка включає мікроподрібнення двоокису титану в парострунному млині у присутності аміаку і кремнійорганічної сполуки за тиску пари 8-10 атм.

Також існує спосіб отримання пігментного двоокису титану, який включає окиснення тетрахлориду титану киснем або кисневмісним газом з подальшим мікроподрібненням отриманого продукту під дією газового

струменя. При цьому мікроподрібнення проводять у кілька стадій, на кожній з яких продукт обробляють шляхом впливу надзвукового струменю газу за температури 100-500⁰С і відносно масових витрат газу і двоокису титану:

$$G_{\text{г}} / G_{\text{д.т}} \geq 0,2, \quad (1.8)$$

де $G_{\text{г}}$ – масова витрата газу;

$G_{\text{д.т}}$ – масова витрата двоокису титану.

На першій стадії обробку проводять вологим газом, в якості якого використовують повітря з масовою концентрацією пари води не менше 5,0% або водяний пар.

На проміжних стадіях обробку проводять сухим газом, в якості якого використовують повітря з масовою концентрацією пари води не більше 0,05% і на заключних стадіях обробку виробляють газом з добавками поверхнево-активних речовин, в якості яких використовують з'єднання з ряду аліфатичних амінів, аліфатичних жирних кислот, алкілгідросиланів, алкілхлорсиланів, при чому масова витрата поверхнево-активної речовини становить 0,1-2,0% від масової витрати двоокису титану.

Технічний результат:

- створення високоякісної продукції;
- досягнення високого ступеня очищення від хлору;
- придушення фотохімічної активності і органофілізації поверхні продукту;
- створення ефективної екологічно безпечної технології [19-21].

Можливе отримання двоокису титану у плазменому потоці. Процес синтезу ініціюється імпульсним електронним пучком. Зміна режиму синтезу дозволяє варіювати співвідношення кристалічних структур – анатазної і рутильної у синтезованому порошку [22]. Цей спосіб включає генерацію плазми кисню або кисневмісного газу, введення в плазмовий потік за температури 2500-3000⁰С тетрахлориду титану у рідкому стані;

окиснення тетрахлориду титану у плазмі, охолодження продуктів реакції і відділення цільового продукту.

У плазмовий потік вводять металічний алюміній у вигляді суспензії порошку алюмінію у тетрахлориді титану з масовою концентрацією від 0,05 до 1%. Переважно в якості алюмінієвого порошку використовують алюмінієву пудру з розміром часток до 50 мкм, тому що суспензія тетрахлориду титану з алюмінієвою пудрою з розміром часток до 50 мкм є більш стійкою і її подача в зону реакції по трубопроводу можлива при невеликих швидкостях рідини в трубопроводі. При масовій концентрації порошку алюмінію у тетрахлориді титану менше 0,05% вміст двоокису титану рутильної модифікації менш 95%. При масовій концентрації порошку алюмінію у тетрахлориді титану 1% вміст двоокису титану рутильної модифікації становить 100% і подальше підвищення концентрації порошку алюмінію не має сенсу [23-24].

Інший альтернативний спосіб одержання нанокристалічних порошків TiO_2 є кристалізація аморфних прекурсорів [19]. Найбільш часто як прекурсор використовують ксерогелі гідроксиду титану [25], отримані золь-гель методами.

Було встановлено, що збільшення температури до 350-400⁰С призводить до дегідратації гідроксиду і початку його кристалізації з утворенням нанокристалічних часток метастабільної фази TiO_2 (анатазу) з розміром кристалітів 10-15 нм. Подальше збільшення температури більше 500-600⁰ С, супроводжується ростом розміру нанокристалітів анатазу, призводить до появи нанокристалітів термодинамічно стабільної фази – рутилу.

При цьому слід зазначити, що сліди кристалогідратної води зберігаються в зразках TiO_2 до досягнення температури 650-700⁰С та вище. Температура початку фазового переходу «анатаз → рутил» залежить від багатьох факторів і в першу чергу від тривалості прожарювання та від наявності домішок.

Катіони Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} є стабілізаторами рутильної форми, аніони SO_4^{2-} , PO_4^{3-} – анатазної. У присутності навіть малих кількостей фосфору перехід анатазу в рутил стає неможливим [19].

Одержують однорідні сферичні частки рутилу або анатазу «силовим» гідролізом Ti(IV) за температури 98°C у сильноокислому середовищі у присутності різних кількостей іонів сульфату. Було проведене вивчення утворення часток нанокристалічного TiO_2 шляхом гідротермальної обробки різних сполук титаніла (TiOSO_4 , $\text{Ti(NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{TiO(C}_2\text{O}_4)_2$, а також гелю $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, отриманого нейтралізацією H_2TiCl_6 аміаком) за температури $150\text{--}250^\circ\text{C}$.

Було встановлено, що короткочасна (10 хв) гідротермальна обробка при 150°C приводить у всіх випадках до утворення метастабільної модифікації – анатаза з розміром кристалітів 10-30 нм. Збільшення тривалості обробки (до 6 ч) і температури (до 250°C) обробки виявило істотне розходження у поведженні систем, що містять різні сполуки титаніла. У випадку обробки TiOSO_4 і $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ спостерігається збереження фазової сполуки нанокристалічних часток TiO_2 (анатазу). Для інших відбувається перетворення у термодинамічно стабільну модифікацію – рутил (з розміром кристалітів від 50 до 100 нм) за рахунок процесів рекристалізації (розчини $\text{TiO(NO}_3)_2$ і 0,07 М розчини $\text{H}_2\text{TiO(C}_2\text{O}_4)_2$, за температури 150°C – частково, за 250°C – повністю; 0,28 М розчини $\text{H}_2\text{TiO(C}_2\text{O}_4)_2$ за 150°C – повністю) [26].

Застосування ультразвукового впливу в умовах гідротермальної обробки вищезгаданих сполук титанілу помітно збільшує швидкість кристалізації аморфного гідроксиду і сприяє збільшенню частки термодинамічно стабільної модифікації (рутилу). Нанокристалічні частки рутилу розміром від 5,4 до 26,4 нм були отримані при гідротермальній обробці 0,62 М розчинів TiCl_4 у воді за температури 140 та 220°C , відповідно.

Одержання нанокристалітів рутилу з розміром 5,4 нм є несподіваним результатом, оскільки вважається, що при розмірах кристалітів менше 14 нм рутил стає метастабільною модифікацією по відношенню до анатазу. У той же час при використанні 0,02 М розчинів TiCl_4 у воді були отримані фазовочисті частки анатазу розміром 5-15 нм за 120°C та рутилу розміром 15-25 нм за 250°C [27]. Збільшенню частки рутилу в зразках сприяло збільшення температури і тривалості обробки, а також зменшення рН [28].

Існують різні методики одержання стійких золів нанометрового гідроксиду титану гідролізом алкоксидів. Так, гель гідроксиду титану, отриманий гідролізом тетрабутоксититану $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, диспергували з одержанням золів як у кислому (HNO_3), так і у лужному середовищах (тетрабутиламоній гідроксид).

Пептизовані золі далі обробляли гідротермально за температури 240°C протягом 2 годин. При цьому у випадку кислих золів відбувалося утворення часток рутилу, а у випадку лужних – анатазу. Гідроксид титану, осаджений гідролізом ізопропоксиду титану при кімнатній температурі, легко кристалізується в анатазну модифікацію навіть за температури 100°C у нейтральному і кислому середовищах, причому найбільша швидкість кристалізації доводиться на $\text{pH}\approx 2$ [28].

У сильно кислих середовищах ($\text{pH}\approx 1$) кристалізація аморфного осаду гідроксиду титану відбувається повільно навіть при кімнатній температурі. При висиханні на повітрі золь гелірує при концентрації 15-20%. Рентгенограми висушених золів показують, що оксидна фаза складається з первинних кристалітів анатазу розміром 5-8 нм [29].

Цей метод має такі переваги, що в процесі протікання реакції не утворюються агресивні продукти, до того ж технологія одержання і глибокого очищення алкоксидів розроблена в промисловому масштабі, що дозволяє забезпечити потрібну чистоту продуктів синтезу. Алкоксиди титану сполуки $\text{Ti}(\text{OR})_4$ при контакті з водою легко вступають у реакцію гідролізу з утворенням (ОН)-груп. Залежно від умов протікання реакції

продукт може утворюватися у вигляді золя чи, полірозмірного гелю, колоїдного гелю або желеподібного осаду, порошку і т.п. Умови проведення процесу підбирають виходячи із призначення одержуваного матеріалу [30].

Нанорозмірний колоїд та порошки TiO_2 зі структурою анатазу і розміром часток 9 нм можна приготувати шляхом гідролізу тетрабутоксиду титану у лужному середовищі і наступній дегідратації в кислому середовищі за температури 70°C [31].

Можливо також отримати двоокис титану гідролізом алкоголята титану водою або водно-спиртовою сумішшю [24] у дві послідовні стадії при мольному співвідношенні води до алкоголята 1-1,5 на першій стадії і 10-15 – на другій стадії та витримки суміші, отриманої на першій стадії гідролізу, перед другою стадією гідролізу.

Як алкоголят використовують $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ у вигляді його розчину в бутиловому спирті з концентрацією його 0,2-0,8 М та витримку здійснюють за температури $20-65^\circ\text{C}$ у плинні протягом 1-4 годин. Зміна концентрації розчину $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, часу і температури витримки між першою і другою стадіями гідролізу дозволяє регулювати розмір часток, що утворюються, у інтервалі від 0,1 до 1,4 мкм та одержувати продукт гідролізу із заздалегідь заданою морфологією, що зберігається у процесі подальшої термообробки. У такий спосіб можливо одержувати порошки двоокису титану із заздалегідь заданими розмірами часток, які визначаються умовами проведення експерименту [32].

1.2.4. Промислові методи одержання двоокису титану

При одержанні двоокису титану в основному отримують модифікації анатаз і рутил двома методами: сульфатним або хлоридним.

Найчастіше вихідним матеріалом для одержання двоокису титану сульфатним методом служить ільменіт – природна суміш різних оксидів, в основному чотирьохвалентного титану та тривалентного заліза.

У хлоридному методі вихідною сировиною є хлоридна сіль чотирьохвалентного металевого титану. Ці два методи дозволяють добувати пігментний двоокис титану обох модифікацій. Хлоридний метод простіший сульфатного.

Існують три різновиди хлоридного методу отримання двоокису. Сіль титану гідролізують у воді, а потім нерозчинний осад гідроксиду титану піддають термічній дії для отримання оксиду титану. Можна проводити реакцію гідролізу за допомогою водяної пари і пари тетрахлоридної солі титану за температури не нижче 1000°C , при цьому двоокис набуває властивостей пігменту. Третій спосіб полягає у спалюванні хлориду титану в кисневій атмосфері.

При спалюванні необхідно підтримувати температуру на постійному рівні з метою отримання частинок однакового розміру, а також регулювати період часу, протягом якого утворені частинки перебувають під термічним впливом. Саме умови згоряння і визначають структурну модифікацію одержуваного двоокису титану. Часто таким методом одержують продукт, непридатний для виробництва лакофарбових товарів, оскільки він містить більше, ніж 0,5% хлору. Недоліком виробництва пігментного двоокису титану є неможливість повторно використовувати хлоридну кислоту, яка відділяється при гідролізі титанової солі.

Сульфатний метод.

Даний метод заснований на обробці титанових концентратів (перовскиту – CaTiO_3 ; сфену – $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$; ільменіту – FeTiO_3) і титанових шлаків сірчаною кислотою для одержання розчину титанілсульфату (TiOSO_4), що потім піддають гідролізу з утворенням гідроксиду титану ($\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), і подальшому прожарюванню осаду,

що утворився, для одержання порошку двоокису титану (TiO_2) зі структурою анатазу або рутилу [28].

Цей метод складний і складається з декількох стадій, головні з яких:

1. Обробка (розкриття) концентрату сірчаною кислотою;
2. Очищення одержаних сульфатних розчинів;
3. Гідроліз розчинів;
4. Прожарювання гідроксиду титану до двоокису.

Схема процесу представлена на рис. 1.4. [28].

Розкладання титановмісного концентрату.

Звичайно тонкоподрібнений титановмісний концентрат розкладають концентрованою сірчаною кислотою (85-95%) у реакторах періодичної дії. Реакційну суміш нагрівають гострою парою і одночасно перемішують стисненим повітрям. Оскільки реакція взаємодії ільменіту із сірчаною кислотою екзотермічна, то початок її за температури $120-135^\circ\text{C}$, а далі вона бурхливо протікає з одночасним розігрівом реакційної маси до $180-220^\circ\text{C}$ у продовж декількох хвилин. Спостерігається спінювання (а іноді і викид), після чого маса твердіє.

Загальний вихід ільменіту становить 94-97%. Після охолодження протягом декількох годин плав вилуговують водою за температури $55-65^\circ\text{C}$. Отриманий кислий розчин має складну колоїдно-хімічну сполуку, що залежить від вмісту кислоти, температури та часу витримки. Зразковий склад розчину наступний: 110-120 г/л TiO_2 , 90-100 г/л сульфату заліза, 220-240 г/л активної H_2SO_4 , домішки інших сульфатів. Крім того, частина нерозчинних домішок (кремнезем) утримуються у вигляді колоїдної суспензії.

Очищення сульфатних розчинів.

Як видно зі складу розчину основною домішкою є сульфат заліза (як у двох-, так і трьохвалентному стані). При цьому сульфат Fe(III) гідролізується і осаджується за $\text{pH}=2$. Для запобігання цього осадження проводять відновлення Fe(III) до Fe(II) , додаючи у розчин залізний скрап

(рН початку осадження 6). Кінець реакції визначають за появи фіолетового зафарбовування Ti^{3+} (у кількості 3-5 г/л). Сполуки Ti^{3+} є сильними відновниками, і вони запобігають можливості повторного окислювання Fe(II) у Fe(III) і відповідно осадження і адсорбцію заліза на гідроксиді титану. Далі отриманий розчин відмивають на намивних фільтрах від шламу, а потім освітлюють, проводячи коагуляцію колоїдних часток за допомогою флокулянтів – ПАР або ВМС. Освітлений розчин охолоджують до температури $-2^{\circ}C$ для кристалізації залізного купоросу ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$). Після вакуум-кристалізації $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ відокремлюють від розчину фільтруванням. На 1 т TiO_2 виходить 3,2-3,6 т $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, який далі може бути використаний при виробництві жовтого і/або червоного залізооксидного пігментів. Кислий розчин, що залишився, має склад: 140-150 г/л TiO_2 , 280-300 г/л активної H_2SO_4 , 25-30 г/л Fe.

Для проведення гідролізу з одержанням пігментного двоокису титану найбільш придатні розчини, які містять до 200 г/л TiO_2 , і які мають кислотний фактор (відношення $H_2SO_{4(акт.)}:TiO_2$) приблизно 2. Тому розчин випаровують на вакуум-випарних апаратах за температури $70-75^{\circ}C$ до 200 г/л TiO_2 і направляють на гідроліз.

Гідроліз розчинів титаніл сульфату.

Для прискорення гідролізу, підвищення виходу, а головне одержання часток гідроксиду титану певного розміру в передгідролізний розчин вводять спеціально приготовані зародки гідроксиду титану. Звичайно для одержання зародків відбирають невелику частину передгідролізного кислого розчину (0,3-0,5 мас. % від загального вмісту TiO_2) і у окремому реакторі нейтралізують розчином NaOH до рН=3, витримуючи осад, що випав, 1-2 години за температури $60-80^{\circ}C$. Гідроліз проводять у реакторах, які мають мішалку та змійовики для обігріву і охолодження.

Передгідролізний кислий розчин нагрівають, додають одержаний зародковий золь і проводять процес за температури кипіння розчину ($105-110^{\circ}C$) до 96-97% перетворення титаніл сульфату у гідроксид титану.

Отриманий осад, що має приблизний склад $\text{TiO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O} \cdot 0,07\text{SO}_3$, відфільтровують і піддають 3-6 кратному промиванню на барабанних вакуум-фільтрах. Для видалення адсорбованих іонів заліза, що залишилися, проводять «відбілювання», відновлюючи Fe(III) до Fe(II), для чого вводять порошок металевого цинку та хімічно чисту сірчану кислоту.

Після відбілювання проводять сольову обробку, додають для одержання рутильної форми TiO_2 , до 3 мас. % ZnO і спеціально приготовлені зародки, що рутилізують. Для одержання анатазної форми вводять мінералізатор K_2CO_3 , що полегшує видалення води при прожарюванні і 0,5% фосфорної кислоти, що стабілізує анатазну форму.

Прожарювання гідроксиду титану.

Прожарювання гідроксиду титану з одержанням двоокису титану проводять у трубчастих пічках за температури $850-900^\circ\text{C}$ протягом 8 годин. При прожарюванні разом з водою видаляються і SO_3 .

Заклучна обробка.

Одержаний порошок TiO_2 охолоджують, піддають мокрому розмелу в кульовому млині. Пульпу, що витікає із млина, направляють у гідроциклони або центрифуги для класифікації часток за розмірами.

Залежно від подальшого призначення TiO_2 проводять його поверхневу обробку модифікаторами – ПАР або кремнійорганічними сполуками. Отриманий у такий спосіб пігментний TiO_2 сушать, піддають мікронізації у пароструминних млинах та пакують у тару.

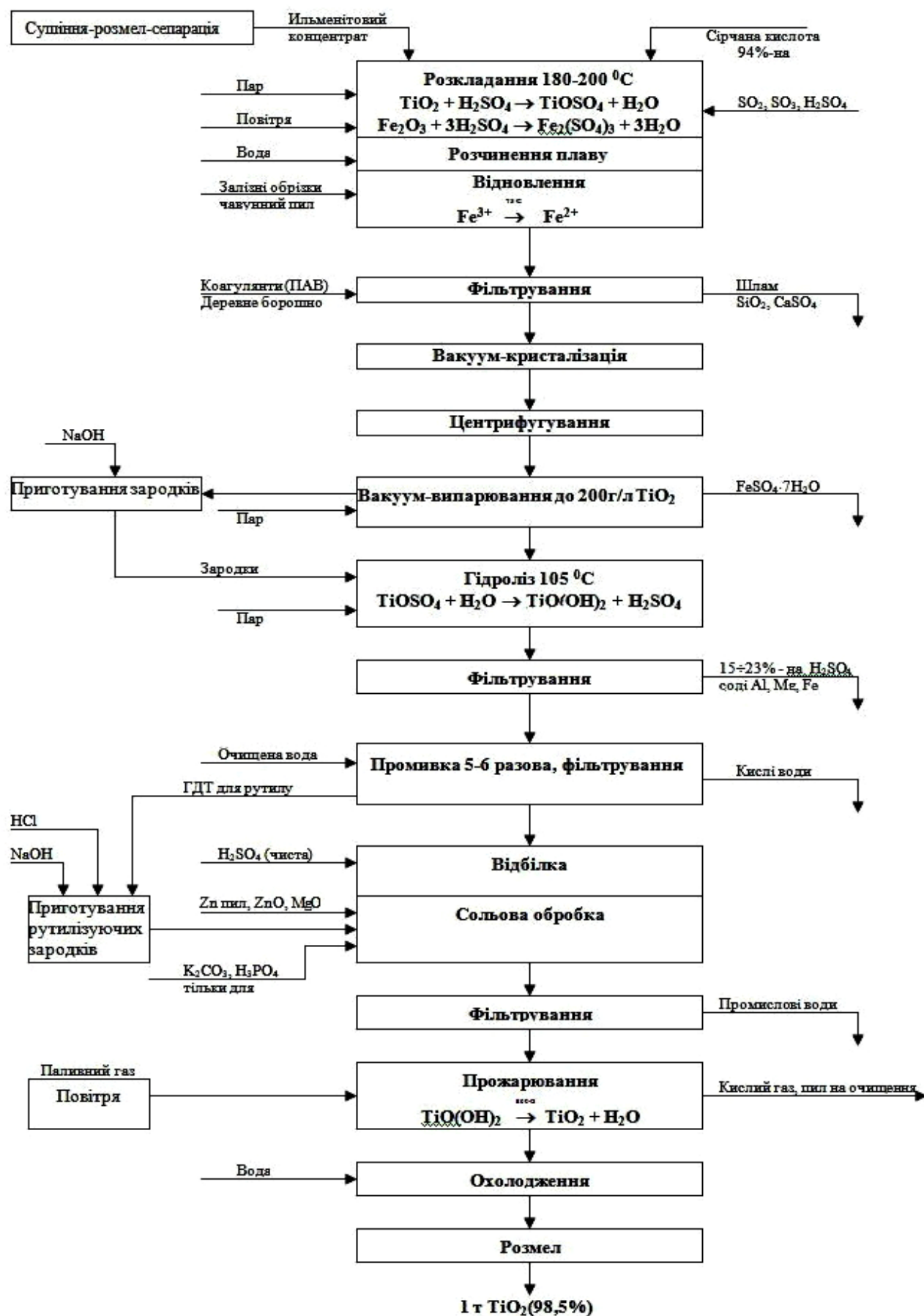


Рисунок 1.4. – Технологічна схема виробництва двоокису титану сірчано-кислим способом

Хлоридний метод

Альтернативний промисловий метод одержання нанодисперсних порошків двоокису титану оснований на високотемпературних реакціях тетрахлориду титану в газовій фазі. При цьому використовуються два способи: парофазний гідроліз та окислювання.

Парофазний гідроліз заснований на реакції:



Процес здійснюється двома способами: за низької температури (300-400⁰C) і за високої температури (>900⁰C).

Низькотемпературний процес технологічно здійснити легше. Анатаз, який при цьому утворюється швидко переходить у рутил, однак одержуваний TiO₂, може бути забруднений продуктами неповного гідролізу, і потрібна його додаткова термообробка. Якість продукту високотемпературного способу вище, однак виникає питання підбору корозійностійких матеріалів для використовуваних апаратів. При цьому основним недоліком процесу парофазного гідролізу є труднощі створення замкнутого циклу по хлору, оскільки регенерація хлору вимагає більших витрат [33].

Окислювання киснем повітря є більше перспективним процесом, що дозволяє створити замкнутий цикл по хлору:



Окислювання починається за температури 600⁰C, однак швидкість реакції невелика. Для досягнення технологічно підходящих величин швидкостей реакції процес проводять за температури 1100-1300⁰C.

Прогресивним способом є спалювання TiCl₄ у високочастотному плазмотроні, де кисень повітря попередньо іонізують нагріванням до 2000⁰C.

Отримані частки TiO₂ піддають різкому охолодженню – «загартуванню» щоб уникнути їхнього росту, агрегації і спікання.

У табл. 1.4. наведе порівняння перерахованих вище промислових способів одержання двоокису титану.

Таблиця 1.4. – Способи одержання двоокису титану

Сульфатний метод	Хлоридний метод
Концентрат ільменіту	
Сушка, помел концентрату	Сушка, помел концентрату
Розкладання	Сушка, помел коксу
Відновлення заліза 3+ до заліза 2+	Плавка шихти у рудотермічних пічах
Очищення розчинів	Розлив чавуну і шлаку у виливниці
Вакуум-кристалізація	Охолодження і гарт
Видалення купоросу на центрифугах	Дроблення і помел шлаку
Вакуум-випаровування	Змішання шлаку зі смолою
Гідроліз	Брикетування шлаку
Біла фільтрація	Хлорування шлаку
Вибілювання і солеобробка	Уловлювання $TiCl_4$
Прожарювання	1-я ректифікація $TiCl_4$
Сухий помел	2-я ректифікація $TiCl_4$
Мокрий помел	Спалювання $TiCl_4$ у плазмі
Гідрокласифікація	Уловлювання TiO_2 та Cl_2
Поверхнева обробка	Поверхнева обробка
Сушка	Сушка
Мікромізований розмел	Мікромізований розмел
Пакування готової продукції	Пакування готової продукції

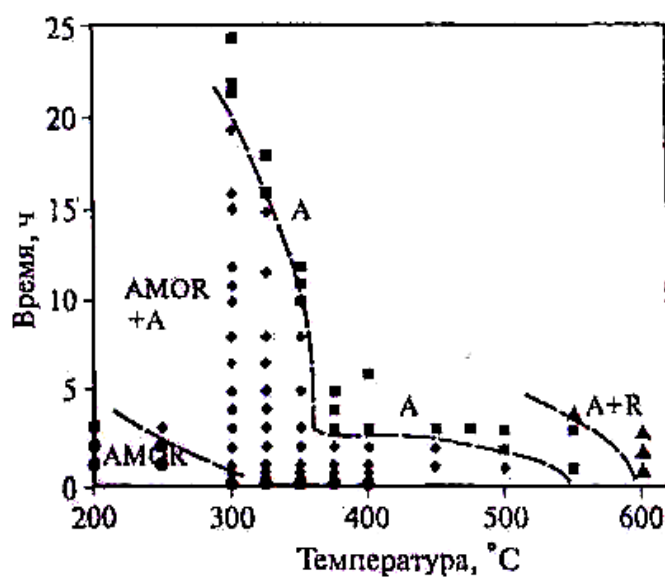
1.3 Фізико-хімічні закономірності одержання кристалічних порошків двоокису титану

Найбільш часто отримання кристалічних порошків двоокису титану проводять шляхом осадження гелю гідрооксиду титана з подальшою його обробкою при підвищених температурах або гідротермальним шляхом, або після висушування прожарюванням на повітрі.

Існує декілька методів отримання гідрооксиду титана: осадження основними агентами з розчинів солей титану, розклад титанатів лужних металів розведеними кислотами, гідроліз елементоорганічних сполук

титану. Наприклад, частки рутилу розміром 25-55 нм отримують гідротермальним золь-гель методом з етоксиду титану, а анатазу – з ізопропоксиду та бутоксиду. При прожарюванні ксерогелю аморфного титану при невисоких температурах (500-550⁰С) та невеликому часі обробки спочатку проходить утворення нанокристалічних часток анатазу.

Подальше збільшення температури та/або часу обробки призводить до виникнення кристалітів рутилу та фазовому переходу «анатаз – рутил» (рис. 1.4) [27].



- – аморфна фаза (AMOR); ■ – анатаз (A); ▲ – рутил;
- ◆ - аморфна фаза + анатаз (AMOR+A)

Рисунок 1.4 – Фазовий склад порошків, отриманих прожарюванням аморфного гідроксиду титану, при зміні температури та часу термообробки.

Розглянемо нижче докладно закономірності процесів утворення гідроксиду титану та кристалітів двоокису титану.

Утворення осаду гідроксиду титану при нейтралізації розведених розчинів солей Ti(IV) аміаком або лугом відбувається за кімнатної температури при pH=1,4, а за температури 100⁰С – при pH=0,47.

Свіжо осаджений гідроксид титану є сполукою змінного складу з найбільш імовірною формулою $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (існує і кілька інших точок зору, згідно яким гідроксиду титану приписують формулу $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Ti}(\text{OH})_2$ або $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Основними гідроксокомплексними сполуками $\text{Ti}(\text{IV})$, що перебувають у рівновазі з осадженою фазою гідроксиду, є $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ і $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$.

На рис. 1.5 показані залежності мольних фракцій $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ і $\text{Ti}(\text{OH})_4$, що перебувають у рівновазі з осадженою фазою гідроксиду титану [34]. Мономірні гідролізовані іони існують тільки в дуже розведених розчинах.

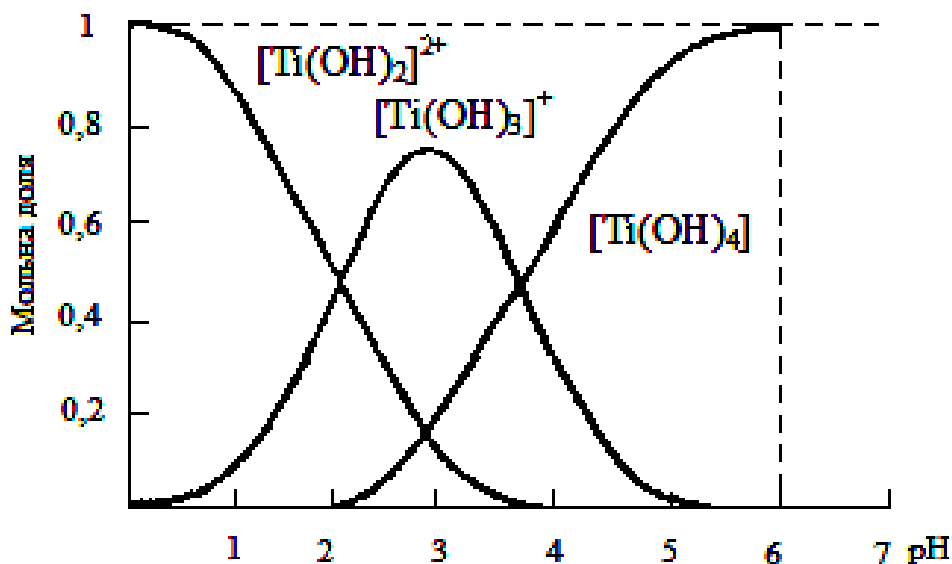


Рисунок 1.5 – Залежність вмісту гідроксокомплексів титану $\text{Ti}(\text{IV})$, які знаходяться в рівновазі з осадженою фазою гідроксиду титана.

Протікання процесів гідролізу і подальшої гідролітичної поліконденсації (за рахунок реакцій оляції і оксоляції) призводять до утворення поліядерних гідроксокомплексів титану, про що свідчить повільне зниження рН у ході старіння розчинів і осадів гідроксиду титану.

Надалі поліядерні комплекси, що мають зниженою розчинністю, розростаються до розмірів колоїдних часток, і система стає гетерогенною [29]. Було встановлено, що отримані золь-гель методом частки гідроксиду титану, що мають сферичну форму та розмір кілька сотень нм,

складаються із щільно впакованих первинних аморфних часток розміром 2-3 нм [27].

Розчинність гелю гідроксиду титану в кислому середовищі істотно вище, ніж у лужному і залишається практично постійною за $\text{pH} > 5$. У кислій області у рівноважній водній фазі переважають комплекси виду $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$, при цьому зі зменшенням pH від 6 до 2 швидкість утворення анатазу в гелях істотно збільшується, досягаючи максимуму в $\text{pH} \approx 2$.

Гідроксокомплекси $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$ розглядають як прекурсори кристалізації аморфних часток $\text{Ti}(\text{OH})_4$ у гелі і утворення TiO_2 . Гель-золь методом при pH від 0,6 до 10 отримані однорідні частки анатазу кубічної форми розміром від 5 до 24 нм. Форма часток залежить від присутності в матриці гелю поверхнево-активних речовин. Подібний ефект відзначений для ряду амінів, а також аніонних поверхнево-активних речовин (олеата та стеарата натрію) [34-37].

В водному середовищі двоокис титану проявляє амфотерні властивості. Положення точки нульового заряду мало залежить від кристалічної модифікації оксиду, для обох модифікацій $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ можна прийняти рівним 5,9: для рутилу ця величина трохи вище [38]. Значення, що приводять у літературі, $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ – у діапазоні від 2 до 8, 9 – пояснюється різними умовами експерименту.

По даним електрофоретичних вимірів [39] ізоелектрична точка двоокису титану розташована в області pH 5,5-6,5. Положення ізоелектричної точки TiO_2 істотно змінюється залежно від методу синтезу, кристалічної модифікації та наявності домішок. Для високочистого гідролізованого рутилу $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}=6,0$, а зразки часток анатазу, одержані із солей у кислому середовищі, мають $\text{pH}_{\text{ІЕТ}}$ у діапазоні значень від 3,5 до 5,5.

При гідрозолі двоокис титану проявляє високу агрегативну стійкість у сильно кислих і сильно лужних розчинах, а також у концентрованих розчинах електролітів. Золі TiO_2 рутильної модифікації менш агрегативно стійкі, схильні до утворення агрегатів. Поблизу ізоелектричної області

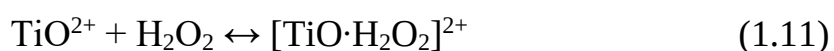
агрегативна стійкість дисперсій двоокису титану пов'язана з електростатичним фактором стабілізації та описується в рамках класичної теорії ДЛФО. У кислій області аномально високу агрегативну стійкість цих систем до дії 1-1 і 1-2 зарядних електролітів, що коагулюють, багато дослідників пояснюють існуванням на поверхні часток розвинених гель-шарів [39-41].

1.4. Методики аналітичного контролю

Для отримання практичних даних про вміст двоокису титану у реакційній суміші у певний момент часу, його наявність, концентрацію та розмір частинок двоокису титану, що затрималися на поверхні полімеру визначали аналітичним методом, який був найбільш точним та зручним для даного визначення та у повній мірі відображав необхідні характеристики процесу.

Пероксидний метод.

При додаванні перекису водню до сірчанокислового розчину титану виникає помаранчеве забарвлення.



Веллер запропонував використовувати це для колориметричного визначення малих кількостей титану. Концентрація розчину перекису водню, яка може складати не більше 3%, повинна бути приблизно визначена титруванням розчином перманганату при відкритті склянки, а потім перевірятися через визначенні проміжки часу, тому що можуть виникнути серйозні помилки внаслідок розкладання реактиву. Окислення треба проводити у присутності хоча б 5% сірчаної кислоти (за об'ємом), щоб забезпечити повне окислення титану. Інтенсивність забарвлення зростає з підвищенням температури, отже розчини які порівнюються повинні мати однакову температуру (20-25°C).

Стійкість забарвленої сполуки титану невелика. Тому при недостатній кількості перекису може проходити значна дисоціація. Для повного зв'язування титану в забарвленій сполуці необхідно мати надлишок перекису водню. Визначенню титану заважають, по-перше, домішки, що мають свій колір (сполуки хрому, заліза та інше), по-друге, домішки, що утворюють з перекисом водню кольорові сполуки (ванадій (V), молібден (VI), вольфрам (VI), церій (IV)).

Для колориметричного визначення іонних форм титану було використано ФЕК. Порцію досліджуваного розчину (1мл) переносили в мірну колбу на 25 мл, що містила 20 мл 0,15 М розчину HCl, потім додавали 1 мл 3% розчину перекису водню, доводили об'єм до мітки і одразу ж вимірювали оптичну густину. Різниця оптичних густин забарвленої проби та проби без перекису дає вміст іонних форм титану у розчині [42].

Таніно-антипіріновий метод.

Цей метод зручний тим, що дозволяє відокремлювати титан від алюмінію, хрому, марганцю, заліза, кобальту, нікелю та цинку, і при цьому він цілком здійснений у присутності фосфорної і кремнієвої кислот. Крім того, цим методом можна визначати малі кількості титану (від 2 до 50 мг).

До сірчанокислового або солянокислового розчину, що містить менше 0,1 г титану, додають аміак до появи запаху. Потім доливають 10 см³ концентрованої сірчаної кислоти і 40 см³ 10%-го розчину таніну. Розчин розбавляють до 400 см³, охолоджують, добре перемішують і доливають 20%-ий водяний розчин антипірину до утворення помаранчево-червоного пластівчастого осаду. Перемішування припиняють, а додавання антипірину продовжують доти, поки крім червоного не утвориться сирковий білий осад.

Червоний осад є продуктом взаємодії таніну та антипірину. Рідину разом з осадом кип'ятять, потім додають 40 г сульфату амонію і

охолоджують, зрідка перемішуючи. Об'ємистий осад збирають на щільний фільтр і промивають при слабкому відсмоктуванні.

Для промивання використовують спеціальну рідину, що готують розчиненням 3 см³ концентрованої сірчаної кислоти, 10 г сульфату амонію і 1 г антипірину в 100 см³ води. Промитий осад висушують у сушильній шафі, а потім повільно та обережно прожарюють і зважують у вигляді двоокису титану. Безпосереднє прожарювання вологого осаду приводить до спікання його, що заважає повному окислюванню органічних речовин. Якщо спочатку містились лужні метали, то прожарений осад промивають гарячою водою, відфільтровують і знову прожарюють [43].

Визначення титану оксифеніларсоною кислотою.

Титан може бути виділений з кислого розчину шляхом додавання оксифеніларсонової кислоти. Осад, що утвориться, відфільтровують, промивають, прожарюють за температури 900-1000⁰С та зважують у вигляді двоокису титану. У присутності плавикової, щавлевої і винної кислот осадження титану з розчину сповільнюється. У присутності перекису водню осадження титану не відбувається.

Об'ємний метод, що заснований на відновленні титану (IV) до титану (III) та титруванні останнього розчинами окисників.

Об'ємний метод кількісного визначення титану оснований на відновленні титану (IV) до титану (III) та титруванні останнього розчинами окисників, які для цього підходять.

Відновлення титану (IV) зручно проводити в приборі, який має назву – редуктор Джонса (рис. 1.6). У нижній частині довгої трубки розміщена перфорована фарфорова пластина, на ній розміщений шар азбесту, як у тиглі Гуча, а зверху насипаний товстий шар зерен амальгованого цинку. При пропусканні розчину, який містить титан(IV), через цю трубку проходить відновлення титану(IV) і в приймальну колбу вже потрапляє титан(III).

Для запобігання окислення титану(III) киснем повітря, в приймальну колбу наливають розчин сульфату амонія-заліза(III), з яким титан відразу ж реагує, відновлюючи еквівалентну кількість заліза(III) у залізо(II), досить стійке на повітрі.

Якщо у випробуваному розчині не містяться хлорид-іони, то отримані під дією титану(III) іони заліза(II) можна титрувати розчином перманганату; якщо ж хлорид-іони присутні, потрібно титрувати біхроматом; 1 см³ 0,1 н. розчину окисника відповідають 4,79 мг титану. Важливо щоб розчин не містив органічних сполук.

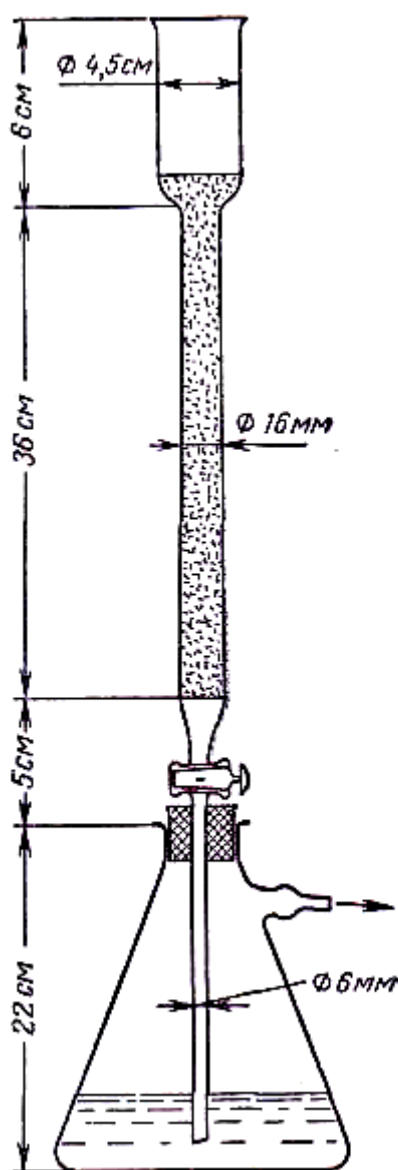


Рисунок 1.6. – Редуктор Джонса

Титрування розчину, який містить титан(IV), в умовах, які виключають окислення киснем повітря, наприклад в атмосфері двоокису вуглецю, може бути проведено розчином сульфату амонія-заліза(III) (індикатор-роданід) або метиленовою синню [43].

Титан(IV) може бути швидко і кількісно відновлений до титану(III) в сірчанокиислому розчині свинцю у присутності сульфат-іонів. Випадаючи в осад солі свинцю не заважають титруванню розчином солі заліза(III). Сильним відновником титану (IV) у гарячому сірчанокиислому розчині є також елементарне залізо. Повільно діючим відновником у гарячому соляно- та сірчанокиислому розчині є алюміній. Для відновлення титану у редукторіві Джонса доволі активним відновником є елементарний кадмій.

Для об'ємного визначення титану може бути використаний електролітичний метод відновлення. Досліджуваний сірчанокислотний розчин, який містить титан (каоліт), визначають від аноліта (10%-на сірчана кислота) коллодієвою діафрагмою. В якості катоду та аноду використовують платинові електроди Вінклера.

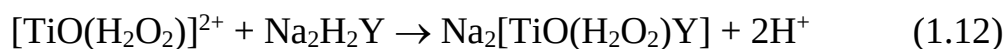
Відновлення титану(IV) проводять електричним струмом силою 1 А при напрузі на клеммах 3 В. Під час електролізу та при титруванні через каоліт пропускають струм двоокису вуглецю, який не містить кисню. Відновлений розчин, який містить титан(III), титрують 0,05 н. розчином перманганату. Цей спосіб дає змогу визначити титан в присутності міді. Визначенню титану заважають метали зі змінним ступенем окислення.

До іншої групи об'ємних методів визначення титану відносяться методи, які ґрунтуються на безпосередньому титруванні розчином відновника. У зв'язку з низьким окисно-відновним потенціалом системи Ti^{IV}/Ti^{III} єдино придатним розчином для титрування є розчин солі хрому(II), так як потенціал системи Cr^{III}/Cr^{II} складає $-0,4$ В.

Цей метод дає змогу при потенціометричному контролі процесу визначити титан у присутності не тільки заліза, але і інших металів, наприклад алюмінію, хрому, марганцю, нікелю.

Комплексонометричне визначення титану.

Комплексон III ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) у присутності перекису водню утворює з Ti^{IV} стійку при $\text{pH} < 2$ сполуку:



Константа нестійкості $K \approx 10^{-20}$ ($K_p \sim 20,4$).

Титан визначають побічно, відтитровують надлишок комплексона III розчином солі Fe^{III} у присутності саліцилової кислоти, чи, краще, розчином солі вісмуту у присутності ксиленолового помаранчевого.

Метод широко використовується, визначенню не заважають Mg, Mn, Zn, Al, W, Ta, Mo, Cu, Nb, U.

Аліквотну частину розчину – 20 мл (1-5 мг Ti) переносять піпеткою в конічну колбу ємністю 300 мл, додають у колбу 10 мл 1 Н сірчаної кислоти, розводять розчин до об'єму 100 мл; вводять 3-5 крапель перекису водню після чого розчин приймає помаранчеве забарвлення, далі до розчину додають 15 мл 0,01 М комплексна III (колір розчину повинен змінитися на яскраво жовтий). Розчин перемішують, витримують 15 хвилин, додають 3-4 краплі розчину ксиленолового помаранчевого (колір розчину не змінюється) та відтитровують надлишок комплексону III розчином $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ до зміни забарвлення з жовтого на помаранчево-червоний.

Для приготування водного 0,01 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ необхідно зважити на аналітичних вагах відповідну кількість $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, в колбу налити 20-30 мл азотної концентрованої кислоти та поступово додавати сухий нітрат вісмуту та постійно перемішувати. Розчинність нітрату вісмуту зростає при підвищенні температури. Для запобігання подальшого гідролізу $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ необхідно, щоб кількість азотної кислоти була в 10-15 разів більша за стехіометричне відношення. Після повного розчинення нітрату вісмуту розчин розводять водою до відповідної концентрації [42].

Розрахунок концентрації титану проводять за формулою 1.13:

$$\left(\frac{C_{mp} \cdot V_{mp}}{1000} - \frac{C_{Bi} \cdot V_{Bi}}{1000} \right) \cdot M_{Ti} = m_{Ti} \quad (1.13)$$

Седиментаційний аналіз мікрогетерогених дисперсних систем.

Більшість порошків, одержуваних як конденсаційним, так і диспергаційним методами, являють собою агрегати розміром більше 500-1000 нм (0,5-1 мкм), що складаються із часток меншого розміру.

Після диспергування в рідині такі частки проявляють седиментаційну нестійкість і осідають під дією сили ваги (якщо щільність часток дисперсної фази ρ більше щільності дисперсійного середовища ρ_0). Метод седиментаційного аналізу широко розповсюджений для визначення дисперсного складу суспензій [28].

Процес осадження (з постійною швидкістю u) невзаємодіючих між собою сферичних часток у суцільному середовищі описується законом Стокса, відповідно до якого діаметр частки d визначається за рівнянням:

$$d = \sqrt{\frac{18 \cdot \eta \cdot u}{(\rho - \rho_0) \cdot g}}, \quad (1.14)$$

де η – в'язкість дисперсної фази;

u – швидкість осідання частки;

g – прискорення вільного падіння.

Дане рівняння справедливо для випадку седиментації часток у ламінарному режимі при значенні критерію Рейнольдса $Re < 0,2 \div 0,5$. Таким чином, застосування закону Стокса та, відповідно, рівняння (1.14) для описання седиментації часток даного матеріалу перевіряється критерієм Рейнольдса:

$$Re = \frac{d \cdot u \cdot \rho_0}{\eta} = \frac{d^3 \cdot \rho_0 \cdot (\rho - \rho_0)}{18 \cdot \eta^2}, \quad (1.15)$$

де d – діаметр часток.

Якщо знати параметри твердих часток (дисперсної фази) і рідини (дисперсійного середовища) по рівнянню (1.15) можна розрахувати

критичне число Re , а далі, визначити максимальний розмір часток. Звичайно він не перевищує 50-75 мкм. Нижня межа вимірюваних розмірів часток визначається впливом броунівського руху на процес седиментації і становить, як правило, 0,2-0,5 мкм. Слід зазначити, що рівняння (1.14) та (1.15) застосовані для випадку розведених суспензій, коли концентрація твердої фази не перевищує декількох відсотків [28].

Для визначення розмірів часток необхідно знати швидкість осідання часток під дією сили ваги. Відомі різні методи седиментаційного аналізу – метод безперервного зважування осаду (ваговий метод), піпетковий, фотоелектричний та ін.

Найбільш розповсюджений метод зважування осаду. Оскільки швидкість седиментації однозначно пов'язана з розміром часток, то якщо визначити її тим або іншим способом, можна розрахувати полідисперсність системи, тобто визначити максимальний і мінімальний розміри часток, побудувати криві розподілу часток за розмірами (гістограми). Розглянемо нижче більш докладно основні положення методу седиментационного аналізу.

Звичайно експериментальні результати седиментаційного аналізу зображують у вигляді кривих седиментації $m=f(\tau)$, де:

m – маса порошку, що осів до моменту часу τ ;

Q_m – маса фракції часток розміром d та більше, що осіли до моменту часу τ (рис. 1.7).

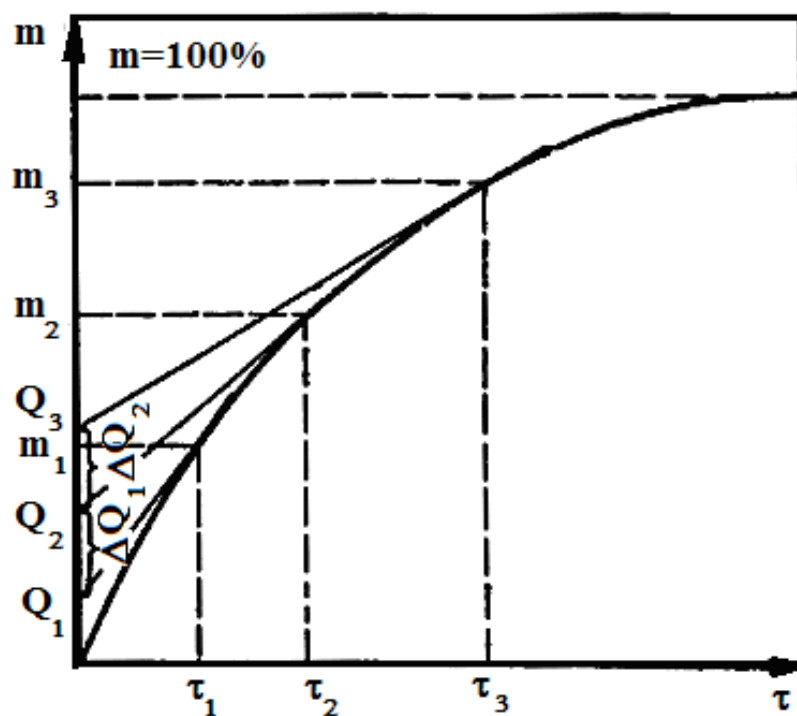


Рисунок 1.7. – Крива седиментації

З огляду на те, що у випадку рівномірного осідання часток з постійною швидкістю u , має місце рівняння:

$$u = \frac{H}{\tau}, \quad (1.16)$$

де H – висота шару проясненої рідини;

τ – час осідання.

Використовуючи співвідношення (1.14) та (1.16), розраховують розміри часток.

Графічне диференціювання дозволяє одержати інтегральну (рис. 1.8(а)) та диференціальну (рис. 1.8(б)) криві розподілу часток за розмірами [42].

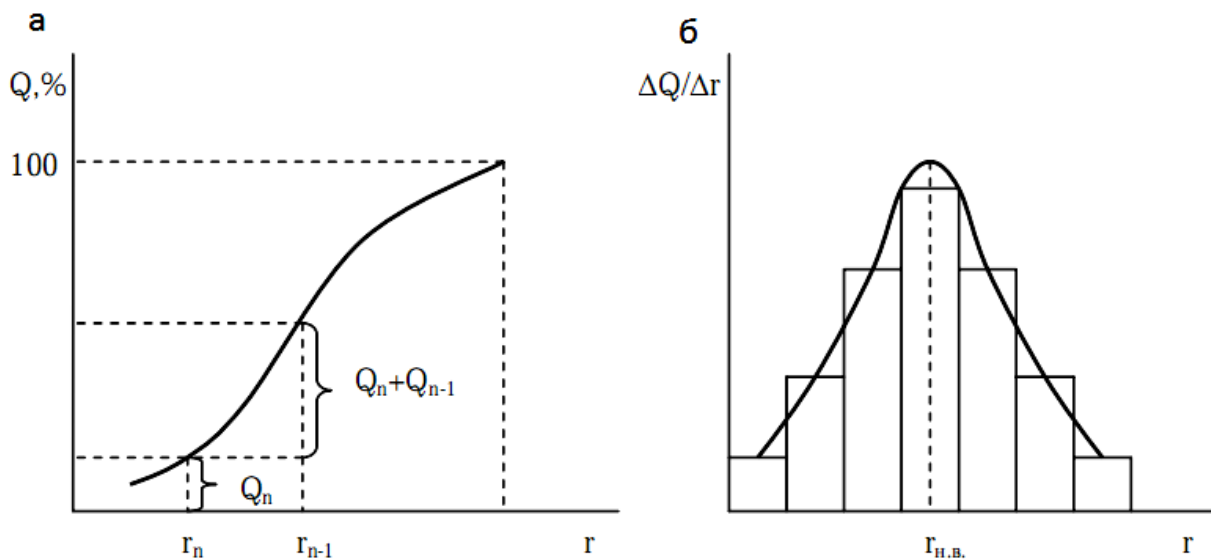


Рисунок 1.8. – Інтегральна (а) та диференційна (б) криві розподілу часток за розмірами

Також на практиці часто застосовують аналітичний метод обробки кривих седиментації, розроблений Н.Н. Цурюпою. Відповідно до цього методу процес седиментації (рис. 1.7) описується кінетичним рівнянням:

$$m = Q_m \cdot \frac{\tau}{\tau + \tau_0} \quad (1.17)$$

де m – маса порошку, що осів до моменту часу τ ;

Q_m – маса порошку, що осяде за нескінченно великий період часу ($x \rightarrow \infty$);

τ_0 – час половинної седиментації (тобто, коли $Q = Q_m/2$).

Рівняння (1.17) можна представити у лінійній формі:

$$\tau/m = \tau_0/Q_m + \tau/Q_m \quad (1.18)$$

Як видно з рівняння (1.18), залежність $\tau/m = f(\tau)$ є прямою лінією.

При цьому $\text{tg}\alpha = Q_m$ а відрізок, що відтинає на осі ординат, дорівнює τ_0/Q_m (рис. 1.9).

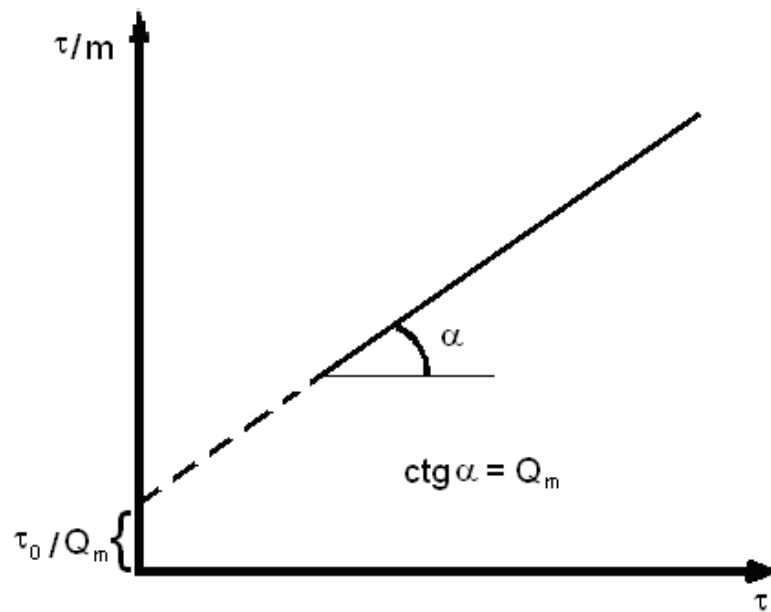


Рисунок 1.9 – Крива седиментації в лінійних координатах

Після визначення відповідних констант τ_0 та Q_m , можливо визначити граничний (мінімальний) діаметр аналізованих часток:

$$d_{\min} = d_0 \cdot (0,1 \cdot \sqrt{Q_m} - 1)^{1/2} \quad (1.19)$$

де d_0 – діаметр частинки, який відповідає моменту часу τ_0 .

Найвірогідний діаметр, якій відповідає максимуму значення функції розподілу:

$$d_H = \frac{d_0}{2,24} \quad (1.20)$$

Максимальний розмір:

$$d_{\max} = 3d_0 \quad (1.21)$$

Інтегральна і диференціальна криві розподілу часток за розмірами, визначених за формулами (1.19) та (1.21), графічно представлені на рис. 1.8 (а, б) [42].

Визначення розмірів часток дисперсного двоокису титану турбідиметричним методом.

Найбільш розповсюдженими методами, що широко використовується для визначення дисперсності є оптичні. Завдяки цим методам можливо

безпосередньо спостерігати частки та вимірювати їхні розміри. Нижня межа вимірювання оптичних методів – 2-5 нм. Але вони, ще мають ряд переваг порівняно з електронною мікроскопією, а саме: може бути використана не лише для дослідження сухих зразків, а також дає змогу спостерігати за зразками у рідких середовищах [28].

Оптичні методи основані на розсіюванні світла. Світлорозсіювання належить до дифракційних явищ, обумовлених неоднорідностями, розміри яких менше довжини хвилі падаючого світла. Такі неоднорідності розсіюють світло у всі напрямки. Теорія розсіювання вперше була розвинена Релеєм. В її основі лежить рівняння для інтенсивності світла I_p , розсіяного одиницею об'єму дисперсної системи зі сферичними діелектричними частинками, значно меншими довжини хвилі падаючого світла [44]:

$$I_p = I_0 \cdot \left[F \cdot \frac{\nu \cdot \nu^2}{\lambda^4 \cdot R^2} \cdot (1 + \cos^2 \theta) \right], \quad (1.22)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла;

F – функція показника заломлення;

ν – концентрація часток в одиниці об'єму системи;

ν – об'єм частинки;

λ – довжина хвилі падаючого світла;

R – відстань частинки від джерела світла;

θ – кут між напрямками розповсюдження розсіяного світла та падаючого світла.

Функція F визначається співвідношенням:

$$F = 24 \cdot \pi^3 \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 - 2 \cdot n_0^2} \right)^2 \quad (1.23)$$

де n_1 та n_0 – відповідно показник заломлення речовини дисперсної фази та дисперсійного середовища.

Турбідиметрія заснована на зміні інтенсивності світла, що проходить через дисперсну систему [44]. Розсіяне світло можна вважати фіктивно поглиненим, і тому є всі підстави прийняти, що закономірності розсіювання світла підкоряються рівнянню Бугера-Ламберта-Бера:

$$\ln \frac{I_0}{I_{II}} = 2,3 \cdot D = \tau \cdot l \quad (1.24)$$

де I_0 – інтенсивність світла, яке пройшло через систему;

$D = \lg I_0 / I_{II}$ – оптична густина;

τ – мутність системи;

l – товщина шару системи.

Мутність, а звідси і оптична густина у відповідності до рівнянь наведених вище, пропорційні концентрації та квадрату об'єму часток. Це дозволяє визначити розміри часток та їх концентрацію по оптичній густині системи методом порівняння зі стандартними системами за допомогою фотоелектроколориметру.

Рівняння Релея може бути використано для визначення розмірів часток сферичної форми, та якщо їх радіус не перебільшує $1/20$ довжини хвилі падаючого світла [42]. При $\theta = 90^\circ$ згідно рівнянню (1.22) радіус часток дорівнює:

$$r = \left(\frac{3 \cdot \tau \cdot \lambda^4}{4 \cdot \pi \cdot c \cdot F} \right)^{1/3}, \quad (1.25)$$

де c – об'ємна концентрація дисперсної фази.

Рівняння Релея можливо використовувати тільки для «білих золей» (непоглинаючих світло дисперсних систем) та при дуже малих концентраціях дисперсної фази.

Зі збільшенням розмірів частинок закон Релея перестає виконуватись і інтенсивність розсіяного світла стає зворотно пропорційна довжині хвилі [44].

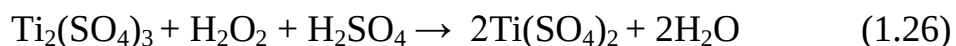
1.5. Дослідження кінетики процесу синтезу модифікованого сульфату титану

Дослідження кінетики модифікованого сульфату титану проводилось шляхом відбору проб з реактору через певні проміжки часу та з подальшим визначенням зміни концентрації сульфату титану. Процес дослідження був оснований на вивченні впливу наступних технологічних параметрів на кінетику гідролізу сульфату титану:

- температура ведення процесу;
- концентрація.

На підставі цього були зроблені висновки про умови проведення процесу.

При проведенні експерименту в скляну колбу наливали 100 мл 15 % сульфату титану (III), і при постійному перемішуванні додаючи по краплям перекис водню H_2O_2 окиснювали сульфат титану (III) $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ у сульфат титану (IV) $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, при цьому колір змінювався з темно-сірого до безкольорового. Відбувалася наступна реакція:



Структурні формули сульфату титану (III) та сульфату титану (IV) представлені на рис. 1.10 та рис. 1.11 відповідно.

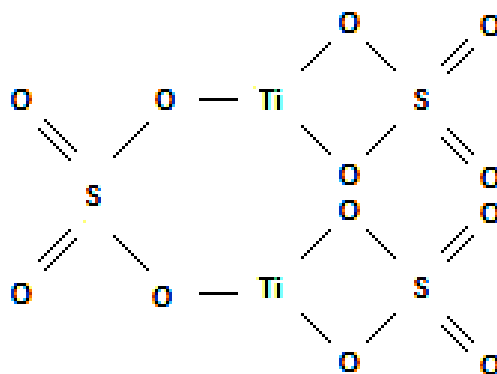


Рисунок 1.10 – Структурна формула сульфату титану (III)

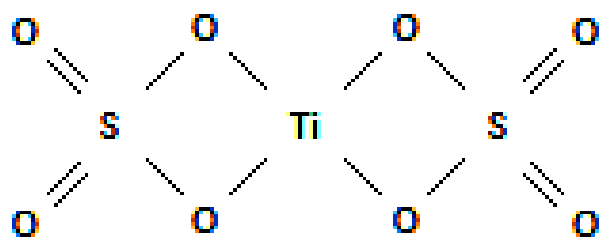
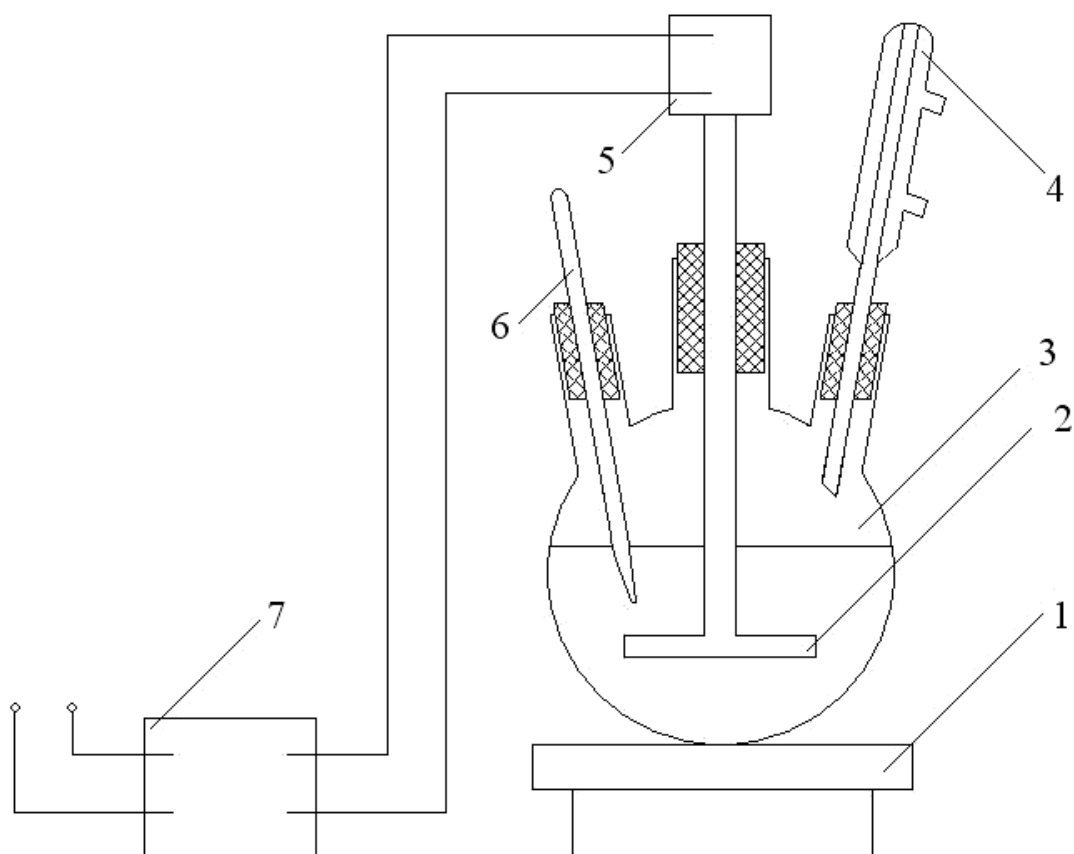


Рисунок 1.11 – Структурна формула сульфату титану (IV)

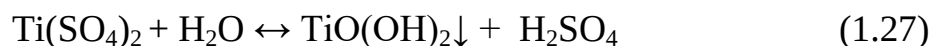
В якості реактору застосовувалась тригорла колба ємкістю 500 мл (рис. 1.12). Механічне перемішування здійснювалось пропелерною мішалкою з електроприводом. Підігрів здійснювався на електроплитці. В якості фільтру застосовувався фільтр Бюхнера.



1 – електрична піч; 2 – мішалка; 3 – тригорла колба;
4 – зворотній холодильник; 5 – електродвигун; 6 – термометр; 7 – ЛАТР

Рисунок 1.12 – Схема лабораторної установки

У реактор заливали розчин сульфату титану (IV) та підігрівали його до заданої температури. При кип'ятінні розбавлених розчинів сульфату титану (IV) у процесі гідролізу випадає малорозчинний дигідроксид оксотитану $\text{TiO}(\text{OH})_2$:

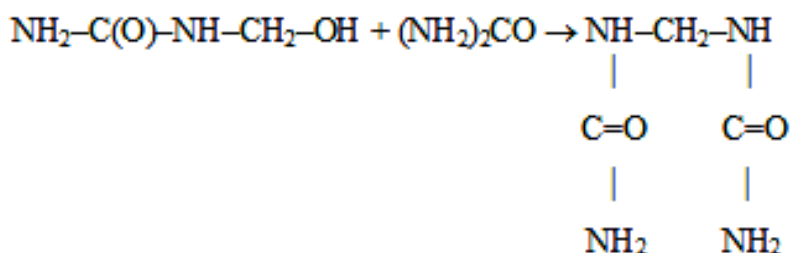


Дослідження кінетики гідролізу сульфату титану проводили за наступних значеннях температур – 80⁰С, 90⁰С та 100⁰С. Задана температура підтримувалась за допомогою термостату з точністю $\pm 2^0\text{C}$. Реактор був оснащений холодильником та термометром.

При досягненні заданої температури засипали до реактору навіску карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ та додавали розраховану кількість 31%-го розчину формальдегіду.

У кислому середовищі (за $\text{pH}=2$) карбамід реагує з формальдегідом з утворенням моно- і диметиленкарбамідів, таким чином, при реакції карбаміду з формальдегідом утворюється суміш поліметілол- і поліметиленкарбамідів лінійної, циклолінійної та просторової будови. Карбамідоформальдегідний полімер являє собою білий нерозчинний у воді порошок дисперсністю до 20 мкм.

Взаємодія карбаміду з формальдегідом протікає у дві стадії: спочатку утворення спирту, потім взаємодія утвореного спирту з наступною молекулою карбаміду, крім того відбувається гідроліз карбаміду:



Для підтримання постійного значення рН у реактор додавали водний розчин аміаку. Після того як карбамід розчиниться в реакторі, починали відлік часу. Проби для аналізу відбирали через кожні 10 хвилин. Реакцію гідролізу проводили протягом 110 хвилин. Після закінчення поліконденсації осад фільтрували та висушували.

Прожарювали порожні тиглі у муфельній пічці за температури 600⁰С, на аналітичних вагах зважували наважку зразків у тиглях та прожарювали 1,5 години за температури 290⁰С. Після цього розраховували відсоткову концентрацію зразків за формулою: $(m_{\text{прож.зразка}}/m_{\text{зразка до прож.}}) \cdot 100\%$.

Для серії експериментів були вибрані такі співвідношення сульфату титану з карбамід-формальдегідним полімером – 1:1; 1:1,1; 1:1,2.

Концентрацію сульфату титану визначали методом комплексометричного титрування за рН=1-2 з індикатором ксиленоловим помаранчевим.

При обробці отриманих даних про зміну концентрації сульфату титану були одержані залежності концентрації сульфату титану від часу. Мольне співвідношення титану до полімеру – 1:1. Ці залежності були оброблені в координатах C , $\ln(C)$, $1/C$, $1/C^2 = f(\tau)$, де C – концентрація титану (г/л), τ – час з початку реакції (рис. 1.13-1.20, табл. 1.5-1.9).

Таблиця 1.5 – Результати експерименту з визначення зміни концентрації титану за температури 80⁰С

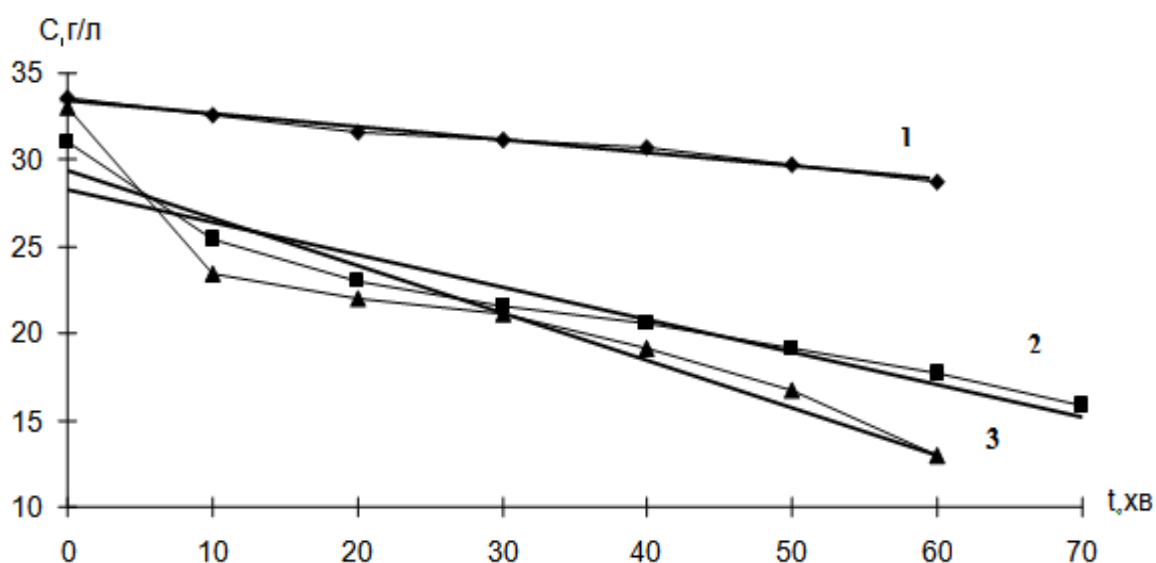
№ проби	Об'єм вісмуту на титрування, мл	C_{Ti} , г/л	$\ln(C)$	$1/C$	$1/C^2$
1	13,0	33,530	3,51	0,029	0,00089
2	13,2	32,572	3,48	0,030	0,00094
3	13,4	31,614	3,45	0,032	0,00100
4	13,6	30,656	3,42	0,033	0,00110
5	13,8	29,698	3,39	0,034	0,00113
6	14,0	28,740	3,35	0,035	0,00120

Таблиця 1.6 – Результати експерименту з визначення зміни концентрації титану при температурі 90 °С

№ проби	Об'єм вісмуту на титрування, мл	C_{Ti} , г/л	$\ln(C)$	$1/C$	$1/C^2$
1	15,1	23,471	3,155766	0,043	0,0018
2	15,3	22,513	3,114093	0,045	0,0020
3	15,5	21,555	3,070608	0,046	0,0022
4	15,8	20,118	3,001615	0,050	0,0025
5	16,0	19,160	2,952825	0,052	0,0270
6	16,3	17,723	2,874863	0,056	0,0032
7	16,6	16,283	2,790306	0,061	0,0038

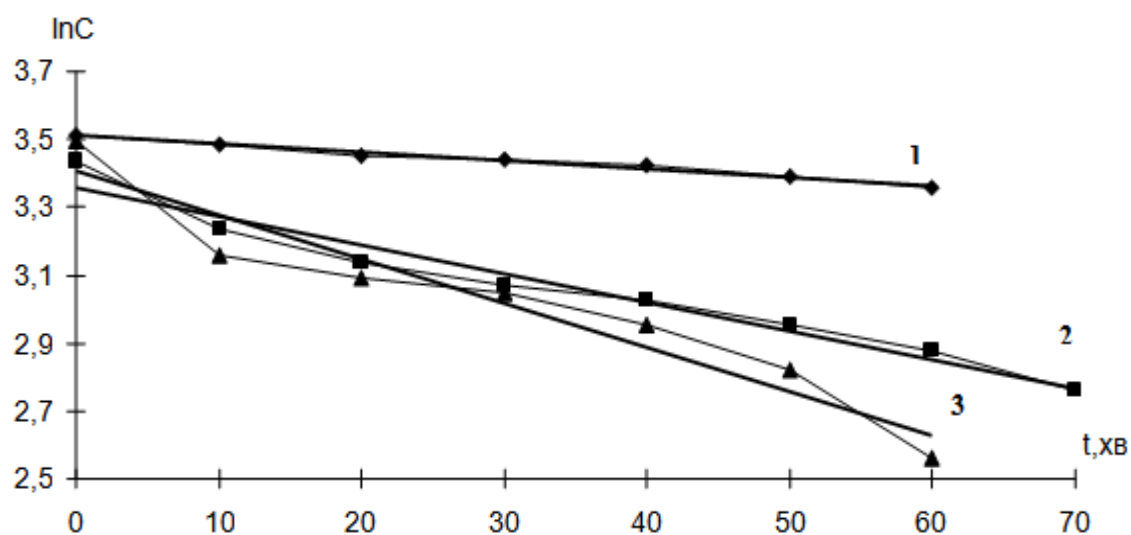
Таблиця 1.7 – Результати експерименту з визначення зміни концентрації титану при температурі 100 °С

№ проби	Об'єм вісмуту на титрування, мл	C_{Ti} , г/л	$\ln(C)$	$1/C$	$1/C^2$
1	17,2	32,55	3,48	0,03	0,0009
2	17,4	23,376	3,15	0,043	0,0018
3	17,6	21,5	3,07	0,047	0,0022
4	17,8	20,97	3,04	0,048	0,0023
5	18,0	19,53	2,97	0,051	0,0026
6	18,2	16,88	2,83	0,060	0,0035
7	18,5	15,23	2,72	0,066	0,0043



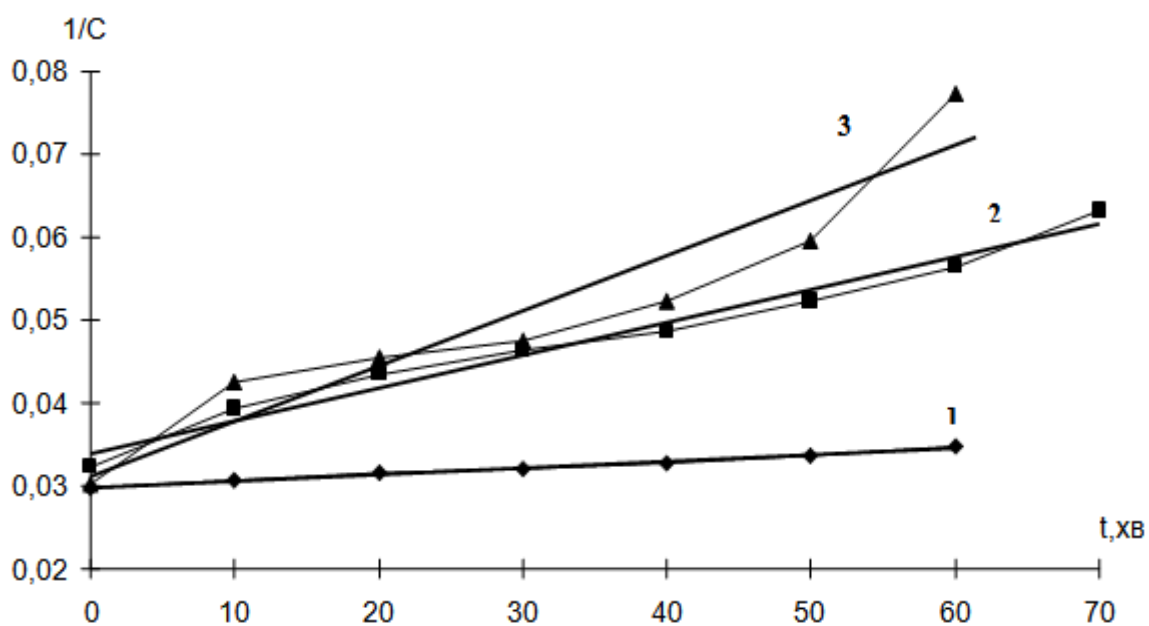
Температура: 1 – 80 °С, 2 – 90 °С, 3 – 100 °С; $Ti:KFP=1:1$ (мольн.)

Рисунок 1.13 – Зміна концентрації іонів титану у часі



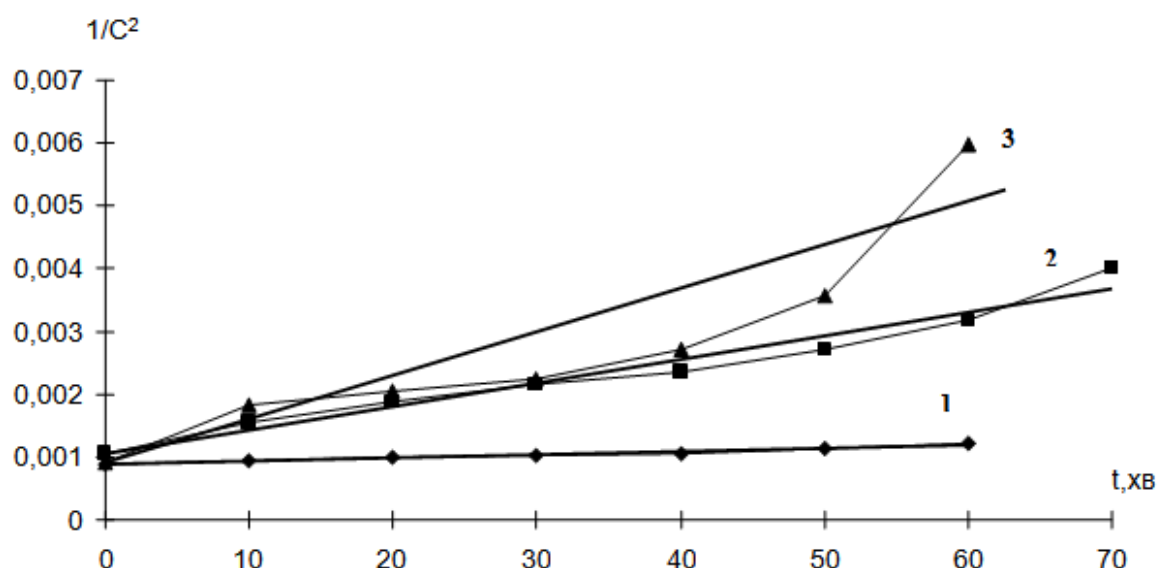
Температура: 1 – 80 °С, 2 – 90 °С, 3 – 100 °С; Ті:КФП=1:1 (мольн.)

Рисунок 1.14 – Залежність $\ln C$ від часу



Температура: 1 – 80 °С, 2 – 90 °С, 3 – 100 °С; Ті:КФП=1:1 (мольн.)

Рисунок 1.15 – Залежність $1/C$ від часу



Температура: 1 – 80 °C, 2 – 90 °C, 3 – 100 °C; Ti:КФП=1:1 (мольн.)

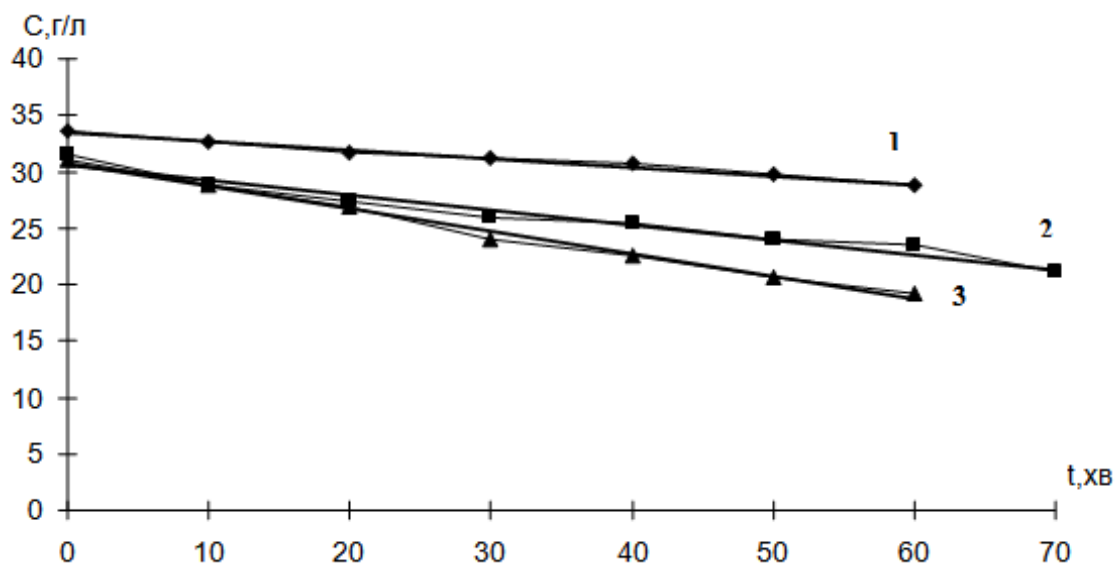
Рисунок 1.16 – Залежність $1/C^2$ від часу

Таблиця 1.8 – Результати експерименту з визначення зміни концентрації титану за температури 80⁰C та мольному співвідношенні Ti:КФП – 1:1,1

№ проби	Об'єм вісмуту на титрування, мл	C _{Ti} , г/л	Ln (C)	1/C	1/C ²
1	14,10	28,261	3,341	0,035	0,0013
2	14,30	27,303	3,307	0,037	0,00134
3	14,55	26,106	3,262	0,038	0,0015
4	14,70	25,387	3,234	0,039	0,0016
5	14,90	24,429	3,196	0,040	0,0017
6	15,10	23,471	3,156	0,043	0,0018

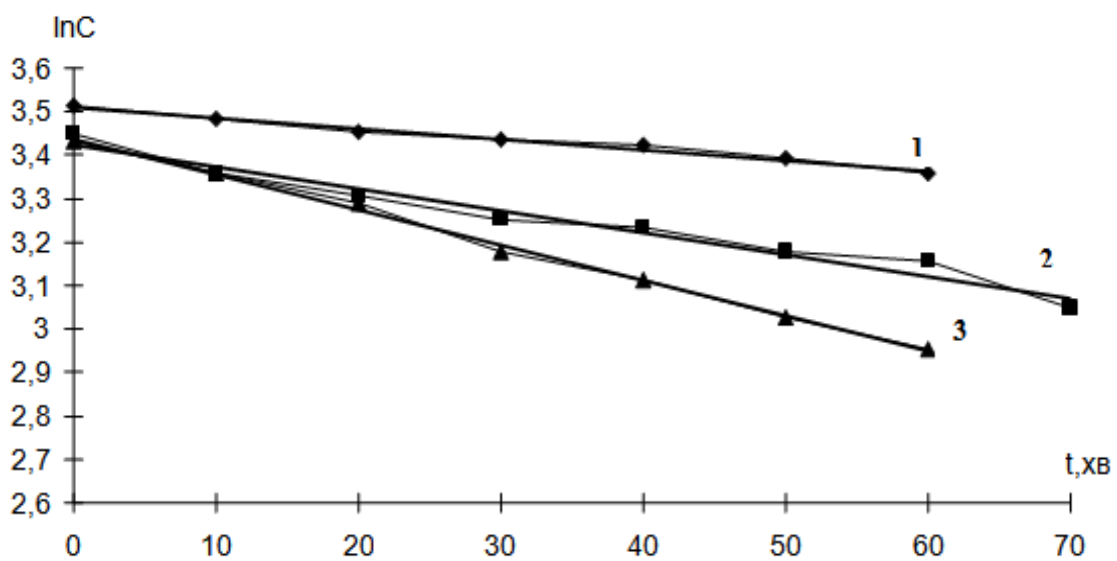
Таблиця 1.9 – Результати експерименту з визначення зміни концентрації титану при температурі 80 °C та мольному співвідношенні Ti:КФП – 1:1,2

№ проби	Об'єм вісмуту на титрування, мл	C _{Ti} , г/л	Ln (C)	1/C	1/C ²
1	14,0	28,80	3,360	0,035	0,0012
2	14,4	26,88	3,291	0,037	0,0014
3	15,0	24,00	3,178	0,041	0,0017
4	15,3	22,56	3,116	0,044	0,0020
5	15,7	20,16	3,004	0,050	0,0025
6	16,0	19,20	2,954	0,052	0,0027



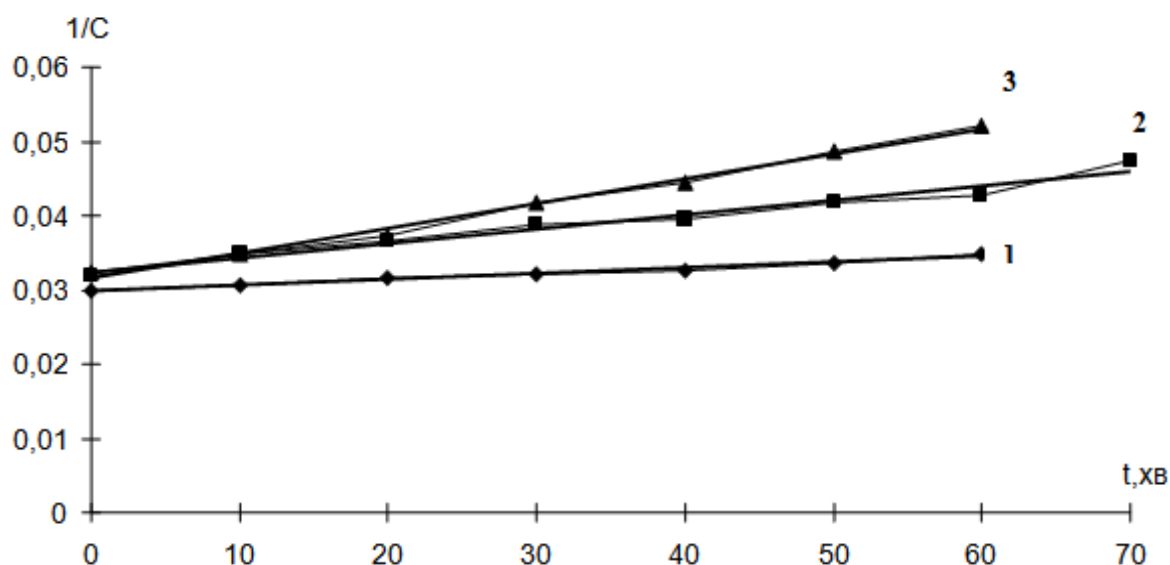
Температура – $80\text{ }^{\circ}\text{C}$; Тi:КФП: 1 – 1:1; 2 – 1:1,1; 3 – 1:1,2 (мольн.)

Рисунок 1.17 – Зміна концентрації іонів титану у часі



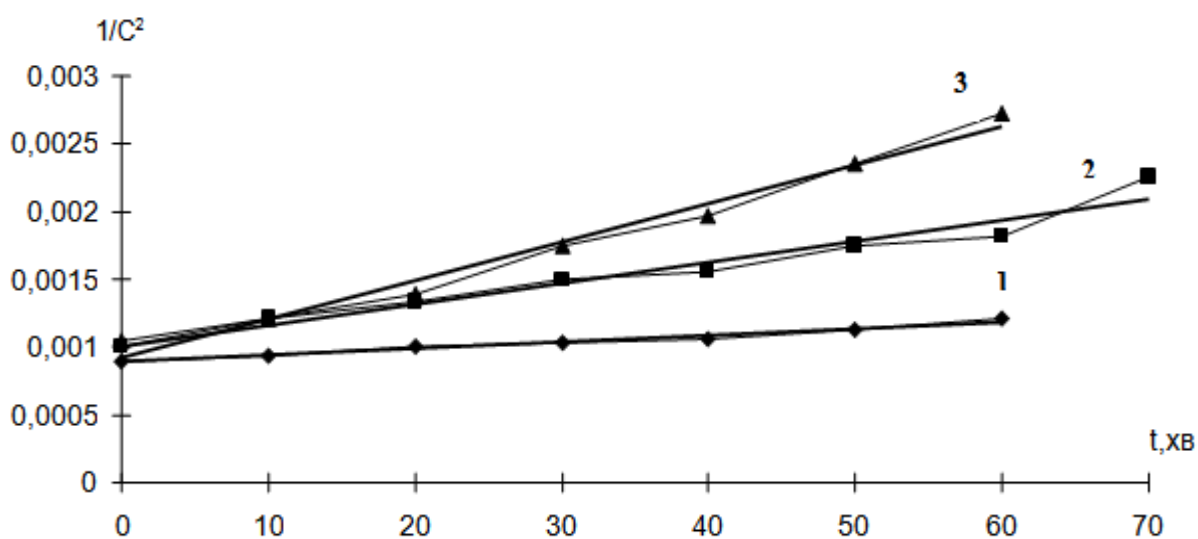
Температура – $80\text{ }^{\circ}\text{C}$; Тi:КФП: 1 – 1:1; 2 – 1:1,1; 3 – 1:1,2 (мольн.)

Рисунок 1.18 – Залежність $\ln C$ від часу



Температура – 80 °С; Ті:КФП: 1 – 1:1; 2 – 1:1,1; 3 – 1:1,2 (мольн.)

Рисунок 1.19 – Залежність $1/C$ від часу



Температура – 80 °С; Ті:КФП: 1 – 1:1; 2 – 1:1,1; 3 – 1:1,2 (мольн.)

Рисунок 1.20 – Залежність $1/C^2$ від часу

При цьому були отримані прямі в координатах $\ln(C) = f(\tau)$, що свідчить про перший порядок реакції.

Отримані після апроксимації залежностей C , $\ln(C)$, $1/C$, $1/C^2 = f(\tau)$ значення констант швидкості наведені в табл. 1.10. А зміна константи швидкості реакції від температури показана на рис. 1.21.

Таблиця 1.10 – Значення констант швидкості при обробці у різних координатах

Ti: КФП	t, °C	C ₀ , г/л	Константа швидкості (K) / достовірність апроксимації (R ²)			
			Ln(C)	1/C	1/C ²	C
1:1,0	80	33,53	0,00267/ 0,9871	0,0000733/ 0,9851	0,000005/ 0,9818	0,0783/ 0,9878
1:1,0	90	31,00	0,00843/ 0,9607	0,000642/ 0,9758	0,0000343/ 0,9638	0,1857/ 0,9188
1:1,0	100	33,00	0,0122/ 0,9225	0,008314/ 0,9016	0,0000683/ 0,8325	0,27167/ 0,8805
1:1,1	80	31,50	0,00514/ 0,969	0,0002/ 0,9654	0,0000157/ 0,9519	0,12714/ 0,9625
1:1,2	80	31,00	0,0085/ 0,9969	0,00023 /0,9935	0,0000282/ 0,9816	0,20167/ 0,9918
Середнє значення K/R ²			0,00739/ 0,96724	0,001892/ 0,96428	0,0000303/ 0,94232	0,1728/ 0,94828

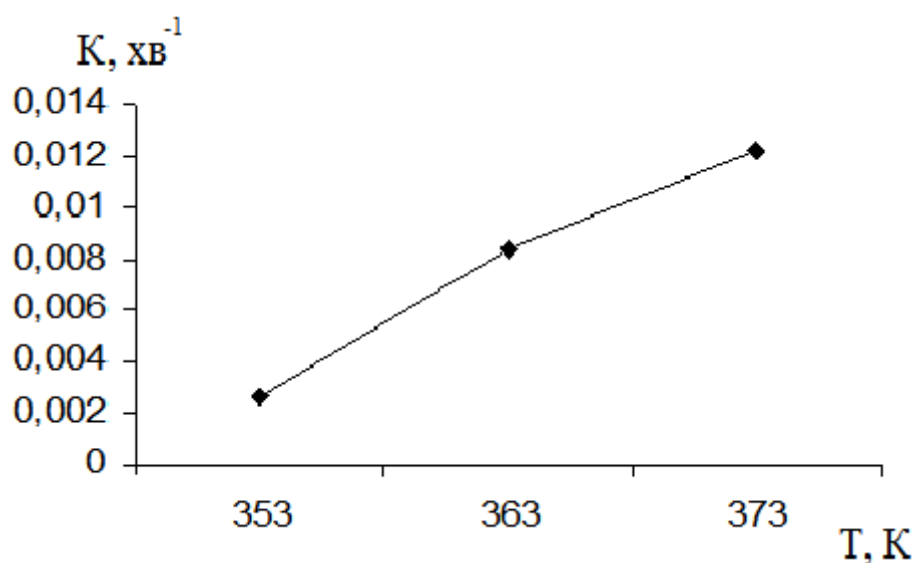


Рисунок 1.21 – Зміна константи швидкості реакції від температури

Як видно з таблиці 1.10 сходження значень констант швидкості спостерігається для залежності $\ln(C)=f(\tau)$. Таким чином, можна зробити висновок, що це реакція першого порядку.

Виходячи з наведених даних константа швидкості процесу одержання модифікованого двоокису титану приблизно дорівнює $K \approx 0,00739 \text{ хв}^{-1}$.

По даним залежності на рис. 1.21 побудований графік логарифму константи швидкості від зворотної температури (рис. 1.22).

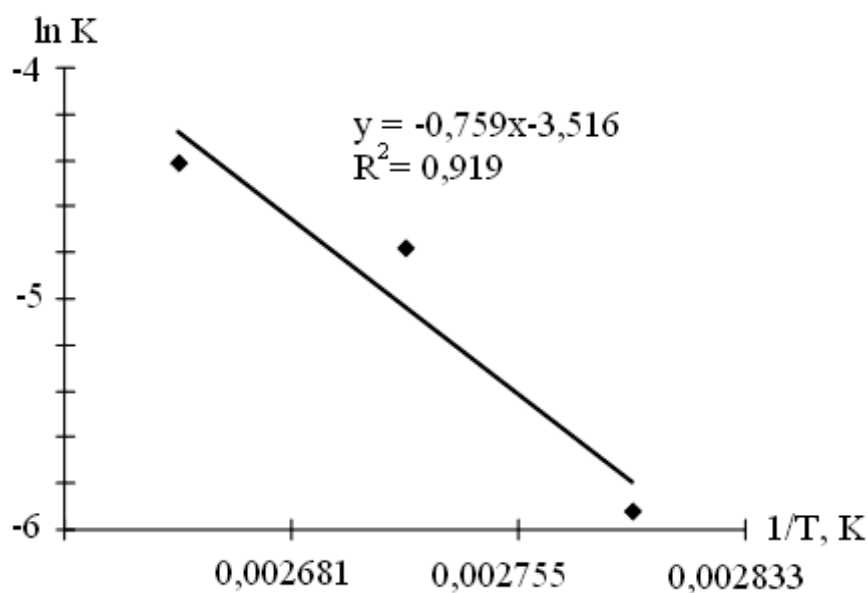


Рисунок 1.21 – Залежність логарифму константи швидкості від зворотної температури

На основі рис. 1.21 та таблиці 1.10 були визначені енергія активації та передекспоненційний множник, які рівні відповідно:

$$E = 83068,4 \text{ Дж/моль},$$

$$K_0 = 6,8511 \cdot 10^9 \text{ хв}^{-1}.$$

Тоді рівняння Арреніусу для даної реакції буде мати вигляд:

$$K = 6,8511 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{83068,4}{R \cdot T}} = 6,8511 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{9996,2}{T}} \quad (1.29)$$

1.6. Дослідження процесу утворення твердої фази

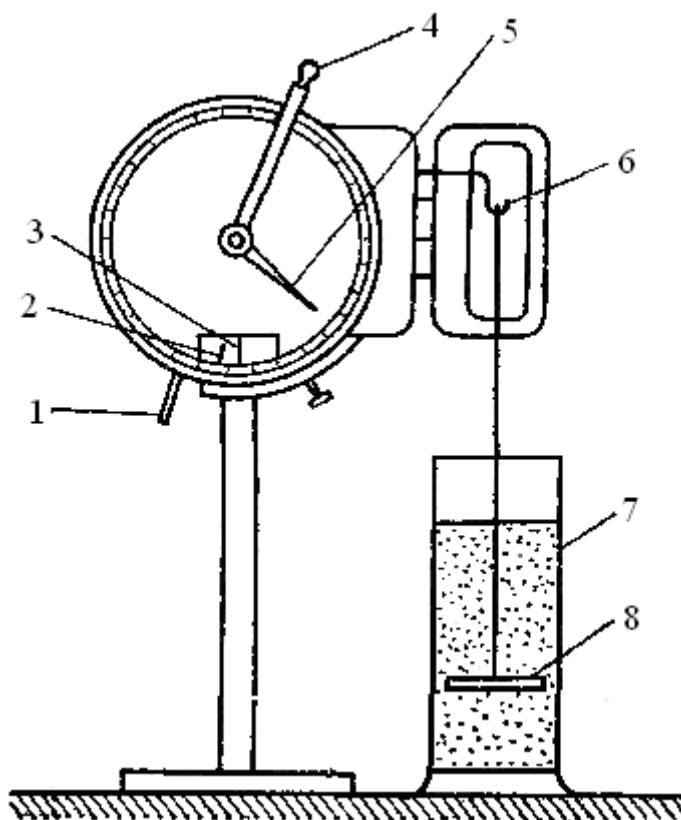
Дослідження було побудовано за принципом одержання дрібнодисперсних порошків двоокису титану. Одержання двоокису титану

було основане на вивченні наступних технологічних параметрів та їх вплив на ефективність добування:

- температура ведення процесу: 80 °C; 90 °C; 100 °C;
- мольне співвідношення іонів сульфату титану до карбамідоформальдегідного полімеру: 1:1; 1:1,1; 1:1,2.

На підставі цього були зроблені висновки про умови проведення процесу.

Для дослідження кінетики утворення твердої фази осаду гідролізу сульфату титану з карбамідоформальдегідним полімером використовували фотоелектроколориметр та торсіонні ваги (рис. 1.22).



- 1 – аретир; 2 – стрілка вагів; 3 – риска; 4 – важіль зрівноважування;
5 – стрілка циферблату; 6 – гачок для чашки; 7 – скляний циліндр;
8 – чашка.

Рисунок 1.22 – Схема торсіонних ваг

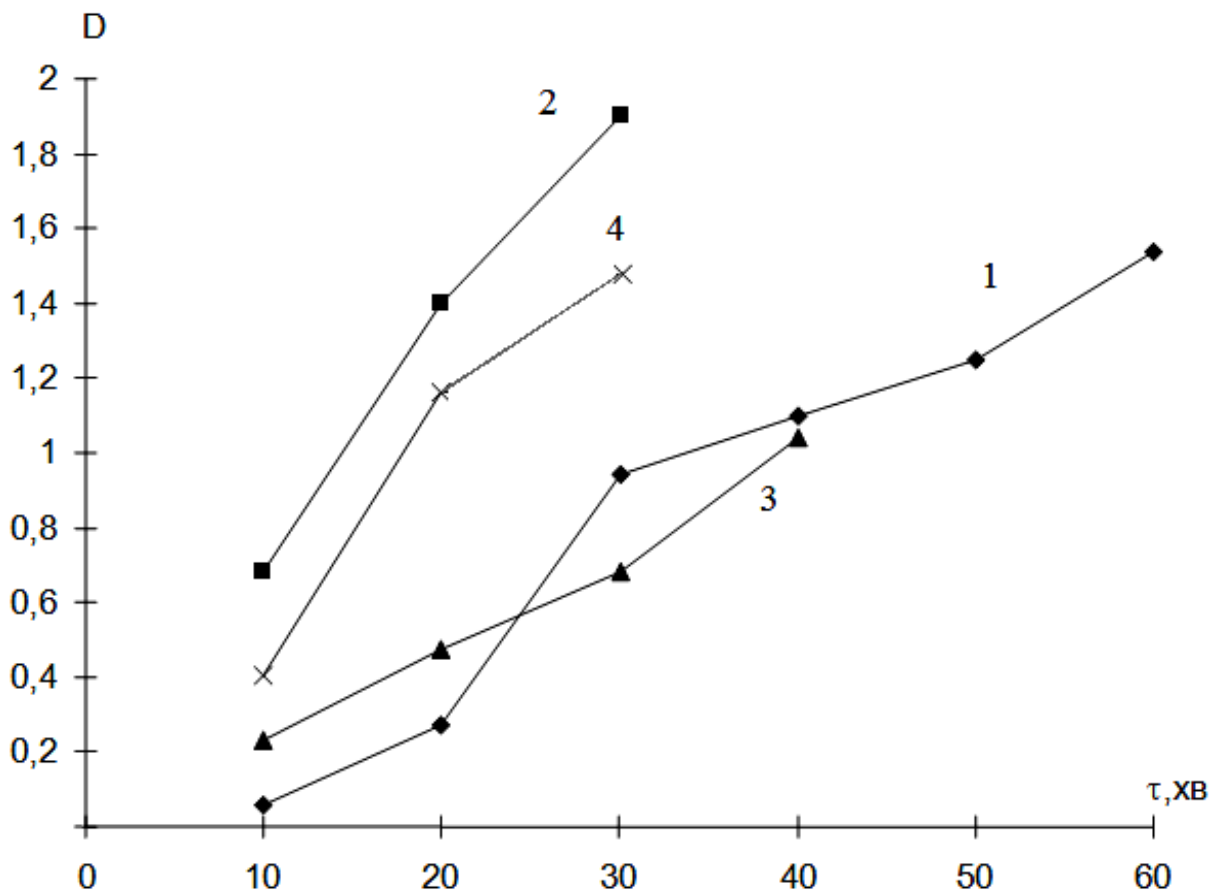
У фотоколориметрі визначення проводили в кюветах товщиною 10 мм та довжині хвилі 540 нм. Для кожного відібраного зразка проводили три

доследи та визначали середнє значення D . За формулою розраховували мутність τ .

При розрахунку функції F приймали, що показник заломлення дисперсійного середовища (вода) $n_0 = 1,333$, а частинок двоокису титану $n_1 = 2,3$. Довжина хвилі в даному середовищі знаходиться як:

$$\lambda = \frac{\lambda_{\text{вак}}}{n_0} \quad (1.30)$$

Таким чином були одержані залежності зміни оптичної густини від часу $D=f(\tau)$ (рис. 1.23). Мінімальна оптична густина відповідає найсвітлішій ділянці оригіналу, а максимальна густина відповідає найменш прозорій ділянці.



Температура: 80 °С.

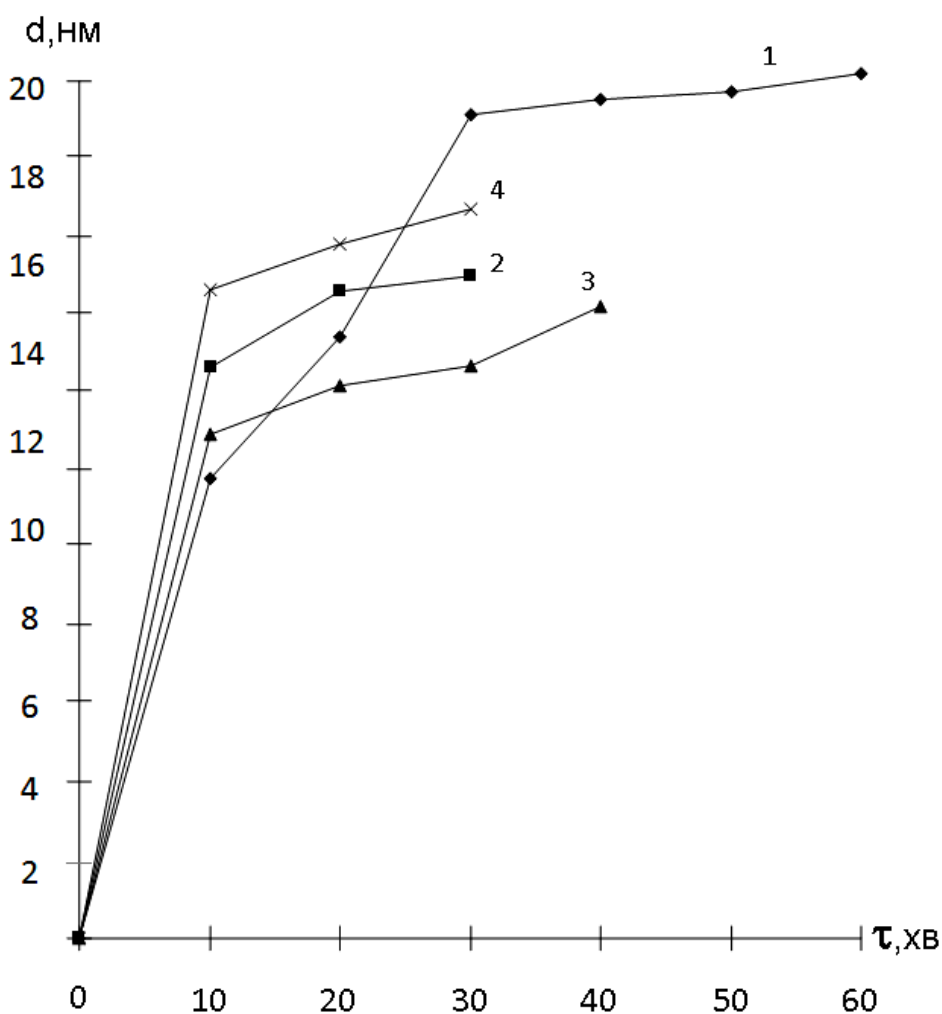
Ті:КФП: 1 – 1:1; 2 – 1:1; 3 – 1:1,1; 4 – 1:1,2 (мольн.)

Рисунок 1.23 – Залежність зміни оптичної густини зразка від часу

Залежність свідчить, що за температури 80⁰С та співвідношенні іонів титану до полімеру 1:1 отримано криву, яка відображає різке збільшення оптичної густини у середині процесу, тобто формується найбільша кількість часток.

За температури 90 ⁰С отримаємо зразок, який через 10 хвилин після початку процесу має найбільшу оптичну густину серед усіх зразків, тобто з часом вона різко збільшується.

Після проведення математичної обробки ми отримали залежність зміни діаметра часток титану від часу $d=f(\tau)$. Результати цієї залежності представлені на рис. 1.24.



Температура: 80 ⁰С;

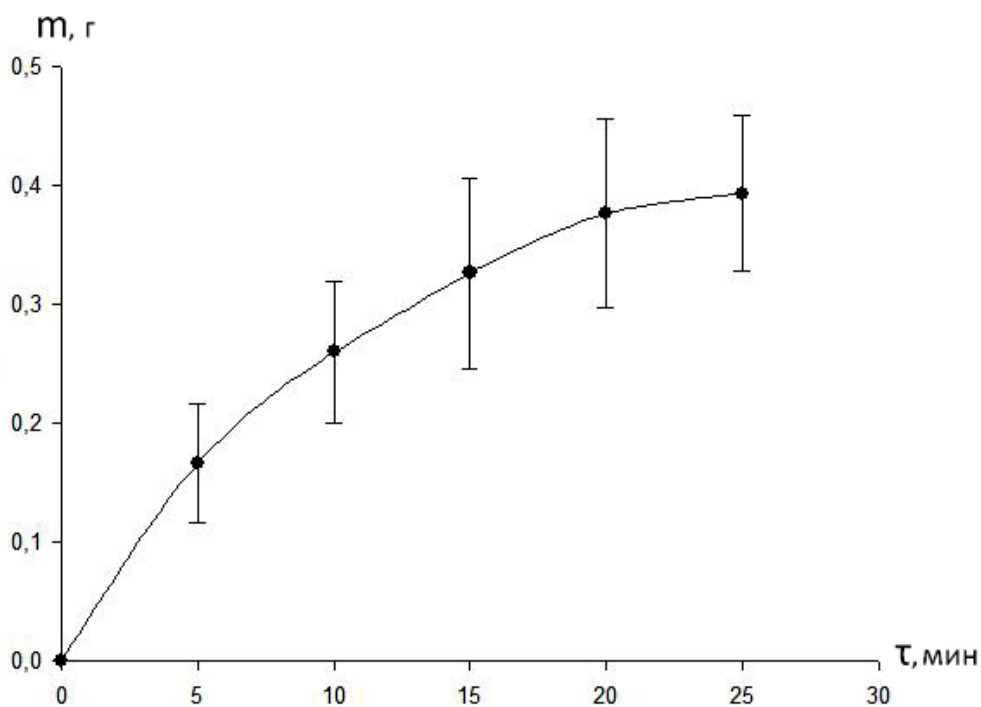
Ti:КФП: 1 – 1:1; 2 – 1:1; 3 – 1:1,1; 4 – 1:1,2 (мольн.)

Рисунок 1.24 – Залежність зміни діаметру часток від часу

Наведений характер одержаних залежностей дозволяє зробити висновок, що частинки найбільшого діаметру формуються при співвідношенні іонів полімеру до іонів сульфату титану – 1:1.

Температура осадження є важливим фактором що впливає на морфологію двоокису титану. Процес осадження являє собою реакцію нейтралізації, в результаті проходження якої реакційна маса розігрівається.

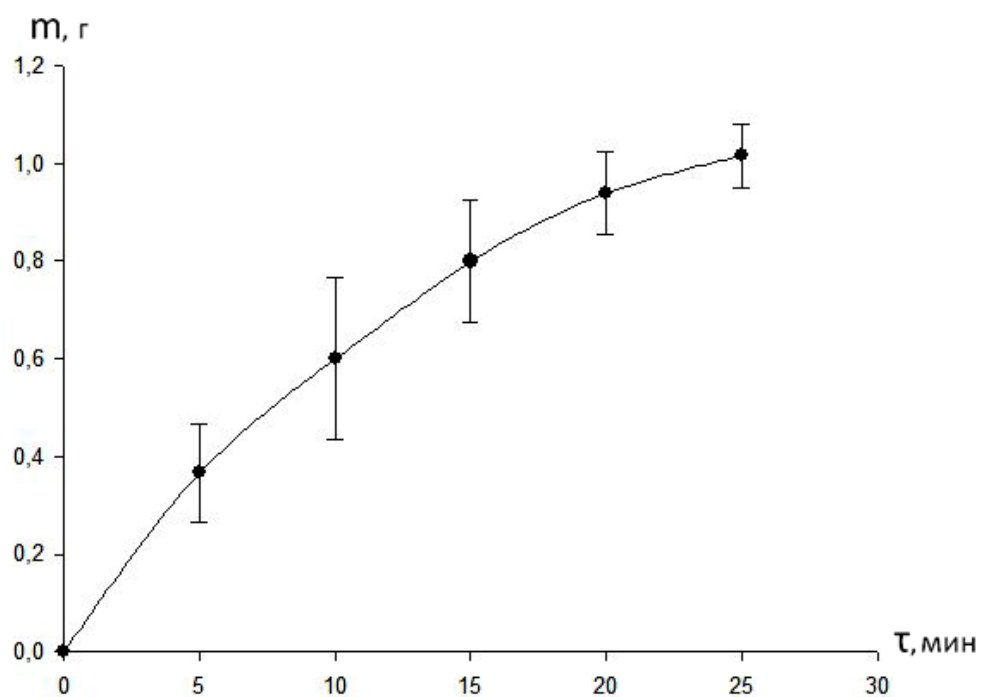
Після того, як частки стали достатньо великими і визначення їх діаметру за допомогою ФЕК стало неможливим, ми почали використовувати торсіонні ваги. За допомогою торсіонних вагів були одержані дані на основі яких були побудовані криві седиментації полідисперсної системи (рис. 1.25-1.27). Для побудування кривих седиментації було обрано співвідношення сульфату титану до карбамідоформальдегідного полімеру 1:1. При такому співвідношенні формуються частки найбільшого діаметру та максимально швидко.



Температура: 80 °С;

Ti:КФП: 1:1

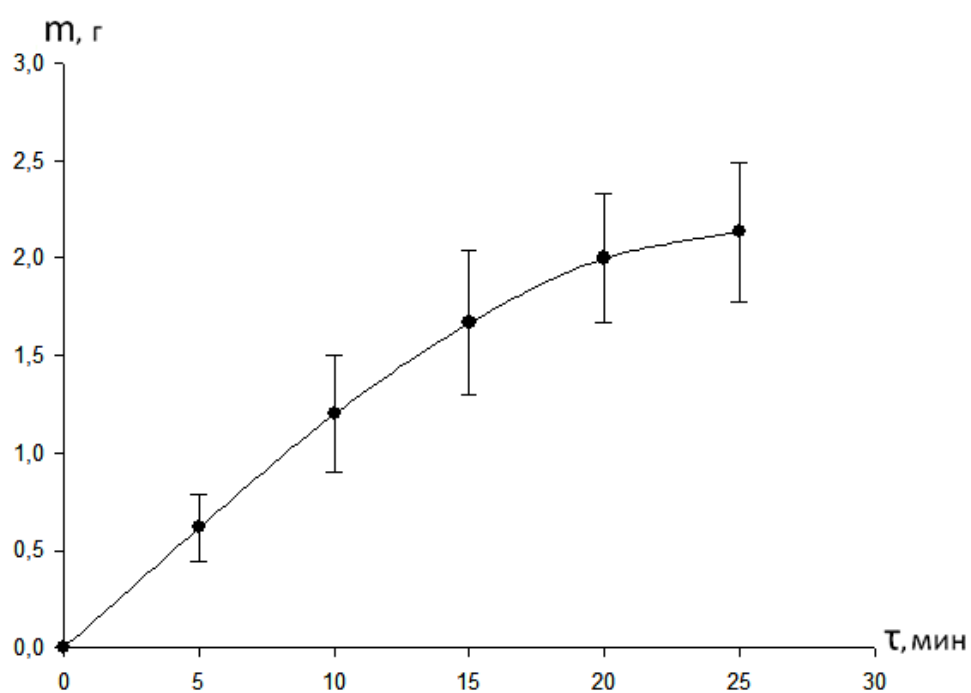
Рисунок 1.25 – Крива седиментації полідисперсної системи



Температура: 90 °С;

Ti:КФП: 1:1

Рисунок 1.26 – Крива седиментації полідисперсної системи



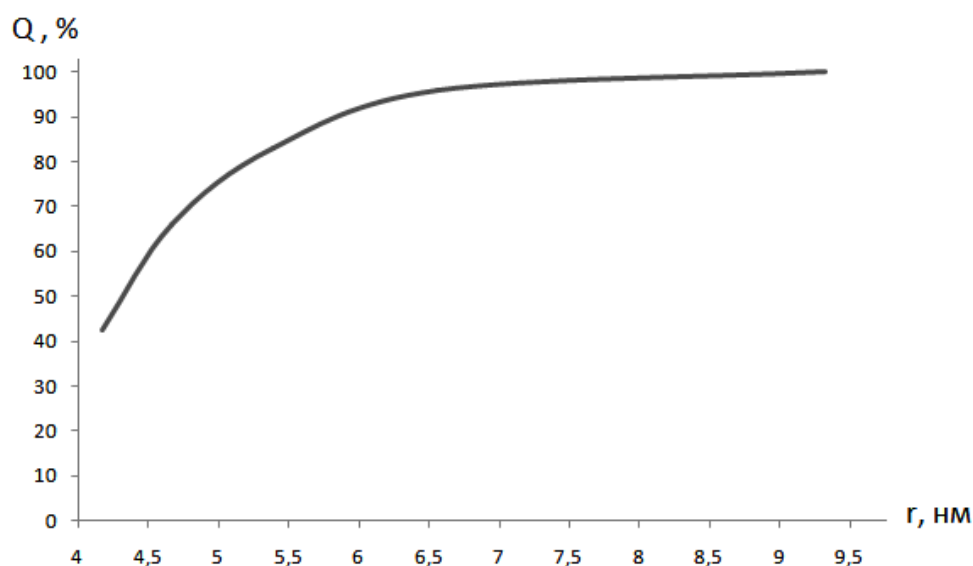
Температура: 100 °С;

Ti:КФП: 1:1

Рисунок 1.27 – Крива седиментації полідисперсної системи

Аналіз отриманих даних показує, що маса двоокису титану з початку збільшується, а з часом виходить на певне значення. Температура впливає на масу часток прямопропорційно – зі збільшенням температури маса збільшується. За високої температури швидко утворюється велика кількість часток малого діаметру, які погано фільтруються та швидко забивають фільтруючий елемент, тому краще отримувати частинки більшого діаметру, щоб мати змогу максимально виділити двоокис титану з розчину.

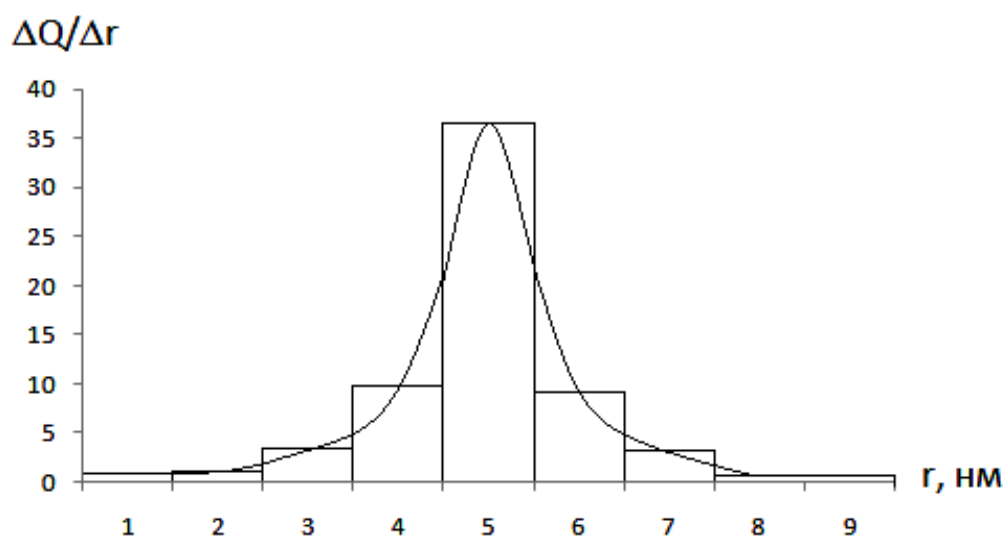
Після обробки кривих седиментації були одержані інтегральні та диференційні криві розподілу часток за розмірами (рис. 1.28-1.33).



Температура: 80°C;

Ti:КФП: 1:1

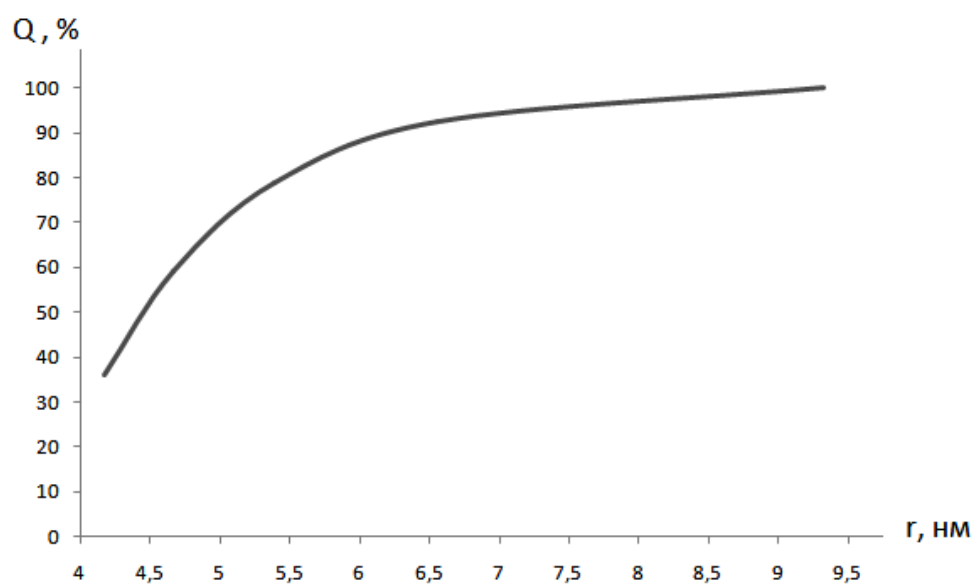
Рисунок 1.28 – Інтегральна крива розподілу часток за розмірами



Температура: 80⁰С;

Ti:КФП: 1:1

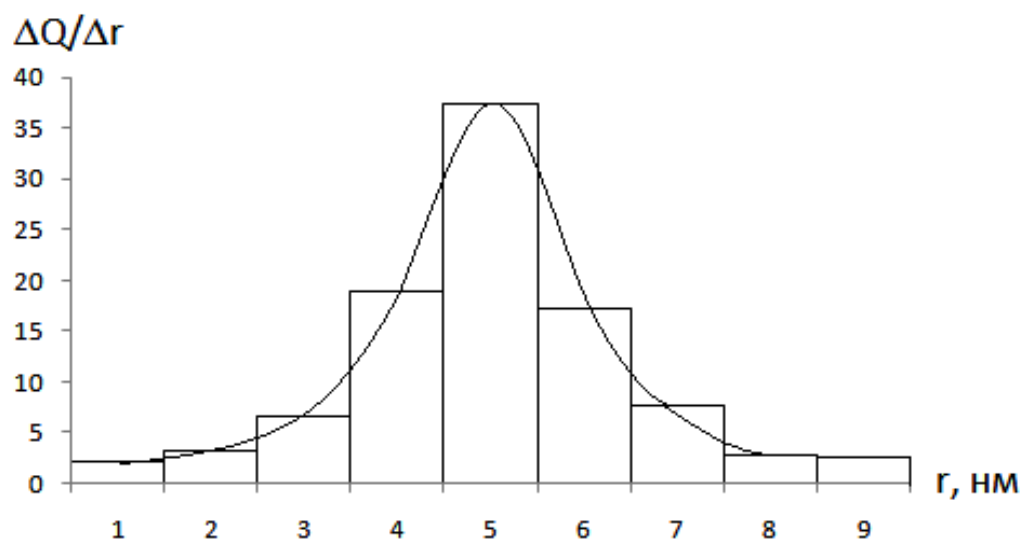
Рисунок 1.29 – Диференційна крива розподілу часток за розмірами



Температура: 90⁰С;

Ti:КФП: 1:1

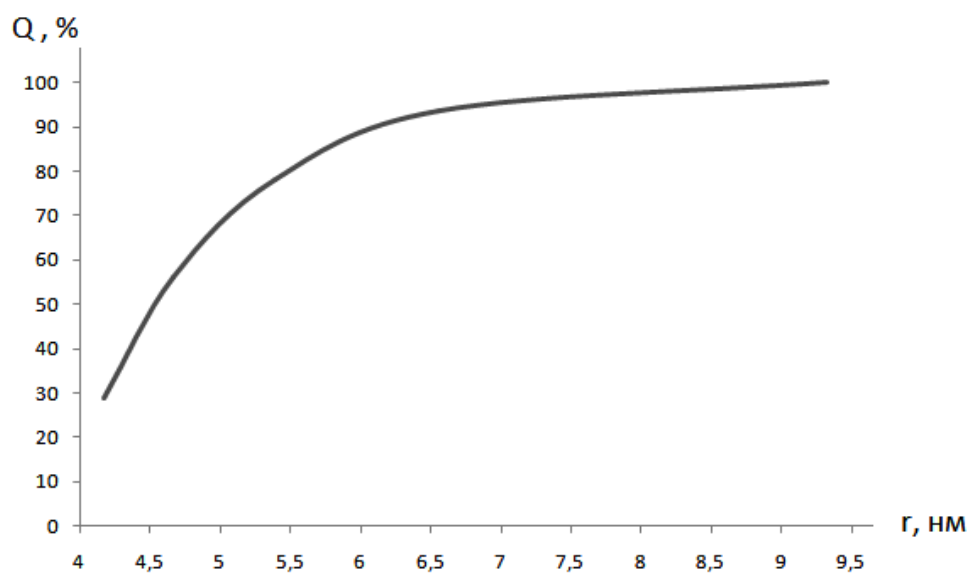
Рисунок 1.30 – Інтегральна крива розподілу часток за розмірами



Температура: 90⁰С;

Ті:КФП: 1:1

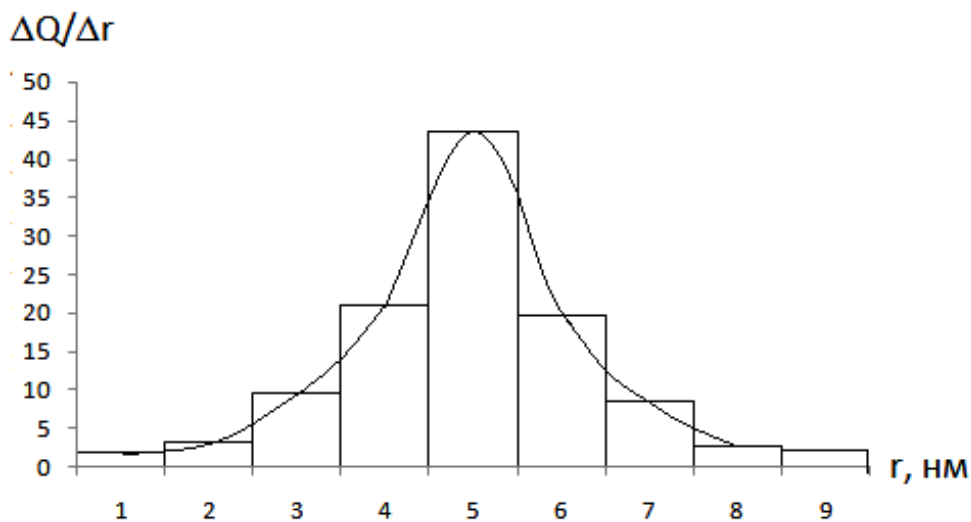
Рисунок 1.31 – Диференційна крива розподілу часток за розмірами



Температура: 100⁰С;

Ті:КФП: 1:1

Рисунок 1.32 – Інтегральна крива розподілу часток за розмірами



Температура: 100°C;

Ti:КФП: 1:1

Рисунок 1.33 – Диференційна крива розподілу часток за розмірами

Наведений характер одержаних залежностей дозволяє зробити висновок, що синтез більш монодисперсного, ніж в інших випадках, осаду відбувається за температури 80 °С, тому ця температура є оптимальною для ведення процесу.

1.7. Характеристика синтезованих продуктів

В ході експериментальних досліджень проводились дослідження умов одержання високодисперсного двоокису титану, дослідження умов модифікування нанодисперсних часток двоокису титану, визначали вплив поверхневої обробки TiO_2 на його властивості. Також проводили дослідження по удосконаленню процесу модифікації TiO_2 карбамідоформальдегідним полімером.

Таким чином запропонована технологія виробництва двоокису титану включає наступні стадії:

1. Окиснення сульфату титану(III) $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ у сульфат титану(IV) $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ шляхом додавання перекису водню H_2O_2 по краплях за постійного

перемішування до моменту зміни кольору з темно-сірого до безкольорового.

2. Осадження твердої фази двоокису титану за температури реакційної суміші 80-60⁰C, pH = 2 та інтенсивного перемішування, шляхом введення в реактор розчину аміаку або карбаміду. При цьому, лімітуючою стадією процесу є стадія гідролізу карбаміду, тому контролюючи цю стадію можна регулювати швидкість утворення двоокису титану та отримувати золі із заданим розміром часток.

3. Модифікування одержаного осаду шляхом додавання в реакційну суміш розчину формаліну та карбаміду в заданих кількостях та пропорціях. Поверхнєве модифікування оксидів металів є перспективним способом покращення властивостей одержаного продукту. Застосування у якості модифікатора карбамідоформальдегідного полімеру дозволяє покращити зносостійкі властивості покриття із застосуванням модифікованого продукту (у разі використання двоокису титану у лакофарбовій промисловості).

4. Відділення одержаного осаду методом фільтрування.

5. Промивання осаду (дослідами доведено, що ефективним є 3-5 кратне промивання до вмісту летучих речовин у продукті не більше 0,3%).

6. Сушіння готового продукту.

Обладнання, яке необхідне для дослідження основних стадій синтезу, є дуже простим та серійно випускається.

Запропонований метод має ряд переваг:

1. Можливість одержання високодисперсних часток з фотокаталітичними властивостями.

2. Низькі витрати електроенергії, за рахунок ведення процесу синтезу за низьких температур.

3. Відносно низькі ціни на застосовані реактиви та устаткування.

4. Впровадження технології не потребує придбання устаткування особливої конструкції

5. Відсутня необхідність у спеціалізованих приміщеннях.

6. Процес може циклічно повторюватись до повного виходу корисного продукту.

7. Розроблена технологія дає можливість керувати розмірами часток у ході синтезу за рахунок зміни температури реакційної суміші та тривалості процесу осадження.

При розмірі часток 0,2 мкм сума розсіяного світла для всіх довжин хвиль максимальна, при збільшенні розміру частки від 0,25 до 0,3 мкм розсіювання блакитного світла швидко знижується, але розсіювання зеленого і червоного практично не змінюється. Проте, при діаметрі часток 0,15 мкм спостерігається максимальне розсіювання синього, в той час, як розсіювання червоного і зеленого значно нижче.

Одержаний TiO_2 володіє підвищеною світлостійкістю, тобто зберігає свій колір під впливом світлових променів. Вироби, які вкриті двоокисом титану, в процесі експлуатації, особливо зовнішнього застосування, не змінюють свій первинний колір під впливом ультрафіолетових променів природного світла і джерел штучного освітлення. Одержані зразки мають частинки з вузьким розподілом по розмірах, мікрофотографія зразку представлена на рис. 1.34.

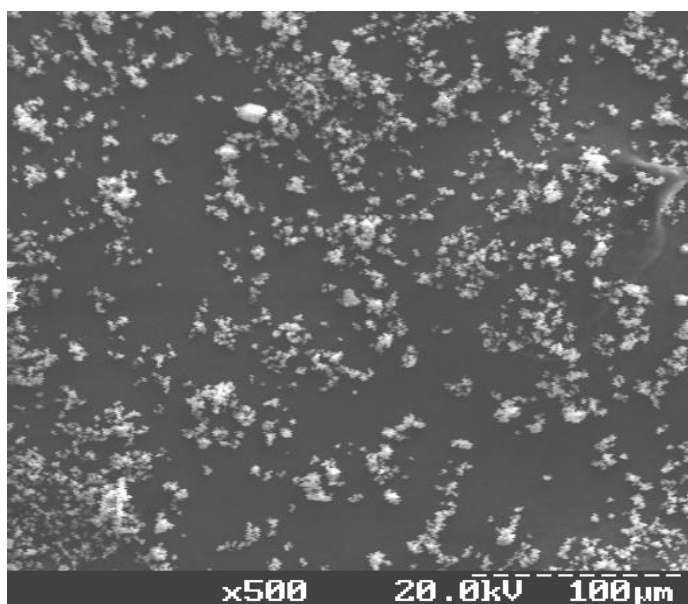


Рис. 1.34. Мікрофотографія синтезованого зразку двоокису титану

З метою визначення можливої області застосування двоокису титану був здійснений порівняльний аналіз порошків промислового та лабораторного зразка, а саме: для виробництва лакофарбових матеріалів, пластмас, штучних шкір та плівкових матеріалів (табл. 1.11).

На підставі порівняльного аналізу фізико-хімічних властивостей пігментів заводського та лабораторного зразка, можна зробити висновок про застосування одержаного порошку в тих же областях, у яких використовуються заводські порошки [45].

Таблиця 1.11. – Порівняльний аналіз порошків промислового та лабораторного зразка

№	Найменування показника	P-01	P-02	Лабораторний зразок
1	Масова доля двоокису титану, % не менше	98,0	93,0	98,0
2	Масова доля рутильної форми, % не менше	95,0	95,0	0,95
3	Масова доля летучих речовин, % не більше	0,5	0,5	0,3
4	Масова доля водорозчинних речовин, % не більше	0,4	0,3	0,4
5	Питомий електричний опір водної суспензії, Ом·см, не менше	Не нормується		
6	pH водної суспензії	6,5-8,0	6,8-8,0	7,3
7	Залишок на ситі з сіткою 0045, %, не більше	0,15	0,03	0,09
8	Залишок на ситі з сіткою 016, %, не більше	Відсутній		
9	Розбілююча здатність, ум. од., не менше	1500-1600	1600-1700	1700
10	Покривність, г/м ² , не більше	40,0	40,0	38,0
11	Диспергованість, мкм, не більше	Не нормується	15,0	15,0

На основі представленої таблиці можна зробити висновок, що синтезований продукт може бути застосований у виробництві кремнійорганічної емалі для будівництва, гуми, білого бетону,

лакофарбових матеріалів, зокрема вододисперсних з високою атмосферостійкістю, пластмас, штучної шкіри, плівкових матеріалів.

1.8. Правила безпеки при роботі з двоокисом титану

Двоокис титану – білий порошок, що жовтіє при нагріванні, термічно та хімічно стійкий, не реагує з водою, розведеними кислотами і лугами, гідратом аміаку. Повільно розчиняється в концентрованій сірчаній кислоті.

Продукт не гігроскопічний, при зберіганні не злежується.

Запах – відсутній.

Температура плавлення – 1640⁰С (з розкладанням).

Температура кипіння – не досягається. За іншим даними 2500-3000⁰С

Негорючий.

Не утворює пари в стандартних умовах.

Густина – 4,26 г/см³ (рутил).

Значення рН водяного розчину – 6,5-8,0 (1:10 суспензія у воді).

У воді – не розчиняється. Не розчиняється в органічних розчинниках, у розведених мінеральних кислотах (крім плавикової) і розведених розчинах лугів. Повільно розчиняється у концентрованій сірчаній кислоті, концентрованих розчинах лугів, насиченому розчині КНСО₃.

Речовина термічно та хімічно стабільна.

Речовина амфотерна (володіє властивостями дуже слабкої кислоти та слабкого лугу). Відновлюється, реагує з галогенами, взаємодіє з аміаком і пероксидом водню (Н₂О₂), утворюючи ортотитанову кислоту Н₄ТіО₄ (жовтого кольору). При нагріванні з аміаком утворює ТіN. При сплавці або спіканні з оксидами, карбонатами металів утворюються титанати і подвійні оксиди. З воднем, вуглецем, активними металами (магній, кальцій, натрій) ТіО₂ при нагріванні відновлюється до нижчих оксидів. Із хлором при нагріванні у присутності відновників (вугілля) утворює тетрахлорид ТіСl₄.

Не полимеризується.

Несумісний з магнієм, літієм, цинком, кальцієм, калієм, натрієм, сильними кислотами та лугами; калієм перхлоратом і алюмінієвим порошком одночасно.

Речовини, контакт із якими може викликати небезпечну реакцію – відсутні.

Небезпечні продукти розкладання – відсутні.

Застосовується у виробництві:

– лакофарбових матеріалів різних типів, включаючи архітектурні, індустриальні та експлуатаційні покриття у водні і органічно розчинних системах, для інтер'єрних і екстер'єрних покриттів;

- паперу різних видів;
- харчового впакування;
- ущільнювачів, виробів для настінних покриттів, пластмаси;
- каучуків, гуми, виробів з гуми;
- штукатурних і цементних сумішей;
- фармацевтичних і косметичних препаратів (для марки R -111).

Пігментний двоокис титану упаковують у сталеві фляги; сталеві, картонно-навивні, фанерні, фанерні з поліетиленовим вкладишем барабани; дерев'яні, дерев'яні з поліетиленовим вкладишем, поліетиленові, паперові, із прогумованої тканини бочки. Допускається впаковувати пігментний двоокис титану в м'які спеціалізовані контейнери разового використання.

Пігментний двоокис титану транспортують усіма видами транспорту у критих транспортних засобах. Допускається транспортування продукції, упакованої в м'які спеціалізовані контейнери, у відкритих транспортних засобах.

Пігментний двоокис титану зберігають у закритих складських приміщеннях за температури навколишнього середовища від -40 до +40⁰С. Допускається зберігання продукції, упакованої в м'які спеціалізовані контейнери, на відкритих майданчиках.

Тару укладають у штабелі висотою не більш 3 м на підбивки або дерев'яні піддони.

Клінічна картина гострого отруєння відсутня. Двоокис титану відноситься до речовин переважно фіброгенної дії.

Шляхи потрапляння двоокису титану до організму: при вдиханні аерозолі, випадковому проковтуванні, влученні на шкіру і в очі. Не викликає, як правило, виражених симптомів роздратування шкірних покривів і слизоватих оболонок очей.

Має дратівну дію на верхні дихальні шляхи.

При роботі необхідно уникати прямого контакту із продуктом. Дотримувати правил особистої гігієни.

Спецодяг (сукняний костюм), спецвзуття (гумові чоботи), засобу захисту рук, протипиловий респіратор ШБ-1 «Лепесток», захисні окуляри.

Параметри, які повинні обов'язково контролюватися:

1. Повітря робочої зони: ГДК пилу пігментного двоокису титану – 10 мг/м³, IV клас небезпеки.

2. Атмосферне повітря: орієнтовно безпечний рівень впливу (ОБРВ)=0,5мг/м³, клас небезпеки не встановлений.

3. Вода водних об'єктів господарсько-питного та культурно-побутового призначення: ГДКв=0,1мг/л (по титану), клас небезпеки – IV. показник, що лімітує, шкідливості (ЛПВ) – загальносанітарний.

4. Атмосферне повітря населених пунктів: рентгенофлуоресцентний метод з напівпровідниковим детектором (по титану).

5. Повітря робочої зони: полярографічне визначення за МУ №4796-88, фотометричне визначення за МУ № 1626-77, спектрографічне визначення по МУ №2717-83.

6. Шкірні покриви: затверджені методи виміри не виявлені.

7. Харчові продукти: затверджені методи виміри не виявлені.

Необхідні дії за аварійних ситуацій:

1. Загального характеру: ізолювати небезпечну зону у радіусі 50 м і не допускати сторонніх. У зону аварії входити в захисному костюмі та протигазі. Усунути джерела вогню та іскор, не курити.

2. При витоку, розливі і розсипи: місце розсипу засипати піском, забруднений пісок зібрати в поліетиленові мішки та передати на поховання в місця, погоджені з місцевими СЕС. Забруднена ділянка промити водою. Зробити вимір ГДК.

3. При пожежі: засоби пожежогасіння – вода. Не рекомендується гасіння компактними струменями води. Не наближатися до палаючих упакувань. Нейтралізувати.

Заходи першої допомоги:

1. При вдиханні – свіже повітря, при погіршенні стану викликати лікаря.

2. При впливі на шкіру і влученні до очей – промити проточною водою.

3. При проковтуванні – рясне пиття води, активоване вугілля [46].

РОЗДІЛ II

ЗАСТОСУВАННЯ ДВООКИСУ ТИТАНУ У ЯКОСТІ СКЛАДОВОЇ АНТИБАКТЕРІАЛЬНОГО ПОКРИТТЯ ІНКУБАЦІЙНИХ ЯЄЦЬ

Випробовування синтезованого двоокису титану також проводилось і фахівцями в області сільського господарства.

Проблема якості інкубаційних яєць є вельми актуальною для племінного птахівництва початку ХХІ сторіччя. Активна селекція на високу яєчну і м'ясну продуктивність, вплив негативних чинників абіотичного (ксенобіотики, токсиканти, відхилення від усталених технологій утримання і годівлі) і біотичного (патогенна мікрофлора) походження, а також стресові навантаження на птицю призводять до значних втрат продукції репродукторних господарств внаслідок погіршення захисних властивостей біокерамічного шару шкаралупи і шкаралупних мембран інкубаційного яйця. Це обумовлює підвищення рівня вторинної контамінації яєць патогенами вірусного та бактеріального походження, порушення метаболізму ембріонів, що розвиваються, підвищену летальність разом зі зниженням рівня природної резистентності молодняку. Втрати господарств, обумовлені останнім чинником, сягають 13-15% від сумарної кількості племінного яйця [47-51].

2.1. Структурні і фізіологічні характеристики біокерамічного захисного шару пташиного яйця

Птахівництво має найбільший потенціал в аспекті швидкого насичення ринку України високоякісною м'ясною продукцією і дієтичними

яйцями. Головною умовою, що дозволяє повністю використовувати потенціал птахопоголів'я, є знання специфіки основних біохімічних і фізіологічних процесів, які відбуваються в організмі птахів; закономірностей біохімічних механізмів, що забезпечують підтримку метаболізму на високому рівні, оскільки з їхньою допомогою можна цілеспрямовано впливати на процеси підвищення продуктивності і поліпшення якості продукції [52-57].

У той же час, використання сучасних високопродуктивних яєчних кросів спричинює і деякі негативні наслідки. Так, відомий американський фахівець в галузі птахівництва G. Fasenko зазначає, що однією з важливих проблем, яка має винайти вирішення в майбутньому, є попередження притаманного сучасним високопродуктивним кросам птиці, зокрема тим, що вирізняються «надшвидкісним» ростом, погіршення якості інкубаційних яєць і, як наслідок, виводимості [58].

Однією з актуальних проблем залишається зниження якісних показників інкубаційних яєць, одержуваних від птахів вищезазначених кросів [59-61]. Погіршення якісних показників пов'язано в першу чергу з порушенням морфолого-біохімічних параметрів захисних структур яєць - шкаралупи і шкаралупних мембран, що призводить до бою яєць, підвищення відходу і контамінації інфекційними агентами молодняку птиці, а також зниження показників імунної резистентності останньої [62-63].

Провідний дослідник в галузі інкубації та ембріогенезу свійської птиці Д. Дімінг відмічає, що незважаючи на накопичений до цього часу значний обсяг знань про яйця птахів взагалі, ми знаємо дуже мало про особливості, притаманні яйцям птиці модернових кросів [64]. До того ж, основний масив даних щодо біології розвитку пташиних ембріонів отриманий з використанням в якості об'єкту досліджень кросів птиці 50-х-60-х років і, таким чином, інкубатори, які використовують нині, оптимізовані саме під цю птицю [64]. З того часу техніка інкубації

принципово не змінилася, через що особливої уваги потребують проблеми стимуляції інкубаційних яєць, керування процесом ембріогенезу та біобезпеки.

Молекулярні механізми порушень обміну речовин в ембріонах птахів в онтогенезі, викликані негативним впливом типових ксенобіотиків хімічної природи, якими є всі сучасні біоцидні препарати, вивчені недостатньо. Малодослідженою залишається і проблема змін параметрів метаболізму ембріонів внаслідок негативного впливу біоцидних препаратів на фоні змінених морфологічних характеристик інкубаційних яєць [65-67].

Специфіка онтогенезу птахів полягає у тому, що ембріон розвивається поза материнським організмом у зовнішньому середовищі. Дуже жорсткі умови, що об'єднують, з одного боку, відсутність у зовнішньому середовищі придатних для живлення ембріона речовин, а з іншого, вплив на ембріон безлічі несприятливих абіотичних і біотичних факторів (перепади температури, вологості, складу газової атмосфери, токсиканти, мікроорганізми і т.д.) обумовили появу у ході еволюції такої складної захисної системи для розвитку ембріонів, як пташине яйце [68]. До складу яйця входять, крім ембріона, запаси поживних речовин (білки і ліпіди) і складна система захисних бар'єрів, призначена для підтримки відносної сталості внутрішнього середовища, захисту ембріона від контамінації мікроорганізмами, газообміну.

Захисна система складається зі шкаралупи і над- і підшкаралупних оболонок. Шкаралупа є вторинною оболонкою яйця, що безпосередньо граничить із зовнішнім середовищем, і виконує захисну функцію і функцію газообміну [69]. Завдяки мінералізації шкаралупа має високу міцність при тому, що товщина її невелика. Сферична форма яйця дозволяє протистояти різким поштовхам і нерівностям ґрунту чи гнізда. Така форма яйця робить його при відносно невеликій товщині шкаралупи дуже міцним, стійким до статичних навантажень, витримуючи тиск до 3,4 кг/см².

Для успішного розвитку ембріона потрібно постійне надходження кисню для дихання і виділення вуглекислого газу [70]. Газообмін здійснюється досить ефективно завдяки наявності в шкаралупі великого числа пор, що пронизують її, і сітчастої мікроструктури підшкаралупних мембран, а також унаслідок розташування бластодиску на мінімальній відстані від стінки яйця і утворення повітряної камери.

Наявність органічних (білково-полісахаридних) лінійних і розгалужених макромолекул перетворює шкаралупу яйця птахів у міцний, відносно легкий «біобетон» («біокераміку»), що складається приблизно на 95% з карбонату кальцію у виді кристалів кальциту (CaCO_3) і на 5% з органічного матеріалу, що міститься в основному у двох підшкаралупних мембранах і так званому органічному матриксі, локалізованому в самому мінералізованому шарі, або, іншими словами, у нативній шкаралупі [71-72].

2.2. Фізичні і хімічні методи передінкубаційної обробки яєць і стимуляції ембріогенезу

Якість яєць, призначених для інкубації – найважливіший показник для достовірного прогнозування виводимості і життєздатності потомства [73]. На якість яєць впливають різні фактори: годівля і умови утримання птиць, мікроклімат пташника, устаткування гнізд, тощо. Велике значення має чистота і цілісність шкаралупи [74].

Аналіз вітчизняної і зарубіжної літератури показав, що для обробки інкубаційних яєць застосовують як хімічні речовини так і фізичні біоцидні фактори: ультрафіолетове та іонізуюче випромінювання, ультразвук низької частоти, високочастотні електромагнітні поля, високотемпературну обробку, опромінення гелій-неоновим лазером [75-77].

Найбільш простим методом фізичної дезінфекції яєць є опромінення ртутно-кварцовими лампами типу ПРК-2, ПРК-7 протягом 2-30 хв. на відстані 0,8 м від інкубаційних лотків. Зокрема, для профілактики хвороби Марека у пташниках і інкубаторіях було запропоновано постійне знезаражування повітря ультрафіолетовими променями з попередньою фільтрацією [78]. Для дезінфекції яєць використовують також озон, що виробляється шляхом електросинтезу з кисню спеціальними озонаторами «Озон-2М», «Озон 2М-02». Обробку проводять при концентрації озону $0,5 \text{ г/м}^3$ протягом 60 хвилин за температури $15 - 20^\circ \text{C}$ і відносної вологості 50-70 % [79].

Запропоновано знезаражування яєць лазером ОКГ-12 при потужності випромінювання $0,3 \text{ мВт/м}^2$ [80]. Для попередження зараження яєць мікрофлорою їх дезінфікують парами формальдегіду в спеціальних камерах, контролюючи температуру (від 20 до 37°C) і відносну вологість (70-90 %) [81-82].

Обробка хімічними методами яєць передбачає застосування речовин, що мають бактерицидну, бактеріостатичну і фунгіцидну активність [83-84].

З хімічних засобів для дезінфекції широко застосовують луги, кислоти, окислювачі, хлормістичі та альдегідмістичі препарати, а також антибіотики. Однак, птахівники країн Західної Європи, Америки та ін. з розвитим птахівництвом відмовляються від цих препаратів, тому що більшість із них мають підвищену токсичність стосовно ембріонів, що розвиваються, а також виражену канцерогенну та алергенну дію на працівників інкубаторіїв [85].

Деякі з цих дезінфікуючих речовин, наприклад формальдегід, в умовах підвищеної вологості коагулюють поверхневий лізоцимний шар надшкаралупової оболонки, а інші, як наприклад глутаральдегід – зв'язують білкові компоненти кутикули яйця і тим самим інгібують її захисні властивості. У першому випадку пори яйця стають проникними для

інфекції, а в другому – ущільнюється верхній захисний шар і погіршується проходження газів усередину яйця, що негативно позначається на розвиток ембріона особливо в другий період інкубації, коли ембріони мають потребу в надходженні свіжого повітря [86].

До групи антибактеріальних сполук належать хімічні речовини, що знищують або пригнічують ріст мікроорганізмів. Ця група включає також консерванти та антисептики, а також, деякою мірою лікарські засоби, що вживаються для лікування інфекційних захворювань. Антибактеріальні сполуки можуть бути синтетичними чи натуральними.

Серед біологічно-активних органічних сполук, що мають здатність прямо чи опосередковано впливати на процеси метаболізму і, отже, життєдіяльність прокаріотичних і еукаріотичних організмів, важливе місце належить поверхнево-активним речовинам (ПАР). ПАР (синоніми детергенти, сурфактанти) являють собою хімічні сполуки, здатні адсорбуватися на поверхні розділу фаз з відповідним зниженням поверхневого натягу. Молекули типових ПАР складаються з гідрофобної і гідрофільної частин. Досить велика за розміром неполярна гідрофобна частина молекули (ліпофільна частина) звичайно являє собою алкільну чи алкіларильну вуглеводневу групу; гідрофільна частина молекули, що містить одну чи кілька полярних груп, завдяки дипольній взаємодії утримує молекулу в полярному середовищі. Внаслідок того, що в молекулах ПАР містяться як гідрофільні, так і ліпофільні ділянки, ці сполуки можуть взаємодіяти з різними клітинними структурами, у тому числі ліпідними двошаровими мембранами, негативно зарядженими ділянками капсули, клітинними стінками бактерій, білками вірусів і т. д. [87].

За хімічними властивостями ПАР підрозділяють на іоногенні та неіоногенні сполуки. На відміну від неіоногенних, іоногенні ПАР у водних розчинах практично цілком диссоціюють з утворенням іонів. Іоногенні ПАР у свою чергу поділяються на аніоноактивні (з адсорбційно активними

аніонами) і катіоноактивні (з адсорбційно активними катіонами). Амфолітні ПАР містять як кислотні, так і основні групи і в залежності від рН середовища виявляють себе аніоноактивними ($\text{pH} > 7$) чи катіоноактивними ($\text{pH} < 7$). До катіоноактивних ПАР належать, зокрема, четвертинні амонієві сполуки (ЧАС). Водні розчини ПАР утворюють особливий вид колоїдних систем, що мають важливе значення в прояві фізико-хімічних і біологічних ефектів цих сполук: поверхневої активності, миючій активності, здатності солюбілізувати неполярні речовини, денатурувати білки, порушувати структуру клітинних мембран, впливати на життєдіяльність бактерій і вірусів. ЧАС широко використовуються у ветеринарії і медицині як дезінфектанти, що мають протівірусні властивості. Як правило, вони добре розчинні у воді, малотоксичні для організму людини й інших ссавців. Найбільше значення для дезінфекції мають ЧАС з вираженими біоцидними властивостями, а також тропністю до ряду білків, у тому числі до гепарину і кератину. Перелік катіонних поверхнево-активних речовин, що застосовуються в складі композицій зі стерилізуючими і дезінфікуючими властивостями дуже великий. До основних представників ЧАС, що виявляють бактерицидні властивості, відносяться:

- алкілдиметилбензиламонійхлорид;
- цетилтриметиламонійбромід;
- N-Цетилпіридинійхлорид;
- N-Алкіл-N-етилпіперидинійетилсульфат;
- ізо-Октилфеноксietокси-2-етилдиметилбензиламонійхлорид;
- додецилдиметил-2-феноксietиламонійбромід (доміфенбромід);
- алкілди-(2-гідроксietил)-метиламонійхлорид.

У вітчизняному промисловому птахівництві знайшли застосування деякі дезінфектанти на основі ЧАС [88-89]. Найбільш розповсюдженими з них є наступні препаративні форми: «АТМ», «АТМ-арома», «АТМ-екстра», «Бактерицид», «ББ-1», діючою речовиною в яких є

триметилалкиламоній-хлорид (АТМ) і інші солі чотирьохзамінного амонію. Діючі речовини даних препаратів досить дешеві, оскільки вони являють собою переважно неочищені складні суміші близьких по будові сполук, що використовуються у великих обсягах у промисловості в якості антистатиків, модифікаторів поверхонь і інших реактивів технічного призначення. Зазначені препарати ефективні в боротьбі з колібактеріозом, пуллорозом, мікоплазмозом, хворобою Марека (ХМ), інфекційним ларинготрахеїтом (ІЛТ), синдромом зниження яйценосності (СЗЯ). Відзначимо, що ЧАС у високих концентраціях спричиняють біоцидну дію, а в малих стимулюють розвиток живих організмів. Ця закономірність є фундаментальною для всіх катіонних ПАР.

Однією з найновітніших біотехнологічних розробок є катіонні ліпосоми, до складу яких входять похідні четвертинного амонію, і які вважаються за найреакційноздатними з невірусних засобів транспорту генів до клітин еукаріотів. Можливість використовувати їх у якості транспортних систем для перенесення різних субстанцій *in vivo*, а також для пролонгування дії різних речовин обумовлена здатністю ЧАС взаємодіяти електростатично з негативно зарядженими поверхнями мембран клітин і макромолекулами, а також із притаманною їм гідрофобністю здатністю легко проникати до тканин і клітин. Для перенесення генів у комплексах з ДНК *in vivo* використовували ліпосоми DOTMA (N-1(2,3-диолеїлокси)пропіл-N,N,N-триметиламонійхлорид), DLS (суміш 1:1 диоктадециламідогліцилспермїдину і диолеїлфосфатидилетаноламіну (DOPE)), а також DDAB (диметилдиоктадециламоній бромід) і DOTAP в суміші 1:1 з холестеролом і DOPE і DDAB в суміші 1:1 з холестеролом. Вірогідно більш висока експресія в багатьох органах спостерігалась при використанні холестеролмістячих ліпосом DODAB (диоктадецилдіамоній бромід): Chol (Холестерол), DOIC (1-(2-(олеїлокси)-етил)-2-олеїл-3-(2-гідроксиетил) імідазолін хлорид) : Chol і DOTAP : Chol в порівнянні з іншими, та на відміну від ліпосом на основі

нейтральних ліпідів *in vitro*. Відомо, що холестерол сприяє підвищенню стабільності ліпосом в кров'яному руслі. Крім того, його використання підвищує наступну біодеструкцію ліпосом і значно підвищує ефективність трансфекції *in vivo* [90].

2.3. Біологічно-активні речовини (БАР) природного і штучного походження та їх використання у птахівництві

З розвитком біотехнології в останньому десятиріччі набуло актуальності використання різноманітних БАР з метою безпосереднього або опосередкованого керування ембріогенезом сільськогосподарських птахів [91-94].

Увага дослідників в останні 5-7 років привернув селен, як протиокислювальний чинник [95-97]. Яйця попередньо прогрівали в інкубаторі за температури 37,5⁰С і швидко занурювали в 6-8⁰С розчин селеніту натрію (2 мг на 4 л води), витримували 11 хвилин і знову переносили в інкубатор). Така обробка позитивно вплинула на ріст і фізіологічний розвиток ембріонів, активізувала гемопоез, збільшила кількість гемоглобіну, еритроцитів і лейкоцитів у крові.

В останнє десятиріччя увага фармакологів прикута до фулеренів, молекули котрих складаються із 60 атомів вуглецю (C₆₀) і являють собою майже ідеальні мікросфери діаметром 0,7 нм. Доведено, що фулеренам притаманна потужна противірусна активність [98].

Останнім часом увага дослідників прикута до БАР рослинного походження, що обумовлена у першу чергу доступністю сировини та надзвичайно широким спектром біостимулюючих та біоцидних активностей [99-100]. Найбільш поширеними лікарськими рослинами, які використовуються в птахівництві, зокрема в інкубації, і містять БАР переважно вторинного походження є такі:

1. Горіх волоський (*Juglans regia*). Екстрактам з горіху притаманна бактерицидна та противірусна активності. Нафтохінон юглол – антибіотик, що був отриманий із горіху, виявляє виражену інгібуючу дію щодо вірусу грипу А₂ та інших вірусів.

2. Елеутерокок колючий (*Eleuterococcus senticosus Maxim*). Посилює синтез РНК і виявляє адаптогенну дію.

3. Ехіноцея пурпурова, рудбекія пурпурна (*Echinacea purpurea Moench*), якій притаманні бактериостатична, фунгіцидна, вірусостатична та протизапальна активності. Стимулює макрофаги, гранулоцити, лімфоцити. Препарати ехінацеї належать до потужних рослинних стимуляторів імунної системи.

4. Золотий корінь (*Rhodiola rosea L*). Є потужним адаптогеном організму щодо негативних чинників

5. Лимонник китайський (*Schisandra chinensis (Turcz.) Baill*). Препарати виявляють стимулюючу, тонізуючу та адаптогенну дію. Використовують для підвищення загальної резистентності організму

6. Нагідки лікарські (календула) (*Calendula officinalis L*). Квітки календули застосовуються насамперед як антисептичний, бактерицидний та протизапальний засоби

7. Хмель звичайний (*Humulus lupulus L*). Суцвіття хмелю звичайного містять летку олію, флавоноїди, хмеледубильну кислоту, камеді, смоли, каротин, аскорбінову кислоту, спирти, органічні кислоти (ізовалеріанову, пеларгонову, каприлову). У них знайдено також холін, сесквітерпени, алкалоїд гумулон, лупулін, який виявляє бактерицидну властивість. Фенольні фракції хмелю звичайного мають естрогенні властивості. Застосовується як антисептичний та седативний засіб. Встановлено, що водні екстракти із хмелю пригнічують репродукцію вірусів псевдосказу, хвороби Н'юкасла і західного енцефаломієліту

Окремим рослинам притаманні специфічні види біологічної активності. Наприклад, екстракт з виноградних кісточок є одним з

найкращих джерел олігомерних протоантоціанідинів (ОПЦ), які належать до потужних антиоксидантів природного походження. Екстракт являє собою біофлавоноїдний комплекс, у вищій мірі біопридатний (швидко всмоктується та розподіляється по організму за лічені хвилини). Біофлавоноїди виноградних кісточок підвищують активність антиоксидативної системи шляхом стимулювання глутатіонредуктази і каталази, підвищують пул токоферолу, знижують рівень холестерола і ліпідів, особливо в період фізіологічних навантажень організму. Лише трохи поступається синтетичним антиоксидантам [101].

В останній час в птахівництві з успіхом використовують бетаїн [101]. Ця речовина з цукрового буряка функціонує як донор метильних груп та осмоліт. В останньому випадку бетаїн допомагає підтримувати на постійному рівні баланс води в клітині, що є вельми важливим, оскільки вода є ключовою ланкою в регуляції клітинного метаболізму птахів. Так, бетаїн поліпшує гідратацію клітини, стимулює синтез білку і таким чином поліпшує швидкість росту. Оскільки бетаїн є донором метильних груп, він забезпечує більше входження метіоніну в процеси синтезу білку і тим самим також підвищує рівень синтезу білку. Вкрай цікавим і важливим для практиків є показане явище залежності прояву ефекту бетаїну від інвайронментальних чинників. Так, рівень стимуляції бетаїном обмінних процесів у птиці одного кросу і віку найяскравіше виявляється (стимуляція виходу до 11,0% і вище) за умов потужного стресу (промислові умови утримання, висока щільність посадки, високий рівень патогенів, висока вологість і температура, забруднена підстилка тощо). Навпаки, за умов дотримання ветеринарно-санітарними нормами рівня патогенів, низькій щільності посадки птиці, контрольованій температурі та волозі, чистій підстилці стимулюючий ефект бетаїну складає не більше 1,2-1,4% від контролю.

Дещо в менших масштабах використовують у птахівництві БАР тваринного походження (у порівнянні з рослинними препаратами). Так,

американські дослідники проводили роботи, якими передбачався вплив на ембріон індиків пептиду YY (PYY), який належить до групи панкреатичних поліпептидних гормонів. Зазначений пептид вводили до інкубаційного яйця за технологією “*in ovo*” [102].

Каротиноїди, як натуральні пігменти з притаманною ним протирадикальною та антиокислювальною активністю, добре вивчені і широко застосовуються у птахівництві [103-104].

2.4. Технологія «Штучна кутикула»

Наведені негативні тенденції в сучасному племінному птахівництві вимагають нових підходів для їхнього подолання. Зокрема, один з перспективних підходів полягає в удосконаленні існуючих і розробці нових технологій інкубації, теоретичною основою яких є поліпшення за допомогою фізичних і хімічних чинників структурних і фізіологічних характеристик біокерамічного захисного шару інкубаційних яєць з метою оптимізації газообміну ембріону з навколишнім середовищем впродовж інкубації, попередження вторинної контамінації, поліпшення процесів обміну речовин ембріону і якості молодняку птиці [105-108].

Технологія «штучна кутикула» являє собою самовпорядковане полікомпонентне захисне покриття для відновлення бар’єрних властивостей біокерамічних структур шкарлупи і шкаралупних мембран, якому притаманні біоцидна (антибактеріальна та антивірусна) і біостимулююча дія стосовно ембріону, що розвивається. На поверхні яєць утворюється захисна газопроникна плівка завтовшки 0,5-5,0 мкм. У якості біоцидних речовин використовували ультра- і нанодисперсні частки металів та їх оксидів, зокрема двоокис титану TiO_2 у рутильній чи анатазній формах.

Загальна схема експериментальних досліджень наведена на рис. 2.1.

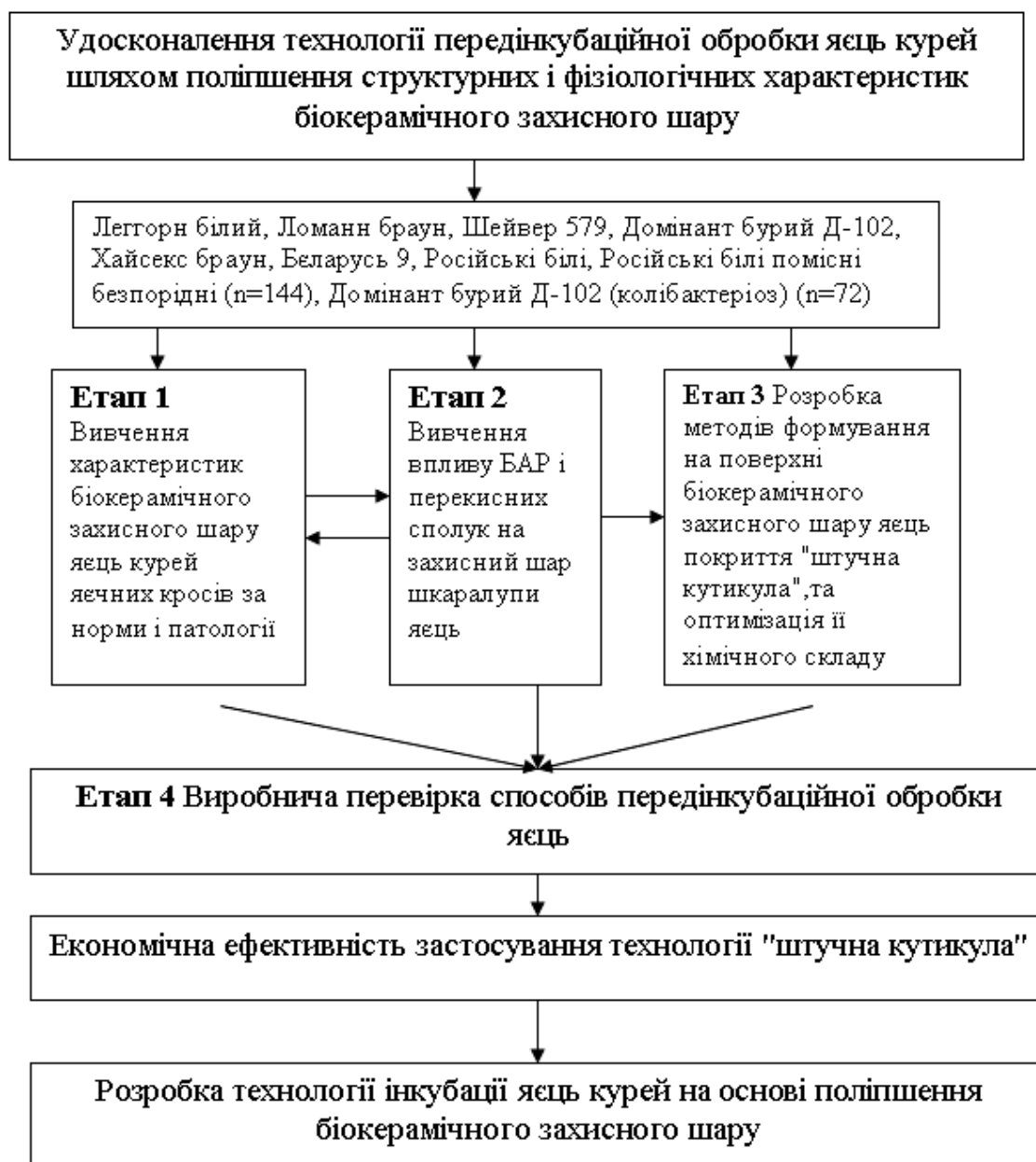


Рис. 2.1. Загальна схема досліджень

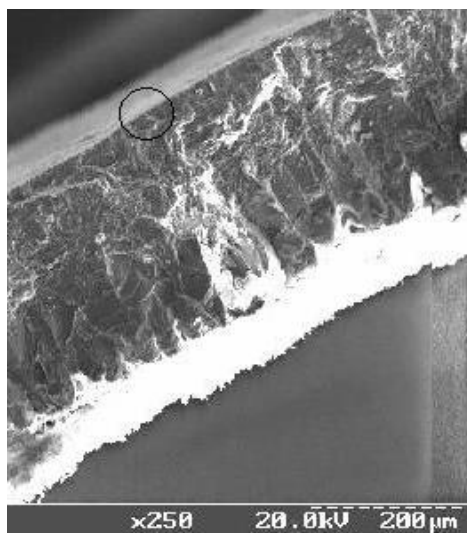
Фахівцями у області сільського господарства розроблений метод комп'ютерної обробки цифрових зображень, отриманих методом скануючої електронної мікроскопії, на основі кількісної оцінки мікродефектів, пор і мікрошпарин у шкаралупі кількість відповідних каналів у % (Y) на оброблених у графічному редакторі Visilog 6.11 цифрових зображеннях (рис. 2.2).

Особливості структури біокристалічного шару інкубаційних яєць та нестабільність її параметрів обумовлюють нестабільність газопроникності

зазначеного шару і як наслідок – порушення метаболізму ембріонів. Для попередження цього явища і розроблена технологія «тучна кутикула»

До складу рідкофазного препарату входять п'ять груп компонентів:

1. Матрична речовина (четвертинні сполуки амонію, хітозан);
2. Пероксидні сполуки (надоцтова кислота, НОК);
3. Біологічно-активні речовини (БАР), сполуки, багаті на енергію, амінокислоти;
4. «Енхансери» – сполуки, які полегшують транспортування БАР через біокерамічний шар шкаралупи;
5. Ультра/нано частки оксидів металів, яким притаманні фотокаталітичні властивості;
6. Мікроелементи.



А



Б

Рис. 2.2. Цифрові зображення біокерамічного шару курячого яйця (крос Ломанн браун); А – вихідне зображення; Б – оброблене у графічному редакторі (бінарізоване); кількість каналів Y, % (74 чорні)

Сутність технології «штучна кутикула» полягає в наступному:

1. Рідкофазний препарат наносять на поверхню інкубаційних яєць методами електророзпилення, фонофоретичним методом, або обприскуванням (рис. 2.3);

2. Пероксидні сполуки розрихлюють кальцитний шар шкаралупи, тим самим збільшують газопроникність і вологопроникність з одночасним знищенням патогенної мікрофлори;

3. Розчин висихає і утворює на поверхні яйця твердофазну газопроникну плівку («штучна кутикула»), збагачену на БАР та мікроелементи і ультра/наночастки оксидів металів (TiO_2);

4. Плівка, як і природна кутикула, регулює газопроникність шкаралупи з одночасним збагаченням ембріону БАР шляхом полегшеного транспортування останніх через біокерамічний шар;

5. Ультра/наночастки оксидів металів попереджують вторинну контамінацію яйця за фотокаталітичним механізмом.

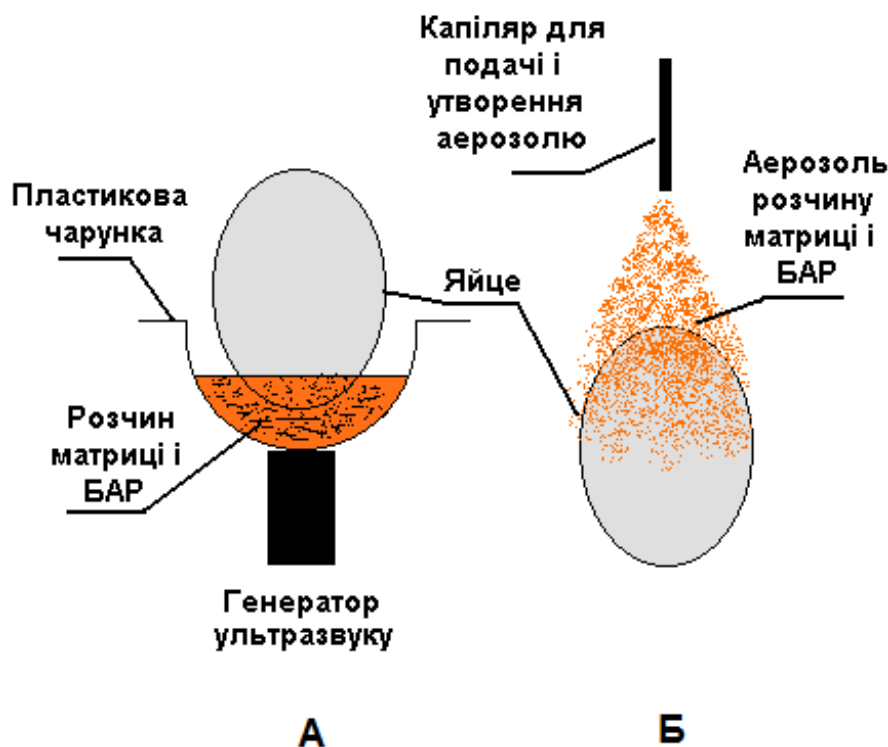


Рис. 2.3. Методи утворення «штучної кутикули»: ультразвуковий (А) і аерозольний (Б)

Структура природної і «штучної» кутикул яєць курей близькі за морфологічними ознаками (рис. 2.4).

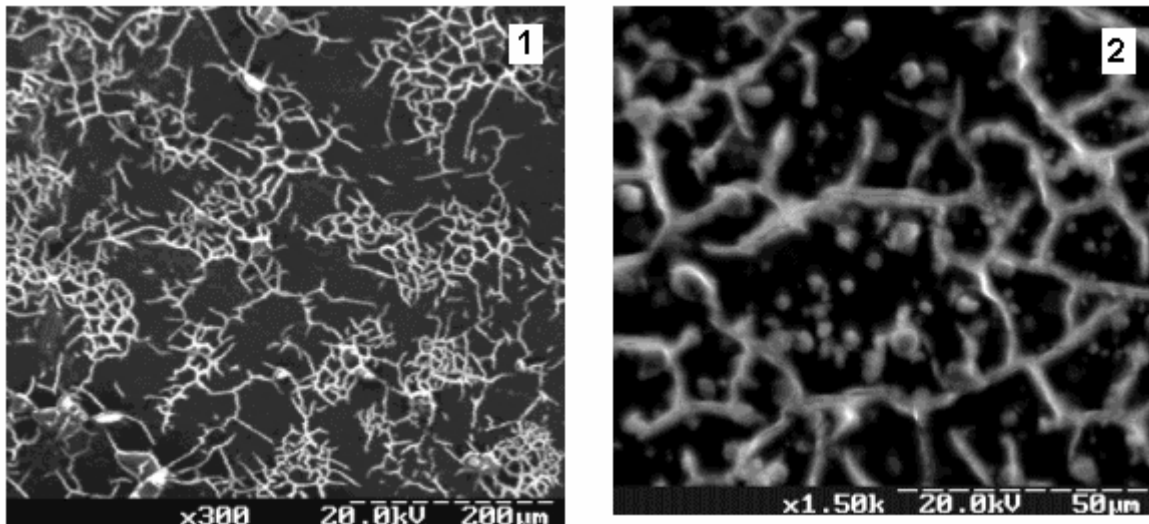


Рис. 2.4. Природна кутикула (1) і «штучна кутикула» (2) курячого яйця (Домінанат Д-102. Вид зверху. Скануюча електронна мікроскопія)

«Штучна кутикула» на рис. 2.4 (2) отримана за допомогою фонофоретичного (сонофоретичного) методу, який полягає у частковому зануренні яйця в робочий розчин ємкості ультразвукового апарату за оптимальних умов, якими є: частота 22 кГц, потужність 60-70 Вт, час ультразвукової обробки – 2-15 с.

Зокрема, фонофоретична обробка інкубаційних яєць курей кросу Домінант бурий Д-102 підвищує показник виводимості з вихідного значення 80,4% до 88,0% (+7,6). При цьому значно зростає газопроникність (до 1,91 з вихідного значення $1,48 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ с}$) (+0,43) за умов перенесення в середину яйця 79,2% БАР від сумарної кількості, нанесених на поверхню яєць.

За використання методу обприскування виводимість яєць підвищується на 6,1%. Останнє пов'язано з тим, що фонофоретичний метод забезпечує більш щільну і водночас тонку газопроникну плівку «штучної кутикули» (рис. 2.5).

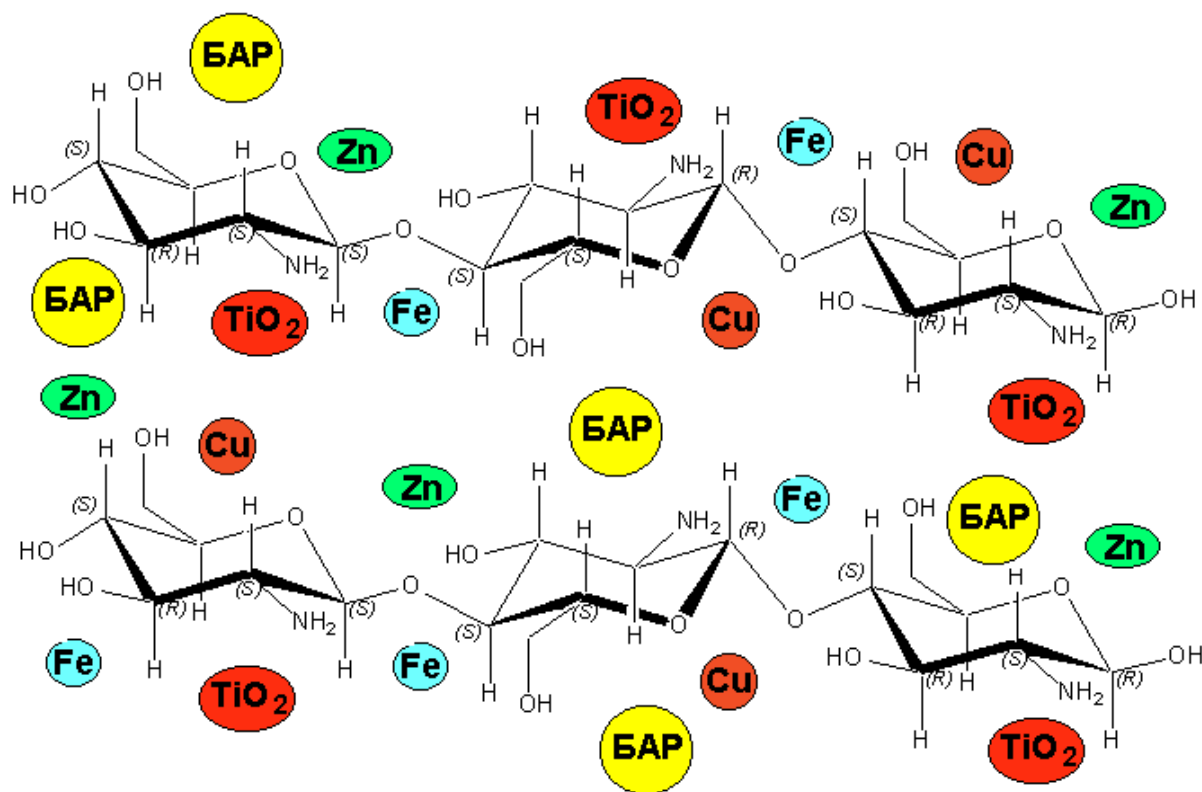


Рис. 2.5. Структура покриття «штучна кутикула» для інкубаційних яєць на основі хітозану

2.5. Результати експериментальних досліджень

На поверхні наночасток TiO_2 (50-500 нм) під дією світла видимого діапазону за фотокаталітичним механізмом піддаються руйнації органічні забруднювачі і гине патогенна мікрофлора (рис. 2.6).

Дослідження проводилась на дослідному господарстві «Бірки» Національної Академії аграрних наук України (с. Бірки, Зміївський район, Харківська область, Україна) в інкубаторі «Універсал 55» [109-110].

Виробничими дослідями з вивчення ступеня впливу технології «штучна кутикула» на виводимість яєць курей кросу Домінант бурий Д-102 доведено, що захисні покриття здійснюють суттєвий вплив на цей показник (табл. 2.1).

Так, результати аналізів виробничої перевірки свідчать, що поступове збільшення біологічно-активних інгредієнтів, які входять до складу

«штучної кутикули» призводить до підвищення показнику виводимості і збереженості курчат.

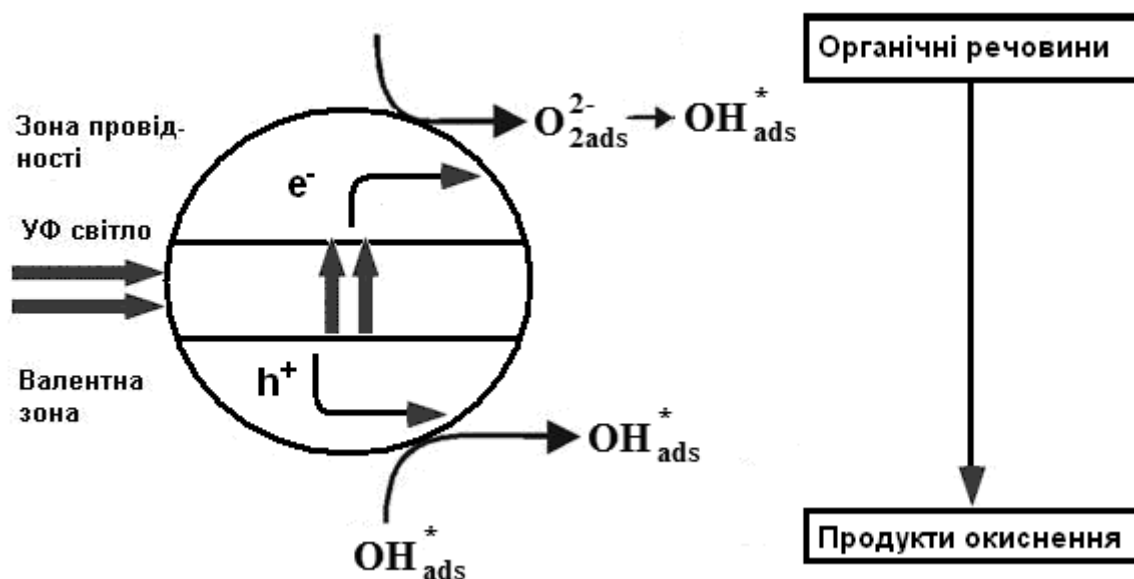


Рис. 2.6. Принцип дії напівпровідникового фотокаталізатора

Таблиця 2.1. – Виводимість яєць і збереження молодняку кросу Домінант бурий Д-102 за різних методів передінкубаційної обробки яєць

Метод передінкубаційної обробки яєць	Кількість яєць, шт.	Результати випробувань	
		виводимість яєць, %	збереження молодняку до 50 добового віку, %
Обприскування*			
Базовий	3930	80,1±0,32	87,1±1,12
Новий (Р ₈)	3930	85,8±1,14	92,0±1,30
Фонофоретична обробка**			
Базовий	3930	80,3±0,22	87,5±1,74
Новий (Р ₈)	3930	86,3±1,93	95,1±3,34

Примітка:

*Яйця піддавали обробці обприскуванням робочим розчином відповідного складу (загальний об'єм розчину – 36 мл/144 яйця) за 20-30 хв. перед закладенням на інкубацію;

**Яйця піддавали фонофоретичній обробці робочим розчином відповідного складу (загальний об'єм розчину – 2 мл/на 1 яйце; 22 кГц; 3 с) за 20-30 хв. перед закладенням на інкубацію.

З табл. 2.1 видно, що використання технології «штучна кутикула» дозволяє підвищити показник виводимості яєць курей кросу Домінант бурий Д-102 у порівнянні з контролем на 5,7% (метод обприскування поверхні біокристалічного шару яєць) і на 6,0% за використання методу фонофоретичної обробки. При цьому показники збереженості поголів'я підвищуються на 4,9% і 7,6%, відповідно. В обох випадках використано розчин наступного складу:

Розчин хітозану + НОК + TiO_2 + ІМДРЕ + CuSO_4 + Глу + Цис + ДМСО,

де НОК – надощтова кислота;

ІМДРЕ – імуномодулярний рослинний екстракт;

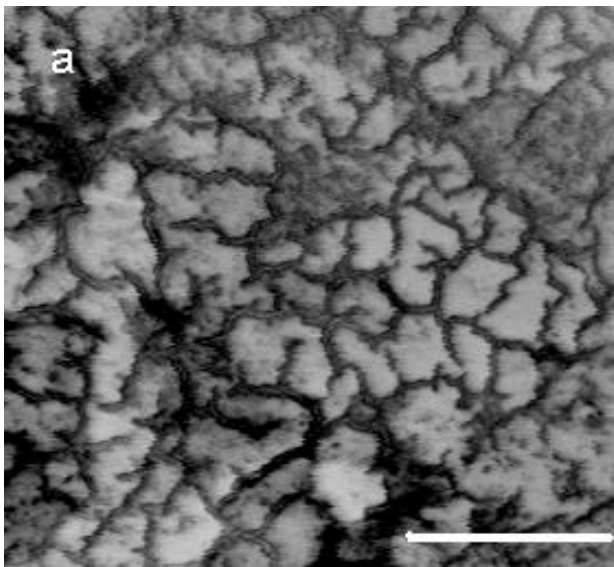
Глу – глутамін;

Цис – цистеїн;

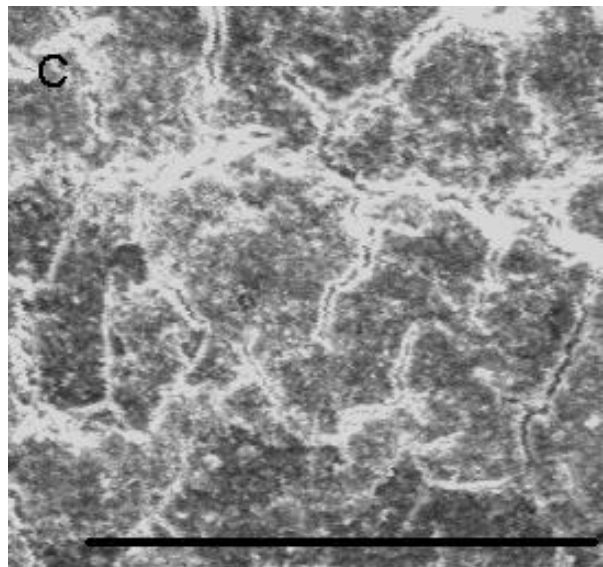
ДМСО – диметилсульфоксид.

На рис. 2.7 представлені електронно-мікроскопічні фотографії поверхні шкаралупи яєць курей породи Род-айленд червоний.

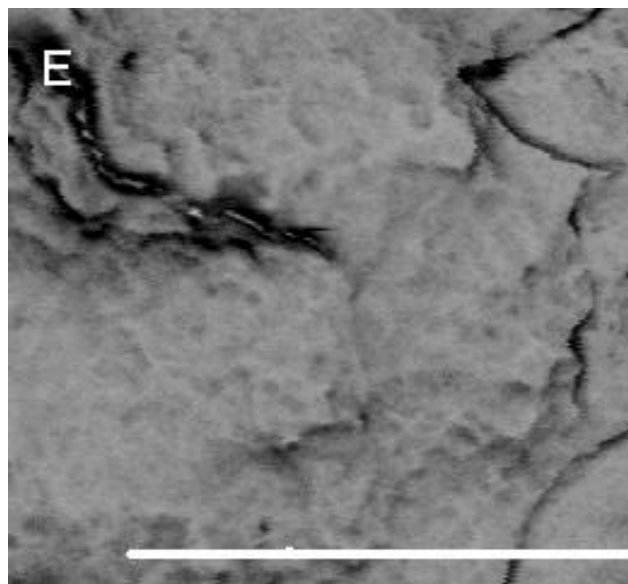
Рис. 2.7 (в) свідчить, що присутність у робочому розчині, котрий наносять на інкубаційні яйця у вигляді аерозолу, іонів TiO_2 призводить до повної зміни структури плівки – вона стає більш щільною, з меншою кількістю шпарин. Таким чином, введення до складу дезінфектанту мікродомішок іонів металів дозволяє керувати морфологічними параметрами плівок (товщина, щільність, кількість та характер мікродефектів).



а) вид надшкаралупної кутикули
(контроль)



б) надшкаралупна кутикула вкрита
робочим розчином з використанням
хітозану



в) надшкаралупна кутикула вкрита робочим розчином з використанням
хітозану та TiO_2

Рис. 2.7. Електронно-мікроскопічні фотографії поверхні шкаралупи яєць курей породи род-айленд червоний (риска на рисунках відповідає 50 мкм)

У наступному досліді інкубували по 1000 яєць курей трьох порід – род-айленд червоний, полтавська глиняста, бірківська барвиста та піддавали фонофоретичній обробці. У якості контролю використовували класичний метод – обробку парою формальдегіду. В результаті були

отримані дані (табл. 2.2), з яких чітко видно, що показник виводимості складає, залежно від породи 89,3-93,8% і значно перевищує відповідний показник, у варіантах, де застосовувалась обробка класичним методом – парою формальдегіду.

Таблиця 2.2. – Результати випробування «штучної кутикули» на трьох різних породах курей

Методи обробки	Закладено яєць	Виводимість, %
Род-айленд червоний		
Формальдегід	500	82,9
Розчин (Р ₈)	500	89,3
Всього	1000	86,1
Полтавська глиняста		
Формальдегід	360	89,1
Розчин (Р ₈)	360	91,1
Всього	720	90,1
Бірківська барвиста		
Формальдегід	500	90,7
Розчин (Р ₈)	500	93,8
Всього	1000	92,3

Результати мікробіологічних досліджень показали, що використання двоокису титану дозволяє знизити кількість патогенної мікрофлори на поверхні яєць протягом інкубації. Також слід відзначити, що на відміну від оброблених яєць на поверхні шкаралупи контрольних партій було виявлено бактерії групи кишкової палички.

Результати дослідження представлені на рис. 2.8.

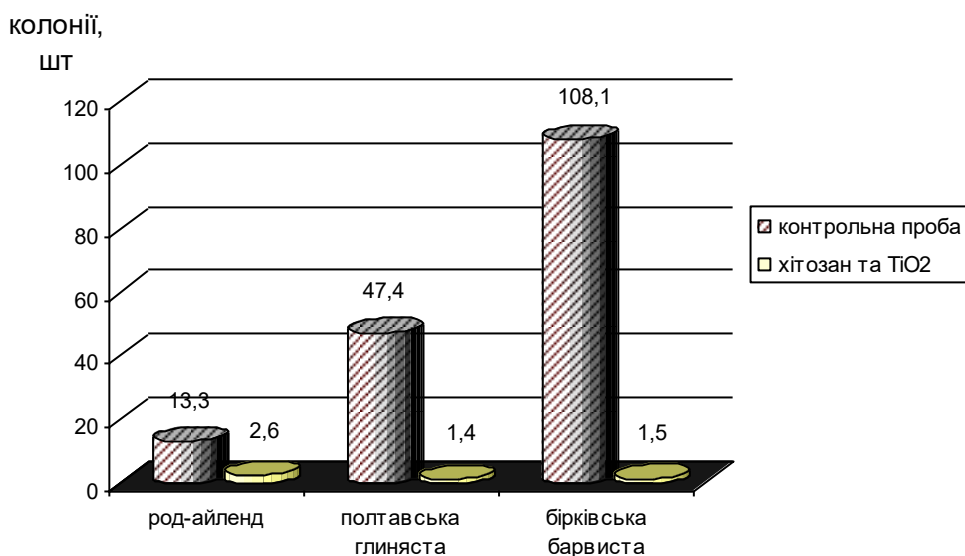


Рис. 2.8. Мікробна контамінація поверхні шкаралупи яєць курей на 18 добу інкубації

Патологоанатомічний аналіз відходів інкубації контрольних і дослідних груп не виявив змін будови внутрішніх органів, а виводимість підвищилась на 3-7 % в залежності від породи. Загальні результати інкубації представлені у додатку 1.

Для визначення економічної ефективності методів застосування способу захисної «штучної кутикули» при інкубації яєць проводили випробування в птахогосподарствах Сумської області. Формували дві дослідні партії яєць.

Першу партію обробляли методом обприскування «штучною кутикулою», що складалася з розчину складу: розчин хітозану + НОК + TiO_2 + ІМДРЕ + CuSO_4 + Глу + Цис + ДМСО. Другу партію обробляли тим же складом «штучної кутикули», але використовували фонофоретичну обробку. Контрольну партію обробляли препаратом «Virkon – S» (Antec, Велика Британія; KRKA, Словенія) методом обприскування.

В першій дослідній партії (обприскування) вартість додаткової основної продукції за кількістю виведеного молодняку складає 855 грн. на 1000 інкубаційних яєць, а за кількістю збереженого молодняку до 50

добового віку – 1187 грн. В другій дослідній партії при використанні фонофоретичної обробки препаратом на основі хітозану вартість додаткової основної продукції становить відповідно – 1138 та 2246 грн.

Таким чином, використання технології «штучна кутикула» має значний економічний ефект, а застосування фонофоретичного способу обробки інкубаційних яєць підвищує показник ефективності майже у 1,5 рази.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Удосконалення та зниження вартості виробництва високодисперсного двоокису титану, який може бути застосований для виготовлення антибактеріального покриття.

2. Економічний ефект нової технології одержання двоокису титану полягає в наступному: витрати реактивів та електроенергії для синтезу двоокису титану у лабораторних умовах складають 1029 грн на 10 кг продукту, а ціна ромислового зразку знаходиться в межах 2000-2500 грн за 10 кг. При цьому апаратне оформлення схеми виробництва не відрізняється, тому економія коштів на виробництво залежить від енергозатрат та кількості застосованих реактивів.

3. Найкращий вплив на результати інкубації та рівень мікробного обсіменіння поверхні шкаралупи яєць здійснює застосування передінкубаційної обробки яєць фонофоретичним способом розчином «штучної кутикули». Одержані результати підтверджують, що використання двоокису титану в високодисперсному стані надає широкі можливості для створення нових ефективних препаратів з високою біологічною активністю для використання у птахівництві та інших галузях промисловості.

4. Використання способу створення і застосування захисної «штучної кутикули» дозволило підвищити показники збереженості поголів'я на 3-7%. Ар озроблена формула дозволяє підібрати оптимальний склад для інкубаційних яєць різної якості та різного генезису шляхом варіювання якісних і кількісних інгредієнтів.

5. Економічний ефект від застосування способу створення «штучної кутикули» на 1000 інкубаційних яєць виведеного молодняку становить 1138 грн., а за кількістю збереженого молодняку до 50 добового віку – 2246 грн.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J.L. Arias, M.S. Fernandez Handbook of Biomineralization / Eds. E. Baeuerlein, P. Behrens, M. Epple. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – V. 2. – P. 38-64.
2. Ахметов Т. Г. Химическая технология неорганических веществ / Ахметов Т. Г. , Порфирьева Р. Т. , Гайсин Л. Г. – Под ред. Т. Г. Ахметова. – М.: Высшая школа, 2002. – 688 с.
3. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие / Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
4. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов – Л.: Химия 1974. – 656 с.
5. 11Л94 П. Способ получения диоксид титанового пигмента с помощью хлоридного процесса без использования азота. Nnitrogen-free process for cliloride-route TiO_2 pigment manufacture: Пат 1323977 Канада, МКИ⁵ C01G023/07/ Garrido Gaillermo F., Lee Robert G.H., Francais Olivier; Canadian Liquid Air tfd. – №532986; Заявл. 25.3.87; Оpubл 11.9.93; НКИ 23-259.
6. Ред. кол. И.Л. Кнунянц (отв. ряд) и др. М., «Советская энциклопедия» Краткая химическая энциклопедия, 1967. – Т.5. – Т-Я, 1184 с. с ил.
7. 01.16-19Л.41П. Способ получения диоксида титана: Пат. 2165889 Россия, МПК⁷ C01G23/07. ОАО «АВИСМА – титано-магн. комб.», Шундинов Н.А., Лаукерт Н.Ф., Курносенко В.В., Фиретов Г.А., №99120408/12; Заявл. 28.09.1999, Оpubл. 27.04.2001. Рос.
8. Капсулирование неорганических частиц эмульсионной полимеризацией. Encapsulation of inorganic particles by emulsion polymerization/Templeton.-Knight Rachael//Chem. and Ind. – 1990. – №16 – с.512-515. – And. 4I136.

9. 5Л135П Способ модифицирования пигментного диоксида титана: А.С. 140G136 СССР, МКИ⁴ С 09С1/36,3/12/ Гузаирова А.А., Толстая С.Н., Михайлова С.С., Тюстин В.А., Холоденко Т.Г., Ситко Н.А. – №3976247/26-26; Заявл. 18.11.85; Оpubл. 30.06.88, Бюл. №24.

10. 5М36П Заявка 6442324 Япония, МКИ⁴ С 01G23/00, С09С1/00/ Одан Кёдзи, Саянать Ясуо; Убэ Косан К.К. – №62-199095; Заявл.11.03.87; Оpubл. 14.02.89 // Кокай токке кохо. Сер3(1)-1989. – 10. – С.169-173 – Яп.

11. 12Л129 Синтез, физико-химические свойства высокодисперсного диоксида титана и новые диэлектрические материалы на его основе / Мазуревич Я.С., Зозуля Н.И., Пожидаева З.М., Кобаса И.М. // 12 Укр. респ. конф. по неорг. химии, Симферополь, 1989 – с. 70, Рус.

12. 15Л152П. Ультрадисперсные частицы диоксида титана с модифицированной поверхностью: Заявка 1153529 Япония, МКИ⁴ С01G23/00, С09С1/36/ Сакамото Фукаси, Тода Юкихт, Симагава Хадзимэ; Идэмицу Косан К.К. – №62-312354; Заявл 11.12.87; Оpubл. 15.06.89 // Кокай токкё кохо. Сер.3(1)-1989. – 39. – с153.-157 – Яп.

13. Горячев А.А., Двегубский Н.С. // Лакокрасочные материалы и их применение, 1990. – №4 – с 31.-34.

14. Герасимова Л.К., Мотов Д.А., Данова Н.М., Сафонова Л.А., Щеголева Р.И. // Лакокрасочные материалы и их применение, 1989 – №3 – с.32-34.

15. Proper treatment program Keeps wet felts operating at pear efficiency / Wildman F.Z., Didato D.T. // Pulp and Pap. – 1989. – 63, №11 – с. 111-116. – Англ.

16. 11У106 Свойства пигмента на основе TiO_2 ElTiO₂: Comportamiento del pigmento / Braun Jurgen 71 // Pint. y acabados ind.: Recubr. org. y metal. – 1994 – 36. №209. – с. 19. – Исп. Место хранения РПНТБ

17. 11У108 П. Полимеризирующая композиция с пигментом рутила. Buff rutile pigment composition: Пат 5192365 США, МКИ⁵ С09С1/36 / Modly

Zoltan M.; Engelhard Corp. №711446; Заявл. 6.6.91; Оpubл: 9.5.93; НКИ 106/439

18. 11Л94 П. Способ получения диоксид титанового пигмента с помощью хлоридного процесса без использования азота. Nnitrogen-free process for cliloride-route TiO_2 pigment manufacture: Пат 1323977 Канада, МКИ⁵ C01G023/07/ Garrido Gaillermo F., Lee Robert G.H., Francais Olivier; Canadian Liquid Air tfd. – №532986; Заявл. 25.3.87; Оpubл 11.9.93; НКИ 23-259.

19. 7М246 Скорость осаждения неорганических покрытий на пигментах TiO_2 и взаимосвязь с качеством продукции. Deposition rate of inorganic coats on TiO_2 pigments and relation to product quality/ Gesenhues Ulrich // J.Oil and Colour Chem. Assoc. – 1993. – 76, №1. – с 22-23, 26-28-Англ.

20. 5Н163 П. Тонерная композиция, содержащая частицы TiO_2 . Toner composition containing TiO_2 particles: Пат 5155000 США, МКИ⁵ G03G9/08/ Matsumura Yasuo, Aoki Takayoshi, Takeda Masayuki, Suzuki Chiaki, Nagatsuka Ikataroh, Fuji Xerox Co., Ltd.-№436128; Заявл. 14.11.89; Оpubл. 13.10.92; Приор. 14.1.87, № 62-5006 (Япония); НКИ 430/110.

21. 2У150. Максимум укрывистости TiO_2 – требования. Maximum TiO_2 hading, power-the Challenge/ Fields D.P., Buchacke R.J., Dickinson J.G. // J. Oil and Colour Chem. Assos-1993-76. – №2. – с.87-93 – Англ.; рез. нем.

22. Лучинский Г.П. Химия титана. – М.: Химия, 1971. – 348 с.

23. Горловский И.А., Богарова А.М., Суворова В.Д. Лабораторный практикум по химии и технологи пигментов. – Л.: Химия, 1987. – 224с.

24. Технология пластических масс / Под ред. Коршака В.В. – М., Химия, 1985. – 298 с.

25. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1989. – 481 с.

26. Заявка 1-201600 Япония, МКИ⁴ Д21Н5/22, Д21С9/00.

27. Encapsulation of inorganic particles by emulsion polymerization/
Templeton-Knight Rachael // Chem. and Ind. – 1990. – № 16. – с. 512-515.-
Англ.
28. Вирпша З., Бжезиньский Л. Аминопасты. – М.: Химия, 1973. – 234
с.
29. А.С. 1406136 СССР, МКИ⁴ C09C1/36, 3/12.
30. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия,
1967. – 321 с.
31. Блок Н.И. Качественный химический анализ. – М.-Л.: Госхимиздат,
1952. – 565 с.
32. Патент України №50306 А, МПК⁷ C01G23/047; Спосіб одержання
диоксиду титану // Шапа М.М., Мельников Б.І.; Заявл. 18.12.2001, Опубл.
15.10.2002. – Бюл. №10.
33. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические
основы. Количественный анализ. Т.2. – М.: Издательство «Химия», 1970. –
456с.
34. Влияние условий осаждения гидрогеля диоксида титана на
пористую структуру ксерогеля / Гаврилов В.Ю., Зепковец Г.А. // Кинет. и
катал. – 1990. – 31, №1 – с. 168-173. – Рус.
35. Заявка 1153529 Япония, МКИ⁴ C01G23/00, C09C1/36.
36. Влияние органических модификаторов на реологические свойства
водных дисперсий пигментного диоксида титана / Груздев Ю.А., Швец
Р.П. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1990. – №3 – с.32-36.-
Рус.
37. Заявка 63185820 Япония, МКИ⁴ C01G23/04.
38. Патент 4752340 США, МКИ⁴ C09C1/36. Titanium dioxide pigments
// John R. Brand, Phillip M. Story. – Заявл.: 27.01.87, Опубл.: 21.06.88.
39. Заявка 63-125575 Япония, МКИ⁴ C09C1/36.
40. Reinforcement of poly (methylphenylsiloxane) elastomers by the insitu
precipitation of silica and titania / Clarsan S.F., McCarthy D.W., Mark S.E., //

197th ACS Nat. Meet., Dallas, Tex., Apr. 9-14. 1989: Abstr. Pap.-[Washington (D.S.)]; 1989. – № 123. – с.875. – Англ.

41. Заявка 1-201600 Япония, МКИ⁴ Д21Н5/22, Д21С9/00.

42. ДНАОП 0.03.-3.01-71. Санітарні норми проектування промислових підприємств.

43. ГОСТ 12.1.030-87. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление.

44. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

45. ГОСТ 9808-84. Диоксид титана пигментный. Технические условия.

46. Паспорт безопасности титана диоксида пигментного согласно ДСТУ ГОСТ 30333: 2009г.

47. Мазуревич Я.С. Генотип – середовище вплив взаємодії обох факторів на живу масу курчат-бройлерів / Мазуревич Я.С., Базиволяк С.М. // Сучасне птахівництво. – 2003. – № 6 (7). – С. 14.

48. Гальперн И. Новые принципы создания отечественных кроссов кур/ Гальперн И. // Птицеводство. – 2002. – № 3. – С. 47- 49.

49. Dunn L.C. Breeding strategies to improve the egg's natural defence // World's Poultry Science Journal. – 2005. – V. 60. – P. 458-468.

50. Linden J. New in the hatchery // Poultry International. – 2002. – V.41, №3. – P.16-19.

51. Самохіна Є.А. Сонофоретичний транспорт біологічно-активних речовин через біокерамічні захисні структури пташиних яєць / Самохіна Є.А., Чіванов В.Д., Бордунова О.Г., Гаврилюк О.І. // Вісник СНАУ: Тваринництво. – 2005. – № 9 – 10. – С. 156-161.

52. Журавлев И.В., Фисинин В.И. Биологические особенности домашней птицы, предопределившие возникновение и развитие промышленного птицеводства // Сельскохозяйственная биология. – 1998. – №6. – С. 3-16.

53. О птицеводстве на научной сессии РАСХН // Птицеводство. – 2001. – № 5. – С. 2-5.
54. Сахацкий Н.И. Разработка и внедрение новых методов селекции и биотехнологии в птицеводстве // Новые методы селекции и биотехнологии в животноводстве. – К., 1991. – Ч.1. – С.23-25.
55. Фисинин В.А., Имангулов Ш.А., Кавтарашвили Ш.А. Повышение эффективности яичного птицеводства.- Сергиев Посад: ВНИТИП, 1999. – 144 с.
56. Hunton P. Understanding the architecture of the egg shell // World's Poultry Science Journal. – 1995. – V.51. – P.141-147.
57. Shane S. Enhancing chick quality // Poultry International. – 1999. – V.38, №8. – P.31.
58. Fasenko G. Improving hatchability // Poultry International. – 2003. – V.42, №7. – P.56.
59. Chemistry and Biochemistry of the Eggs // Poultry International. – 2000. – V. 39, № 2. – P. 28-30.
60. Deeming D.C. Is the quality of egg setting driving down your hatchability? // Poultry International. – 2001. – V.40, № 7. – P. 34-38.
61. Nys Y., Hincke M., Arias J.L., Garda-Ruiz J.M., Solomon S. Avian eggshell mineralization (Review) // Poultry and Avian Biology. – 1999. – V.10. – P.143-166.
62. Ketelaere B. de, Govaerts T., Coucke P. et. al. Measuring the eggshell strength of 6 different genetic strains of laying hens: techniques and comparisons // British Poultry Science. – 2002. – V.43, №1. – P.238-244.
63. Lavelin I., Meiri N., Pines M. New Insight in Eggshell Formation // Poultry Science. – 2000. – V.78. – P.1014-1017.
64. Deeming D.C. Taking hatchery management into the 21st century // Poultry International. – 2002. – V.41, № 3. – P. 8-15.
65. Бордунова О.Г. та ін., Екологічно безпечні дезінфектанти для птахівництва // Вісник аграрної науки. – № 7. – 2001. – С. 30-33.

66. Бордунова О.Г., Бондарчук Л.В., Чемерис І.І., Павленко П.О. Растрова електронна мікроскопія захисних плівок дезінфектантів на поверхні інкубаційних яєць.// Вісник Сумського державного аграрного університету. – Серія "Тваринництво". – Вип. 5, 2001. – С. 22-29.

67. Бордунова О.Г., Чіванов В.Д. Електронно-мікроскопічне дослідження особливостей структуроутворення плівок дезінфектантів "Viroid" та "CID - 20" на поверхні інкубаційних яєць // Вісник Сумського державного аграрного університету.- Серія "Ветеринарна медицина". – Вип. 6. – 2001. – С. 23-29.

68. Крок Г.С. Микроскопическое строение органов сельскохозяйственных птиц с основами эмбриологии. – К.: УАСХН, 1962.- 187 с.

69. Sinclair R.W., Robinson F.E., Hardin R.T. The influence of egg weight loss during and immediately following incubation and dietary intake of energy and protein on growth and feed efficiency in broiler chickens // Canad. J. Anim. Sc. – 1989. – V.69, №4. – P.1049-1057.

70. Deeming D.C. Effect of cutucule removal on the water vapour conductance of egg shells of several species of domestic bird // Brit.Poultry Sci. – 1987. – V.28, N 2. – P.231-237.

71. Gautron J., Hincke M.T., Nys Y. Precursor matrix proteins in the uterine fluid change with stages of eggshell formation in hens // Connective Tissue Research. – 1997. – V.36. – P.195-210.

72. Hincke M.T., Gautron J., Tsang C.P.W., McKee M.D., Nys Y. Molecular cloning and ultrastructural localization of the core protein of an eggshell matrix proteoglycan, Ovocleidin-116 // J. Biol. Chem. – 1999. – V.274. – P.32915-32923.

73. Deeming D.C. Storage Of Hatching Eggs // Poultry International. – 2000. – V.39, № 13. – P. 44-50.

74. Бреславец В.О. Наукове обґрунтування вимог до продукції птахівництва та методів контролю її якості: Дис. д-ра с.-г. наук. – Харків, 1997. – 380 с.

75. Добренко А., Хвосторезов П. Обработка яиц в магнитном поле // Птицеводство. – 1999. – № 4. – С. 21-22.

76. Кириллов Н.К., Новикова Г.В., Михайлова О.В. Электрофизические методы воздействия в технологии инкубации яиц // Изв. Нац. Акад. Науки и искусств Чувашской Респ. – 2000-2001. – Т.5. – № 2. – С. 63-68.

77. Якименко І.Л. Регуляторна дія монохроматичного видимого світла нетеплової інтенсивності на розвиток птиці (за функціонуванням енергетичної, гідроксильюючої та антиоксидантної систем): Автореф. дис. д-ра біол. наук: 03.00.02 / Київський нац. ун-т. – К., 2003. – 34 с.

78. Дезинфекция инкубационных яиц при промышленной инкубации. Методические рекомендации. – М.: Московская ветеринарная академия, 1983. – 34 с.

79. Медведев А. Безопасные средства для дезинфекции // Птицеводство. – 2001. – № 4. – С. 37-41.

80. Кривопишин И.П. Современное состояние и перспективные направления в практике инкубации яиц // Сб.научн.тр. ВНИТИП. – 1980. – Т. 50. – С. 87-94.

81. Бессарабов Б.Ф. Практикум по инкубации яиц и эмбриологии сельскохозяйственной птицы. – М.: Агропромиздат, 1992. – 144 с.

82. Новейшие достижения в науке и практике мирового птицеводства // Под ред. В.И.Фисинина. – М.: ВНИИТИП, 1998. – 364 с.

83. Мартынов Г.Н. Фармако-токсикология дезинфектантов на основе ЧАС и их применение в птицеводстве: Автореф. дис. д-ра вет. наук: 03.00.07 / Казанская гос. акад. вет. мед. – Казань, 2002. – 36 с.

84. Петрухин И.В. Применение химических и биологических веществ в птицеводстве. – М.: Россельхозиздат, 1972. – 238 с.

85. Фисинин В.А. Формальдегид – лучшее ли это средство? // Международное животноводство. – 1995. – № 11. – С. 29-32.
86. Буртов Ю.З., Голдин Ю.С., Кривопишин И.П. Инкубация яиц: Справочник. – М.: Агропромиздат, 1990. – 239 с.
87. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
88. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. – Л.: Медицина, 1990. – 220 с.
89. Виевский А.Н. Механизмы биологического влияния катионных поверхностно активных веществ. – М.: Наука, 1991. – 250 с.
90. Gedanken A. Using Sonochemistry for the Fabrication of Nanomaterials // Ultrason. Sonochem. – 2004. – V.11. – 47-55 p.
91. Архангельська М.В. Вплив біологічно активних речовин на випаровування води з яйця під час інкубації та на масу курчат яєчного кросу "Прогрес" // Таврійський науковий вісник. – 2004. – № 30. – С. 145-147.
92. Бондар Л.О. Ерготропіки в профілактиці та терапії хвороби птиці // Сб. тез. межд. научн-практ. конф. / “Прогрессивные технологии ветеринарной медицины в промышленном птицеводстве XXI столетия”. – Киев. – 2000. – С. 21-22.
93. Іванов В.О., Кравченко В.І., Архангельська М.В. та ін. Рекомендації з удосконалення передінкубаційної обробки яєць для підвищення виведення молодняку і подальшої продуктивності птахів. – Херсон. – 2004. – 6 с.
94. Нестеров В.В. Дезинфекция инкубационных яиц и стимуляция эмбрионального развития кур путем использования экологически чистых препаратов: Автореф. дис. к-та вет. наук: 03.00.07 / Моск. акад. вет. медицины и биотехнологии – М., 2000. – 16 с.

95. Дяченко Л.С., Погібельна Ю.О. Ефективність селену в передінкубаційній обробці яєць і годівлі курчат // Вісник аграрної науки. – 2003. – № 8. – С. 37-41.
96. Дяченко Л.С., Погібельна Ю.О. Вплив селену на ембріогенез та подальший ріст курчат і ремонтного молодняку курей // Науковий вісник НАУ – Київ. – Вип. 74. – 2004. – С. 122-129.
97. Дяченко Л.С., Погібельна Ю.О. Вплив різних рівнів селену на якість продукції курей-несучок // Збірник наукових праць Луганського НАУ – № 36(48). – 2004. – С. 149-156.
98. Solomon S.E. Egg and Eggshell Quality. – London: Wolfe Publications Limited, 1990. – 182 p.
99. Апатенко В.М., Дорогобид А.В., Червиков Р.И. Растительные экстракты нужны // Проблеми зооінженерії та ветеринарної медицини // Збірник наукових праць Харківського зооветеринарного інституту. – Х.: РВВ ХЗВІ. – Ветеринарні науки. – Вип.6 (30). – Ч.2. – 2000. – С. 107-110.
100. Поканевич В.В., Островська Г.В., Гарник Т.П., Рибальченко В.К. Характеристика мембранотропних властивостей екстрактів фітопрепаратів // Доп. НАН України. – 2001. – № 8. – С. 152-158.
101. Лікарські рослини: Енциклопедичний довідник / Ред. А.М. Гродзинський. – К.: Вид-во «УРЕ» ім. М.П. Бажана, Український комерційно – виробничий центр «Олімп», 1992. – 544 с.
102. Третьяков Н.П., Бессарабов Б.Ф., Крок Г.С. Инкубация с основами эмбриологии. – М.: Агропромиздат, 1990. – 192 с.
103. Hernández J.M., Steinberg W., Blanch A. Latest Research On The Use Of Yellow Xanthophylls For Table And Industrial Egg Yolk Pigmentation // Proc. VIII European Symp. on the Quality off Egg and Egg Production, V.II (19-23 Sept, 1999), Bologna, Italy. – P.107-113.
104. Jujena L.R. Egg yolk lipids // Hen Eggs / Eds.: T.Yamamoto, L.R. Jujena, H.Hatta, M. Kim. – CRC Press (USA). – 1997. – P.73-98.

105. Бордунова О.Г., Самохіна Є.А Показники газопроникності інкубаційних яєць курей різних порід та кросів // Таврійський науковий вісник. – Херсон, 2004. – Вип. 30. – С. 134-140.

106. Бордунова О.Г., Котенджи Г.П., Самохіна Є.А., Семенов Д.М., Астраханцева О.Г., Чиванов В.Д. Регулювання ступеня газопроникності захисних структур інкубаційних яєць курей у біоміметичній технології «ARTICLE» // Вісник СНАУ: Тваринництво. – 2004. – № 5(8). – С. 13-18.

107. Самохіна Є.А. Параметри структури біокерамічного шару інкубаційних яєць та їх зв'язок з яєчною продуктивністю і рівнем резистентності курей різних порід і кросів // Вісник СНАУ: Тваринництво. – 2007. - № 9 (13). - С. 74 – 79.

108. Самохіна Є.А., Бордунова О.Г., Чиванов В.Д. Біоміметична технологія захисту інкубаційних яєць курей з використанням нанокompозитів хітозану і діоксиду титану // Таврійський науковий вісник. – Херсон – 2008. – Вип. 56. – С.104-115.

109. Олейников В.Г., Василенко І.А., Чиванов В.Д. Одержання та застосування високодисперсного двоокису титану для антибактеріального покриття інкубаційних яєць // Збірка наукових статей III Всеукраїнського з'їзду екологів з міжнародною участю Ecology-2011. Вінниця – 2011. – том 2. – с. 530-532.

110. Олейников В.Г., Василенко І.А., Чиванов В.Д Одержання та застосування нанодисперсного двоокису титану // Екологія. Людина. Суспільство.: XIV Міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів та молодих вчених, 18-22 травня 2011 р.: тези доп. – Київ. – с. 267-268.

ДОДАТКИ

Додаток 1. – Загальні результати інкубації

Метод обробки	Закладено яєць, шт	Незапліднені яйця		«Кров'яні кільця»		Завмер- лі		Задох- лики		Слабкі та кволі		Вивід		Виводимість
		шт.	%	шт.	%	шт.	%	шт.	%	шт.	%	шт.	%	%
Род-айленд червоний														
Форм.	116	20	17,2	18	15,5	-	-	11	9,5	5	4,3	67	57,7	69,8
(P ₈)	241	20	8,3	12	5,0	-	-	24	9,9	2	0,8	185	76,8	83,7
Всього	357	40	11,2	30	8,4	-	-	35	9,8	7	1,9	252	70,6	88,8
Заплідненість – 88,8 %														
Полтавська глиняста														
Форм.	117	15	12,8	17	14,5	2	1,7	5	4,3	3	2,6	78	66,7	76,5
(P ₈)	214	15	7,0	4	1,9	2	0,9	9	4,2	-	-	184	86,0	92,5
Всього	331	30	9,1	21	6,3	4	1,2	14	4,2	3	0,9	262	79,2	87,0
Заплідненість – 90,9 %														
Бірківська барвиста														
Форм.	509	42	8,3	18	3,5	2	0,4	11	2,2	-	-	436	85,7	93,4
(P ₈)	503	52	10,3	13	2,6	2	0,4	12	2,4	-	-	424	84,3	94,0
Всього	1012	94	9,3	31	3,1	4	0,4	23	2,3	-	-	860	84,9	93,7
Заплідненість – 90,7 %														
Всього за дослід	1700	164	9,6	82	4,8	8	0,5	72	4,2	10	0,6	1374	80,8	89,5