

УДК 661.882.24-14

Олейников В. Г., Василенко І. А. (Україна, Дніпропетровськ), Чиванов В. Д. (Україна, Суми)
ОДЕРЖАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО ДВООКИСУ ТИТАНУ ДЛЯ
АНТИБАКТЕРІАЛЬНОГО ПОКРИТТЯ ІНКУБАЦІЙНИХ ЯЄЦЬ

Загальна характеристика проблеми та її актуальність

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 природної резистентності молодяку. 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 високодисперсного 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, дорогим 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 гідролізої кислоти та побічного продукту (залізного купоросу), які не знаходять використання. Тому в останній час перевагу надають організації виробництва та способу, основаному на розкриванні титановмісної сировини хлоруванням, з переробкою одержаного при цьому тетрахлориду титану та його двоокису [2-4].

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.

Результати дослідів та їх обговорення

В ході експерименту 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.

Запропонована технологія виробництва двоокису титану включає наступні стадії:

1. Окиснення сульфату титану(III) $Ti_2(SO_4)_3$ у сульфат титану(IV) $Ti(SO_4)_2$ шляхом додавання перекису водню H_2O_2 по краплях за постійного перемішування до моменту зміни кольору з темно-сірого до безколіорового.

2. Осадження твердої фази двоокису титану за температури реакційної суміші $60^{\circ}C$, $pH = 2$ та інтенсивного перемішування, шляхом введення в реактор розчину аміаку або карбаміду. У ході дослідження даної стадії процесу визначено порядок реакції та константа швидкості гідролізу сульфату титану(III) з карбамідом. Реакція відповідає першому порядку з константою швидкості рівною $K=0,00739 \text{ мин}^{-1}$, енергія активації процесу – $E=83068,4 \text{ Дж/моль}$. 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. Схема лабораторної установки представлена на рис. 1.

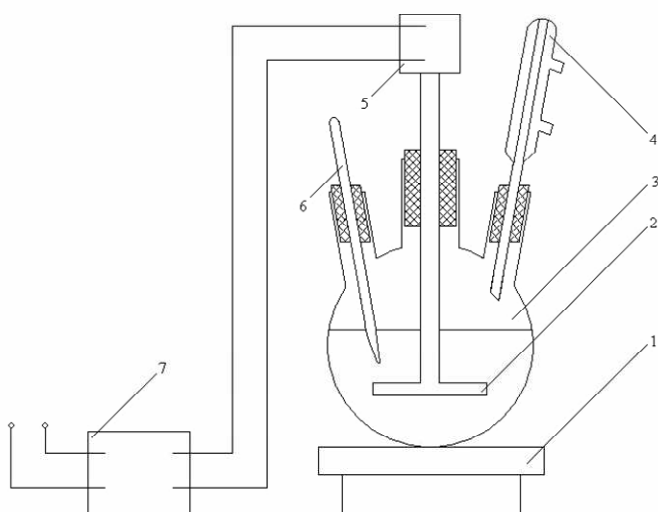


Рис. 1. Схема лабораторної установки:

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

Проте, при діаметрі часток 0,15 мкм спостерігається максимальне розсіювання синього, в той час, як розсіювання червоного і зеленого значно нижче.

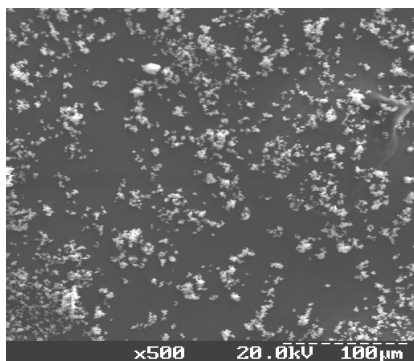
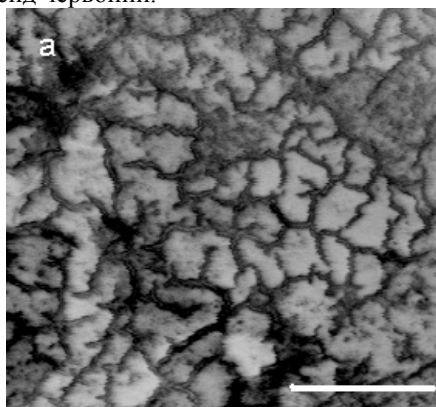


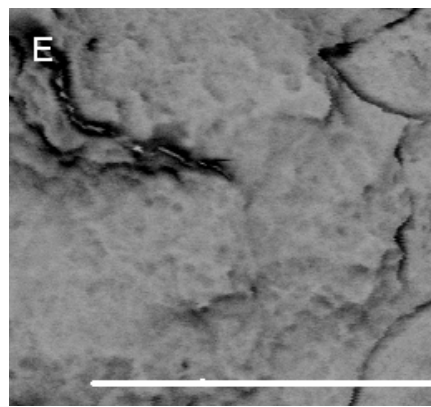
Рис. 2. Мікрофотографія синтезованого зразку двоокису титану

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.

На рис. 3 представлені електронно-мікроскопічні фотографії поверхні шкаралупи яєць курей породи род-айленд червоний.



а) вид надшкаралупної кутикули (контроль)



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

Рис. 3. Електронно-мікроскопічні фотографії поверхні шкаралупи яєць курей породи род-айленд червоний (збільшення 250-300, риска на рисунках відповідає 50 мкм).

Запропонований метод має ряд переваг: можливість одержання високодисперсних часток з фотокаталітичними властивостями; низькі витрати електроенергії, за рахунок ведення процесу синтезу за низьких температур; відносно низькі ціни на застосовані реактиви та устаткування; впровадження технології не потребує придбання устаткування особливої конструкції; відсутня необхідність у спеціалізованих приміщеннях; процес може циклічно повторюватись до повного виходу корисного продукту.

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

Так 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.

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. 2.

Випробовування двоокису титану проводилось також і фахівцями в області сільського господарства. Технологія «штучна кутикула» являє собою самовпорядковане полікомпонентне захисне покриття для відновлення бар'єрних властивостей біокерамічних структур шкаралупи і шкаралупних мембран, якому притаманні біоцидна (антибактеріальна та антивірусна) і біостимулююча дія стосовно ембріону, що розвивається.

Рис.3б свідчить, що присутність у робочому розчині, котрий наносять на інкубаційні яйця у вигляді аерозолю, 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 мікрodefектів).

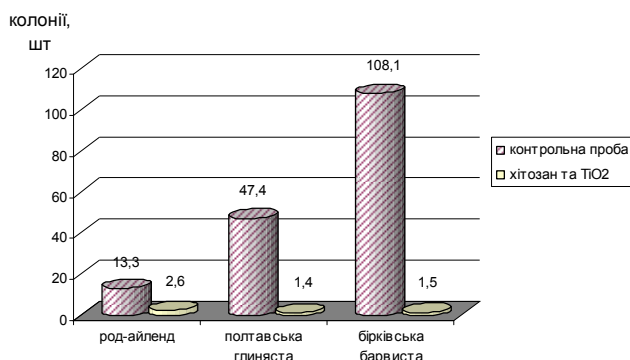


Рис. 4. Мікробна контамінація поверхні шкаралупи яєць курей на 18 добу інкубації

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.4.

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

Висновки

Таким чином, запропонована технологія має ряд переваг:

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 розчином, до складу якого входять хітозан кислоторозчинний та двоокис титану. 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.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

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. Ред. кол. И. Л. Кнуяну (отв. ряд) и др. М., «Советская энциклопедия» Краткая химическая энциклопедия, 1967, Т.5 Т-Я, 1657. – 1184 ст. с ил.
3. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
4. Синтез, физико-химические свойства високодисперсного 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.

УДК 669.213.6

Пивоваров А. А., Воробьева М. И. (Украина, Днепропетровск)

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

На сегодняшний день создание новых и совершенствование существующих методов извлечения благородных металлов из вторичного и минерального сырья является предметом теоретических и экспериментальных исследований в области гидрометаллургических процессов и оборудования.

В связи с исчерпаемостью руд с относительно высоким содержанием химических элементов одним из перспективных источников получения благородных металлов являются упорные руды, обогатимость которых обусловлена связанностью извлекаемых компонентов в сульфидах. Эффективная обработка таких месторождений требует значительно более развитых технологических приемов, так как обычные условия не обеспечивают достаточно высокого извлечения благородных металлов и сопровождается повышенными затратами для отдельных операций.

Наиболее эффективным и экономичным способом переработки рудных концентратов является цианидное