

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, **А.Е. ВАСЮКОВ**, докт. хим. наук,
Л.А. ПОЛОСУХИНА, канд. техн. наук,
В.В. КАРТАШЕВ, канд. техн. наук, **А.М. КАСИМОВ**, докт. техн. наук,
А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, УкрНИИЭП, г. Харьков,
Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, НТУ "ХПИ"

ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА

Досліджено хімічний склад та властивості 42-х проб "теплостійкого наповнювача «Премікс»" (ТНП), ввезеного з Угорщини у 1995 – 2005 рр. ТНП є сипкою сумішшю дрібнодисперсних твердих частинок, задекларованою як мінеральні речовини для виготовлення гальмових колодок. Визначено, що ТНП не належить ані до теплостійких (для середнього та важкого режиму тертя), ані до переважно мінеральних речовинних сумішей, містить більше 80 органічних речовин, властивих виробництву пластмасових або гумотехнічних виробів. Проби істотно різномірні і не мають єдиного джерела технологічного походження.

Chemical composition and properties of 42 samples of «thermo resisted filling substance under the name "Premix"» (TFP), which imported from Hungary during 1995 – 2005 years, investigated. TFP is dry mixture of small solid particles declared as material for brake blocks manufacturing. It is determined that TFP belongs neither to thermo-resisted (for middle and hard regime of friction) nor to mostly mineral mixtures. TFP includes more than 80 organic substances, which usual for manufacturing of plastic and rubber wares. All samples are sufficiently heterogeneous, very different by chemical components and do not generated by single technological origin.

1. Общая задача исследования и ее актуальность.

В данной работе описывается вторая часть комплекса исследований смеси, известной под наименованием "Минеральные вещества для использования в технологиях изготовления систем торможения (теплостойкий наполнитель "Премикс")", далее упоминается как ТНП, ввезенной в 1995 – 2005 гг. на территорию Закарпатской области из Венгрии в количестве более 4 тыс. т.

Общая задача и первая часть исследований изложены в [1].

2. Анализ последних результатов и публикаций, в которых начато решение проблемы, нерешенные части общей проблемы.

Соответствующая информация приведена в [1]. Там же описан объект данного исследования и первая часть комплекса исследований, в которой изучались физические, органолептические, дисперсные и морфометрические

характеристики ТНП как смеси твердых веществ. Указаны нерешенные части общей проблемы.

1. Цель и задачи исследования.

Основной целью данной работы является определение химического состава и свойств массы ТНП, позволяющее характеризовать её технологический источник и пригодность как материала для определенного производства.

Для этого решаются задачи:

- 1) оценка массовой части минеральных веществ в составе ТНП;
- 2) качественное определение основных видов органических веществ в пробах ТНП;
- 3) определение возможной принадлежности органических компонентов ТНП некоторым материалам.

В качестве рабочей гипотезы исследования принимается справедливость информации товаросопроводительной документации (производителя и поставщика) о ТНП.

4. Объект и предмет исследования.

Предположительно достоверные описания состава объекта исследования как ввозимого материала содержатся в источниках:

- 1) документация производителя "Сертификат на теплостойкий наполнитель "ПРЕМИКС" от 1999 г.;
- 2) документация поставщика на отдельные партии ТНП в разные годы (сопроводительные сертификаты на "теплостойкий наполнитель "Премикс", свидетельство качества наполнителя «ПРЕМИКС Ш.Ф.», сертификат качества на продукт "Премикс" для резиновой промышленности и производства тормозов).

Описания ТНП как смеси веществ и материалов в виде мелкодисперсных твердых тел различной природы и происхождения, суммированы в табл. 1.

Сомнительная документальная информация, высоко разнообразный компонентный состав смеси, различное происхождение и назначение составляющих, широкие диапазоны их содержания в ТНП, некорректные наименования делают достижение цели исследования крайне сложным.

Территориальная и объектная привязка, маркировка и некоторые характеристики исследованных проб ТНП описаны в [1].

Предметом данной части общего комплекса исследований являются хи-

Таблица 1

Состав ТНП по информации производителя (интервалы) и поставщика

№ п.п	Исходные компоненты	Интервал содержания (%), 1*	Точное содержание (%)		
			"ПРЕМИКС"		"ПРЕМИКС Ш.Ф.", 4*
			2*	3*	
1	Кевлар	0–2	2	2	15
2	Стекловолоконное волокно	2–10	7	7	8
3	Базальтовая вата	5–15	7	7	22
4	Льняная нить	0–2	1	1	1
5	Целлюлозная хлопья	0–3	2	2	2
6	Стальное волокно	5–20	8	8	–
7	Волластонит	5–15	6	6	6
8	Вермикулит	3–10	8	8	–
9	Глинозем (альфа)	2–5	3	3	3
10	Оксид магния	0–4	3	3	–
11	Известняковый помол	0–2	3 или 2	1	2
12	Гидрат известняка	0–5	2	1	–
13	Глиняный помол	–	1	2	6
14	Бентонит	0–1	3	3	3
15	Сланцевый помол	2–7	2	2	2
16	Баритовый помол	5–20	3	3	30
17	Кристаллический графит	3–10	4	4	–
18	Угольный помол	0–5	2	–	–
19	Нефтяной кокс	4–10	2	–	–
20	Оксид железа (черный)	0–5	1	1	–
21	Оксид хрома (зеленый)	0–3	2	2	–
22	Порошок бакелитовой смолы (свободный фенол < 0.005 %)	5–15	4	4	–
23	Трисульфид сурьмы	0–2	2	2	–
24	Перекись дикумила	0–0.5	1	1	–
25	Синтетический каучук	1–15	4	4	–
26	Медная стружка	1–4	2	2	–
27	Помол отходов	3–10	2	2	–
28	Порошок, повышающий трение	0–10	5	5	–
29	Алюминиевая крошка	0–2	1	1	–
30	Помол резины	0–5	3	3	–
31	Сажа	0–1	1	1	–
32	Ускорители	0–0.2	1	1	–
33	Помол скорлупы кокосового ореха	–	1	1	–
34	Каолин	2–8	2	2	–
35	Сера	0–0.2	1	1	–

Примечания. Источники информации (в переводах с венгерского): 1* – сертификат производителя 1999 г.; 2* – сертификаты 2004 г.; 3* – сертификат качества 2005 г.; 4* – сертификат 1998 г.

мические характеристики совокупности проб ТНП как смеси твердых веществ.

5. Оценка содержания органических веществ.

В товаро-сопроводительной документации ТНП описывается следующим образом:

1) «минеральные вещества для использования в технологиях изготовления систем торможения»;

2) "Вещества минеральные, прочие, наполнитель, который используется в технологиях производства систем торможения и резиновых изделий "Премикс";

3) «смесь порошкообразного вещества темно-серого цвета, которая получена путем смешивания измельченных в порошок различных минеральных веществ с добавлением других неорганических соединений и органических соединений».

Центром описаний является минеральная природа основных компонентов.

Учитывая возможную недостоверность априорной информации о составе ТНП в документальных источниках, на первом этапе выполнялась косвенная оценка содержания минеральных (неорганических) веществ в исследуемых пробах путем их прокаливания с учетом требований [2] по методике [3] (сухая окислительная минерализация).

Прокаливание образцов проб с определением потерь массы (L), связанных как с разложением органических так и некоторых неорганических веществ, например, карбонатов (известняка) и удалением гидратной воды, проводилось в муфельной печи путем доведения температуры до 400 °С и выдержки пробы в течение 2-х часов (озоление, граница для среднего режима трения), аналогично при 800 °С (температура для тяжелого режима трения).

Пробы предварительно высушивались в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы.

Результаты приведены в табл. 2.

Величина L_{800} общей массы не минерализуемых веществ (ОНМ) обусловлена полным сгоранием органических веществ в пробах ТНП и частично потерей летучих неорганических соединений, варьирует от 150 до 614 ($Mean = 344$) г/кг, $St.Dev./Mean = 30\%$.

Величина L_{400} (легко разлагаемые не минерализованные вещества, ЛНМ) варьирует от 60 до 369 ($Mean = 264$) г/кг, $St.Dev./Mean = 23\%$.

Таблица 2

Потери массы, %, в результате прокаливания проб ТНП при различных температурах

Номер пробы	400 °C (L400)	800 °C (L800)	L800 – L400	Номер пробы	400 °C (L400)	800 °C (L800)	L800 – L400
1.3	30,4	61,4	31,0	3.5	23,4	31,0	7,6
6.3	26,6	57,9	31,3	4.6	28,0	30,9	2,9
1.6	31,1	52,2	21,1	7.3	25,6	30,8	5,2
3.6	29,8	50,6	20,8	7.5	21,0	30,8	9,8
4.1	36,2	48,3	12,1	7.1	28,9	30,2	1,3
7.2	34,0	46,4	12,4	3.4	28,3	29,9	1,6
2.6	32,4	44,6	12,2	4.4	29,2	29,9	0,7
2.8	32,2	41,4	9,2	6.2	28,6	29,9	1,3
1.1	30,3	40,6	10,3	4.5	28,5	29,5	1,0
1.2	31,8	40,4	8,6	4.3	24,8	28,6	3,8
7.6	36,9	38,7	1,8	7.4	26,9	27,0	0,1
1.5	29,8	37,5	7,7	1.7	25,6	26,5	0,9
2.4	28,8	37,3	8,5	5.3	13,8	26,4	12,6
2.3	27,9	37,1	9,2	5.1	6,0	26,0	20,0
2.7	25,9	36,7	10,8	2.5	24,2	25,8	1,6
1.4	25,7	36,5	10,8	3.3	24,3	25,5	1,2
2.2	28,7	34,8	6,1	3.2	21,2	24,9	3,7
3.1	22,3	34,2	11,9	1.8	20,4	20,6	0,2
5.2	29,1	32,3	3,2	6.1	15,4	16,4	1,0
2.1	29,8	32,1	2,3	4.2	13,5	15,0	1,5

Величина $L800-L400$ (трудно разлагаемые не минерализованные вещества, ТНМ), например, угольный помол, нефтяной кокс, варьирует от 1 до 313 ($Mean = 79$) г/кг, $St.Dev./Mean = 97$ %.

Это означает, что пробы значительно отличаются по содержанию ЛНМ и крайне различны по ТНМ.

Среди всего множества проб ($n = 40$) определялось: 8 % с превышением ($L800 > 2L400$) содержания ТНМ над ЛНМ; 32 % с достаточно большим ($L800-L400 > 10$ %) и 68 % проб с несущественным ($L800-L400 \leq 10$ %) содержанием ТНМ. $L400$ и $L800$ исследовались как случайные величины (рис. 1).

Проверка статистической гипотезы $H_0\{P(L400) \neq Normal\ Distrib. \}$ по тесту Шапиро-Уилка свидетельствует, что $L400$ с достоверностью $p > 99$ % не регулируется нормальным распределением (рис. 1, а), тогда как для $L800$ гипотеза о нормальности ОНМ не может быть отвергнута.

Аналогичная проверка относительно величины $L800 - L400$ для ТНМ свидетельствует, что с достоверностью $p \gg 99\%$ последняя не подчиняется нормальному распределению (рис. 1, б).

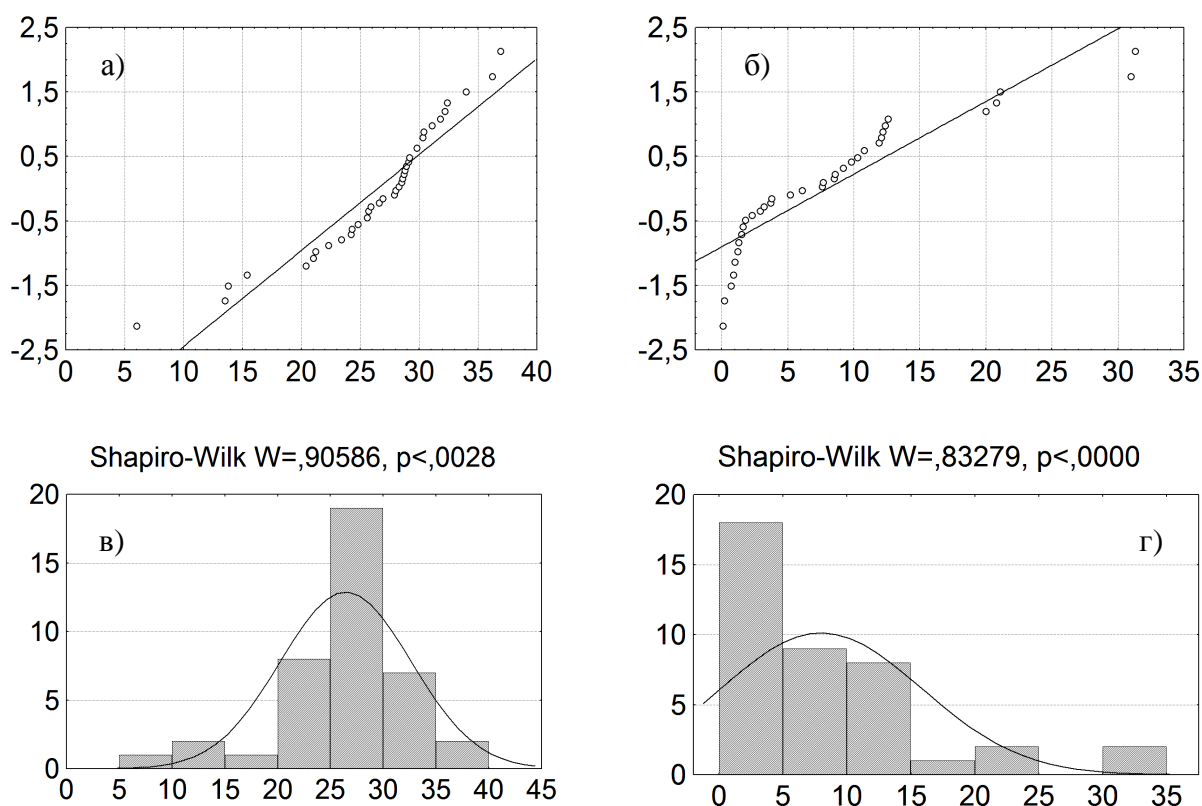


Рис. 1. Оценка нормальности распределения потерь L , %, (ось абсцисс) для проб ТНП:

а), в) – $L400$; б), г) – $L800-L400$;

а), б) – прямая соответствует нормальному распределению, кружки – пробам;

в), г) – распределения количества проб.

Из рис. 1 следует:

- 1) 92,5 % проб включают ОНМ в количестве 20 – 60 % массы пробы;
- 2) 97,5 % проб содержат в составе ОНМ 40 – 100 % массы ЛНМ;
- 3) 97,5 % проб содержат в составе ОНМ 0 – 60 % массы ТНМ.

Статистически значимые корреляции свидетельствуют о некоторой обратной зависимости с $r = -0.45$ между насыпной плотностью (результаты в [1]) и содержанием ЛНМ, которая уменьшается до $r = -0.329$ для ОНМ и отсутствует для ТНМ.

Имеют место статистические зависимости в совокупности проб ТНП:

- 1) прямая с $r = 0.636$ между $L400$ и $L800$, т.е. ЛНМ и ОНМ;

2) прямая с $r = 0.794$ между ТНМ и ОНМ.

В пробах 3.1, 4.1 и 1.8 (натуральная и прокаленная) методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием спектрометра «Спрут В» и стехиометрических карбидов АО «Укррентген» определялось содержание общего углерода 16.0, 9.5, 18.5, < 0.5 масс. % соответственно.

Из этого следует, что вещества в составе ТНП содержат значительную массу углерода в диапазоне концентраций не уже, чем 95 – 185 г/кг, который удаляется при прокаливании.

Из полученных результатов следует, что *ТНП нельзя отнести ни к теплостойким (относительно границы 400 °С для среднего режима трения), ни к преимущественно минеральным веществам.*

В общем количестве потерь при прокаливании ТНП преобладают ЛНМ (при температуре 400 °С). Вероятностные характеристики множества проб свидетельствуют о том, что совокупность проб по содержанию ЛНМ и ТНМ не является однородной, об отсутствии единого, устойчиво действующего технологического источника поступления не минерализуемых веществ в пробы. ЛНМ и ТНМ присутствуют в широком диапазоне, а пробы значительно различаются по содержанию этих компонентов.

6. Идентификация органических веществ.

Идентификация органических веществ, входящих в состав проб ТНП, проводилась методом хромато-масс-спектрометрии на аппаратном комплексе газового хроматографа (масс-спектрометрический детектор AGILENT 6890/5973N GC-MS SYSTEM с парофазным введением пробы AGILENT 7994HS, системой обработки информации MSD CHEMSTATION и библиотекой масс-спектров NIST98, содержащей 130000 соединений).

Использовалась методика исследования твердых отходов Агентства по охране окружающей природной среды США (US EPA) [4].

Парофазную пробу получали при двух температурах: 85 и 140 °С.

Последняя выбиралась с учетом полимеризованного состояния терморезактивных компонентов пластмассовых связывающих веществ, возможных в составе проб на основании табл. 1.

Результаты идентификации для $t = 85$ и 140 °С приведены в табл. 3 и табл. 4 соответственно.

Хроматограммы для некоторых проб изображены на рис. 2.

Распределение количества идентифицированных органических веществ в пробах ТНП приведено в табл. 5.

Таблица 3

Органические вещества, идентифицированные в пробах ТНП (*nI*) при нагревании до 85 °С

№	Наименование вещества	<i>t</i> , выхода, мин.	<i>nI</i>	№	Наименование вещества	<i>t</i> , выхода, мин.	<i>nI</i>
1	Methylene Chloride	1,62	4	20	Heptanal	8,34	2
2	Carbon disulfide	1,64	1	21	Phenol	10,36	9
3	Butanal	1,92	25	22	3-Heptene, 2,2,4,6,6-pentamethyl-	10,80	12
4	Hexane	1,93	18	23	1-Hexanol, 2-ethyl-	11,35	6
5	Chloroform	2,09	40	24	Benzaldehyde, 2-hydroxy-	11,62	2
6	Furan, 2,5-dihydro-	2,47	3	25	Acetophenone	12,14	3
7	(E)-1,3-Butadienol	2,47	1	26	Benzenemethanol, alpha,alpha-dimethyl-	12,55	4
8	Cyclopentane, methyl-	2,64	1	27	Benzothiazole	13,56	1
9	Pentanal	3,07	8	28	2,4,6-Cycloheptatri-en-1-one	13,85	4
10	1-Pentene, 2,4,4-trimethyl-	3,27	13	29	4H-1,3-Benzodioxin	13,85	2
11	2-Hexene, 5,5-dimethyl-, (Z)-	3,27	2	30	Nicotinic acid hydrazide	13,85	1
12	Methyl Isobutyl Ketone	4,04	1	31	3-Pyridinecarbox-amide, N-methyl-	13,85	1
13	Toluene	4,61	3	32	Benzene, 1,4-bis(1-methylethyl)-	14,29	1
14	Cyclohexene, 1-ethyl-	5,30	1	33	Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	14,99	3
15	2-Ethyl-3-methyl cyclopentene	5,30	2	34	Benzothiazole	15,27	5
16	Hexanal	5,61	12	35	1,2-Benzisothiazole	15,28	2
17	2-Hexanone, 5-methyl-	7,22	2	36	Naphthalene, deca-hydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethylidene)-, (4aR-trans)-	18,50	1
18	p-Xylene	7,42	1	37	Quinoline, 1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl-	18,81	3
19	3-Heptanone	7,97	1	-	-	-	-

При определении *NI* в составе ТНП идентифицировано около 40 различных летучих органических соединений, распределение количества которых приведено в табл. 6.

Из них лишь хлороформ определяется во всех 40 пробах.

Бутаналь определяется в 25-и, гексан – в 18-и, 1-пентен – в 13-и, гексаналь и 3-гептен – в 12-и, фенол – в 9-и, пентаналь – в 8-и пробах.

Таблица 4

Органические вещества, идентифицированные в пробах ТНП (*n*2) при нагревании до 140 °С

№	Наименование вещества	<i>t</i> , выхода, мин.	<i>n</i> 2	№	Наименование вещества	<i>t</i> , выхода, мин.	<i>n</i> 2
1	2	3	4	1	2	3	4
1	2-Propanol, 2-methyl-	1,60	2	41	3-Heptanone	7,96	2
2	Carbon disulfide	1,64	2	42	Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene	7,98	1
3	Propanal, 2-methyl-	1,73	3	43	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	7,98	2
4	2-Propenal, 2-methyl-	1,78	7	44	2-Heptanone	8,07	6
5	2-Butenal	1,78	2	45	Heptanal	8,33	7
6	Butanal	1,92	9	46	Ethanol, 2-butoxy-	8,49	1
7	Furan, 2-methyl-	1,98	5	47	Benzaldehyde	9,74	9
8	Chloroform	2,09	6	48	1-Heptanol	10,05	2
9	1-Propanol, 2-methyl-	2,21	1	49	Aniline	10,18	1
10	2-Propen-1-ol, 2-methyl-	2,41	1	50	alpha-Methylstyrene	10,25	2
11	2-Butenal, (E)-	2,44	3	51	Phenol	10,37	8
12	Furan, 2,3-dihydro-	2,45	1	52	2-Octanone	10,50	4
13	Benzene	2,53	6	53	Pyridine, 2-propyl-	10,69	1
14	1-Butanol	2,62	3	54	Octanal	10,76	4
15	2-Ethylacrolein	2,63	4	55	3-Heptene, 2,2,4,6,6-pentamethyl-	10,80	9
16	Pentane, 2-cyclopropyl-	2,64	1	56	4-Cyanocyclohexene	11,08	4
17	1-Cyclopentyl-2,2-dimethyl-1-propanol	2,70	2	57	1-Hexanol, 2-ethyl-	11,35	5
18	2-Pentanone	2,92	6	58	Benzaldehyde, 2-hydroxy-	11,62	8
19	Pentanal	3,06	5	59	Phenol, 2-methyl-	11,93	4
20	Cyclopentene, 1,5-dimethyl-	3,11	1	60	Acetophenone	12,12	3
21	Furan, 2-ethyl-	3,11	4	61	Phenol, 4-methyl-	12,36	4
22	2,4-Hexadienal, (E,E)-	3,11	1	62	3-Undecene, 9-methyl-, (E)-	12,40	1
23	1-Pentene, 2,4,4-trimethyl-	3,27	5	63	Benzaldehyde, 4-methyl-	12,44	1
24	2-Pentene, 2,4,4-trimethyl-	3,65	1	64	Benzenemethanol, .alpha.,.alpha.-dimethyl-	12,55	2
25	2-Pentyn-1-ol	3,82	1	65	Benzene, (1-methoxy-1-methylethyl)-	12,66	1
26	1H-Pyrrole, 1-methyl-	3,99	2	66	Cyclohexane, 1,1-dimethyl-2-propyl-	12,73	-
27	Methyl Isobutyl Ketone	4,02	3	67	5-Dodecene, (E)- или 4-Dodecene, (E)-	13,42	2
28	2-Hexenal, (E)-	4,58	1	68	Benzaldehyde, 2-hydroxy-6-methyl-	13,50	1

Продолжение табл. 4

1	2	3	4	1	2	3	4
29	3-Methylpenta-1,3-diene-5-ol, (E)-	4,59	1	69	3-Pyridinecarboxamide, N-methyl-	13,85	2
30	Toluene	4,62	4	70	Ethanone, 1-(3-pyridinyl)-	13,85	1
31	1-Pentanol	4,84	2	71	2,4,6-Cycloheptatrien-1-one	13,85	2
32	1-Hexen-3-ol	5,07	3	72	4-Pyridinecarboxamide, N-hydroxy-	13,85	1
33	Furan, 2-(2-propenyl)-	5,12	3	73	4H-1,3-Benzodioxin	13,85	2
34	Furan, 2-propyl-	5,30	5	74	Benzene, 1,3-bis(1-methylethyl)-	13,90	4
35	2-Hexanone	5,35	6	75	Benzene, 1,4-bis(1-methylethyl)-	14,29	2
36	Hexanal	5,60	8	76	Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-	14,32	1
37	Formamide, N,N-dimethyl-	5,90	2	77	Benzaldehyde, 4-ethyl-	14,51	1
38	Furan, 2-(2-propenyl)-	7,06	1	78	Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-	14,59	2
39	2-Hexanone, 4-methyl- или 5-methyl	7,22	4	79	Decane	16,55	1
40	Cyclopropane, propyl-	7,59	2	–	–	–	–

Таблица 5

Количества (*N1*, *N2*) идентифицированных летучих органических веществ в пробах ТНП

Проба	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
№ 1	5	6	9	7	8	5	2	4	4	5	4	4	5	3
№ 2	н/о	н/о	31	н/о	29	н/о	13	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
Проба	2.7	2.8	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6
№ 1	5	3	5	9	3	3	8	6	7	3	6	6	6	9
№ 2	н/о	н/о	н/о	32	н/о	н/о	24	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	33
Проба	5.1	5.2	5.3	6.1	6.2	6.3	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	–	–
№ 1	2	6	2	5	3	10	5	4	3	3	5	4	–	–
№ 2	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о	40	17	н/о	24	н/о	н/о	н/о	–	–

Примечания: № 1 – при нагревании до 85 °С (время выхода от 1,62 до 18,81 мин); № 2 – при нагревании до 140 °С (время выхода от 1,60 до 16,55 мин); "н/о" – определение № 2 не проводилось.

Эти 7 наиболее типичных для ТНП органических веществ по своему технологическому использованию принадлежат к растворителям и сырью для полимеров (пентен, фенол).

При определении № 2 в 9-и исследованных пробах идентифицировано около 80-и органических соединений.

Во всех пробах определяется лишь бутаналь, бензальдегид и 3-гептан.

Распределение величины NI в пробах ТНП

Количество идентифицированных веществ № 1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	$NI_{50\%}$
Частота проб ТНП, %	0	7,5	20	15	22,5	15	5	5	7,5	2,5	4

Примечание. Статистическая гипотеза $H_{95}\{P(NI) \neq Normal\ Distrib.\}$ с достоверностью 95 % подтверждается.

В 8-и пробах дополнительно определяется гексаналь, фенол, бензальдегид/2-гидроксифенол.

В 7-и пробах дополнительно найдены 2-пропеналь, гептаналь.

В 6-и пробах дополнительно идентифицированы хлороформ, бензол, 2-пентанон, 2-гексанон, 2-гептанон.

При увеличении температуры от 85 до 140 °С количество освобожденных из проб веществ увеличивается в среднем на 20 (варьирует от 11 до 30).

Проверка статистической гипотезы $H_{95}\{P(NI) \neq Normal\ Distrib.\}$ по тесту Шапиро-Уилка с достоверностью $p > 95\%$ подтверждает, что распределение отличается от нормального.

Наличие идентифицированных летучих органических веществ в пробах ТНП и рис. 2 свидетельствует о разнообразной и сложной природе его органической компоненты, которая присуща производству изделий из пластмасс либо резинотехнических изделий.

В частности, **наличие фенола и фенольных соединений указывает о содержании фенолоальдегидных материалов**, а наличие хлороформа – о **возможном содержании фторопластов**.

Подтверждением производственного происхождения найденных в ТНП органических веществ является их принадлежность к небольшому количеству классов: альдегиды (11 веществ), кетоны (9 веществ), спирты (13 веществ), ненасыщенные углеводороды – олефины (12 веществ), насыщенные углеводороды – парафины (6 веществ), ароматические углеводороды (22 веществ) и гетероциклические соединения (10 веществ).

Перечень органических веществ, найденных в составе ТНП, свидетельствует о присутствии в исследованных пробах широкого спектра пластических масс, который включает обычные и термопластичные (новолачные) фенолоальдегидные, резольные, фурановые и др. смолы, а также их смеси [3].

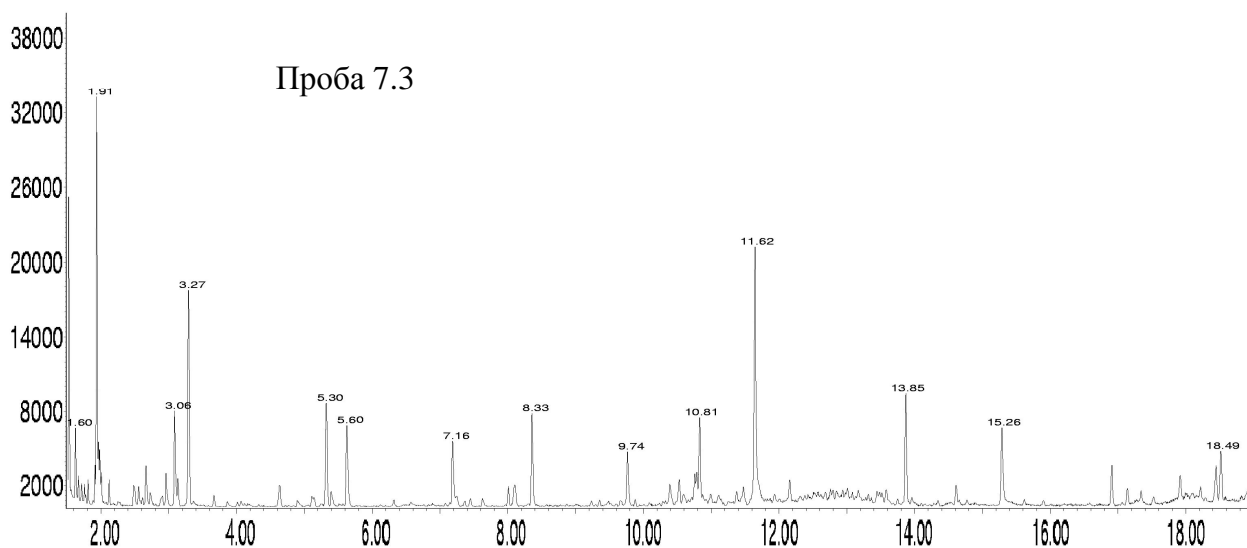
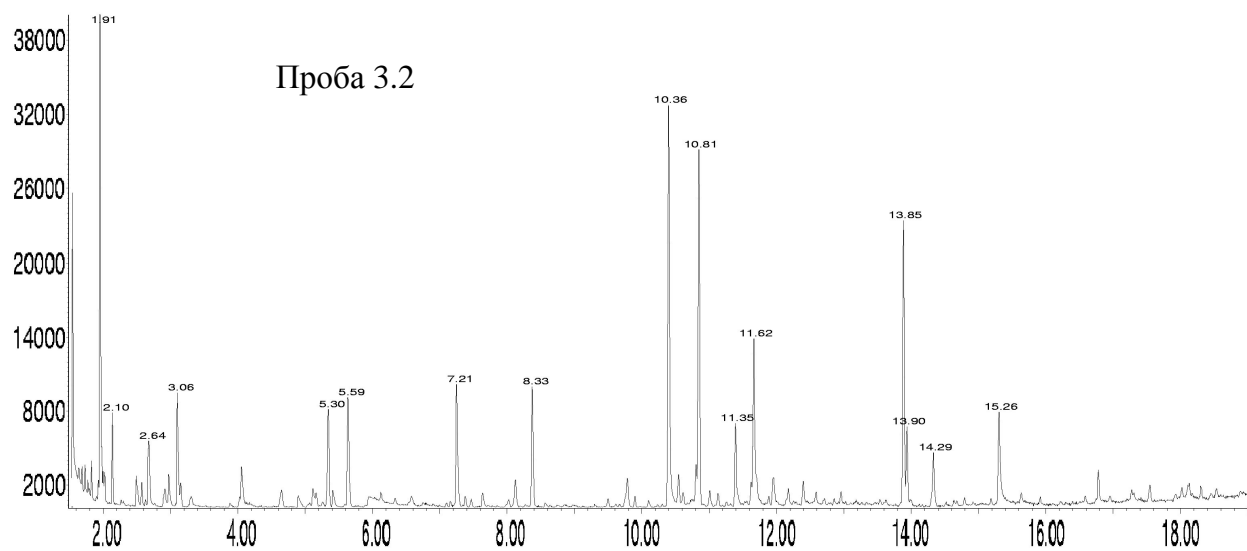
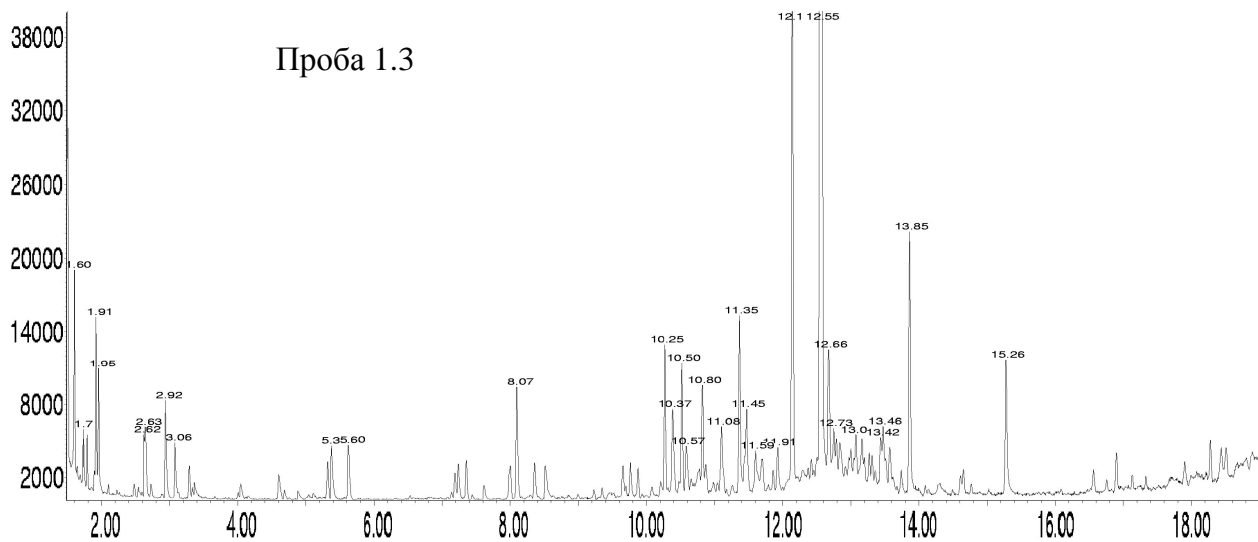


Рис. 2. Хроматограммы некоторых проб ТНП:
ось абсцисс – время удерживания, мин; ось ординат – условные единицы.

7. Выводы и перспективы дальнейших исследований.

В исходной документации ТНП описывается как «минеральные вещества», мелкодисперсная смесь твердых тел из 35 природных и техногенных компонентов органической и минеральной природы как с широкими, так и с точечными диапазонами возможного содержания.

Установлено следующее:

- 92,5 % проб включают не минерализуемые вещества в количестве 20 – 60 % массы,

- 97,5 % проб содержат в массе не минерализуемых веществ 40 – 100 % легко разлагаемых,

- 0 – 60 % трудно не минерализуемых веществ.

ТНП нельзя относить ни к теплостойким (даже для среднего режима трения), ни к преимущественно минеральным веществам.

Можно утверждать об отсутствии единого, устойчиво действующего технологического источника поступления не минерализуемых веществ в пробы.

Пробы ТНП содержат значительную (10 – 20 %) массу углерода, который удаляется при прокаливании.

Органическая компонента ТНП (26,4–34,4 масс. %) имеет сложную природу, присущую производству пластмассовых либо резинотехнических изделий.

В 72,5 % проб при нагревании до 85 °С определяется 3 – 6 органических веществ из общего количества 40 идентифицированных.

Присутствуют фенол и фенольные соединения, хлороформ, которые свидетельствуют о содержании фенолоальдегидных материалов и фторопластов.

При нагревании до 140 °С во всех пробах найдено 80 органических веществ, что свидетельствует о широком спектре пластических масс, включающем обычные и термопластичные (новолачные) фенолоальдегидные, резольные, фурановые и др. смолы, а также их смеси.

Производственное происхождение органических веществ подтверждается их принадлежностью к небольшому количеству классификационных единиц.

Заявленный состав ТНП в основном подтверждается полученными результатами.

Однако номенклатура обнаруженных веществ шире: найдены вещества,

свойственные некоторым пластмассам, в частности, фторопластам и фурановым полимерам.

Существенная неоднородность и разнообразие проб по количественным показателям состава свидетельствует о множественности и различных источниках происхождения ТНП, об их вариабельности.

Такая неоднородность проб из различных мест и отдельных единиц тары поставщика не соответствует точным значениям содержания и препятствует использованию ТНП как материала для указанных технологических целей.

В дальнейших исследованиях необходимо определить:

- 1) виды и содержание металлов;
- 2) наличие специфических включений и признаков, указывающих на принадлежность компонентов ТНП к отходам;
- 3) возможности использования этих отходов как вторичного сырья;
- 4) экологическую опасность ТНП.

Весь комплекс исследований ТНП должен быть ориентирован на разработку методики экспертизы определения принадлежности рассмотренного класса веществ к отходам.

Список литературы: 1. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – физические и дисперсные характеристики / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2009. – № 46. – С. 88 – 99. 2. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки / Ю.А. Карпов, Н.П. Савостин. – М.: БИНОМ, 2003. – 243 с. 3. Відходи. Методика виконання вимірювань масової частки втрат при прожарюванні гравіметричним методом: МВВ № 081/12-0190-05). – Х.: УкрНДІЕП: Мінприроди України, УкрНДІЕП, 2009. – 7 с. – (Перелік методик виконання вимірювань концентрації забруднюючих речовин в об'єктах навколишнього природного середовища, відходах, викидах та скидах). 4. Volatile organic compounds by gas chromatography / mass spectrometry (GC/MS) (8260В-86). Rev. 2 // Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical and Chemical Methods. – SW-846: US EPA, Nat. Tech. Inform. Service, U.S. Dep. of Commerce, VA USA, – Dec. 1996. – 3500 p. 5. Справочник по пластическим массам: в 2 т. / [под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, В.И. Сажина]. – [изд. 2-е, пер. и доп.]. – М. : Химия, 1975. – Т. I. – 448 с., Т. II. – 568 с.

Поступила в редколлегию 03.03.10