

ТЕХНОЛОГІЯ ЛІКАРСЬКИХ ПРЕПАРАТІВ

Рекомендована д.ф.н., професором О.Х.Піміновим

УДК 615.012.014.24.001.4

КОМБІНОВАНІ ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ БАГАТОФУНКЦІОНАЛЬНОГО ОБЛАДНАННЯ ВИРОБНИЦТВА БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ СИНТЕТИЧНИХ СУБСТАНЦІЙ

І.В.Григор'єв, М.М.Кірюхін, Л.О.Забашта,
В.І.Чуєшов, В.О.Бабенко, Л.О.Мандрика

Національна фармацевтична академія України
Харківське державне науково-технічне підприємство фармацевтичного устаткування "Плазмед"

Виконаний розрахунок температурного напору на стінку реактора. Показано, що температурний напір на стінку тим менше, чим менше різниця у величинах коефіцієнтів теплопровідності і тепловіддачі матеріалу захисного покриття і матеріалу стінки реактора. Показана залежність термічної напруги, що виникає у шаруватій стінці реактора, від коефіцієнтів теплового розширення матеріалів захисного шару і стінки. Запропоноване шарувате захисне покриття стінки реактора Ni-W. Проведено випробування цього покриття у середовищах синтезу БАСС, яке підтвердило його високу корозійну стійкість.

Однією з найбільш поширених причин передчасного виходу з ладу машин і апаратів, які використовуються у хіміко-фармацевтичній промисловості, є корозія конструкційних матеріалів, з яких виготовляється обладнання. Це також призводить до забруднення цільових продуктів. Тому у виробництві біологічно активних синтетичних субстанцій (БАСС) необхідно використовувати обладнання з матеріалів, стійких до дії корозії.

Перспективним напрямком у виготовленні саме такого обладнання є нанесення захисних покриттів із тугоплавких металів на робочі поверхні [1, 7, 8].

Мета роботи — використовуючи дані порівняльного аналізу теплових процесів, що відбуваються у стінках реакторів з різним покриттям (емалевим та з тугоплавких металів), показати високий рівень стійкості до термічних ударів комбінованих захисних покриттів, внаслідок чого зростає їх корозійна стійкість у агресивних середовищах виробництва БАСС, а також розрахувати термічні напруги, які виникають у стінках реакторів

з захисним покриттям в умовах проведення синтезів БАСС.

Розрахунок показників термічних напруг, які виникають у стінках реакторів із захисним покриттям в умовах проведення синтезу БАСС

Розглянемо циліндричний реактор із захисним покриттям (рис. 1). Для виконання розрахунків термічних напруг, які виникають у стінках реактора із різними типами покриттів, виходимо з таких умов: реактор є циліндром, на внутрішню поверхню котрого нанесені шари захисних покриттів; задані постійні значення температури середовищ t_1 і t_2 , коефіцієнтів тепловіддачі на внутрішній і зовнішній поверхнях реактора α_1 і α_2 ; коефіцієнтів теплопровідності покриття і стінки реактора λ_1 і λ_2 ; температури на поверхні реактора і на границях між шарами складають t_{c1} ; t_{c2} і t_{c3} .

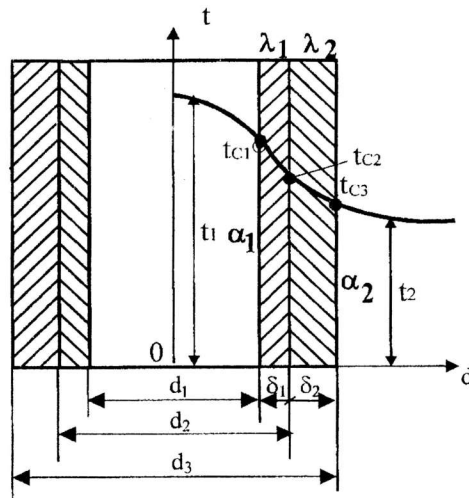


Рис. 1. Проходження потоку тепла крізь стінку реактора з захисним покриттям.

За цих умов визначимо лінійну щільність теплового потоку q_1 і температурний напір на стінку реактора. Рішення відшукаємо в циліндричній системі координат, де вісь OZ була сполучена з віссю циліндра. При таких умовах температура змінюється тільки у радіальному напрямку і температурне поле є одномірним. Довжина реактора у порівнянні з товщиною стінки δ_2 значно більша, тому втратами тепла із торців реактора можна знехтувати. Таким чином, при встановленому тепловому режимі крізь стінку буде проходити і розповсюджуватись у холодному середовищі (рідині або газі) одна й та ж кількість тепла [3].

Рівняння (1) характеризує температурний напір на стінку реактора, що складається з двох шарів:

$$t_1 - t_2 = \frac{q_1}{\pi} \left(\frac{1}{\alpha_1 d_1} + \frac{1}{2\lambda_1} \ln \frac{d_2}{d_1} + \frac{1}{2\lambda_2} \ln \frac{d_3}{d_2} + \frac{1}{\alpha_2 d_3} \right) \quad (1)$$

Товщина покриття $2\delta_1 = d_2 - d_1$, незначна в порівнянні з товщиною стінки реактора $2\delta_2 = d_3 - d_2$ і діаметром реактора d_3 . У свою чергу, товщина стінки реактора також дуже невелика у порівнянні з діаметром реактора. Ці умови дозволяють представити рівняння температурного напору у такому вигляді:

$$t_1 - t_2 = \frac{q_1}{\pi} \left(\frac{1}{\alpha_1 d_1} + \frac{\delta_1}{\lambda_1 d_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2 d_2} + \frac{1}{\alpha_2 d_3} \right) \approx \frac{q_1}{\pi} \left(\frac{1}{\alpha_1 d_1} + \frac{1}{d_1} \left(\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} \right) + \frac{1}{\alpha_2 d_3} \right) \quad (2)$$

Перетворенням рівняння (2) отримуємо рівняння (3), яке дозволяє розрахувати величину теплового потоку, який проходить крізь стінку реактора, в середині якого знаходиться рідина або газ:

$$q_1 = \frac{\pi(t_{p,r} - t_2)}{\frac{1}{\alpha_{p,r} d_1} + \frac{1}{d_1} \left(\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} \right) + \frac{1}{\alpha_2 d_3}} \quad (3)$$

З рівнянь (1) і (3) витікає, що величина температурного напору на стінку реактора обернено-пропорційна коефіцієнтам теплопроводності і тепловіддачі. Тому чим більше λ і α , тим менше температурний напір на стінку реактора, і навпаки.

Значення λ для емалей лежить у межах 0,03-0,6 Вт/м·град, а для металів — у межах 70-

128 Вт/м·град (табл.), тому температурний напір на стінку (емаль-метал) буде значно більшим, ніж на стінку (метал-метал).

На рис. 2 графічно показаний температурний напір на стінку реактора з покриттям із емалі і металу. У випадку емалевого покриття ($\lambda_2 > \lambda_1$) практично весь температурний напір припадає на шар покриття через погану теплопроводність емалі. У випадку використання захисного покриття з металу, де $\lambda_1 > \lambda_2$, температурний напір головним чином припадає на стінку реактора і в шарі захисного покриття температурна напруга практично відсутня.

Незважаючи на зменшення практично до нуля термічного напору на матеріал захисного шару стінки реактора, під час його стаціонарної роботи можливе виникнення температурних напруг за рахунок різниці у коефіцієнтах теплопроводності ($\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$) під час розігріву та різкого охолодження стінок реактора, що пов'язано з термічним розширенням твердих тіл. Такі напруги виникають завжди, коли в мікро- і макрооб'ємах тіла є перешкоди для вільного розширення або стиснення.

У випадку використання захисного шару вольфраму (W) на стінках реактора із сталі 12X18H10T можливе виникнення термічних напруг внаслідок жорсткого зчеплення ст. 12X18H10T і захисного покриття, яке буде перешкоджати вільному термічному розширенню як сталі, так і шару вольфраму.

Математичні розрахунки, виконані у рамках теорії пружності, свідчать про те, що у шаруватому композиті коефіцієнти термічного розширення α' складових композиту для ст. 12X18H10T = $17 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$;

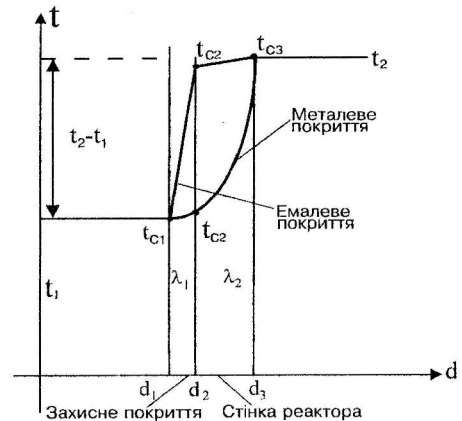


Рис. 2. Температурний напір на стінку реактора з захисним покриттям із емалі і металу.

Таблиця

Механічні властивості матеріалів

Матеріал	Межа міцності σ_B , МПа	Межа плинності σ_T , МПа	Коефіцієнт термічного розширення α' , град ⁻¹	Коефіцієнт теплопроводності λ , Вт/м·град
Сталь 12X18H10T	530	236	$17 \cdot 10^{-6}$	70 (120°C)
W	1030	686-784	$4,98 \cdot 10^{-6}$	128 (150°C)
Ni	343-561	78	$1,3 \cdot 10^{-5}$	83 (100°C)
Емаль	-	-	-	0,03-0,6 (100°C)

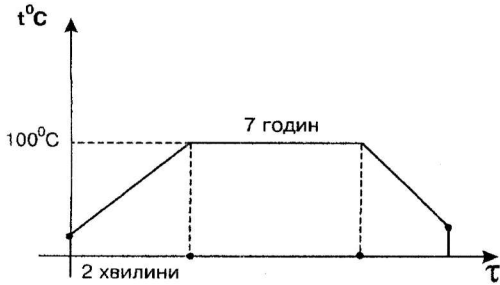


Рис. 3. Характеристика процесу термоциклування зразків захисних покриттів.

$W = 4,98 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ (табл.) відрізняються більш ніж у 1,5-2 рази при проведенні термоциклування з температурним показником $>400^\circ\text{C}$. При цьому виникають пружні напруження, які перевищують межі міцності складових композицій [9]. Вирішення в'язко-пружної задачі дає підставу зробити висновок, що очікувані термічні напруження будуть менші за межі міцності (текучості) найменш міцної складової композиції (у нашому випадку це ст. 12X18H10T) внаслідок пластичного плину і повзучості ст. 12X18H10T [9]. Значення меж міцності і текучості ст. 12X18H10T при температурах $0:200^\circ\text{C}$ досить високі $\sigma_B = 530 \text{ МПа}$, $\sigma_T = 236 \text{ МПа}$ (табл.), тому і рівень термонапруг у стінках реактора при нагріванні (охолодженні) буде теж досить високим. Крім того, відомо, що в самому шарі W існують мікронапруження, пов'язані з умовами його осадження і наявністю мікронеоднорідностей у його структурі [7, 8, 9]. Сумарний ефект від прикладання термопружних напруг і мікронапруг при циклічних нагріваннях (охолодженнях) стінок реактора можуть призвести до утворення мікротріщин у шарі крихкого вольфрамового покриття.

Необхідною умовою релаксації термонапруг є значна пластичність принаймні однієї зі складових захисного покриття, наприклад, якщо між шарами ст. 12X18H10T і W ввести м'який прошарок із Ni [2], у якому будуть релаксувати термонапруження шляхом пластичної деформації до рівня межі текучості Ni - σ_T (табл.).

Критичне значення товщини прошарку Ni, який забезпечує релаксацію термонапруг, визначається механічними характеристиками ст. 12X18H10T, Ni і W (табл.) і складає не менше 10 мкм [2-6].

Експериментальні дослідження стійкості шаруватих захисних покриттів Ni-W виконували в лабораторних реакторах.

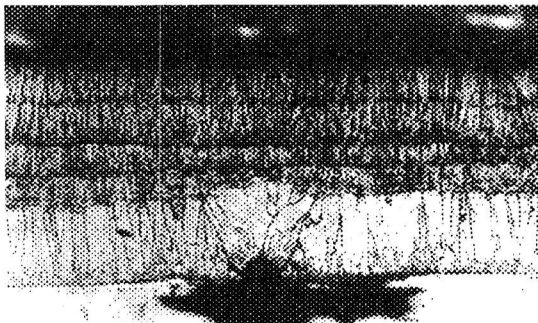
Реактори об'ємом $0,2 \text{ дм}^3$ були виготовлені зі ст. 12X18H10T. Як захисне покриття був нанесений шар W товщиною 100 мкм. Як демпфуючий прошарок був використаний Ni. В одному реакторі товщина прошарку складала 2 мкм, а у другому — 10 мкм. Реактори заповнювали на $1/2$ об'єму реакційною сумішшю стадії виготовлення п — хлорбензолсульфосечовини виробництва хлорпропаміду. Реактори розміщували в ультратермостаті і проводили експеримент з термоциклування у відповідності з режимом, наведеним на рис. 3. Після проведення 10 термоциклів реактори промивались і просушувались. Після цього їх розрізали і з фрагментів виготовляли мікросліди. На мікрослідах був виконаний металографічний аналіз структури основного, демпфуючого і захисного шарів стінок реакторів після 10 термоциклів.

Було встановлено, що у випадку використання прошарку Ni товщиною 2 мкм внаслідок впливу реакційного середовища на захисний шар W впродовж 70 годин виникають мікротріщини, під якими відбувається корозійне руйнування стінки реактора (рис. 4а). Такі процеси не спостерігаються у випадку використання прошарку Ni товщиною 10 мкм (рис. 4б).

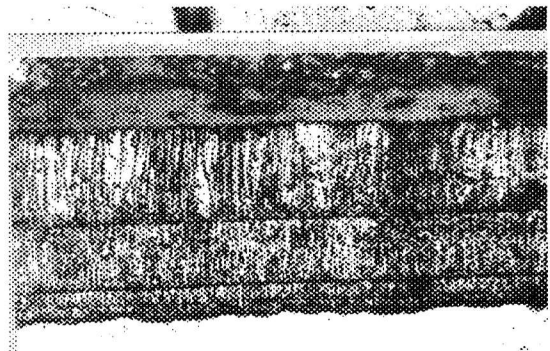
ВИСНОВКИ

1. З метою уникнення термічних напруг необхідно на поверхню стінки реактора наносити прошарок м'якого металу (Ni) товщиною 10 мкм, а після цього наносити шар захисного покриття з W товщиною 100 мкм.

2. Використання м'якого прошарку Ni товщиною 10 мкм знижує імовірність утворення мікротріщин у захисному металевому покритті реакторів в умовах їх експлуатації у виробництві БАСС практично до нуля.



(а)



(б)

Рис. 4. Мікроструктура меж розподілу шарів ст.12X18H10T — Ni — W після термоциклічних випробувань: а) товщина прошарку Ni $h = 2 \text{ мкм}$ ($\times 340$); б) товщина прошарку Ni $h = 10 \text{ мкм}$ ($\times 340$).

ЛІТЕРАТУРА

1. Авілов А.А., Дуднік С.Ф., Забашта Л.О. та ін. // Вісник фармації. — 1993. — № 1-2. — С. 53-63.
2. Бапиш О.А., Шрон Р.З. // Сварочное производство. — 1962. — № 9. — С. 14-17.
3. Исаченко В. П., Осипова В.В., Сукомел А.С. Теплопередача — М.: Энергоиздат, 1981. — 277 с.
4. Скопенко А.И., Махненко В.И., Пивторак Н.И. // Автоматическая сварка. — 1971. — №6. — С. 36-38.
5. Тихонов П.В., Кононенко В.А., Прокопенко Г.И. и др. Структура и свойства металлов и сплавов. — К.: Наукова думка, 1986. — 341 с.
6. Тронь А.С., Забашта Л.А., Диденко С.Ю. // Проблемы прочности. — 1977. — № 10. — С. 21-23.
7. Grafen H. // Powder metallurgy international. — 1987. — Vol. 19, № 5. — P. 49-50.
8. Kuron D., Grafen H. // Chem. Ing. Tech. — 1988. — Vol. 60, № 8. — P. 604-612.
9. Hoffman C. // Frans. ASME. — 1973. — Vol. 95, № 1. — P. 47-53.

УДК 615.012.014.24.001.4

КОМБИНИРОВАННЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЙ

И.В.Григорьев, Н.М.Кiryukhin, Л.А.Забашта, В.И.Чуешов, В.А.Бабенко, Л.А.Мандрыка

Выполнен расчет температурного напора на стенку реактора. Показано, что температурный напор на стенку тем меньше, чем меньше разница в значениях коэффициентов теплопроводности и теплоотдачи материала стенки реактора и материалов защитного покрытия. Показана зависимость термического напряжения, которое возникает в слоистой стенке реактора, от коэффициентов теплового расширения материалов защитного слоя и стенки. Предложено слоистое защитное покрытие стенки реактора Ni-W. Проведено испытание этого покрытия в средах синтеза БАСС, которое подтвердило его высокую коррозионную стойкость.

UDC 615.012.014.24.001.4

COMBINED PROTECTIVE COATING FOR MULTIFUNCTIONAL EQUIPMENT OF PRODUCTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE SYNTHETIC SUBSTANCES

I.V.Grigoryev, N.M.Kiryukhin, L.A.Zabashita, V.A.Babenko, V.I.Chuyeshov, L.A.Mandryka

The calculation of temperature pressure on the reactor's wall has been performed. It has been shown that the less temperature pressure on the wall is the less is the difference in values of the coefficients of thermal conductivity and heat emission of the reactor's wall material and protective coating materials. The dependence of thermal tension, occurring in complex reactor's wall, on the coefficients of heat expansion of the materials of protective layer and the wall has been shown. A complex protective coating for the wall of reactor Ni-W has been suggested. Testing of this coating in the media of BASS synthesis has been carried out, that proved its high corrosive resistance.

Довідник "ВФ"

20-23 лютого 2001 року в Харківському національному університеті ім. В.Н.Каразіна відбулася виставка-ярмарок науково-методичних розробок та ідей професорсько-викладацького складу Харківських ВНЗ "Харківська вища школа: методичні пошуки на рубежі століть".

Організаторами виставки були Головне управління освіти та науки Харківської облдержадміністрації, Рада ректорів Харківського вузівського центру та Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна.

Національна фармацевтична академія України експонувала науково-методичну та інформаційну літературу, рекламні проспекти та буклети з усіх спеціальностей на різних мовах, надала інформацію до каталогу, який буде розповсюджений у вищих навчальних закладах, на підприємствах та фірмах областей-учасників, брала участь у конференції та конкурсі за номінаціями "Підручники та навчальні посібники" і "Методики контролю знань".

У напрямку "Підручники та навчальні посібники" на конкурс було подано 48 підручників, 114 навчальних посібників, 8 методичних комплексів і 26 методичних рекомендацій. У цьому напрямку рішенням конкурсної комісії автори-співробітники НФАУ були відзначені наступним чином: II премію та грамоту одержали В.М.Ковальов, О.І.Павлій, Т.І.Ісакова за підручник "Фармакогнозія"; III премію та грамоти одержали Є.І.Світлична, А.А.Берестова, А.Є.Прийомко, О.Ю.Бронникова за підручник "Ділове українське мовлення", М.В.Григор'єва, О.Ю.Гурко за підручник "Англійська мова" та І.А.Зупанець, В.М.Коваленко, Н.В.Бездітко, С.Б.Попов, О.В.Жмуро, В.В.Прописнова за навчальний посібник "Основи внутрішніх болізей". Подяку Головного управління освіти і науки Харківської облдержадміністрації за видання "Учебное пособие по аптечной технологии лекарств" одержав керівник колективу авторів О.І.Тихонов.

Зазначені відзнаки свідчать про високий науково-методичний потенціал професорсько-викладацького складу Національної фармацевтичної академії України.

Проведення виставки-ярмарку наявно висвітлює необхідність подальшої роботи ВНЗ України по створенню та впровадженню в практику освіти нових сучасних підручників та навчальних посібників.