

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 47 (1020) 2013

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

Харків
НТУ «ХПІ», 2013

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2013. – № 47 (1020). – 180 с.

Державне видання

Свідоцтво Держкомітету з інформаційної політики України
КВ № 5256 від 2 липня 2001 року

Збірник виходить українською та російською мовами.

Вісник Національного технічного університету «ХПІ» внесено до «Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук», затвердженого Постановою президії ВАК України від 26 травня 2010 р., № 1 – 05/4 (Бюлетень ВАК України, № 6, 2010 р., с. 3, № 20).

Координаційна рада:

Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф. (**голова**);
К.О. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук, доц. (**секретар**);
А.П. Марченко, д-р техн. наук, проф.; Є.І. Сокол, д-р техн. наук, чл.-кор. НАН України;
Є.Є. Александров, д-р техн. наук, проф.; А.В. Бойко, д-р техн. наук, проф.;
Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.; М.Д. Годлевський, д-р техн. наук, проф.;
А.І. Грабченко, д-р техн. наук, проф.; В.Г. Данько, д-р техн. наук, проф.;
В.Д. Дмитриєнко, д-р техн. наук, проф.; І.Ф. Домнін, д-р техн. наук, проф.;
В.В. Спіфанов, канд. техн. наук, проф.; Ю.І. Зайцев, канд. техн. наук, проф.;
П.О. Качанов, д-р техн. наук, проф.; В.Б. Клепиков, д-р техн. наук, проф.;
С.І. Кондрашов, д-р техн. наук, проф.; В.М. Кошельник, д-р техн. наук, проф.;
В.І. Кравченко, д-р техн. наук, проф.; Г.В. Лісачук, д-р техн. наук, проф.;
В.С. Лупіков, д-р техн. наук, проф.; О.К. Морачковський, д-р техн. наук, проф.;
В.І. Ніколаєнко, канд. іст. наук, проф.; П.Г. Перерва, д-р екон. наук, проф.;
В. А. Пуляєв, д-р техн. наук, проф.; М.І. Рищенко, д-р техн. наук, проф.;
В.Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.; Г.М. Сучков, д-р техн. наук, проф.;
Ю.В. Тимофієв, д-р техн. наук, проф.; М.А. Ткачук, д-р техн. наук, проф.

Редакційна колегія серії:

Відповідальний редактор: М.І. Рищенко, д-р техн. наук, проф.

Відповідальний секретар: Г.М. Шабанова, д-р техн. наук, проф.

Члени редколегії: В.Л. Авраменко, канд. техн. наук, проф.;

Б.І. Байрачний, д-р техн. наук, проф.; Л.Л. Брагіна, д-р техн. наук, проф.;

Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.; Г.І. Гринь, д-р техн. наук, проф.;

А.М. Каратєєв, д-р хім. наук, проф.; М.Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф.;

О.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.; А.С. Савенков, д-р техн. наук, проф.;

Г.Д. Семченко, д-р техн. наук, проф.; С.О. Слобідський, д-р техн. наук, проф.;

Р.Д. Ситнік, д-р техн. наук, проф.; Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф.;

В.І. Тошинський, д-р техн. наук, проф.; В.П. Шапорев, д-р техн. наук, проф.

З номеру 42'2012 Вісник НТУ «ХПІ» має власну подвійну нумерацію: № 42 (948).

Рекомендовано до друку Вченою радою НТУ «ХПІ».

Протокол № 6 від 5 липня 2013 р.

Д.А.М. АЛЬАМИ, асп., НТУ «ХПИ»,

В.И. БУЛАВИН, канд. хим. наук, проф. НТУ «ХПИ»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХПК СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ СОВМЕСТНО ФОРМАЛЬДЕГИД И ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

Разработана методика определения химического потребления кислорода сточных вод при совместном содержании формальдегида и пероксида водорода. Устранение мешающего влияния пероксида водорода достигается путем его химической нейтрализации избытком сульфита натрия с дальнейшим каталитическим окислением последнего кислородом воздуха. Выбор концентраций реагентов и хода анализа обоснован кинетическими расчетами.

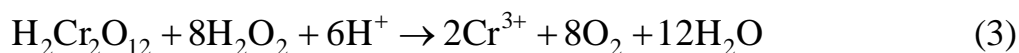
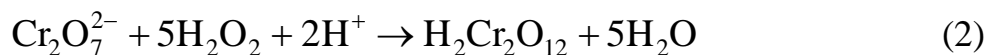
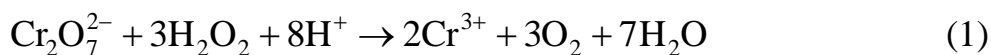
Ключевые слова: пероксид водорода, сточные воды, усовершенствованные процессы окисления, формальдегид, химическое потребление кислорода.

Введение. Формальдегид широко используется в химической, целлюлозно-бумажной, текстильной промышленности, тонком органическом синтезе и производстве синтетических смол [1]. Образующиеся в этих технологических процессах сточные воды могут содержать до 10 г/дм^3 формальдегида. Для обработки этих вод все чаще используют усовершенствованные процессы окисления (УПО) [2]. К настоящему времени группа методов УПО представлена озонированием, добавлением пероксида водорода, воздействием ультрафиолетового излучения и их различными сочетаниями [3]. Во всех перечисленных методах пероксид водорода используется в качестве реагента либо образуется в ходе процесса очистки.

Контроль степени очистки сточных вод от органических загрязнителей обычно осуществляют по интегральным показателям, наиболее информативным из которых является химическое потребление кислорода (ХПК) [4, 5]. Однако величина ХПК зависима от остаточной концентрации пероксида водорода в очищаемой воде [6]. При этом концентрация H_2O_2 может колебаться в пределах $10^{-6} - 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$, в зависимости от применяемого метода УПО и его параметров, и в некоторых случаях превышает концентрацию загрязнителей [7]. Из этого следует, что мешающее влияние пероксида водорода может внести погрешность по величине бóльшую, чем определяемое значение ХПК [8 – 10].

© Д.А.М. Альами, В.И. Булавин, 2013

Наиболее надежным методом определения ХПК является бихроматная окисляемость [5]. Мешающее влияние пероксида водорода при ее определении объясняется взаимодействием последнего с бихромат-ионами [7]:



Теоретическое значение ХПК при концентрации пероксида водорода 1 г/дм^3 , в соответствии с уравнением (1), составляет $0,4706 \text{ г/дм}^3$, а в соответствии с уравнениями (2) и (3) – $0,108 \text{ г/дм}^3$ [7]. Поскольку реакция (1) протекает параллельно с реакциями (2) и (3) и доля каждой в образовании конечного продукта зависит от условий окисления, интервал возможных значений ХПК для раствора H_2O_2 концентрацией 1 г/дм^3 лежит в пределах от $0,108 \text{ г/дм}^3$ до $0,4706 \text{ г/дм}^3$. Таким образом, даже при известных концентрациях пероксида водорода теоретически сложно рассчитать поправку к ХПК вследствие переменной стехиометрии процесса взаимодействия (уравнения (1 – 3)).

Краткий обзор существующих методов устранения мешающего влияния пероксида водорода при определении ХПК. К настоящему времени в литературе представлены отдельные работы [7 – 12], посвященные проблеме устранения мешающего влияния пероксида водорода при определении ХПК сточных вод. Теоретический анализ позволил выделить следующие группы методов.

Добавление фермента каталазы [11]. Преимуществом метода является высокая селективность каталазы в реакции разложения пероксида водорода. Количество прибавляемого фермента зависит от его активности. При использовании этой процедуры важно знать точное количество добавленной каталазы для расчета поправки к ХПК анализируемого раствора. Поправкой есть разность значений ХПК анализируемого раствора и холостого раствора с добавлением каталазы. К недостаткам метода следует отнести применимость только в определенном интервале рН и температур, а также высокие требования к качеству фермента (каталаза должна быть свежей).

Повышение рН и температуры [11]. Скорость разложения H_2O_2 до кислорода и воды увеличивается в несколько раз при увеличении рН и темпера-

туры. Для обрабатываемых промышленных стоков, содержащих несколько сотен мг/дм³ H₂O₂, повышение рН до 10 – 11 и температуры до 40 – 50 °С позволяет существенно ускорить удаление пероксида водорода. Этот процесс может быть дополнительно ускорен прибавлением солей железа (III). Стоит заметить, что метод пригоден только для определения ХПК сточных вод, загрязненных органическими соединениями, устойчивыми к окислению пероксидом водорода в щелочной среде при температуре 40 – 50 °С. Поэтому его применение весьма ограничено, поскольку при этих условиях пероксид водорода проявляет максимальную окислительную активность, приводящую к дальнейшему окислению органических веществ в воде, таким образом обуславливая смещение результатов анализа.

Химическая нейтрализация [11]. Гидросульфит натрия способен при определенных условиях быстро реагировать с остаточным пероксидом водорода. Впрочем, прибавление избытка реагента оказывает влияние на результаты анализа, ввиду того, что избыточный гидросульфит количественно взаимодействует с бихромат-ионами в кислой среде. Наряду с этим для получения приемлемых результатов анализа необходимо знать точную концентрацию избыточного реагента в растворе и количество бихромата, взаимодействующего с ним в этих условиях. Следует учесть, что при добавлении подкисленного раствора бихромата калия параллельно протекает разложение сульфита натрия с выделением сернистого газа.

Разложение на активированных углях [12]. Суть метода состоит в разложении H₂O₂ на гетерогенном катализаторе – активированном угле, тип которого значительно влияет на скорость процесса. Наиболее эффективным является активированный уголь, пропитанный солями каталитически активных металлов, таких как медь, хром или серебро. Следует заметить, что одновременно с разложением H₂O₂ будет также протекать гетерогенное каталитическое окисление органических веществ на поверхности активированного угля. Таким образом, применение этого метода ограничено для случаев с загрязнителями, устойчивыми к окислению пероксидом водорода в условиях эксперимента.

Регрессионный анализ зависимости ХПК от концентрации H₂O₂ [7 – 10]. Данный подход предусматривает приготовление ряда стандартных растворов пероксида водорода известной концентрации и экспериментального определения их ХПК. Затем получают уравнения регрессии для зависимости ХПК от концентрации пероксида водорода. После этого в исследуемом растворе

определяют концентрацию H_2O_2 , по регрессионному уравнению рассчитывают значение ХПК, которое вычитают из экспериментально полученного для исследуемого раствора. Рассматриваемый метод кроме трудоемкости реализации имеет существенный недостаток: сложность быстрого и точного определения концентрации H_2O_2 , которая изменяется во времени в присутствии большого количества мешающих органических веществ, что характерно для сточных вод.

Теоретическое обоснование методики. Рассмотрение существующих методов устранения мешающего влияния пероксида водорода позволило установить, что для устранения вышеприведенных недостатков новая методика должна соответствовать следующим требованиям:

1. Определение концентрации формальдегида методом, на результаты которого не влияет присутствие H_2O_2 .

2. Создание благоприятных условий для устранения присутствующего пероксида водорода гидросульфитом натрия. Остаточные количества NaHSO_3 также подлежат устранению способом, который бы не изменял концентрации органических веществ в системе.

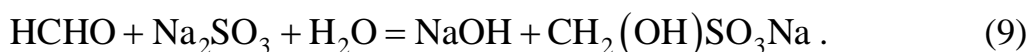
3. Определение количества бихромата калия, использованного для окисления органических веществ, должно производиться с поправкой на содержание введенных в систему реагентов и продуктов их взаимодействия.

Определение концентрации формальдегида. Согласно сульфитной методике определения формальдегида [13], к отобранной пробе добавляют несколько капель спиртового раствора тимолфталейна и титруют раствором гидроксида натрия до появления голубой окраски, после чего добавляют предварительно нейтрализованный раствор сульфита натрия. Переход окраски раствора от бесцветной к голубой наступает в интервале pH 9,4 – 10,6. При этом происходит связывание формальдегида в аддукт с гидросульфит-ионами (гидроксиметансульфонат натрия) [14] и окислительно-восстановительная реакция сульфит-ионов с пероксидом водорода.

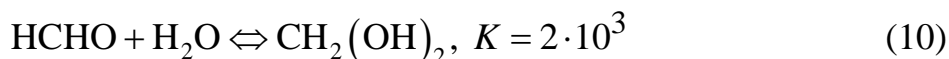
Образование гидроксиметансульфоната натрия протекает по параллельному механизму, состоящему из конкурирующих реакций (7) и (8) [15]:



Суммарный процесс протекает по следующему уравнению:



Кинетические исследования [14] показали, что реакция (9) имеет первый порядок по формальдегиду и нулевой порядок по сульфит-иону. Константа скорости прямой реакции весьма значительна и составляет $5,4 \cdot 10^6$ моль⁻¹с⁻¹, но лимитирующей стадией выступает дегидрирование метиленгликоля, который является преобладающей формой существования формальдегида в водном растворе [14].



При рН = 9 – 12 и температуре 298 К константа скорости дегидратации (k_d) удовлетворительно описывается уравнением

$$k_d = 1,7 \cdot 10^3 [\text{OH}^-] \text{ с}^{-1}, \quad (11)$$

то есть возрастает с увеличением рН [14]. Таким образом, при рН = 9,4 (начало перехода окраски индикатора) для реакции первого порядка константа скорости (k_d) и период полупревращения ($t_{1/2}$) составят

$$k_d = 1,7 \cdot 10^3 \cdot 10^{-(14-9,4)} = 0,043 \text{ с}^{-1};$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_d} = \frac{0,693}{1,7 \cdot 10^3 \cdot 10^{-(14-9,4)}} = 16 \text{ с}.$$

Для реакции первого порядка константа скорости связана со степенью превращения следующим образом:

$$k = -\frac{1}{t} \ln(1 - \alpha), \quad (12)$$

где α – степень превращения, t – время.

Из рис.1 можно заключить, что в течение 2 минут реакция протекает практически до конца. В действительности же время протекания будет меньшим, так как рН среды будет увеличиваться в результате реакции (8).

Константа диссоциации образовавшегося аддукта при рН = 9 составляет $1,83 \cdot 10^{-3}$ [16].

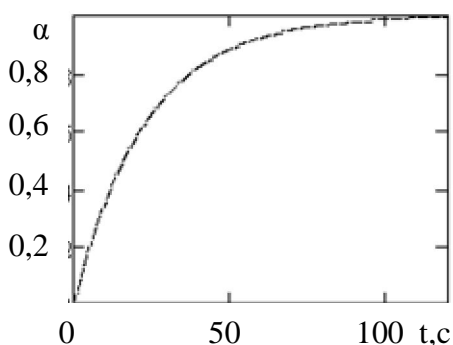


Рис. 1 – Зависимость степени превращения (полноты реакции) образования аддукта сульфит-формальдегид

Для расчета полноты реакции (9) при достижении химического равновесия примем, что в результате реакции образуется x моль/дм³ аддукта, начальная концентрация формальдегида – f и начальная концентрация сульфита натрия – s . Тогда выражение для константы образования гидроксиметансульфоната будет выглядеть следующим образом:

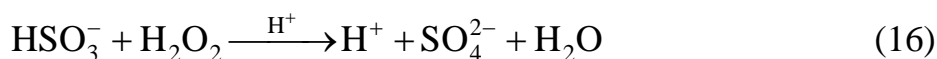
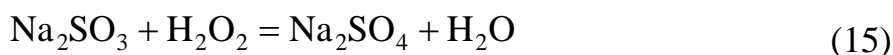
$$K = \frac{x}{(s-x)(f-x)} = \frac{1}{1,83 \cdot 10^{-3}} = 546 \quad (13)$$

Решение уравнения (13) относительно степени превращения формальдегида x/f приводит к следующему результату:

$$\frac{x}{f} = \frac{K(f+s) - \sqrt{K^2 f^2 - 2K^2 fs + K^2 s^2 + 2Kf + 2Ks + 1}}{2Kf} + 1 \quad (14)$$

Расчеты по уравнению (14) показывают, что при начальной концентрации сульфит-ионов 0,1 моль/дм³ и формальдегида 0,05 моль/дм³ степень превращения составляет 97 %. Меньшие начальные концентрации формальдегида приводят к бóльшей полноте реакции. Следовательно, погрешность анализа за счет неполноты реакции (9) сравнима с погрешностью титриметрического эксперимента.

Реакция взаимодействия сульфита натрия с пероксидом водорода (уравнение (15)) является автокаталитической за счет образующихся в результате реакции (16) протонов, которые ее катализируют путем протонирования сульфит-ионов с образованием гидросульфит-ионов [17]:



Как следствие, в ходе реакции pH понижается во времени по характерной сигмоидной зависимости. На протяжении индукционного периода реакции (16) pH изменяется от 9 до 8 приблизительно за 300 с, после чего наблю-

дается резкий скачок до $\text{pH} \approx 5,5$ [17]. Такое изменение кислотности может сильно сместить результаты кислотно-основного титрования. Именно поэтому анализируемый раствор еще до добавления сульфита натрия должен быть оттитрован до появления бледно-голубой окраски тимолфталеина ($\text{pH} > 9,4$). Щелочь, выделившаяся в реакции (9), увеличивает pH , что не дает возможности инициации реакции (16). Данные же об устойчивости аддукта бисульфита с формальдегидом [16] свидетельствуют о необходимости понижения pH для достижения большей полноты реакции присоединения, и, следовательно, точности анализа.

Согласно приведенным выше расчетам, для получения оптимальных результатов анализа, после добавления раствора сульфита натрия необходимо выдержать анализируемый раствор не менее две минуты для достижения химического равновесия (рис. 1), после чего оттитровать соляной кислотой в течение трех минут (до окончания индукционного периода реакции (16)).

Увеличение скорости титрования не позволит установиться равновесию формальдегид-аддукт, а уменьшение приведет к высоким погрешностям ввиду активации автокаталитической реакции (16) при понижении pH и по прошествии индукционного периода. Поэтому для получения наиболее точных результатов необходимо предварительно произвести грубое титрование, которое даст возможность оценить объем добавляемого титранта.

При последующих титрованиях после добавления к анализируемому раствору раствора сульфита натрия следует через две минуты добавить половину объема титранта, а еще через три минуты начать равномерно добавлять титрант до исчезновения голубой окраски на протяжении не менее двух минут.

Устранение пероксида водорода. Добавление солей кобальта в концентрации большей, чем 10^{-7} моль/дм³ [17] позволяет значительно сократить индукционный период реакции (16), что далее используется для устранения остаточного пероксида водорода. Практически в растворе следует растворить кристаллик хлорида кобальта и выдержать в течение 5 минут. Этого времени достаточно, чтобы в результате реакции (16) снизился pH , что уменьшит диссоциацию аддукта на составляющие.

Устранение избытка сульфита натрия. Решение проблемы окисления избыточного сульфита натрия заключается в том, что хлорид кобальта не только сокращает индукционный период реакции (16), но и катализирует окисление сульфита натрия кислородом воздуха [18, 19]:



Для проведения реакции (17) через раствор продувают воздух в течение 10 мин. при температуре не выше 25 °С и при рН ≈ 5 – 6. Такие условия нужны для сохранения устойчивости гидроксиметансульфоната натрия (константа диссоциации составляет $1,2 \cdot 10^{-5}$ [16]). Наблюдаемая скорость превращения сульфита в сульфат (уравнение (17)) существенно зависит от коэффициента газообмена между жидкостью и воздухом. Поэтому для достижения надежных результатов необходимо проводить барботаж при интенсивном перемешивании. В итоге из раствора будет удален избыток сульфита натрия, влияющий на значение ХПК.

После проведения всей последовательности операций определяют ХПК по стандартной бихроматной методике [4]. При этом следует учитывать, что при низких рН в присутствии сильного окислителя аддукт распадается на формальдегид и сульфит-ион, которые быстро окисляются до сульфат-иона, углекислого газа и воды. Влияние сульфит-ионов, образующихся при разложении аддукта, можно учесть следующим образом. По стехиометрии реакции (9) 1 моль формальдегида связывается 1 моль сульфит-ионов. Таким образом, можно принять концентрацию сульфит-ионов равную ранее определенной концентрации формальдегида в растворе.

Экспериментальная проверка эффективности разработанной методики. Для экспериментального подтверждения эффективности разработанной методики определения ХПК были приготовлены растворы с различными концентрациями формальдегида и пероксида водорода. Смешивание растворов формальдегида и пероксида водорода производилось непосредственно перед началом анализа. Контрольные растворы в качестве растворенного вещества содержали только различные количества формальдегида, но не содержали пероксид водорода. ХПК контрольных растворов определяли по стандартной бихроматной методике [4] фотометрическим методом контроля концентрации бихромат-ионов по собственному поглощению при $\lambda = 350$ нм.

Для определения поправки к ХПК по регрессионному методу, готовили растворы пероксида водорода различных концентраций и определяли изменение концентрации бихромат-ионов при их взаимодействии с пероксидом водорода. По экспериментальным данным (рис. 2) было получено уравнение регрессии $\Delta C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = -2,53C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 + 0,28C_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

Это уравнение было использовано для определения количества бихро-

мат-ионов, которые были израсходованы на окисление пероксида водорода в модельных растворах, содержащих смесь пероксида водорода и формальдегида. Таким образом, при дальнейшем определении ХПК, к определенной концентрации бихромат-ионов прибавляли $\Delta C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$, рассчитанное по регрессионному уравнению для данной концентрации пероксида водорода в анализируемом растворе.

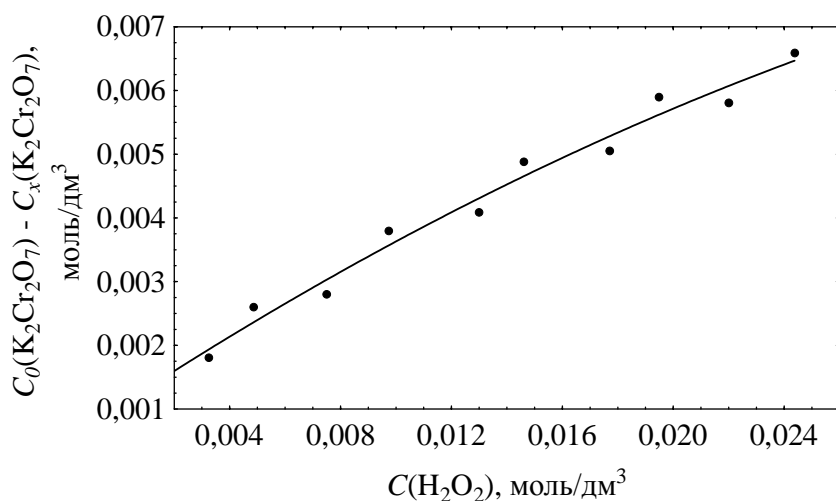


Рис. 2 – Зависимость убыли концентрации бихромата калия от концентрации пероксида водорода в анализируемом растворе

Вторая методика, которая использовалась для экспериментального сравнения, – разложение пероксида водорода на активированном угле. Для проведения эксперимента перед определением ХПК в плоскодонной колбе смешивали растворы формальдегида и пероксида водорода заданных концентраций, затем добавляли измельченный активированный уголь из расчета 1 г на 100 мл раствора. Полученную смесь нагревали до 50 °С и выдерживали при постоянном перемешивании магнитной мешалкой в течение 30 мин., после чего отфильтровывали и определяли значение ХПК. Для определения ХПК по предложенной нами методике в первую очередь, согласно вышеприведенной процедуре, была экспериментально определена концентрация формальдегида. Для определения поправки к полученным значениям ХПК был проведен дополнительный эксперимент, заключающийся в определении ХПК растворов сульфита натрия различной концентрации (рис. 3).

Ввиду того, что при распаде 1 моль гидроксиметансульфоната натрия образуется 1 моль сульфит-ионов, исправленные значения ХПК были получены путем вычитания поправки согласно рис. 3.

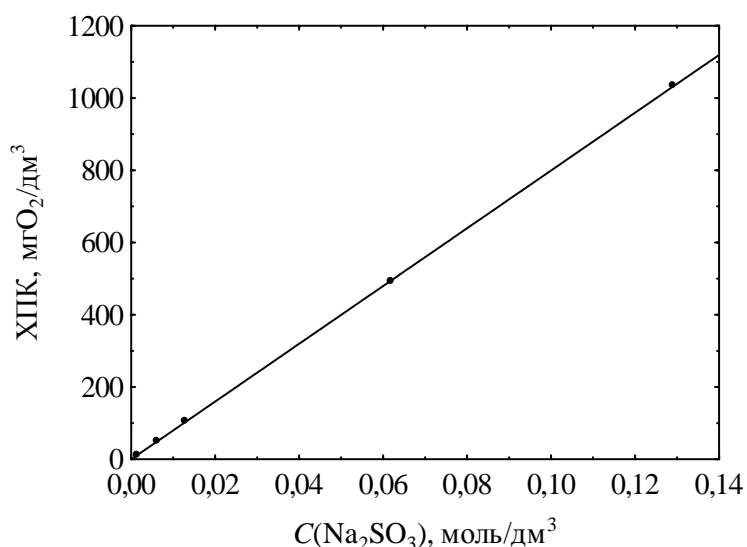


Рис. 3 – Зависимость ХПК растворов сульфита натрия от концентрации

Сравнения эффективности методик было произведено по относительным погрешностям для каждой методики, величины которых рассчитывали на основании значений ХПК контрольного раствора (не содержащего H_2O_2).

Таблица – Относительные погрешности использованных методик определения ХПК

$C(\text{H}_2\text{O}_2)$, моль/дм ³	$C(\text{НСНО})$, моль/дм ³	$\delta(\text{ХПК})$, регрессионный метод	$\delta(\text{ХПК})$, разложение на активированном угле	$\delta(\text{ХПК})$, предлагаемая методика
0,025	0,0125	-0,061	-0,083	0,026
0,02	0,01	0,049	-0,093	0,013
0,01	0,005	-0,062	-0,203	-0,025
0,005	0,0025	0,079	-0,255	0,053
0,0025	0,00125	0,048	-0,635	-0,047

Анализ данных таблицы позволяет заключить, что метод разложения на активированном угле является наименее эффективным, причем эффективность уменьшается со снижением концентрации формальдегида в растворе. По-видимому, это связано со значительной адсорбцией формальдегида на поверхности активированного угля, и со снижением концентрации формальдегида доля адсорбированного формальдегида возрастает. Регрессионный метод дает удовлетворительные результаты, но следует заметить, что для его использования необходимо иметь данные о концентрации пероксида водорода в растворе, которые затруднительно получить при анализе многокомпонентных систем вследствие возникновения мешающих определению побоч-

ных реакций. Для предлагаемой нами методики относительная погрешность определения не превышает 5 %.

Выводы. Определение ХПК сточных вод при совместном содержании формальдегида и пероксида водорода сопряжено со значительными трудностями. Рассмотренные методы устранения мешающего влияния пероксида водорода не являются достаточно эффективными в случае анализа формальдегидсодержащих сточных вод. Экспериментально показано, что разработанная нами методика позволяет со сравнительно высокой точностью определить концентрацию формальдегида и ХПК в таких водах. Это достигается благодаря сочетанию усовершенствованных методов определения формальдегида и связывания избыточного пероксида водорода при помощи сульфита натрия.

Список литературы: 1. Kirk R.E. Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology: in 21 vol., / R.E. Kirk, D.F. Othmer. – New York: John Wiley and Sons, 1981. – Vol. 11. – 1983. – 1002 p. 2. Guimarães J.R. Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes / [J.R. Guimarães, C.R. Turato, M.G. Maniero et al.] // Journal of Environmental Management. – 2012. – Vol. 107. – P. 96 – 101. 3. Poyatos J.M. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art / [J.M. Poyatos, M.M. Muñio, M.C. Almecija et al.] // Water, Air & Soil Pollution. – 2010. – Vol. 205, № 1. – P. 187 – 204. 4. Water quality – Determination of the chemical oxygen demand: ISO 6060:1989. – [Implemented in 01.01.89]. – American National Standards Institute, 1989. – 24 p. 5. Argent V. The determination of chemical oxygen demand in waters and effluents / [V. Argent, S. Devis, G. Harper et al.]. – Environment Agency, 2007. – 66 p. 6. Talinli I. Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test / I. Talinli, G.K. Anderson // Water Research. – 1992. – Vol. 26, № 1. – P. 107 – 110. 7. Zak S. Problem of correction of the chemical oxygen demand values determined in wastewaters treated by methods with hydrogen peroxide / S. Zak // Proceedings of ECOpole. – 2008. – Vol. 2, № 2. – P. 409 – 414. 8. Wu T. A New Method for Removal of Hydrogen Peroxide Interference in the Analysis of Chemical Oxygen Demand / T. Wu, J.D. Englehardt // Environmental Science & Technology. – 2012. – Vol. 46, № 4. – P. 2291 – 2298. 9. Lee E. Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advance oxidation of anaerobically digested livestock wastewater / [E. Lee, H. Lee, Y.K. Kim et al.] // International Journal of Environmental Science and Technology. – 2011. – Vol. 8, – P. 381 – 388. 10. Kang Y.W. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test / Y.W. Kang, M.-J. Cho, K.-Y. Hwang // Water Research. – 1999. – Vol. 33, № 5. – P. 1247 – 1251. 11. Liu W. Optimal methods for quenching H₂O₂ residuals prior to UFC testing / [W. Liu, S.A. Andrews, M.I. Stefan et al.] // Water Research. – 2003. – Vol. 37, № 15. – P. 3697 – 3703. 12. Aguinaco A. Decomposition of hydrogen peroxide in the presence of activated carbons with different characteristics / [A. Aguinaco, J.P. Pocostales, J.F. García-Araya et al.] // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2011. – Vol. 86, № 4. – P. 595 – 600. 13. Формалин технический. Технические условия: ГОСТ 1625–89. – [Дата введения 01.01.89]. – М.: Издательство Стандартов, 1989. – 18 с. 14. Sorensen P.E. The Formaldehyde-Hydrogen Sulphite System in Alkaline Aqueous Solution. Kinetics, Mechanisms, and Equilibria / P.E. Sorensen, V.S. Andersen // Acta Chemica Scandinavica. – 1970. – Vol. 24, – P. 1301 – 1306. 15. Wameck P. The Formaldehyde-Sulfite Clock Reaction Revisited

/ P. Wameck // Journal of Chemical Education – 1989. – Vol. 66, № 4. – P. 334 – 335. **16.** Dasgupta P. Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide without Tetrachloromercurate (II) and the Mechanism of the Schiff Reaction / P. Dasgupta, K. DeCesare, J. Ullrey // Analytical Chemistry. – 1980. – Vol. 52, – P. 1912 – 1922. **17.** Kato J. Time Measurement Visual Analysis of l-Cysteine Using the Autocatalytic Sodium Sulfite/Hydrogen Peroxide Reaction System and its Application to Length Detection – Flow Analysis / J. Kato, C. Michihito, I. Shukuro // Talanta. – 2009. – Vol. 79, – P. 1154 – 1160. **18.** Wilkinson P.M. The kinetics of uncatalyzed sodium sulfite oxidation / [P.M. Wilkinson, B. Doldersum, P.H. Cramers et al.] // Chemical Engineering Science. – 1993. – Vol. 48, № 5. – P. 933 – 941. **19.** Linek V. Chemical engineering use of catalyzed sulfite oxidation kinetics for the determination of mass transfer characteristics of gas – liquid contactors / V. Linek, V. Vacek // Chemical Engineering Science. – 1981. – Vol. 36, № 11. – P. 1747 – 1768.

Поступила в редколлегию 22.04.13

УДК 543.38

Определение ХПК сточных вод, содержащих совместно формальдегид и пероксид водорода / Д.А.М. АЛЬАМИ, В.И. БУЛАВИН // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 3 – 14. – Бібліогр.: 19 назв.

Розроблено методику визначення хімічного споживання кисню стічних вод, що містять сумісно формальдегід та пероксид водню. Усунення впливу пероксиду водню, який заважає визначенню, досягається шляхом його хімічної нейтралізації надлишком сульфїту натрію з подальшим каталітичним окисненням останнього киснем повітря. Вибір концентрацій реагентів та ходу аналізу обґрунтовано кінетичними розрахунками.

Ключові слова: пероксид водню, стічні води, удосконалені процеси окиснення, формальдегід, хімічне споживання кисню.

The method of chemical oxygen demand determination of wastewaters containing formaldehyde and hydrogen peroxide is worked out. Elimination of interference of hydrogen peroxide is achieved by means of chemical neutralization with an abundance of sodium sulfite and further catalytic oxidation of the later by air oxygen. The choice of reactant concentrations and the determination procedure is proved by kinetic calculations.

Keywords: hydrogen peroxide, wastewaters, advanced oxidation processes, formaldehyde, chemical oxygen demand.

А.В. АНТОНОВ, инж. III кат., СКТБ ФЭД, Харьков

ТЕХНОЛОГИЯ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ ДИОКСИДОМ СВИНЦА ИЗ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Исследован процесс электроосаждения диоксида свинца из щелочного комплексного электролита. Для предотвращения образования донных отложений предложено привести электролит в процессе осаждения в контакт с поверхностью металлического свинца. Для повышения стойкости покрытия предложено ввести в состав электролита добавку силиката натрия в концентрации 0,01...0,02 моль/дм³. Проведены успешные ресурсные испытания анодного покрытия, осажденного без защитного подслоя непосредственно на легированную сталь, в нейтральных и слабощелочных растворах сульфата и хлорида натрия. Полученное покрытие может использоваться в качестве анодного материала в нейтральных и слабощелочных средах.

Ключевые слова: диоксид свинца, электроосаждение, аноды, биполярные электроды.

Широкое внедрение электрохимических технологий водоподготовки и водоочистки тормозится из-за отсутствия малоизнашиваемых анодов на основе неблагородных и доступных материалов. Высокие показатели в указанных процессах имеет оксид свинца (IV). Однако, вследствие своей хрупкости, это вещество может использоваться только в качестве функционального покрытия на инертном токоподводе. Электроосаждённый оксид свинца (IV) имеет ряд ценных свойств, которые позволяют использовать его заменителем платины в качестве нерастворимого анода в ряде процессов электрохимического синтеза [1]. К этим свойствам относят химическую стойкость в агрессивных растворах, высокую электропроводимость металлического типа, способность к созданию композиционных материалов, простоту получения. Замечено что диоксидносвинцовые аноды в сравнении с платиновыми являются конкурентоспособными, а в некоторых процессах неорганического и органического синтеза – даже более эффективными. В настоящее время есть острая потребность в биполярных электродах с анодным покрытием на основе оксида свинца (IV) для электрохимической обработки водных растворов. Поэтому, разработка технологии получения биполярных электродов с анодным покрытием из оксида свинца (IV), которые были бы пригодны для электролиза щелочных, нейтральных и слабо кислых водных растворов, является актуальным заданием, направленным на разработку новых и совершенствовании

© А.В. Антонов, 2012

существующих технологий водообработки и электросинтеза в промышленности.

Использованию диоксида свинца в качестве стойкого анодного покрытия конструкционных материалов посвящены последние работы Г.Г. Тульского с соавт. [2], А.Б. Величенко с соавт. [3, 4]. Показаны высокая химическая стойкость диоксида свинца и каталитические свойства этого материала по отношению к процессу выделения кислорода. Также установлено, что электроосаждением из кислых электролитов (нитратного и метансульфонового) возможно получить устойчиво работающее анодное покрытие вентильных металлов (титана и др.), защищенных тонким подслоем благородных металлов или их оксидов. В то же время, щелочные электролиты позволяют осаждать компактные ненапряженные покрытия диоксида свинца, обладающие металлическим блеском, на основу из конструкционных материалов (никель, нержавеющая сталь) [5]. Однако растворы для получения таких осадков отличаются нестабильностью при электролизе. После протекания через щелочные электролиты 4...7 а-ч/дм³ электричества из раствора начинается выделение донных отложений кирпично-красного цвета, резко ухудшающих качество анодного оксидного покрытия.

В исследованиях были использованы стандартные методы исследования электрохимических процессов, катетометрическая методика определения внутренних напряжений в осадке диоксида свинца, а также авторская методика определения концентрации плюмбатов в щелочных электролитах [6].

Исследованы внутренние механические напряжения в покрытии оксида плюмбума (IV), которое было получено из нитратного и щелочных электролитов. Установлено, что при анодной плотности тока 1...2 А/дм² образуются ненапряженные осадки анодного покрытия из щелочных плюмбитного и комплексного трилонатного электролитов (рис. 1). Использование нитратного электролита не позволяет получить ненапряженные осадки PbO₂ (рис. 2). Добавление SiO₂ в количестве до 0,04 г-экв/дм³ не увеличивает механическую напряженность осадков оксида свинца (IV), не ухудшает рассеивающую способность электролитов, однако существенно улучшает технологические свойства катодного осадка металлического свинца, который образуется при электроосаждении PbO₂ в качестве отхода (рис. 3).

Путем снятия циклических вольт-амперных поляризационных кривых анодного процесса, установлено, что электроосаждение оксида свинца (IV) про-

исходит непосредственно путем электрохимического окисления на аноде ионов HPbO_2^{2-} . Материал токоподвода практически не влияет на процесс электроосаждения оксида свинца (IV). В ходе экспериментов установлено, что щелочные электролиты имеют высокую рассеивающую способность, которая для трилонатного электролита приближается к 80 % (рис. 4).

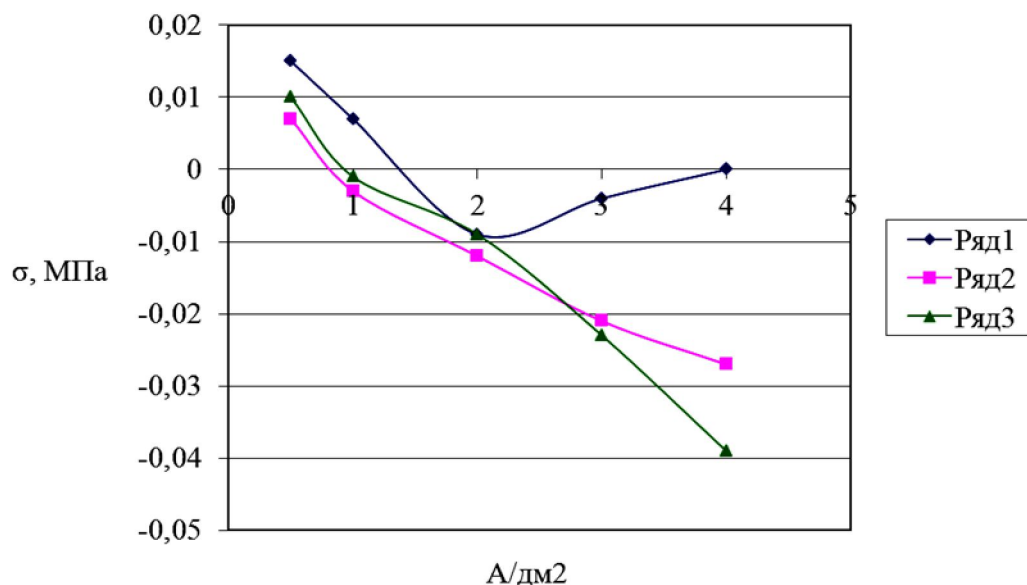


Рис. 1 – Зависимость внутренних напряжений σ , МПа в осадках PbO_2 , полученных из щелочных электролитов, от плотности тока i , А/дм²: 1 – плюмбитный электролит; 2 – щелочной электролит на основе ЭДТА; 3 – щелочной электролит на основе ЭДТА с добавкой 0,015 М силиката натрия.

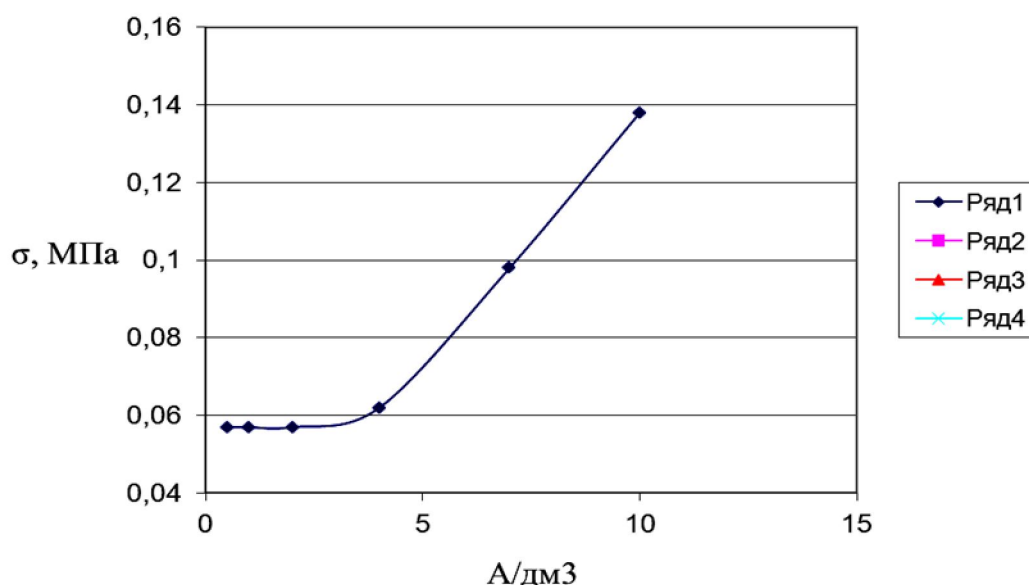


Рис. 2 – Зависимость внутренних напряжений σ , МПа в осадках PbO_2 , полученных из нитратного электролита, от плотности тока i , А/дм².

Известно, что при электроосаждении оксида свинца (IV) из щелочных электролитов происходит образование донных отложений за счет накопления плюмбатов в электролитах. Растворенные соединения четырехвалентного свинца образуются на аноде при протекании электрического тока в процессе электроосаждения покрытия, а также попадают в электролит при подпитке его техническим оксидом свинца (II), содержащим определенное количество плюмбатов.

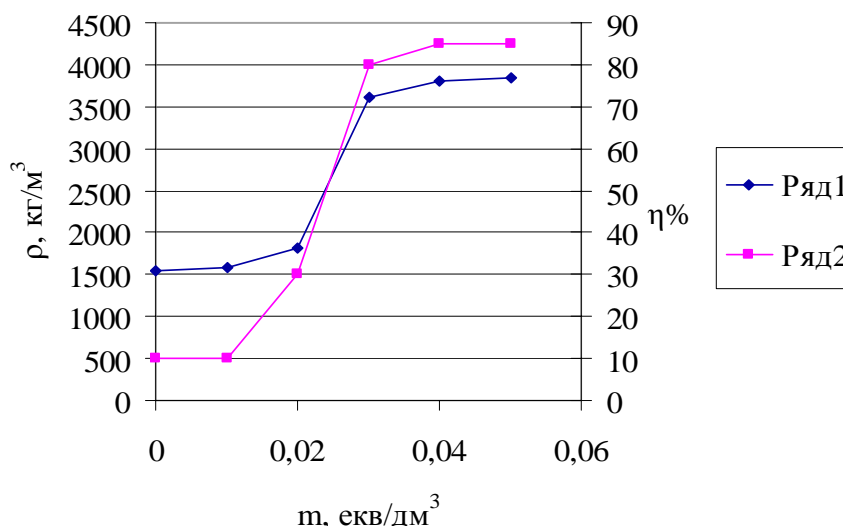
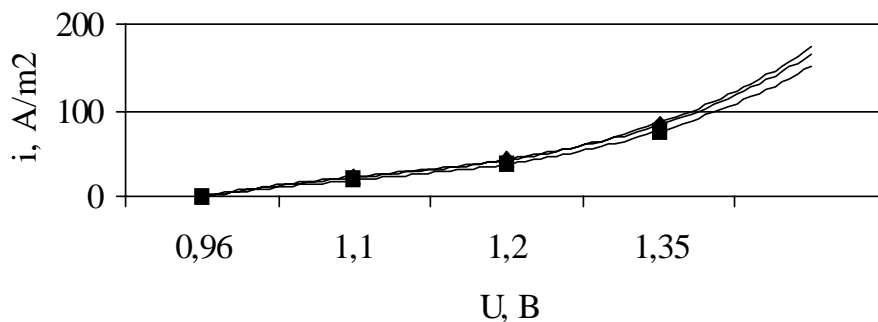


Рис. 3 – Зависимость насыпной плотности ρ , кг/м³ (1) и выхода слитка свинца η , % (2), при переплавке катодного осадка от концентрации SiO_2 , m , моль/дм³.



◆ 1 ■ 2 ▲ 3

Рис. 4 – Результаты экспериментов из определения рассеивающей способности щелочных электролитов: 1, 2 – плюмбитный электролит, межэлектродное расстояние соответственно 10 и 50 мм; 3 – этилендиаминтетраацетатный электролит, межэлектродное расстояние 10 и 50 мм.

Установлено, что контакт плюмбитного и комплексного электролитов с поверхностью металлического свинца во время электроосаждения на аноде

оксида свинца (IV) способен замедлять образование донных отложений. Для оптимизации процесса электроосаждения была исследована кинетика накопления плюмбатов в электролите во время электролиза и их восстановления на поверхности металлического свинца, разработана математическая модель процесса и рассчитано соотношение поверхностей анода и металлического свинца, при котором донные отложения не образуются.

Это соотношение является критерием стабильности электролита при электролизе и составляет: для плюмбитного электролита – 31,9, для трилонатного электролита – 5,99, для разработанного нами трилонатного электролита с силикатной добавкой – 6,35.

Исследованы образцы, полученные из нитратного, щелочных и щелочного модифицированного электролитов. С помощью электронной микроскопии установлено, что в нитратных электролитах, происходит образование тетрагональной β -модификации оксида PbO_2 (рис. 5), в щелочных электролитах данное вещество осаждается на аноде в виде более стойкой орторомбической α -модификации, которая является мелкокристаллической и имеет значительно меньшую пористость (рис. 6). По результатам дифрактограмм установлено, что α -модификация образуется с многочисленными дефектами структуры, которые снижают перенапряжение при протекании электрохимических процессов.

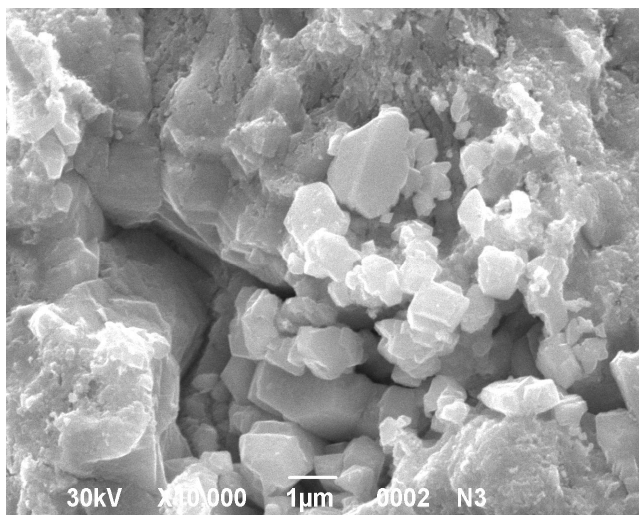
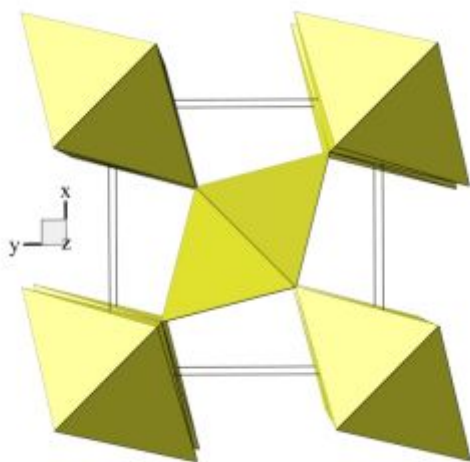


Рис. 5 – Структура β - PbO_2 (Тип тетрагональный, пространственная группа симметрии $P4_2/mnm$, $a = 0.4955\text{nm}$, $b = 0.3383\text{nm}$).

Проведены ресурсные испытания полученных лабораторных образцов анодов. Аноды из оксида свинца (IV), нанесенного толстым слоем на сталь

12Х18Н10Т, являются стойкими в нейтральной и слабощелочной среде, и могут использоваться в процессах электролиза, производства гипохлорита натрия, также для обеззараживания и электрохимического умягчения воды. Добавление в электролит для электроосаждения оксида свинца (IV) силикатной добавки приводит к вытеснению из поверхности PbO_2 кислородсодержащих частей за счет адсорбции силикатных ионов.

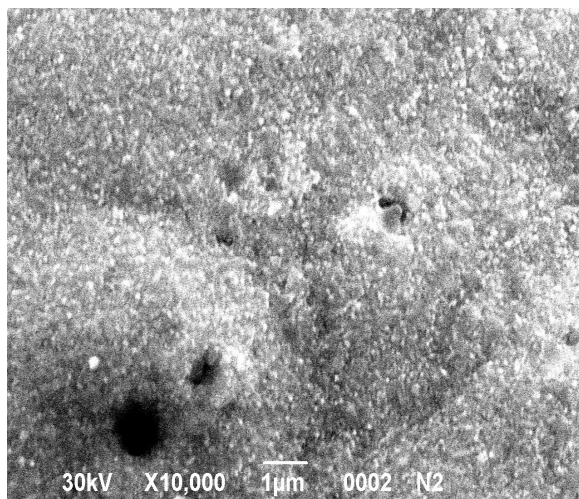
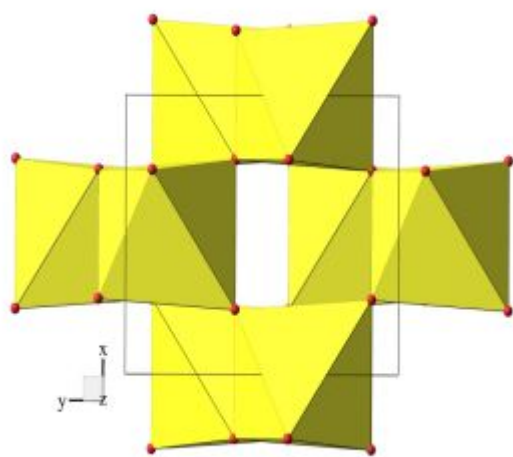


Рис. 6 – Структура α - PbO_2 (Тип структуры – ромбическая, пространственная группа симметрии $Pbcn$, $a = 0.49858$ нм, $b = 0.59596$ нм, $c = 0.54626$ нм).

Таким образом, при незначительном включении SiO_2 в покрытие происходит существенное улучшение его структуры, уменьшение его дефектности, а также снижается способность проводить радикалы атомарного кислорода. Это приводит к существенному изменению микроструктуры осадка, что было зафиксировано при помощи электронного микроскопирования (рис. 7) При этом активное анодное покрытие становится более стойким, что подтверждено ресурсными испытаниями.

После завершения лабораторных исследований, позволивших установить основные механизмы процессов, происходящих при электроосаждении диоксида свинца, были проведены стендовые и опытно-промышленные испытания разработанной технологии. Целью стендовых испытаний было проверить правильность предложенной технологии и отдельные аппаратно-технические конструктивные решения установки для получения биполярных электродов сложной формы с анодной стороной, покрытой слоем оксида свинца (IV).

Процесс электроосаждения оксида свинца (IV) проводили в щелочном комплексном электролите с добавкой силиката.

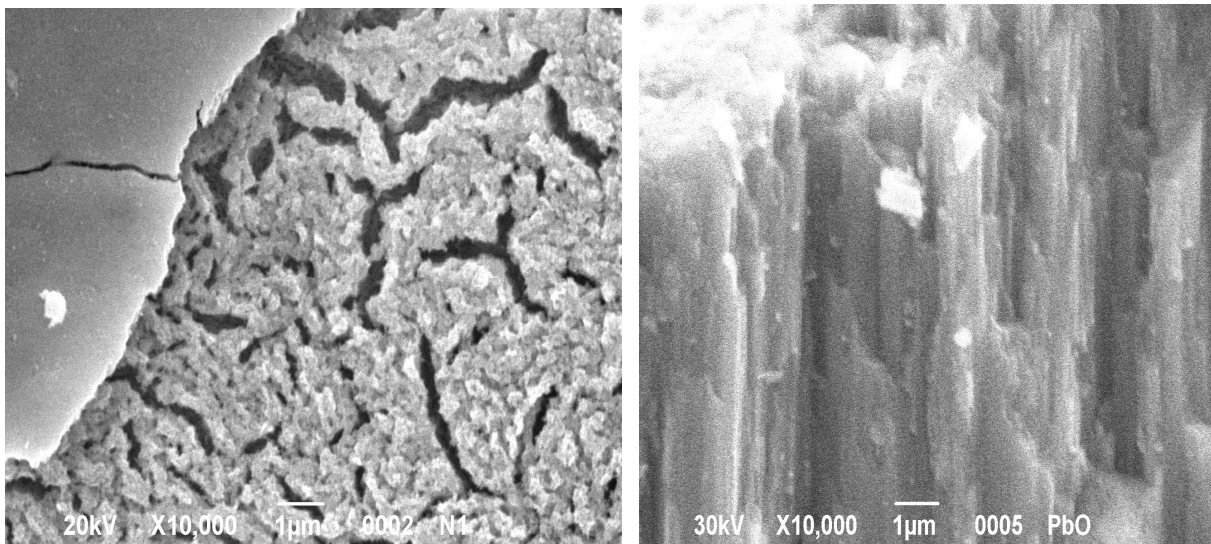


Рис. 7 – Покрытие оксида свинца (IV), полученный из этилендиаминтетраацетатного электролита (слева), и из этилендиаминтетраацетатного электролита с добавкой 0,03 н силиката натрия (справа). Увеличение в 10000 раз.

Электролиз вели при рециркуляции электролита, которая обеспечивала перемешивание, а также беспрестанное обновление электролита, в электролизной ванне с целью подпитки электролита оксидом свинца (II). Температура процесса составляла 60 °С, а плотность тока составляла 1 А/дм². В соответствии с такими параметрами рассчитывали оборудование стендовой установки. Был проведен расчет электролизной ванны, расчет сатуратора, и реактора, который был предназначен для восстановления соединений четырехвалентного свинца при контакте с поверхностью металлического свинца. Для щелочного электролита с добавлением силиката натрия соотношение поверхности анода и металлического свинца включая с катодный осадок, которое позволяет полностью избежать образования донных отложений, составляет 1 к 6,35.

На рис. 8 приведена принципиальная схема стендовой установки для электроосаждения анодного покрытия оксида свинца (IV).

Установка работает следующим образом.

Электролит из сборника 1 насосом 2 подается в реактор 3. Реактор представляет собой цилиндрический сборник рабочей вместимостью 1,9 дм³. По центру реактора установлена переливная труба, которая поддерживает уровень раствора в аппарате на неизменном уровне. Рабочий объем реактора заполнен свинцовой стружкой и отходами катодного свинца. Электролит прокачивается через металлический свинец, при этом происходит почти полное восстановление плюмбатов. После обработки в реакторе раствор подается в

сатуратор 4. Этот аппарат состоит из корпуса, переливной трубы, назначение которой, – поддерживать уровень электролита. В нижней части аппарата установлено ложное днище, к которому прикреплена пластиковая сетка с мелкой ячейкой. Ложное днище с сеткой предназначено для поддержания слоя оксида свинца (II), который насыпается в сатуратор сверху.

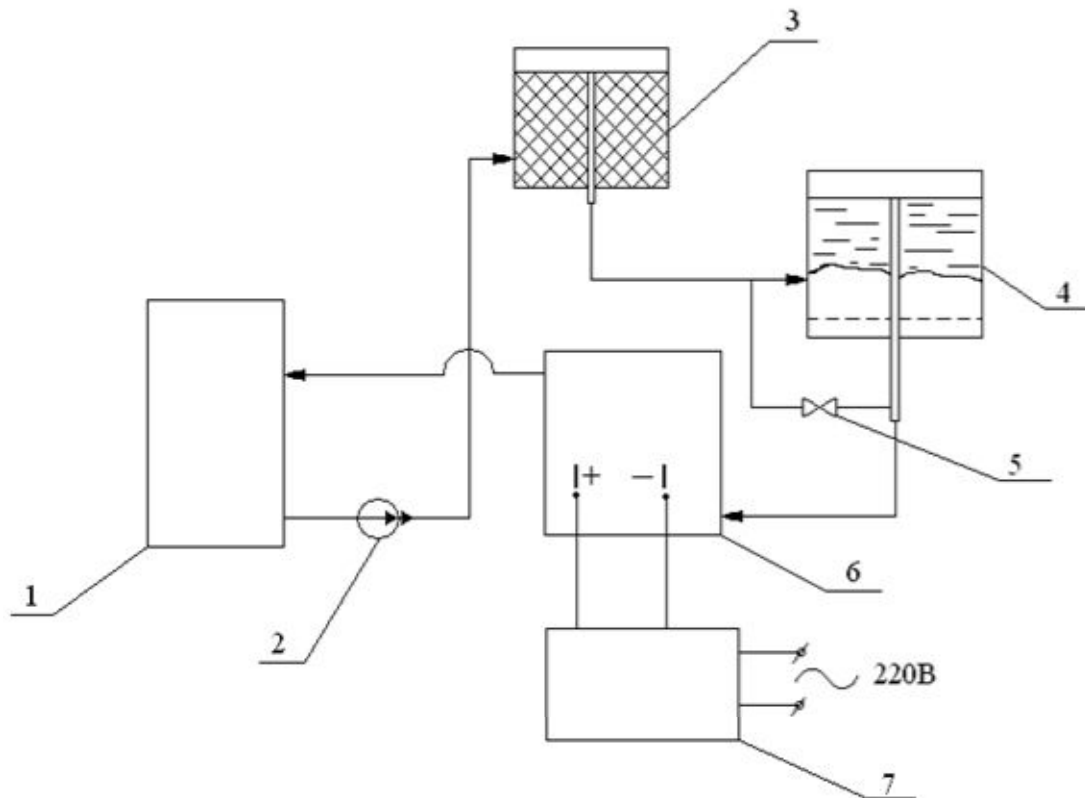


Рис. 8 – Принципиальная схема стендовой установки для электроосаждения анодного покрытия оксида свинца (IV).

Для регулирования расхода электролита через сатуратор в контуре его подачи установлена система байпасных кранов 5. Насыщенный в сатураторе оксидом свинца (II) раствор самотеком стекает в ванну для электроосаждения анодного покрытия 6. В электролизной ванне установлены два катода из нержавеющей стали и два анода или биполярные электроды. Катодные стороны биполярных электродов устанавливаются навстречу друг к другу и защищаются от электроосаждения специальными прокладками полипропилена. Выпрямитель 7 предназначен для питания ванны 6 постоянным током. В электролизной ванне реализовано гидродинамическое перемешивание раствора за счет его движения со скоростью 1 см/с вдоль анодных поверхностей сложной формы. При прохождении электролизной ванны концентрация плюмбита в электролите снижается, а плюмбата – немного растет. Раствор собирается в

сливной карман ванны и дальше самотеком стекает в сборник 1. Образованный в ходе электроосаждения катодный губчатый свинец загружали в реактор для восстановления плюмбатов, накапливающихся в электролите. Всего было получено 12 стендовых анодов. Эти аноды были использованы для получения гипохлорита натрия в установке «Аква-50». Ресурс работы анодов превышает 1500 часов, а их электрохимические свойства не уступают таковым для новых оксидно-рутениевых титановых анодов.



Рис. 9 – Опытно-промышленная ванна для электроосаждения анодного покрытия оксида свинца (IV) в собранном состоянии.

После проведения стендовых испытаний была изготовлена опытно-промышленная установка, предназначенная для одновременного осаждения 20 анодов или биполярных электродов размером 1000×500 мм (рис. 9).

Всего в ходе испытаний опытно-промышленной установки были изготовлены 182 биполярных

электрода, которые приняты заказчиком с наивысшей оценкой.

Выводы.

1. Установлено, что силикатная добавка в трилонатный электролит для осаждения PbO_2 не приводит к включению SiO_2 в покрытие, но существенно изменяет его микроструктуру. Компактные ненапряженные покрытия оксида свинца (IV) с металлическим блеском получены при 333 К и плотности тока $50...200$ А/м². Доказано, что материал анода не играет значительной роли в механизме образования PbO_2 , и потому в качестве токоподвода можно использовать не только материалы со значительным перенапряжением выделения кислорода (Pt, Ti), но и доступный конструкционный материал – легированную сталь.

2. На основании результатов рентгенографического анализа покрытий показано, что добавление силиката натрия к щелочному электролиту устраняет дефектность кристаллической решетки оксида свинца (IV) α -модификации, а электронная микроскопия показала, что эта добавка умень-

шает пористость слоя PbO_2 , его внутренняя структура становится колоннообразной. Ресурсными испытаниями доказано увеличение износостойкости покрытия PbO_2 в 4,0...7,5 раз за счет введения 0,01...0,02 моль/дм³ силиката натрия в трилонатный электролит. Добавка силиката натрия также существенно улучшает свойства катодного свинца, превращая его в легко перерабатываемый попутный продукт.

3. Электрохимическими исследованиями установлено, что щелочной электролит с содержанием 0,3 моль/дм³ ЭДТА имеет наибольшую рассеивающую способность (78 %) в сравнении с плюмбитным (75 %) и нитратным (19 %). При плотности тока 90...120 А/м² образуются ненапряженные анодные покрытия оксида свинца (IV) из разработанного электролита.

4. Установлено, что образование донных отложений при электроосаждении PbO_2 из щелочных электролитов происходит за счет накопления плюмбатов, как во время электролиза, так и при корректировке электролитов твердым оксидом свинца (II). Показано, что контакт раствора с поверхностью металлического свинца замедляет образование донных отложений. Определены константы скоростей химического восстановления плюмбатов на поверхности свинца, разработана математическая модель процесса возобновления плюмбатов и рассчитан критерий стабильности электролита – соотношение поверхностей анода и свинца, при котором донные отложения не образуются. Эта величина составляет: для плюмбитного электролита – 31,9, для трилонатного электролита – 5,99, увеличиваясь при введении в этот электролит силикатной добавки до 6,35.

5. Длительные ресурсные испытания показали, что аноды со слоем 3 мм из оксида свинца (IV), нанесенного непосредственно на сталь 12Х18Н10Т, являются стойкими в нейтральной и слабощелочной среде, и могут использоваться в процессах электролиза, производства гипохлорита натрия, а также обеззараживания и электрохимического умягчения воды.

6. Разработанная технология получения биполярных электродов сложной формы с анодным покрытием оксидом свинца (IV) успешно испытанная на стендовой установке и в опытно-промышленных условиях.

Список литературы: 1. *Тульский Г.Г.* Электросинтез периодата натрия на композиционных анодах на основе диоксида свинца / *Г.Г. Тульский* // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 2. – С. 111 – 115. 2. *Тульский Г.Г.* Исследование совмещенных анодных процессов в сульфатных растворах на ОСТА / [*Г.Г. Тульский, В.Б. Байрачный, А.Ю. Бровин, Е.Н. Муратова*] // Вісник НТУ. – 2006. – № 12. – С. 122 – 128. 3. *Величенко А.Б.* Микромодифицированные диоксидносвинцовые электроды: дис. ... доктора хим. наук: 02.00.05 / *Александр Борисович Величенко*. – Днепро-

петровск, 2002. – 337 с. **4.** Гиренко Д.В. Физико-химические свойства диоксида свинца, осажденного из метансульфонатного электролита / Д.В. Гиренко, Е.В. Груздева // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4(1). – С. 129 – 132. **5.** Джафаров Э.А. Электроосаждение, свойства и применение двуокиси свинца / Э.А. Джафаров. – Баку: Изд-во АН Азерб. ССР, 1967. – 150 с. **6.** Тульський Г.Г. Розробка удосконалених методик для визначення концентрації плюмбуму (IV) в етилендіамінтетраацетатному електроліті / Г.Г. Тульський, О.В. Антонов // Вісник НТУ. – 2008. – № 33. – С. 7 – 11.

Поступила в редколлегию 10.06.13

УДК 621.357

Технология покрытия металлической основы диоксидом свинца из щелочного электролита / А.В. АНТОНОВ // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 15 – 25. – Бібліогр.: 6 назв.

Досліджено процес електроосадження двоокису свинцю з лужного комплексного електроліту. Для попередження утворення донних відкладень запропоновано привести електроліт у контакт з поверхнею металевого свинцю. Для підвищення стійкості покриття запропоновано ввести у склад електроліту добавку силікату натрію в концентрації 0,01...0,02 моль/дм³. Проведені успішні ресурсні випробовування анодного покриття осажденного без захисного підшару безпосередньо на леговану сталь, у нейтральних, та слабо-лужних розчинах сульфату і хлориду натрію. Отримане покриття може бути використане у якості анодного матеріалу в нейтральних та слабо-лужних середовищах.

Ключові слова: двоокис свинцю, електроосадження, аноди, біполярні електроди.

Process of electrodeposition of dioxide of lead of complex alkaline electrolyte and modified of complex alkaline electrolytes is investigated. For prevention of formation of ground deposits it is offered to bring electrolyte into contact with a surface of metal lead in the course of sedimentation. For increase of firmness of a covering it is offered to enter into composition of electrolyte an additive of silicate of sodium in concentration 0,01 ... 0,02 mol/dm³. It is noticed that particles of silicate of sodium join in a covering mechanically in number of 0,2 % and promote formation of more dense and brilliant coverings of tetragonal modification α -PbO₂. Successful resource tests of the anode covering besieged without a protective underlayer directly on stainless steel, in neutral and alkalescent solutions of sulfate and sodium chloride are carried out. The received covering can be used as an anode material in neutral and alkalescent environments.

Keywords: dioxide of lead, electrodeposition, anodes, bipolar electrodes.

Д.А. ГОЛОВКО, канд. хим. наук, доц., УГХТУ, Днепропетровск

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ФЕРРАТА(VI) НАТРИЯ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

В статье рассмотрены особенности электросинтеза феррата(VI) натрия в концентрированных щелочных растворах из вторичного железосодержащего сырья. Показано, что присутствие в анодном материале защитных покрытий из Zn, Sn и Cr приводит к загрязнению электролита их растворимыми соединениями. Сформулированы практические рекомендации для увеличения эффективности процесса получения растворов Na_2FeO_4 .

Ключевые слова: электрохимический синтез, феррат(VI) натрия, вторичное сырье, анодное растворение, амфотерные металлы, гидроксокомплексы, выход по току.

Введение. Анодная ионизация железа в концентрированных растворах гидроксидов щелочных металлов является предметом детального изучения, что обусловлено разработкой и освоением электрохимического способа получения ферратов(VI) – перспективных реагентов для очистки воды [1]. Широкомасштабному производству соединений Fe(VI) препятствует высокая себестоимость кристаллических ферратов, которые получают в результате многоступенчатой переработки растворов, образующихся в результате транспассивного растворения железосодержащих материалов в щелочной среде:



Уменьшение затрат при синтезе ферратов возможно при использовании вторичного сырья (ВС), и такие попытки уже предпринимались, в частности для процессов, основанных на химическом окислении хлором соединений железа(III), полученных из стоков гальванических производств [2]. Однако технологии с применением газообразного Cl_2 подвергается обоснованной критике [1] из-за низкого выхода целевого продукта и, как следствие, большого количества отходов. В Украине достаточно вторичного железосодержащего сырья, в том числе металлического лома, из которого можно с небольшими затратами изготовить аноды для производства ферратов. Кроме упоминания в научной литературе об использовании электродов из прессованной стальной стружки [3] и оцинкованной проволоки [4] с целью увеличения истинной поверхности анода, до настоящего времени детальных иссле-

© Д.А. Головки, 2013

дований по применению ВС в технологии получения ферратов электрохимическим способом не проводилось. Очевидно, что такие исследования актуальны, поскольку разнообразные отходы, кроме железа, могут содержать и другие металлы, например широко применяемые для антикоррозионной защиты цинк, олово и др., которые параллельно с Fe могут участвовать в химических и электрохимических превращениях и оказывать определенное влияние на основные электродные процессы.

В представленной работе рассмотрены особенности процессов, протекающих при электросинтезе ферратов, которые обусловлены присутствием защитных покрытий из некоторых металлов (Zn, Sn, Ni и Cr), содержащихся во вторичном железосодержащем сырье.

Методика эксперимента. Потенциодинамические поляризационные кривые при 298 К получали в концентрированных растворах гидроксида натрия (х.ч.) с линейной скоростью развертки потенциала равной $0,050 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ с помощью комплекта импульсного потенциостата ПИ-50-1.1. Потенциалы измерены и приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. В качестве рабочих электродов применяли аноды, изготовленные из цинка Ц1 ($4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$), олова О1 ($6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$), стали Ст 3 пс ($6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$), никеля Н1 ($6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$) и электроосажденного хрома ($6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$). Вспомогательным электродом служила пластина из полированной платины ($2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$).

В качестве количественной коррозионной характеристики использовали плотность тока коррозии, которую измеряли при работе гальванических элементов, состоящих из электродов из стали и цинка или олова.

Ферратсодержащие растворы синтезировали в течение 2 ч при плотности анодного тока 70 А/м^2 в 14 М NaOH с использованием электродов из малоуглеродистой стали Ст 3. Концентрацию Na_2FeO_4 в электролите определяли по методике, подробно описанной в [5].

Анализ результатов. Несмотря на то, что анодное поведение Zn, Sn, Ni, Cr и Fe в щелочной среде изучено достаточно подробно, в концентрированных щелочных растворах (14 – 16 М OH^-), в которых собственно и проводится синтез ферратов, сопоставимых данных для этих металлов нет. Поэтому на первом этапе исследований были получены поляризационные зависимости для различных электродов в идентичных условиях, и типичные потенциодинамические кривые для некоторых анодных материалов приведены на рис. 1.

Как следует из анализа данных, представленных на рис. 1 области потенциалов активного растворения в 14 М NaOH цинка, олова и железа суще-

ственно различаются и для всех рассмотренных случаев растворение Fe до FeO_4^{2-} протекает при более положительных потенциалах, чем окисление других металлов.

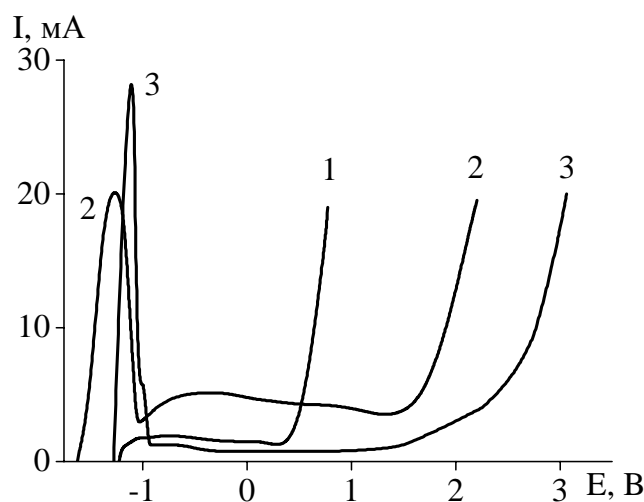


Рис. 1 – Потенциодинамические поляризационные кривые анодной ионизации в 14 М NaOH различных металлов: 1 – Fe; 2 – Zn; 3 – Sn.

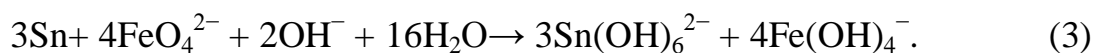
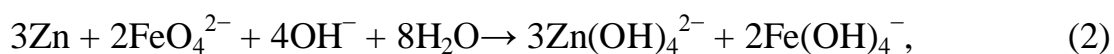
Поэтому в гальваностатических условиях, т.е. в условиях реального электролиза при рабочих значениях плотности анодного тока ($50 - 100 \text{ А/м}^2$) можно прогнозировать преимущественную ионизацию именно примесных металлов и переход их соединений в раствор, а не образование соединений Fe(VI). Действительно, как было в дальнейшем установлено, ферраты не образуются в течение некоторого промежутка времени, пока идут процессы растворения менее благородных металлов и потенциал электрода не достигнет значений $\sim 0,5 \text{ В}$ необходимых для осуществления перехода $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe(VI)}$.

Ионизация большинства металлов (за исключением никеля) в растворах $14 - 16 \text{ М OH}^-$ при анодной поляризации сопровождается образованием соответствующих гидроксокомплексов Zn(OH)_4^{2-} , Sn(OH)_3^- , Sn(OH)_6^{2-} или оксоанионов CrO_4^{2-} .

После электрохимического растворения этих металлов со стальной подложки термодинамически возможной становится протекание реакции (1), и появление в приэлектродном пространстве характерного розового шлейфа свидетельствует об образовании анионов FeO_4^{2-} . Было также установлено, что в этих условиях практически не происходит растворения никеля, что можно объяснить формированием на его поверхности оксидной пленки и неспособностью Ni к образованию растворимых гидроксокомплексов таких,

как у Zn и Sn или оксоанионов, подобно CrO_4^{2-} и FeO_4^{2-} . Поэтому, если никель не имеет пор, то независимо от времени электролиза ферраты не образуются вовсе, поскольку на аноде идет только процесс электрохимического выделения кислорода.

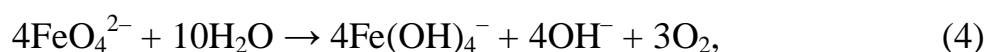
Было выявлено, что переход металлов в раствор происходит не только при электролизе, но и в отсутствии поляризующего тока, что обусловлено протеканием коррозионных процессов, скорость которых в щелочной среде особенно велика для такого активного металла, как цинк. Скорость его коррозионного растворения, сопровождающегося выделением водорода, возрастает по мере растравливания пор и обнажения стальной основы, что, очевидно, связано с работой короткозамкнутых коррозионных гальванических макроэлементов $\text{Me} | \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O} | \text{Fe}$. Коррозионный ток цинка в 14 М NaOH примерно в 45 раз выше аналогичной величины для олова. Следует также добавить, что в присутствии ферратов ($5 \cdot 10^{-2}$ М) скорость коррозионного растворения цинка снижается на ~20 %. Также установлено, что цинк и олово в ферратных растворах легко окисляются в соответствии со следующими уравнениями реакций:



При их исходном содержании $> 0,01\text{M}$ электролит со временем мутнеет вследствие образования осадка FeOOH .

Гидрокомплексы металлов, образующиеся в результате анодной ионизации или реакций (2), (3), являются хорошо растворимыми соединениями и могут накапливаться в электролите в значительных количествах, что, естественно, будет приводить к существенному загрязнению анолита.

Несмотря на высокую концентрацию гидроксид ионов в системе, ферраты медленно разлагаются:



поэтому была исследована их устойчивость в присутствии соединений изученных металлов. Было обнаружено (рис. 2), что кинетика процесса разложения растворов феррата натрия при введении в систему соединений Zn(II) и

Sn(IV) практически не изменяется, а в присутствии анионов хромата наблюдается некоторое увеличение скорости реакции (4).

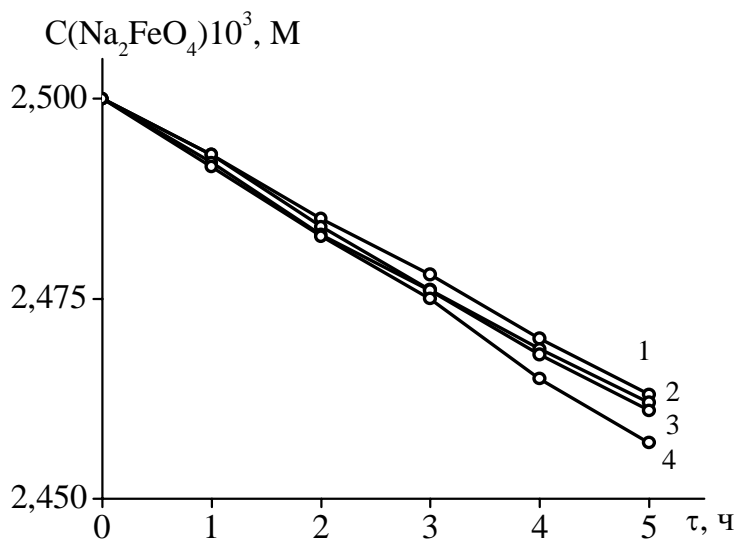
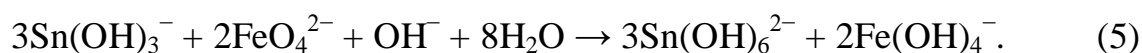


Рис. 2 – Кинетика разложения Na_2FeO_4 в 14 М растворе NaOH без добавок (1) и в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ М: 2 – $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$, 3 – $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$, 4 – Na_2CrO_4 .

Напротив, при добавлении к ферратному раствору гидросокомплексов Sn(II) зафиксировано очень быстрое (в течение нескольких секунд) существенное снижение концентрации FeO_4^{2-} , которое, как было установлено, связано с протеканием окислительно-восстановительной химической реакции:



Важно отметить, что олово при плотности тока $50\text{-}100 \text{ А/м}^2$ переходит в раствор именно в виде $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$, а затем химически или электрохимически окисляется до $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$.

Одной из важных задач было установление влияния соединений амфотерных металлов на эффективность процесса электросинтеза феррата натрия. Найдено, что в 14 М растворе гидроксида натрия без добавок посторонних веществ значение выхода по току $\text{ВТ}_{\text{Fe(VI)}}$ составляет $54,7 \pm 3,2 \%$. Как следует из данных, представленных в таблице введение в систему таких соединений, как $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ и $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ практически не изменяет величину $\text{ВТ}_{\text{Fe(VI)}}$, так как рассчитанные значения не выходят за рамки статистической погрешности измерений. Некоторое снижение эффективности процесса электролиза зафиксировано только для случая Na_2CrO_4 .

Таблица – Влияние соединений некоторых металлов на выход по току феррата(VI) натрия

Состав электролита	14 М NaOH, $1 \cdot 10^{-2}$ М Zn(II)	14 М NaOH, $1 \cdot 10^{-2}$ М Sn(IV)	14 М NaOH, $1 \cdot 10^{-2}$ М Cr(VI)
ВТ _{Fe(VI)} , %	53,2	51,4	47,5

На протекание побочных электрохимических реакций затрачивается определенное количество электричества, поэтому естественно, что в присутствии амфотерных металлов выход по току Fe(VI) будет ниже. Кроме того уменьшению эффективности процесса по Na_2FeO_4 способствуют также химические реакции типа (2), (3) и (5), особенно если в системе образуется осадок FeOОН, который, как известно [1], ускоряет самопроизвольное разложение ферратов.

Установлено, что гидрокомплексы Zn(II), Sn(II) и Sn(IV), проникая из анолита через разделительную диафрагму в катодное пространство, разряжаются на катоде с образованием металлических гальванических осадков. Обычно при синтезе ферратов в качестве катода применяют такие электродные материалы, которые имеют низкое водородное перенапряжение $\eta(\text{H}_2)$. Очевидно, что гальваноосадки Zn и Sn, постепенно формирующиеся на катоде в процессе электровосстановления соответствующих гидрокомплексов, будут изменять кинетику выделения водорода (рис. 3).

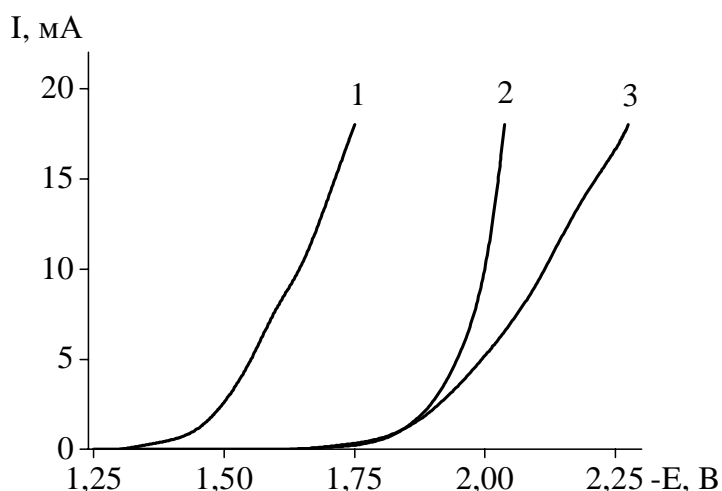


Рис. 3. Поляризационные кривые электрохимического выделения водорода в 14 М NaOH на различных электродах: 1 – Fe; 2 – Sn; 3 – Zn.

Поскольку перенапряжение выделения водорода на катоде составляет существенную часть от общего напряжения электролизера, то естественно,

что значительное повышение величины $\eta(\text{H}_2)$ (судя по рис. 2 на несколько сотен мВ), вызванное модификацией электродной поверхности цинком или оловом с экономической точки зрения является крайне нежелательным явлением. Последнее может быть устранено в случае применения катионообменных мембран, препятствующих проникновению отрицательно заряженных комплексных соединений металлов в катодит.

Суммируя вышеизложенное, можно констатировать, что целесообразно удалять защитные покрытия с поверхности ВС перед его непосредственным использованием в качестве электродного материала. В подавляющем большинстве случаев такая операция должна быть обязательной.

Очевидно, что полный цикл подготовки ВС должен включать следующий ряд технологических операций:

- 1) сортировку сырья;
- 2) удаление с его поверхности неметаллических покрытий (лакокрасочные, фосфатные, полимерные и т.п. пленки);
- 3) удаление металлических покрытий (механическое, химическое или электрохимическое);
- 4) изготовление анодов (придание заготовкам необходимой формы и размеров).

Более подробно суть этих операций будет изложена в последующих публикациях.

Выводы.

Установлено, что при электрохимическом получении ферратов присутствие в анодном материале покрытий из цинка, олова и хрома неизбежно приводит к загрязнению электролита их растворимыми соединениями.

Показано, что переход изученных металлов в раствор происходит, как в процессе электролиза, так и в отсутствии внешнего поляризирующего тока за счет коррозионных процессов, имеющих место при образовании короткозамкнутых гальванических элементов $\text{Me} | \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O} | \text{Fe}$, в результате чего снижается эффективность электросинтеза ферратов.

Установлено, что образование на катоде гальваноосадков цинка и олова вследствие электровосстановления их гидроксокомплексов существенно увеличивает перенапряжение выделения водорода, что ведет к нежелательному повышению энергозатрат электрохимического процесса получения соединений Fe(VI).

Сформулированы практические рекомендации по рациональному использованию некоторых видов вторичного железосодержащего сырья для технологии получения щелочных растворов феррата натрия.

Список литературы: 1. *Sharma V.K* Ferrates: synthesis, properties, and applications in water and wastewater treatment / *Virender K. Sharma*. – Oxford: University Press, 2008. – 509 p. 2. *Cici M*. Production of some coagulant materials from galvanizing workshop waste / *M. Cici, Y. Cuci* // *Waste Management*. – 1998. – Vol. 17, № 7. – P. 407 – 410. 3. *Denvir A*. Electrochemical generation of ferrate. Part I. Dissolution of an iron wool bed anode / *A. Denvir, D. Pletcher* // *J. Appl. Electrochem*. – 1996. – Vol. 26, № 8. – P. 815 – 822. 4. *He W*. The rapid electrochemical preparation of dissolved ferrate(VI): Effects of various operating parameters / [*W. He, J. Wang, C. Yang et al.*] // *Electrochim. Acta*. – 2006. – Vol. 51, № 10. – P. 1967 – 1973. 5. *Golovko D.A*. A simple potentiometric titration method to determine concentration of ferrate(VI) in strong alkaline solutions / [*D.A. Golovko, V.K. Sharma, V.I. Suprunovich et al.*] // *Analytical Letters*. – 2011. – Vol. 44, № 7. – P. 1333 – 1340.

Поступила в редколлегию 16.05.13

УДК 661.872

Особенности электрохимического получения растворов феррата(VI) натрия из вторичного сырья / *Д.А. ГОЛОВКО* // *Вісник НТУ «ХПІ»*. – 2013. – 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 26 – 33. – Бібліогр.: 5 назв.

У статті розглянуті особливості електросинтезу натрій ферату(VI) у концентрованих лужних розчинах із вторинної залізовмісної сировини. Показано, що присутність у анодному матеріалі захисних покриттів з Zn, Sn та Cr призводить до забруднення електроліту їх розчинними сполуками. Сформульовані практичні рекомендації для збільшення ефективності процесу отримання розчинів Na_2FeO_4 .

Ключові слова: електрохімічний синтез, натрій феррат(VI), вторинна сировина, анодне розчинення, амфотерні метали, гідроксокомплекси, вихід за струмом.

The paper considers peculiar properties for the sodium ferrate synthesis in strong alkaline solution from recycled ironcontaining materials. It is shown, that presence protective Zn, Sn and Cr coatings in anode material leads to contamination of electrolyte with their soluble compounds. Practical recommendations for increase process efficiency has been formulated.

Keywords: electrochemical synthesis, sodium ferrate(VI), recycled materials, anodic dissolution, amphoteric metals, hydroxocomplexes, yield.

Г.М. ШАБАНОВА, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
Г.В. ЛІСАЧУК, д-р техн. наук, завідувач НДЧ, НТУ «ХПІ»,
А.М. КОРОГОДСЬКА, канд. техн. наук, докторант, НТУ «ХПІ»,
А.В. ЛІСІЙЧУК, магістрант, НТУ «ХПІ»

ТЕРМОДИНАМІКА МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ У ПРИСУТНОСТІ ВУГЛЕЦЮ

У статті наведено результати термодинамічних розрахунків процесів утворення основних клінкерних мінералів із природної сировини у присутності вуглецю, який є основою твердого палива. Встановлено, що в присутності вуглецю реакції утворення основних клінкерних мінералів стають термодинамічно можливими при низьких температурах, тобто, реакції клінкероутворення починають протікати вже всередині реактора-декарбонізатора, що дозволяє значно зменшити довжину печі; при цьому досягнута продуктивність та якість продукції залишаються на достатньо високому рівні.

Ключові слова: клінкерні мінерали, термодинаміка, вуглець, мінералоутворення, енергія Гіббса.

Суттєве значення для зниження споживання палива, теплової та електричної енергії має розробка прогресивних науково обґрунтованих норм їх витрачання, заснованих на впровадженні останніх досягнень науки і техніки, передових технологічних і конструкторських рішень.

Рішення названих проблем у виробництві силікатних матеріалів і виробів різного технічного призначення робить все більш актуальним теоретичне вивчення процесів що лежать в основі їх отримання та експлуатації. У зв'язку з цим велике значення має термодинамічний метод дослідження, який дозволяє не тільки однозначно визначати енергетичні параметри процесів силікатоутворення і синтез силікатних матеріалів, але й спільно з вивченням швидкості і механізму перенесення речовини отримувати необхідні дані щодо раціонального управління процесами мінералоутворення технічних силікатів і їм подібних речовин.

Враховуючи, що виробництво цементу є енергоємним, вартість енергоресурсів у собівартості продукції складає 60-70 відсотків. В економічно розвинених країнах частка природного газу, який застосовується при випаленні клінкеру, становить незначний відсоток.

© Г.М. Шабанова, Г.В. Лісачук, А.М. Корогодська, А.В. Лісійчук, 2013

Проблемами під час переведення обертової печі на вугільне паливо є великі витрати на проектування та обладнання, а також вибір якісного вугілля, яке не потребує додаткового збагачення та не погіршує властивостей кінцевого продукту.

Також важливо враховувати присадку палива при розрахунку теплового балансу печі [1].

Раніше проводилися дослідження розкладення окремих компонентів сировинної суміші – вапняку, глини і т.д. під впливом вугільного палива.

Так у роботі [2] було досліджено вплив часткової заміни газового палива відходами вуглезбагачення.

В результаті було доведено позитивний вплив відходів вуглезбагачення на процес виробництва портландцементу при дотриманні певних характеристик палива.

Також у роботі [3] було встановлено можливість використання твердого шламу переробки газового конденсату як добавку-мінералізатор при випалі портландцементного клінкеру, що дозволило знизити температуру випалу на 200 – 250 °С.

Тому становить інтерес можливість утворення основних клінкерних мінералів портландцементу Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 , $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ в присутності вуглецю, який є основою твердого палива.

Для розрахунків були використані стандартні термодинамічні дані, наведені у роботі [4] (табл. 1). Оскільки стандартні термодинамічні дані вуглецю та водню дорівнюють нулю, то до таблиці їх не внесено.

Таблиця 1 – Стандартні термодинамічні дані для розрахунку процесів мінералоутворення портландцементного клінкеру у присутності вугілля

Сполука	- ΔH^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/моль К	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$, Дж/моль · К		
			a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^5$
CaCO_3	1206,87	92,88	104,52	21,92	25,94
SiO_2	911,07	41,84	46,94	34,31	11,29
Al_2O_3	1675,61	50,92	114,77	12,80	35,44
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4117,06	202,92	240,45	147,69	32,89
Fe_2O_3	821,36	89,96	98,28	77,82	14,85
CO_2	393,51	213,64	111,30	9,04	8,54
Ca_2SiO_4	2308,48	127,61	151,67	36,95	30,29
Ca_3SiO_5	2930,60	168,62	208,57	36,07	42,47
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	3560,58	205,43	260,58	19,16	50,58
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	5080,21	326,35	374,43	72,80	-

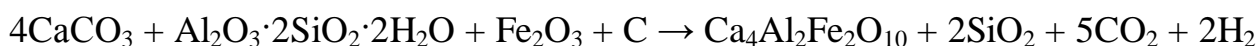
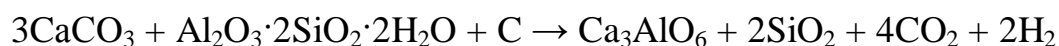
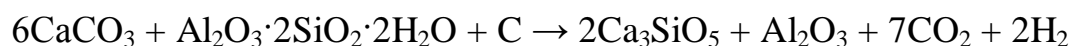
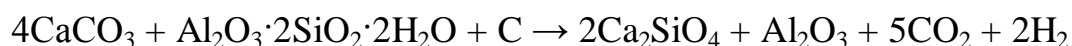
У роботі [4] вказується, що у процесі випалу портландцементного клінкера, сировинна суміш поетапно зазнає ряд перетворень, основні з яких – видалення фізично та хімічно зв'язаної води з глинистих мінералів, термічна дисоціація карбонатів, твердофазні реакції за участю розплаву з утворенням клінкерних мінералів.

Установлено, що взаємодія каолініту з кальцитом у портландцементній сировинній суміші з утворенням основних клінкерних мінералів без впливу домішок починає протікати лише при температурах понад 1050 К.

Наголошено, що утворення Ca_3AlO_6 є неможливим в усьому інтервалі температур, що свідчить про його імовірне утворення з розплаву.

Аналогічна залежність спостерігається і для реакцій утворення $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$.

Тому було розглянуто наступні ймовірні реакції утворення основних клінкерних мінералів:



Результати термодинамічних розрахунків представлені у табл. 2.

На підставі отриманих результатів встановлено, що в присутності вуглецю реакції утворення основних клінкерних мінералів стають термодинамічно можливими вже при низьких температурах.

Підвищена температура утворення спостерігається лише для трикальцієвого алюмінату як найбільш тугоплавкої сполуки.

Таким чином, реакції клінкероутворення починають протікати вже всередині реактора-декарбонізатора, що дозволяє значно зменшити довжину печі, при цьому продуктивність та якість продукції залишаються на достатньо високому рівні.

Хоча витрата вугільного палива та природного газу на 1 тону клінкеру однакові, але вартість їх достатньо відрізняється.

Використання вугільного палива, теплота згорання якого становить 5500 ккал/кг призведе до зниження собівартості продукції за рахунок нижчої вартості палива.

Таблиця 2 – Результати термодинамічних розрахунків реакцій мінералоутворення

Т, К	Величина вільної енергії Гіббса, кДж/моль, для реакцій			
	1	2	3	4
800	-33,79	58,52	192,41	-621,52
900	-141,27	-92,61	105,58	-789,73
1000	-251,24	-247,36	16,92	-819,53
1100	-363,33	-405,27	-75,30	-920,67
1200	-477,28	-565,83	-164,86	-1022,92
1300	-592,82	-728,81	-257,58	-1126,09
1400	-709,77	-893,87	-351,29	-1230,01
1500	-827,94	-1060,82	-445,86	-1334,56
1600	-947,19	-1228,41	-541,16	-1439,59
1700	-1067,38	-1399,45	-637,12	-1545,03
1800	-1188,39	-1570,79	-733,62	-1650,75
1900	-1310,13	-1743,39	-830,59	-1756,68
2000	-1432,49	-1916,80	-927,96	-1862,75

Список літератури: **1.** Шабанова Г.М. Використання твердого палива при випалі портландцементного клінкеру в обертовій печі з реактором – декарбонізатором / [Г.М. Шабанова, Г.В. Лісачук, А.М. Корогодська, А.В. Лісійчук] // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 63 (969). – С. 3 – 9. **2.** Вінниченко В.І. Інтенсифікація випалу цементного клінкера при використанні відходів вуглезбагачення : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / В.І. Вінниченко. – Х., 1999. – 20 с. **3.** Шабанова Г.Н. Исследование влияния добавок нефтешламов на снижение энергии активации реакции разложения CaCO_3 портландцементной сырьевой смеси / [Г.Н. Шабанова, С.В. Сандул, А.Н. Корогодская и др.] // Вісник НТУ «ХП». – 2005. – № 27. – С. 153 – 159. **4.** Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986 – 408 с.

Надійшла до редколегії 17.05.13

УДК 666.94

Термодинаміка мінералоутворення портландцементного клінкеру у присутності вуглецю / Г.М. ШАБАНОВА, Г.В. ЛІСАЧУК, А.М. КОРОГОДСЬКА, А.В. ЛІСІЙЧУК // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 34 – 37. – Бібліогр.: 4 назв.

В статье представлены результаты термодинамических расчетов процессов образования основных клинкерных минералов из природных сырьевых материалов в присутствии углерода, являющегося основой твердого топлива. Установлено, что в присутствии углерода реакции образования основных клинкерных минералов становятся термодинамически возможными при низких температурах, то есть реакции клинкерообразования начинают протекать уже внутри реактора-декарбонизатора, что позволяет уменьшить длину печи, при этом достигнутая производительность и качество продукции остаются на достаточно высоком уровне.

Ключевые слова: клинкерные минералы, термодинамика, углерод, минералообразование, энергия Гиббса.

The results of thermodynamic calculations of the main clinker minerals formation from natural raw materials in the presence of carbon, which is the basis of solid fuel are presented. Found that in presence of carbon-forming reaction of clinker minerals are thermodynamically possible at low temperatures, that is clinker reactions begin to take place already in the reactor-calciner, which reduces the length of the furnace, the achieved performance and quality of products to remain fairly high level.

Keywords: clinker minerals, thermodynamics, carbon, mineral formation, Gibbs energy.

УДК 666.651.2 : 536.001.24

Е.Б. ДАЙНЕКО, асп., НТУ «ХПИ»

ПРОГНОЗНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВЕРОЯТНОСТИ ТВЕРДОФАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ МАСС ЭЛЕКТРОФАРФОРА

Обсуждаются результаты термодинамического анализа реакций фазообразования при формировании керамики муллит-кремнеземистого и кордиеритового составов в интервале температур $700 \div 1800$ К. Теоретические расчеты свидетельствуют о возможности получения материалов, содержащих преимущественно муллит, кордиерит и кварц при пониженной температуре синтеза ($1420 \div 1520$ К).

Ключевые слова: муллит, кордиерит, силлиманит, энергия Гиббса, твердофазовый синтез

Сложность физико-химических процессов, протекающих при обжиге электротехнической керамики, обуславливает необходимость теоретических подходов к прогнозированию твердофазовых реакций в системах $Al_2O_3 - SiO_2$, $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. С этой точки зрения расчет термодинамических свойств кристаллических новообразований позволит не только установить наличие фаз, но и определить условия, при которых их формирование наиболее вероятно.

Для муллит-кремнеземистого фарфора одним из основных фазообразующих соединений является муллит. Вопросы термодинамического анализа реакций образования муллита, а также условий его формирования рассмотрены в работах авторов [1, 2].

© Е.Б. Дайнеко, 2013

Установлено, что с повышением температуры обжига состав муллита меняется от $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ до более термодинамически устойчивого $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

В зависимости от исходного соотношения оксидов алюминия и силиция кроме муллита может выделяться также и силлиманит.

Кордиеритовая керамика характеризуется наличием кордиеритовой фазы до 60 ÷ 75 %, формирование которой из расплава имеет ряд особенностей.

Авторами [3] проведен термодинамический анализ твердофазовых реакций образования кордиерита.

В то же время известно, что, при охлаждении из расплава, отвечающего по составу $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, первоначально кристаллизуется муллит [4].

Этот факт может объясняться тем, что точка, отвечающая составу кордиерита (13,7 % MgO, 34,9 % Al_2O_3 , 51,4 % SiO_2), на диаграмме $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ находится в поле кристаллизации муллита.

Имеющиеся сведения не дают однозначного представления о процессах формирования муллитовой и кордиеритовой фаз при обжиге керамики, спекающейся с участием расплава.

Интерес представляет прогнозирование условий кристаллизации муллита и кордиерита при формировании масс низкотемпературного электротехнического фарфора.

На наш взгляд, анализ термодинамического потенциала реакций фазообразования позволит не только установить наиболее вероятный фазовый состав продуктов термообработки, но и определить предпочтительные параметры низкотемпературного синтеза заданных фаз.

Для исследуемых видов керамики оценивалась вероятность кристаллизации муллита двух составов (A_2S , A_3S_2), силлиманита (AS), кордиерита ($\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$) и сопутствующих фаз. Расчет энергии Гиббса проводился путем интегрирования уравнения:

$$\Delta G = \Delta H_p + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p,$$

где ΔH_p – энтальпия образования из элементов исходных веществ и продуктов реакции, кДж/моль; T – температура, К.

В основу реализованного термодинамического анализа положен принцип расчета, учитывающий состав оксидной смеси [5], который заключается

в том, что для всех реакций в левой части уравнения задается определенное количество исходных веществ и результаты расчетов энергии Гиббса можно сопоставлять.

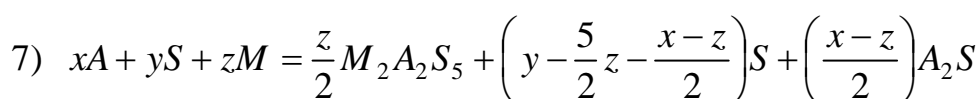
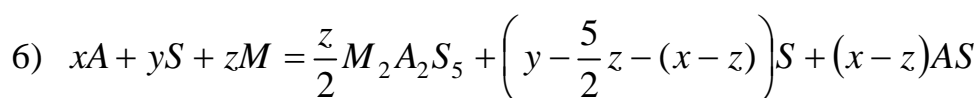
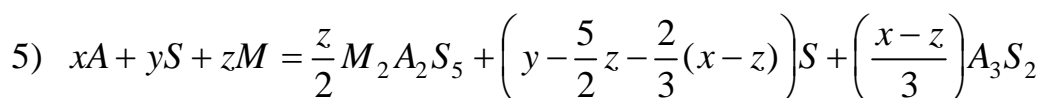
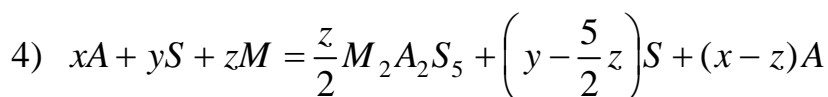
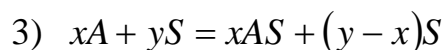
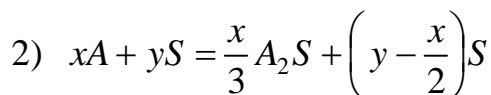
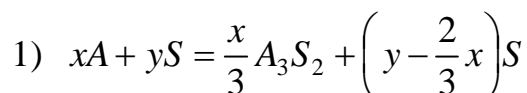
За исходное количество каждого оксида принималось количество молей, содержащихся в составе оксидной композиции.

В данном случае расчетные значения ΔG_T^0 реакций образования соединений характеризуют вероятно образующееся их количество.

Экспериментальная часть

Термодинамическая оценка проводилась для муллито-кремнеземистых масс (МК), отличающихся содержанием модификатора (доломита в количестве 3 и 6 %), а также кордиеритовых масс (К), содержащих в качестве источника магния разные соединения (тальк и магнезит).

С учетом содержания фазообразующих оксидов в составе масс рассчитана энергия Гиббса представленных ниже реакций:

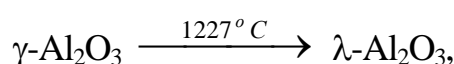


где x, y, z – коэффициенты уравнений, равные молярному содержанию фазообразующих оксидов исследуемых масс (табл. 1).

Таблица 1 – Содержание фазообразующих оксидов в составах исследуемых масс

Шифр массы	Содержание фазообразующих оксидов, мол.		
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
МК–1	0,35	1,06	0,02
МК–2	0,34	1,05	0,04
К–1	0,31	0,94	0,29
К–2	0,36	0,86	0,28

Для указанных реакций установлены уравнения зависимости энергии Гиббса от температуры, рассчитаны значения ΔG_T^0 в интервале температур 700÷1800 К с учетом полиморфных превращений:



а также



Исходные данные для термодинамических расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Исходные термодинамические константы соединений системы MgO – Al₂O₃ – SiO₂ [6]

Соединение	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
AS	-2730,00	-2560,00	42,24	6	-12,1
A ₂ S	-4620,00*	-4375,00*	73,15*	11,6*	-23,75*
A ₃ S ₂	-7558,76	-7175,38	84,22	20	-25
M ₂ A ₂ S ₅	-2190931	-2069212	443,83	0,0258	-386000
MgO	-143198	-136038	10,18	0,00174	-148000
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-1639,55	-1543,60	17,64	12,1	0
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-1672,19	-1578,67	27,43	3,06	-8,47
SiO ₂ (β-кварц)	-860,63	-806,16	11,22	8,2	-2,7
SiO ₂ (γ-тридимит)	-858,11	-804,06	3,27	24,8	0
SiO ₂ (β-кристобаллит)	-858,95	-804,90	4,28	21,06	0

* термодинамические константы, рассчитанные по методу сравнения

Результаты и их обсуждение

Вероятность рассмотренных реакций фазообразования при термообработке муллито-кремнеземистых масс в интервале температур 700 ÷ 1800 К иллюстрируют полученные нами графические зависимости $\Delta G_T^0 = f(T)$, пред-

ставленные на рис. 1.

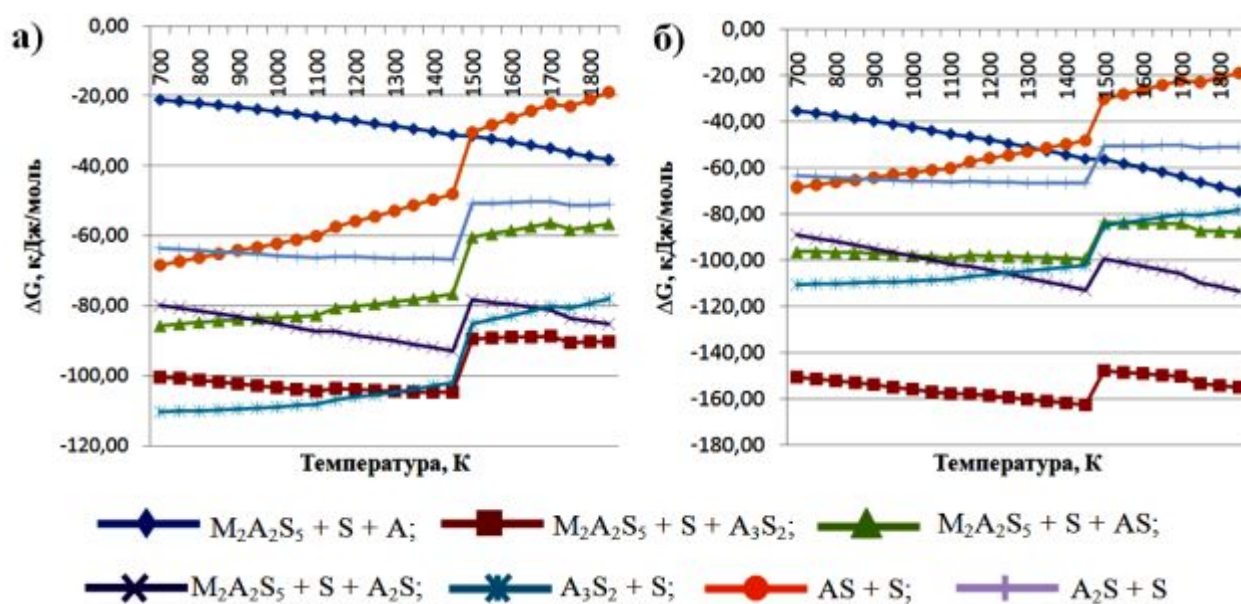


Рис. 1 – Зависимость ΔG_T^0 для реакций фазообразования в муллито-кремнеземистых массах с разным соотношением фазообразующих оксидов: а) $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1,0 : 3,03 : 0,06$ б) $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1,0 : 3,09 : 0,12$.

Сравнительный анализ зависимостей указывает на то, что вероятность протекания всех рассмотренных реакций с увеличением доли модификатора повышается, о чем свидетельствует уменьшение значений энергии Гиббса.

При этом, несмотря на сохранение общей тенденции образования кристаллических фаз, для массы с меньшим содержанием модификатора (соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1,0 : 3,03 : 0,06$) до температуры 1300 К образование муллита A_3S_2 (по реакции 1) более вероятно, чем кристаллизация $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ и A_3S_2 (по реакции 5).

При повышении температуры до 1500 К, значения энергии Гиббса для обеих реакций практически одинаковы, тогда как выше указанной температуры наиболее вероятной является реакция 5, сопровождающаяся одновременным образованием $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ и A_3S_2 .

Для массы с большим содержанием модификатора (соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1,0 : 3,09 : 0,12$) во всем температурном интервале более вероятна реакция (5), продуктами которой являются кордиерит, муллит и кварц.

Зависимости $\Delta G_T^0 = f(T)$ для кордиеритовых масс представлены на рис. 2.

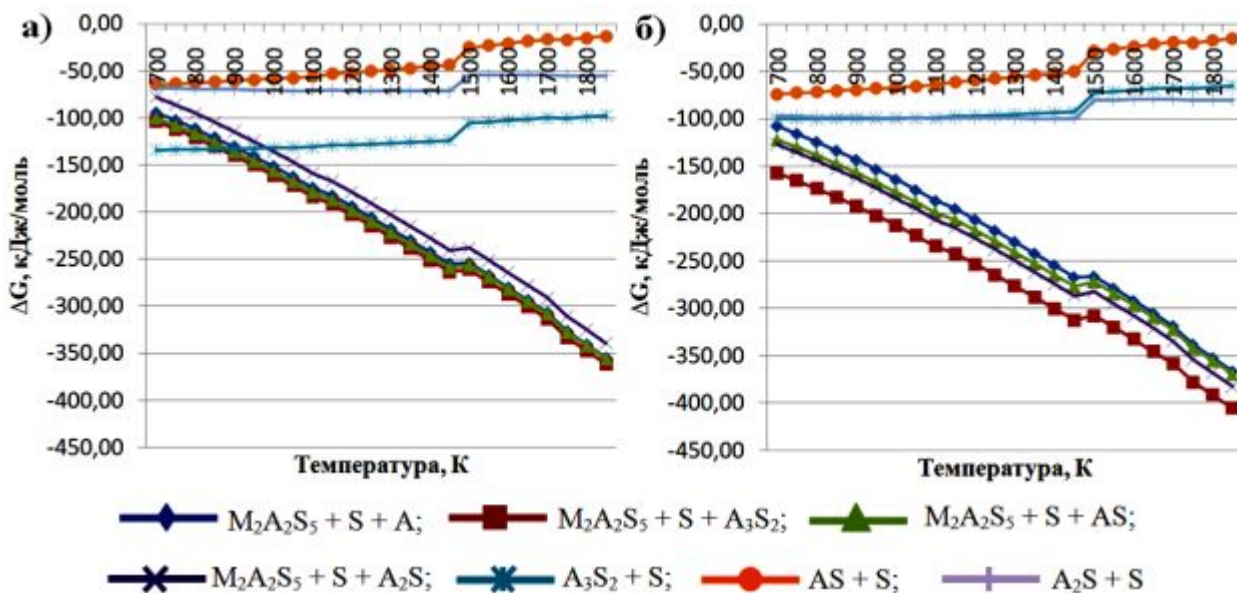


Рис. 2 – Зависимость ΔG_T^0 для реакций фазообразования в кордиеритовых массах с разным соотношением фазообразующих оксидов: а) $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1,0 : 3,03 : 0,94$ б) $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1,0 : 2,39 : 0,78$.

Для композиции с соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1,0 : 3,03 : 0,94$ при температуре до 850 К превалирует реакция образования муллита состава A_3S_2 . С повышением температуры резко возрастает вероятность образования кордиерита по реакциям (4 – 7), причем предполагается одновременное формирование ($\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$), муллита (A_3S_2 и A_2S) и силлиманита (AS).

Масса, для которой соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{MgO} = 1,0 : 2,39 : 0,78$, характеризуется наиболее низкими значениями энергии Гиббса. Причем во всем исследуемом температурном интервале предпочтительным является одновременное образование $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ и муллита A_3S_2 по реакции 5.

Полученные расчетные значения энергии Гиббса согласуются с данными автора [7] и свидетельствуют о том, что при термообработке исследуемых оксидных композиций в температурном интервале $1400 \div 1500$ К вероятно образование муллита, кордиерита и кремнезема.

Этот факт позволяет сделать вывод о возможности низкотемпературного синтеза электроизоляционного фарфора муллито-кремнеземистого и кордиеритового состава.

Заключение

В соответствии с поставленной задачей, проведена прогнозная термо-динамическая оценка реакций фазообразования для оксидных композиций, использование которых предполагается для синтеза муллито-кремне-

земистого и кордиерит-содержащего фарфора при пониженной температуре (1150 ÷ 1250 °C).

Прогнозные расчеты позволили оценить теоретический фазовый состав продуктов обжига модельных масс при заданной температуре и свидетельствуют о возможности получения материалов, основными кристаллическими фазами которых являются муллит, кордиерит и кварц, обеспечивающие высокие механические и электрофизические свойства керамики.

Список литературы: 1. Масленникова Г.Н. Расчеты в технологии керамики / Г.Н. Масленникова, Ф.Я. Харитонов, И.В.Дубов. – М.: Стройиздат, 1984. – 200 с. 2. Mullite / Edited by Hartmut Schneider and Sridhar Kamarneni. – Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. – 470 p. 3. Логвинков С. М. Влияние периодических реакций в системе на фазовый состав и свойства кордиеритовой керамики / [С.М. Логвинков, Г.А. Семченков, Д.А. Кобызева и др.] // Огнеупоры. – 2001. – № 6. – С. 16 – 22. 4. Зинько Э.И. Электроизоляционная кордиеритовая керамика / Э.И. Зинько, И.А. Светлова. – М.: Информстандартэлектро, 1968. – 24 с. 5. Бабушкин В.И. Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedlov-Петросян; под общ. ред. О.П. Мchedlov-Петросян. – М.: Госстройиздат, 1962. – 266 с. 6. Каранетьянц М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Каранетьянц, М.Л. Каранетьянц. – М.: Химия, 1968. – 472 с. 7. Пицц И.В. Керамические пигменты / И.В. Пицц, Г.Н. Масленникова. – Минск: Высшая школа, 1987. – 132 с.

Поступила в редколлегию 17.05.13

УДК 666.651.2 : 536.001.24

Прогнозные термодинамические расчеты вероятности твердофазовых реакций при термообработке масс электрофарфора / Е.Б. ДАЙНЕКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 38 – 44. – Бібліогр.: 7 назв.

Обговорюються результати термодинамічного аналізу реакцій фазоутворення при формуванні кераміки муліто-кремнеземного та кордіеритового складів в інтервалі температур 700 ÷ 1800 К. Теоретичні розрахунки свідчать про можливість отримання матеріалів, що містять переважно фази муліту, кордіериту та кварцу в умовах зниженої температури синтезу (1420 ÷ 1520 К).

Ключові слова: муліт, кордіерит, силіманіт, енергія Гібса, твердофазовий синтез

The paper considers results of the thermodynamic analysis of the reactions of phases formation in the mullite-silica and cordierite ceramics compositions in the temperature range 700 ÷ 1800 K. Theoretical calculations indicate the possibility of obtaining materials which contain mainly mullite, cordierite and quartz at low temperature synthesis (1420 ÷ 1520 K).

Keywords: mullite, cordierite, sillimanite, Gibbs energy, solid-phase synthesis

А.В. ЗАЙЧУК, канд. техн. наук, докторант,

Ю.В. ИОВЛЕВА, асп., ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ В СИСТЕМЕ $\text{CoO} - \text{RO} (\text{MgO}, \text{ZnO}) - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ С ПРИМЕНЕНИЕМ ШЛАКА АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОТИТАНА

В работе проведен синтез и изучены керамические пигменты синего ряда в системе $\text{CoO} - \text{RO} - (\text{MgO}, \text{ZnO}) - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ с применением в качестве базового компонента шлака алюминотермического производства ферротитана. Установлен кристаллофазовый состав продуктов обжига пигментных шихт и его взаимосвязь с оптико-цветовыми характеристиками. Разработанные при низких температурах (1150 – 1200 °С) магнийсодержащие пигменты шпинельного типа обеспечивают высокие качественные показатели глазурных и стеклоэмалевых покрытий, а также их стабильную синюю окраску различной интенсивности ($\lambda = 450 - 477$ нм, КДО = 3,9 – 6,7 %).

Ключевые слова: керамические пигменты, шлак алюминотермического производства ферротитана, цвет, кристаллофазовый состав, оптико-цветовые показатели, стеклопокрытия

ВВЕДЕНИЕ

Основой для получения керамических пигментов традиционно являются кристаллические соединения, обладающие стабильностью свойств под воздействием агрессивных высокотемпературных сред (стеклорасплавов). Наиболее устойчивыми керамическими красителями являются пигменты шпинельного типа, которые широко применяются в керамической и стекольной промышленности, а также при получении цветных стеклоэмалевых покрытий для металлов [1 – 3].

Однако, использование дорогостоящих технически чистых сырьевых компонентов и высокие температуры обжига, которые даже в случае введения минерализующих добавок составляют не ниже 1250 – 1300 °С, обуславливают высокую себестоимость таких пигментов и вызывают необходимость расширения их сырьевой базы за счет привлечения недефицитных компонентов. Среди различных отходов промышленности, сосредоточенных в Украине, особый интерес для синтеза керамических пигментов шпинельного типа представляют шлаки алюминотермического производства ферротитана (АПФ), которые характеризуются высоким содержанием оксида алюминия.

© А.В. Зайчук, Ю.В. Иовлева, 2013

Поэтому целью данной работы был направленный синтез и изучение шлаксодержащих керамических пигментов шпинельного типа в системе $\text{CoO} - \text{RO} (\text{MgO}, \text{ZnO}) - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$.

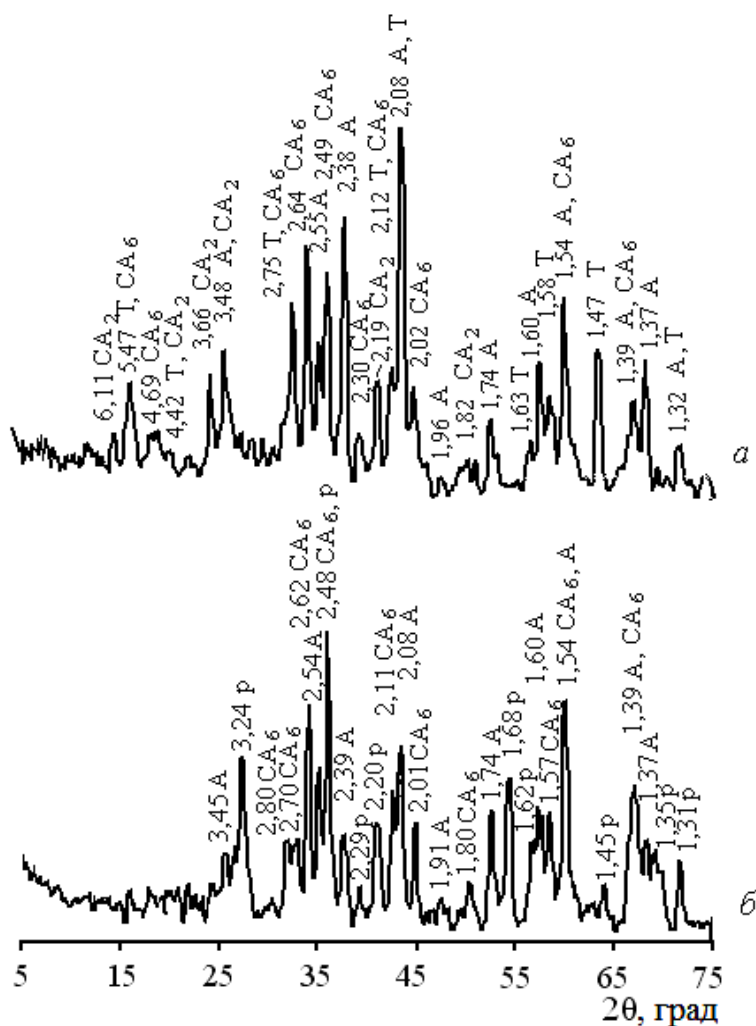
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях был использован шлак алюминотермического производства ферротитана (г. Днепродзержинск). При составлении пигментных шихт исходили из данных химико-минералогического состава опытного шлака (таблица и рис. 1), на основании которых он может быть отнесен к кальцийалюмотитанатной системе и в пересчете на 1 моль вещества содержит: $\text{CaO} - 0,1$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,65$; $\text{TiO}_2 - 0,25$. Кристаллофазовый состав исходной пробы изучаемого шлака представлен гекса- и диалюминатами кальция, корундом, а также оксидом двухвалентного титана.

Таблица – Данные химического анализа пробы опытного шлака АПФ

Наименование и содержание (масс. %) компонентов						
SiO_2	Al_2O_3	TiO	CaO	FeO	MgO	Сума
2,89	71,50	17,64	5,74	1,53	0,70	100,0

Учитывая мольное содержание базовых оксидов в составе изучаемого шлака, а также тот факт, что при его последующей термической обработке диалюминат кальция, взаимодействуя с корундом, переходит в гексаалюминат (рис. 1б), логично было бы ожидать практически полного отсутствия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в конечном фазовом составе. В тоже время, на рентгенограмме шлака, обожженного при $1300\text{ }^\circ\text{C}$, фиксируются интенсивные рефлексии корунда ($d \cdot 10^{-10} = 3,45$; $2,54$; $2,08$; $1,60$ м), что, по-видимому, свидетельствует о связывании оксида кальция и с диоксидом кремния, общее содержание которого составляет 2,89 масс. % (таблица), в остаточную стеклофазу. В конечном итоге, только около половины CaO , который содержится в исследуемом шлаке, может находиться в форме $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Поэтому при составлении пигментных шихт в дальнейшем руководствовались следующим содержанием основных компонентов в опытном шлаке, моль: $\text{CaO} - 0,05$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,65$; $\text{TiO}_2 - 0,25$. С целью уменьшения содержания дорогостоящего оксида кобальта в качестве подшихтовочных компонентов были изучены оксиды металлов второй группы периодической системы Д.И. Менделеева (MgO и ZnO), эффективность применения которых в составе керамических пигментов шпинельного типа синего ряда подтверждена в работах [4, 5].



A – α -Al₂O₃; T – TiO; CA₆ – CaO·6Al₂O₃; CA₂ – CaO·2Al₂O₃; p – TiO₂ (рутил)

Рис. 1 – Рентгенофазовый анализ опытного шлака: а – исходного; б – прошедшего термообработку при 1300 °С.

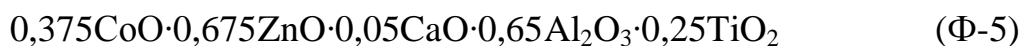
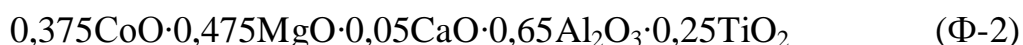
Предпосылкой для получения керамических пигментов синего ряда в системе CoO – RO (MgO, ZnO) – CaO – Al₂O₃ – TiO₂ путем направленного синтеза цветонесущих шпинельных фаз является возможность образования устойчивых твердых растворов, содержащих ионы Co²⁺, вследствие близости ионных радиусов для Mg²⁺ (0,74 Å), Zn²⁺ (0,83 Å) и Co²⁺ (0,78 Å) [6].

При этом рассматривали возможность применения минимального количества подшихтовочных компонентов (оксидов кобальта, магния и цинка), достаточного для достижения заданной стехиометрии по соответствующим соединениям. Так, оксид магния вводили из расчета на образование алюмомагниевого шпинели и метатитаната магния, которые имеют температуры плавления соответственно 2135 и 1660 °С. При использовании в составе пигментных шихт оксида цинка принимали во внимание тот факт, что соединение метатитанат цинка является устойчивым только до температуры 945 °С,

выше которой распадается на ортотитанат цинка с температурой плавления 1550 °С и рутил [7]. Поэтому задавались содержанием ZnO, необходимым для полного связывания оксида алюминия в шпинель $ZnAl_2O_4$, а диоксида титана в шпинель Zn_2TiO_4 .

С целью установления влияния фактора концентрации оксида кобальта в составе шлаксодержащих керамических пигментов, обожженных в температурном интервале 1200 – 1300 °С (выдержка при максимальной температуре составляла 1 час), на их оптико-цветовые показатели был поставлен полный факторный эксперимент ПФЭ 3^2 . При этом осуществляли поэтапное эквимолекулярное замещение оксидов магния и цинка в составе опытных пигментов на CoO в количестве 0,25 – 0,5 моль с шагом в 0,125 моль.

Молекулярные формулы полученных керамических пигментов можно выразить в следующем виде:



В результате математической обработки полученных экспериментальных данных и проверки значимости коэффициентов были составлены уравнения регрессии, которые описывают взаимосвязь оптико-цветовых показателей с концентрацией оксида кобальта в составе опытных керамических пигментов и температурой их обжига:

$$\lambda_{Mg-пигментов} = 691,222 - 0,183 \cdot x_1 + 52 \cdot x_2 + 6,667 \cdot 10^{-5} \cdot x_1^2 - 53,333 \cdot x_2^2, \quad (R \lambda, x_1 = 0,831; R \lambda, x_2 = 0,462; \Delta\lambda = 0,477 \text{ нм}) \quad (1)$$

$$KDO_{Mg-пигментов} = 36,806 - 4,017 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 - 86,247 \cdot x_2 - 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot x_1 \cdot x_2 + 6,667 \cdot 10^{-6} \cdot x_1^2 + 85,227 \cdot x_2^2, \quad (R KDO, x_1 = 0,947; R KDO, x_2 = 0,194; \Delta KDO = 0,201 \%) \quad (2)$$

$$\lambda_{Zn-пигментов} = 686,806 + 0,565 \cdot x_1 - 2,273 \cdot 10^3 \cdot x_2 + 0,44 \cdot x_1 \cdot x_2 - 3,333 \cdot 10^{-4} \cdot x_1^2 + 1,899 \cdot 10^3 \cdot x_2^2, \quad (R \lambda, x_1 = 0,9; R \lambda, x_2 = 0,125; \Delta\lambda = 1,132 \text{ нм}) \quad (3)$$

$$KDO_{Zn-пигментов} = 7,926 + 0,074 \cdot x_1 - 88,173 \cdot x_2 + 0,027 \cdot x_1 \cdot x_2 - 3,733 \cdot 10^{-5} \cdot x_1^2 + 23,147 \cdot x_2^2, \quad (R KDO, x_1 = 0,993; R KDO, x_2 = 0,10; \Delta KDO = 0,156 \%) \quad (4)$$

Графическая интерпретация полученных зависимостей представлена на рис. 2 и 3.

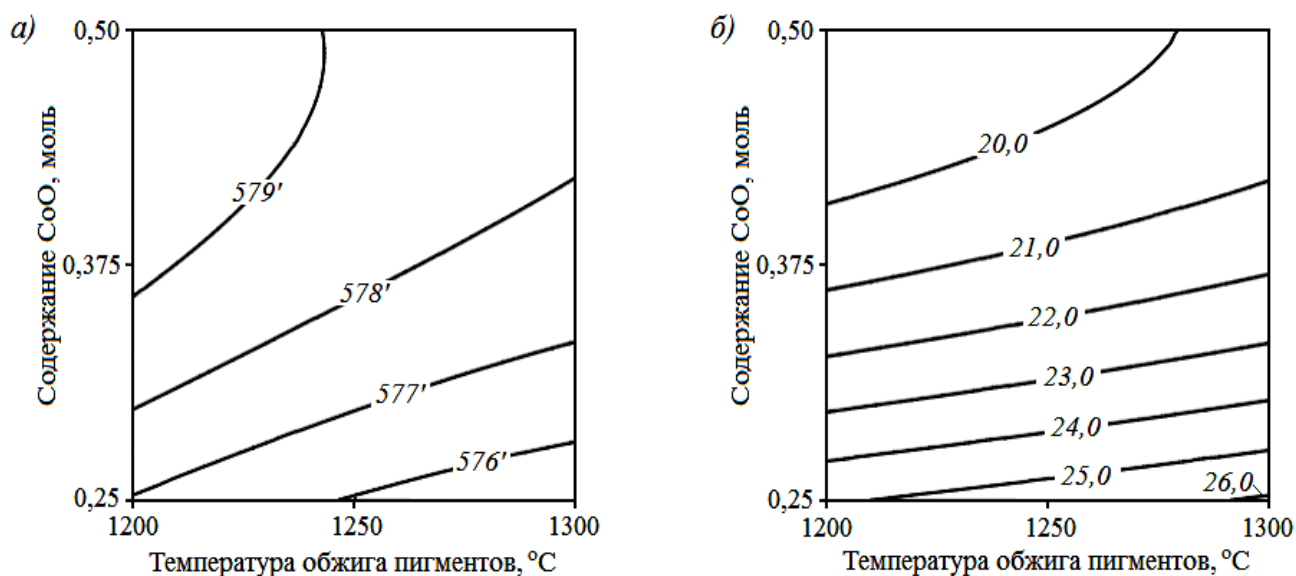


Рис. 2 – Влияние концентрации оксида кобальта (x_1) и температуры обжига (x_2) опытных магнийсодержащих пигментов на их оптико-цветовые показатели (a – длину волны, b – коэффициент диффузного отражения).

Анализ полученных данных показывает, что более значимым фактором, оказывающим влияние на оптико-цветовые показатели шлаксодержащих пигментов, является концентрация оксида кобальта в их составе, о чем свидетельствуют значения коэффициентов корреляции, приведенные выше.

Увеличение содержания CoO в составе опытных магнийсодержащих пигментов (Ф-1 – Ф-3) от 0,25 до 0,5 моль вызывает усиление интенсивности голубой окраски, что подтверждается падением показателя диффузного отражения в целом от 25,1 – 26,2 до 19,0 – 20,0 % и повышением значений длины волны в пурпурной области спектра до 578' – 579' нм с последующим их переходом в фиолетовую область спектра (400 нм).

В меньшей мере оптико-цветовые показатели таких пигментов зависят от температуры обжига в интервале 1200 – 1300 °C. С ее повышением до

1300 °С усиливается чистота голубой окраски магнийсодержащих пигментов. При этом имеет место небольшой рост значений КДО от 19,0 – 25,1 до 20,0 – 26,2 %.

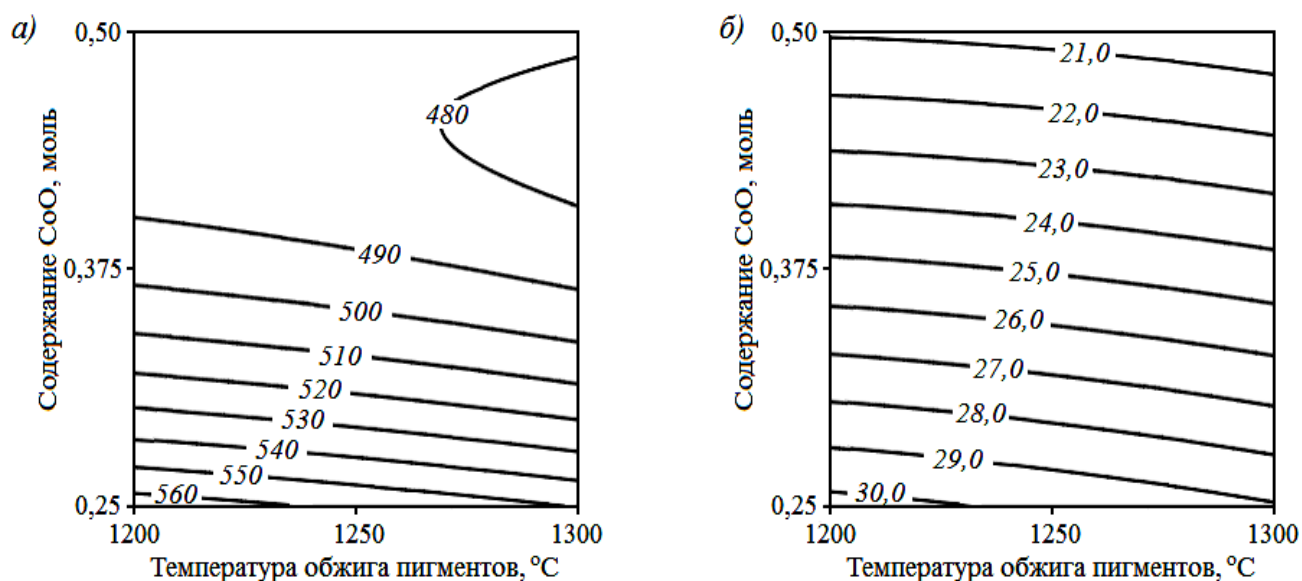


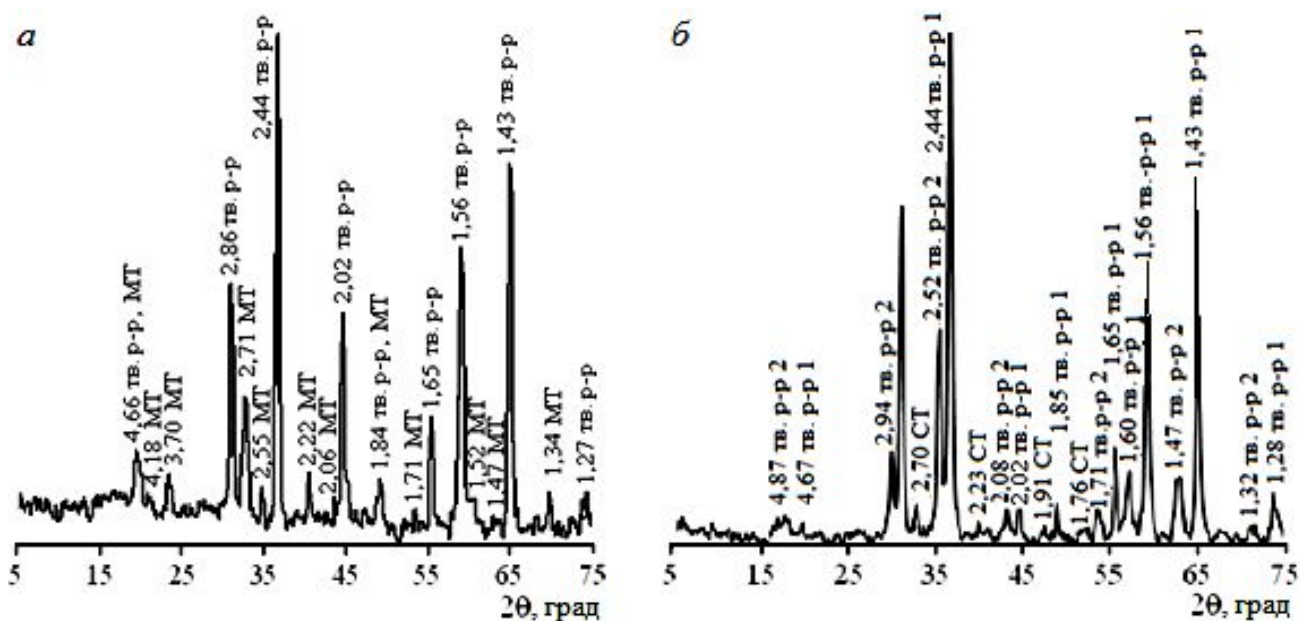
Рис. 3 – Влияние концентрации оксида кобальта (x_1) и температуры обжига (x_2) опытных цинксодержащих пигментов на их опτικο-цветовые показатели (a – длину волны, b – коэффициент диффузного отражения).

Для цинксодержащих пигментов с ростом содержания оксида кобальта в их составе от 0,25 (Ф-4) до 0,375 – 0,5 моль (Ф-5, Ф-6) отмечено изменение окраски с горчичной на серо-бирюзовую. При этом имеет место смещение значений доминирующей длины волны из желтой (567 нм) и желто-зеленой (550 – 562 нм) в сине-зеленую часть спектра (482 – 497 нм) и снижение КДО до 20,4 – 24,1 % (рис. 3).

Повышение температуры обжига таких пигментов приводит к постепенному увеличению доли бирюзовой составляющей окраски и как следствие снижению значений λ в целом до 482 – 550 нм. Коэффициент диффузного отражения (КДО) таких пигментов также снижается от 20,8 – 30,3 до 20,4 – 29,3 %.

Рентгенофазовые исследования показали (рис. 4), что магнийсодержащий пигмент Ф-1 преимущественно представлен твердым раствором между алюминатами кобальта и магния $(Co, Mg)Al_2O_4$, что подтверждается высокой интенсивностью рефлексов при $d \cdot 10^{-10} = 4,66; 2,86; 2,44; 2,02; 1,65; 1,56$ и $1,43$ м. Кроме того, фиксируется метатитанат магния ($d \cdot 10^{-10} = 3,70; 2,71; 2,55$ и $2,22$ м). Метатитанат кальция, который, по-видимому, также имеет место в

составе пигмента обособленно идентифицировать не представляется возможным вследствие сходства основных его дифракционных максимумов с $MgTiO_3$, а также невысокого содержания.



тв. р-р – твердый раствор между $CoAl_2O_4$ и $MgAl_2O_4$; МТ – $MgTiO_3$; тв. р-р 1 – твердый раствор между $ZnAl_2O_4$ и $CoAl_2O_4$; тв. р-р 2 – твердый раствор между Zn_2TiO_4 и Co_2TiO_4 ; СТ – $CaTiO_3$

Рис. 4 – Дифрактограммы опытных керамических пигментов Ф-1 (а) и Ф-4 (б), синтезированных при температуре 1300 °С.

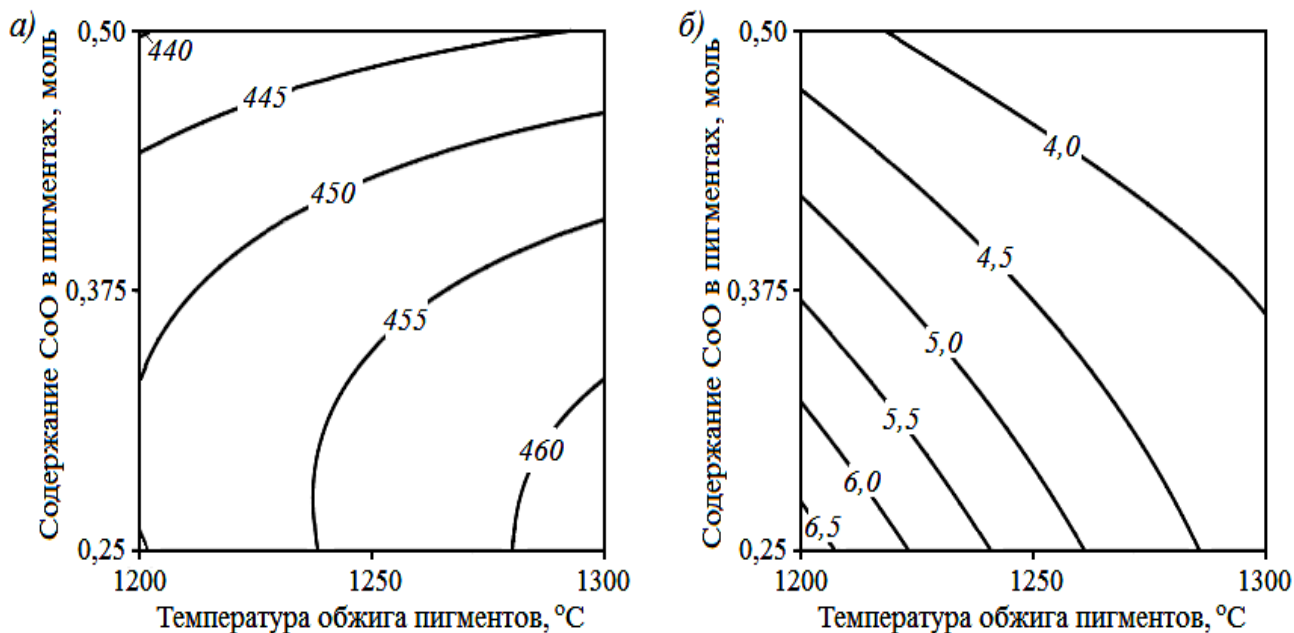
Кристаллофазовый состав цинксодержащего пигмента Ф-4 сформирован твердым раствором $(Zn, Co)Al_2O_4$ ($d \cdot 10^{-10} = 4,87; 2,85; 2,44; 1,65; 1,56; 1,43$ м) и ортотитанатными фазами (Zn_2TiO_4 и Co_2TiO_4). Устойчивые высокотемпературные модификации ортотитаната цинка и ортотитаната кобальта кристаллизуются в кубической системе, относятся к шпинелям, вследствие чего, очевидно, образуют единый твердый раствор с $d \cdot 10^{-10} = 2,94; 2,52; 2,08; 1,71; 1,60; 1,47$ м. Кроме того, в таком пигменте зафиксировано небольшое количество $CaTiO_3$.

Для получения цветных глазурных покрытий тонкомолотые порошки разработанных керамических пигментов вводили в состав прозрачной фриттованной глазури для керамической плитки в количестве 8 масс. ч.

Математическая обработка экспериментальных данных позволила получить уравнения регрессии, адекватно описывающие взаимосвязь опико-цветовых показателей обожженных глазурных покрытий с концентрацией оксида кобальта в составе опытных керамических пигментов и их температу-

рой синтеза.

Полученные уравнения регрессии второго порядка использовали для построения изолиний оптико-цветовых характеристик пигментсодержащих глазурных покрытий в исследуемом факторном пространстве (рис. 5 и 6).



$$\lambda_{\text{стеклослоя}} = -118,583 + 0,695 \cdot x_1 + 488,667 \cdot x_2 - 0,28 \cdot x_1 \cdot x_2 - 2 \cdot 10^{-4} \cdot x_1^2 - 256 \cdot x_2^2, \\ (R \lambda, x_1 = 0,784; R \lambda, x_2 = 0,529; \Delta \lambda = 0,347 \text{ нм}) \quad (5)$$

$$KDO_{\text{стеклослоя}} = 220,721 - 0,296 \cdot x_1 - 110,353 \cdot x_2 + 0,082 \cdot x_1 \cdot x_2 + 1 \cdot 10^{-4} \cdot x_1^2 + 2,24 \cdot x_2^2, \\ (R KDO, x_1 = 0,66; R KDO, x_2 = 0,647; \Delta KDO = 0,154\%) \quad (6)$$

Рис. 5 – Влияние температуры обжига (x_1) и концентрации оксида кобальта (x_2) в составе магнийсодержащих керамических пигментов на длину волны (а) и КДО (б) глазурных покрытий, полученных с их введением

Проведенными исследованиями установлено, что оптико-цветовые показатели глазурных покрытий, полученных с введением магнийсодержащих керамических пигментов, зависят как от концентрации СоО в составе пигментных шихт, так и от температуры их обжига. Повышение температуры синтеза магнийсодержащих керамических пигментов, в составе которых концентрация СоО находится в пределах 0,25 – 0,375 моль, до 1300 °С обуславливает значительный рост интенсивности и доли синей окраски стеклопокрытий с их введением. Отмеченный факт подтверждается смещением значений λ (448 – 450 нм) в более длинноволновую часть синей области спектра (458 – 462 нм), а также снижением показателя диффузного отражения от 5,5 – 6,8 % до 4,0 – 4,3 %. Кроме того, имеет место повышение чисто-

ты цвета и улучшение качественных показателей стеклослоя (отсутствие дефектов в виде уколов).

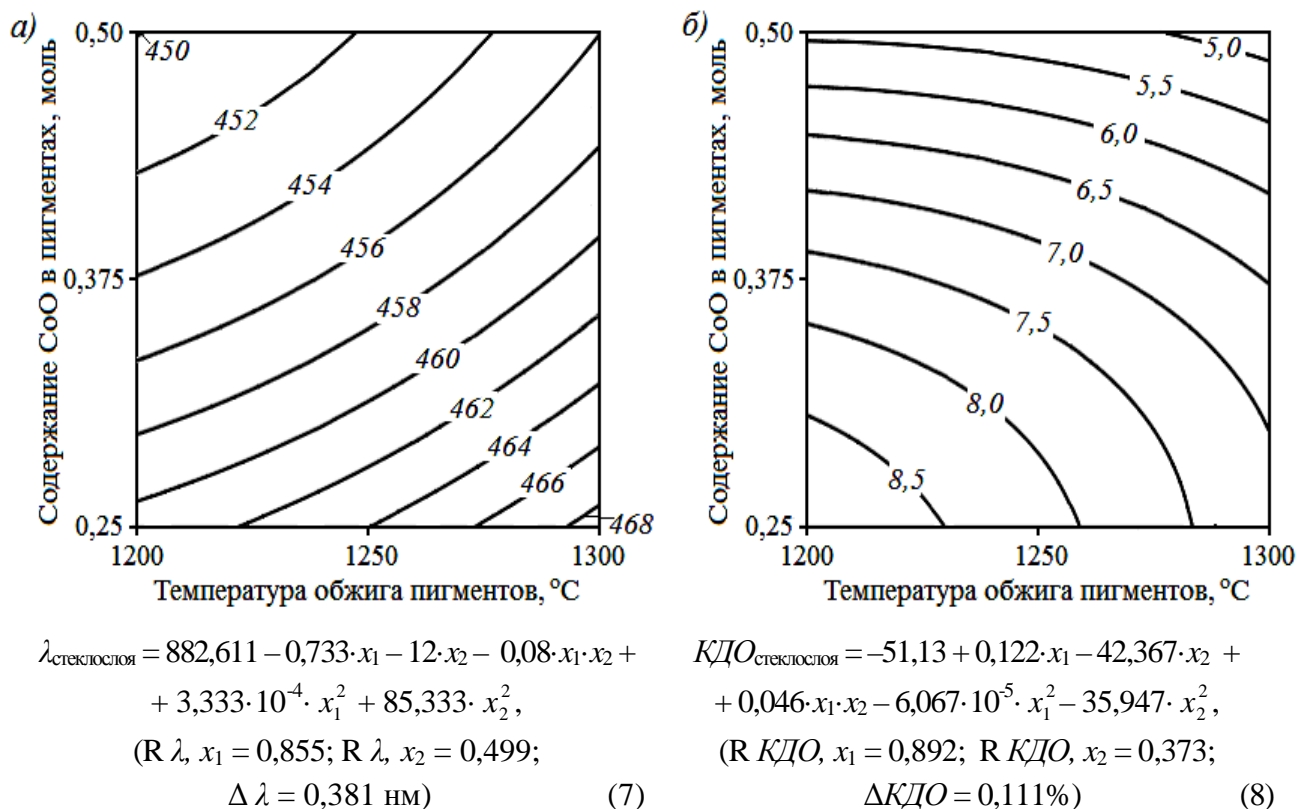


Рис. 6 – Влияние температуры обжига (x_1) и концентрации оксида кобальта (x_2) в составе цинксодержащих керамических пигментов на длину волны (а) и КДО (б) глазурных покрытий, полученных с их введением.

Опτικο-цветовые характеристики же глазурных покрытий, полученных с введением пигмента Ф-3 (содержание СоО составляет 0,5 моль) и их окраска в целом, в меньшей степени зависят от температуры синтеза пигмента. При этом значения цветового тона колеблются в пределах 440 – 445 нм, а КДО 3,7 – 4,2 %.

Введение опытных цинксодержащих пигментов, обожженных в рассматриваемом температурном интервале, на помол базовой глазури, в целом, не позволило получить стеклослой с высокими качественными показателями (без уколов). В тоже время, повышение температуры их синтеза до 1300 °C приводит к существенному уменьшению количества указанных дефектов глазурных покрытий.

При изучении оптико-цветовых показателей таких стеклопокрытий выявлена их высокая корреляционная связь с фактором концентрации СоО в составе пигментов (рис. 6).

С ростом содержания оксида кобальта в составе пигментов от 0,25 до 0,5 моль отмечена существенная интенсификация синей окраски, что выражается в падении значений λ от 461 – 469 до 450 – 456 нм и КДО от 7,23 – 8,91 до 4,78 – 5,31 %.

Увеличение температуры обжига цинксодержащих пигментов до 1300 °С способствует усилению синей составляющей окраски глазурных покрытий с их введением.

В результате повышаются значения доминирующей длины волны в синей области спектра до 456 – 469 нм, а показатель диффузного отражения снижается до 4,8 – 7,2 %.

В целом же проведенные исследования пигментсодержащих глазурных покрытий подтвердили целесообразность применения оксида магния в составе керамических пигментов шпинельного типа, которые в качестве основного компонента содержали шлак АПФ. Для достижения интенсивной синей окраски стеклослоя ($\lambda = 458 – 462$ нм, КДО = 4,0 – 4,3 %), а также высокого качества его поверхности (отсутствие дефектов), достаточной является концентрация оксида кобальта в составе пигментов, в пределах 0,25 – 0,375 моль (что составляет 14,2 – 20,6 масс. %). При этом оптимальная температура обжига пигментов составляет 1300 °С.

Разработанные магнийсодержащие пигменты также обладают высокой химической устойчивостью, которая определялась по потере их веса после кипячения в 1 н растворе соляной кислоты (ГОСТ 471.1-81 [8]) и 1 н растворе гидроксида натрия (ГОСТ 471.2-81 [9]). При этом кислотостойкость пигментов составляет 99,90 – 99,93 %, а щелочестойкость – 95,90 ÷ 96,04 %.

Синтезированные цинксодержащие пигменты проявляют недостаточную устойчивость по отношению к расплаву базовой глазури, в результате чего полученные стеклопокрытия характеризуются дефектностью (уколы) и нестабильностью оптико-колориметрических показателей.

Введение на помол разработанных магнийсодержащих пигментных шихт В₂О₃ в количестве (2,0 – 4,0 масс.ч.) приводит к снижению температуры их обжига до (1150 – 1200 °С).

Применение низкотемпературных пигментов в составе базовой фриттованной глазури позволяет получать качественный стеклослой темно-синей окраски с различной интенсивностью ($\lambda = 450 – 469$ нм, КДО = 3,9 – 4,6 %).

Кроме того, такие пигменты были опробованы в составе промышленной стекломали (210 Н), предназначенной для эмалирования стальных изделий

хозяйственно-бытового назначения.

Полученные стеклоэмалевые покрытия характеризовались устойчивой синей окраской в температурном интервале 820 – 860 °С и следующими оптическими показателями: $\lambda = 460 - 477$ нм, КДО = 6,3 – 6,7 %.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований синтезированы керамические пигменты синего ряда с использованием в качестве базового компонента шихты шлака алюминотермического производства ферротитана.

В формировании окраски опытных шлакосодежащих пигментов преимущественно принимают участие твердые растворы замещения на основе алюмошпинелей.

Разработанные магнийсодержащие керамические пигменты обладают высокой химической устойчивостью и обеспечивают достижение необходимых эстетико-декоративных показателей глазурных и эмалевых покрытий.

Применение опытных цинксодежащих пигментов, которые вследствие присутствия ортотитанатных фаз проявляют недостаточную устойчивость по отношению к расплаву базовой фриттованной глазури, не позволяет получать бездефектные стеклопокрытия со стабильными оптическими показателями.

Список литературы: 1. Масленникова Г.Н. Пигменты шпинельного типа / Г.Н. Масленникова // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С. 23 – 27. 2. Чапская, А.Ю. Влияние хромсодержащих добавок на структуру пигментов шпинельного типа / [А.Ю. Чапская, Н.И. Радишевская, Н.Г. Касацкий и др.] // Стекло и керамика. – 2007. – № 3. – С. 19 – 20. 3. Русс Н.И. Шпинельные пигменты, устойчивые к глазурным расплавам / [Н.И. Русс, К.К. Квятковская, Р.Ю. Азаров и др.] // Стекло и керамика. – 1988. – № 6. – С. 23 – 25. 4. Масленникова Г.Н. Керамические пигменты / Г.Н. Масленникова, И.В. Пищ. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2009. – 224 с. 5. Туманов С.Г. Синтез керамических пигментов шпинельного типа / С.Г. Туманов, В.П. Пырков, А.С. Быстриков // Изв. АН СССР сер. Неорганические материалы. – 1970. – Т. 6, № 8. – С. 1499 – 1502. 6. Аппен А.А. Химия стекла / А.А. Аппен. – Л.: «Химия», 1974. – 352 с. 7. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 456 с. 8. Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кислотостойкости: ГОСТ 473.1-81. – М.: Издательство стандартов, 2002. – 2 с. 9. Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения щелочестойкости: ГОСТ 473.2-81. – [Действует с 1982-01-07] . – М.: Издательство стандартов, 2002. – 2 с.

Поступила в редколлегию 25.05.2013

Синтез и исследование керамических пигментов в системе $\text{CoO} - \text{RO} (\text{MgO}, \text{ZnO}) - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ с применением шлака алуминотермического производства ферротитана / А.В. ЗАЙЧУК, Ю.В. ИОВЛЕВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 45 – 56. – Бібліогр.: 9 назв.

У роботі проведений синтез та вивчені керамічні пігменти синього ряду у системі $\text{CoO} - \text{RO} - (\text{MgO}, \text{ZnO}) - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ з використанням у якості базового компоненту шлаку алумінотермічного виробництва ферротитану. Встановлений кристалофазовий склад продуктів випалу пігментних шихт та його взаємозв'язок з оптико-колірними характеристиками. Розроблені при низьких температурах (1150 – 1200 °С) магнійвмісні пігменти шпінельного типу забезпечують високі якісні показники глазурних та склоемалевих покриттів, а також їх стабільне синє забарвлення різної інтенсивності ($\lambda = 450 - 477$ нм, КДО = 3,9 – 6,7 %).

Ключові слова: Керамічні пігменти, шлак алумінотермічного виробництва ферротитану, колір, кристалофазовий склад, оптико-колірні показники, склопокриття

The article presents the results of research of ceramic pigments with the structure of the spinel in the system $\text{CoO} - \text{RO} - (\text{MgO}, \text{ZnO}) - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ using as a base component of slag of aluminothermal production of ferrotitanium. The crystal phase structure of the products of roasting pigment blends and its relationship with the optical-color characteristics was set. Developed at low temperatures (1150 – 1200 °С) spinel-type pigments provide high quality indicators glaze and enamel coatings and their stable blue color of varying intensity ($\lambda = 450 - 477$ nm, KDR = 3,9 – 6,7 %).

Keywords: Ceramic pigments, slag of aluminothermal production of ferrotitanium, color, crystal phase structure, optical and color indicators, glaze coatings

М.Ю. ИВАЩЕНКО, асп., УкрГАЖТ, Харьков,
Г.Н. ШАБАНОВА, д-р. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
М.И. ВОРОЖБИЯН, д-р. техн. наук, проф., УкрГАЖТ, Харьков,
О.В. КОСТЫРКИН, канд. техн. наук, доц., УкрГАЖТ, Харьков

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУР И СОСТАВОВ ЭВТЕКТИК БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СЕЧЕНИЙ СИСТЕМЫ $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Проведена оценка максимальных температур службы составов эвтектик бинарных и тройных сечений системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Определены области наиболее пригодные для получения защитных вяжущих материалов с повышенной температурой эксплуатации.

Ключевые слова: система, эвтектика, сечения системы, температура, ликвидус, защитные вяжущие материалы.

Возрастающие требования, предъявляемые к различным защитным композициям, требуют разработки новых видов полифункциональных материалов специального назначения, обладающих комплексом заданных свойств.

С этой точки зрения перспективными являются материалы нового класса – барийсодержащие цементы, которые являются быстротвердеющими, высокопрочными материалами со стабильными эксплуатационными характеристиками: стойкостью к различным видам излучений, низкой степенью разупрочнения при повышенных температурах и т.д. [1 – 4].

В технологии специальных вяжущих материалов барийсодержащая система $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ является основой цементов с защитными свойствами, в состав которой входят ферриты бария, обеспечивающие защитные свойства материалам, а также алюминаты бария, обладающие вяжущими свойствами.

Одной из основных характеристик специальных цементов является их стойкость к температурным нагрузкам [1].

В связи с этим для определения максимальной температуры использования барийсодержащих цементов была проведена оценка температур и составов эвтектик бинарных и тройных сечений системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Для построения поверхностей ликвидуса бинарных и тройных эвтектических систем использовался метод Эпштейна-Хауленда, основанный на решении системы нелинейных уравнений.

© М.Ю. Ивашенко, Г.Н. Шабанова, М.И. Ворожбиян, О.В. Костыркин, 2013

Расчет эвтектик в бинарных системах производился по программе *BiNevt v1.3* [5].

Исходные данные для расчета температур и составов эвтектик представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Исходные данные для расчета температур и составов эвтектик бинарных и тройных сечений системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Соединение	Температура, К	Количество атомов в соединении, N
BaO	2198 [1]	2
Fe_2O_3	1873 [1]	5
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2303 [1]	5
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BF_6)	1738 [1]	32
BaFe_2O_4 (BF)	1723 [1]	7
$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (B_2F)	1643 [1]	9
$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ (B_3F)	1588 [1]	11
$\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$ (B_7F_2)	1603 [1]	24
BaAl_2O_4 (BA)	2103 [1]	7
$\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (B_3A)	1873 [1]	11
$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (BA_6)	2173 [1]	32
$\text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ (B_4A)	1673 [1]	13
$\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$ (B_8A)	1673 [1]	21
$\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$ (FA)	1683 [6]	10

Характеристики эвтектических точек сечений барийсодержащей системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 2.

Анализ полученных результатов показывает, что все композиции бинарных и тройных сечений могут быть использованы при температуре свыше 1450 К.

Наиболее приемлемыми для получения защитных композиционных материалов являются составы тройных сечений $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (с температурами эвтектик 1725 К и 1727 К соответственно), а также композиции бинарных сечений, входящие в данные тройные сечения: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (с температурами эвтектик 1725 К, 1727 К и 1738 К соответственно), эвтектические составы которых плавятся при наиболее высоких температурах (от 1725 К до 1738 К).

Кроме этого, входящие в состав оптимальных сечений соединения обес- печивают материалы защитными ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) и вязущими (BaAl_2O_4) свойст- вами.

Таблица 2 – Характеристики эвтектических точек бинарных и тройных сечений в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

№ п/п	Сечение	$T_{\text{пл}}$, К	Состав эвтектик, мол. %		
			X_1	X_2	X_3
1	$\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13}$	1579	28,0	72,0	–
2	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	1556	79,0	21,0	–
3	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	1536	68,0	32,0	–
4	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	1570	88,0	12,0	–
5	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$	1574	90,5	9,5	–
6	$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$	1617	88,0	12,0	–
7	$\text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$	1678	83,0	17,0	–
8	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$	1725	78,4	21,6	–
9	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6$	1649	17,0	83,0	–
10	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Al}_2\text{O}_3$	1727	81,1	18,9	–
11	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$	1738	100,0	–	–
12	$\text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} - \text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} - \text{BaO}$	1544	17,3	39,9	42,9
13	$\text{Ba}_7\text{Fe}_4\text{O}_{13} - \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11} - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$	1520	26,9	12,0	61,1
14	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7 - \text{Ba}_8\text{Al}_2\text{O}_{11}$	1520	61,0	27,0	12,0
15	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	1525	63,5	8,1	28,3
16	$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	1557	80,6	8,6	10,8
17	$\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$	1499	42,1	6,0	52,0
18	$\text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	1530	41,3	7,3	51,4
19	$\text{BaFe}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	1642	70,7	14,0	15,3
20	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_2\text{O}_4$	1725	78,4	–	21,6
21	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{BaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{Al}_2\text{O}_3$	1727	81,1	–	18,9
22	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$	1634	13,0	74,1	12,9
23	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} - \text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	1587	4,8	54,6	40,6

Поверхности ликвидуса бинарных сечений и схематическое изображение поверхности ликвидуса тройных сечений системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 1 и рис. 2.

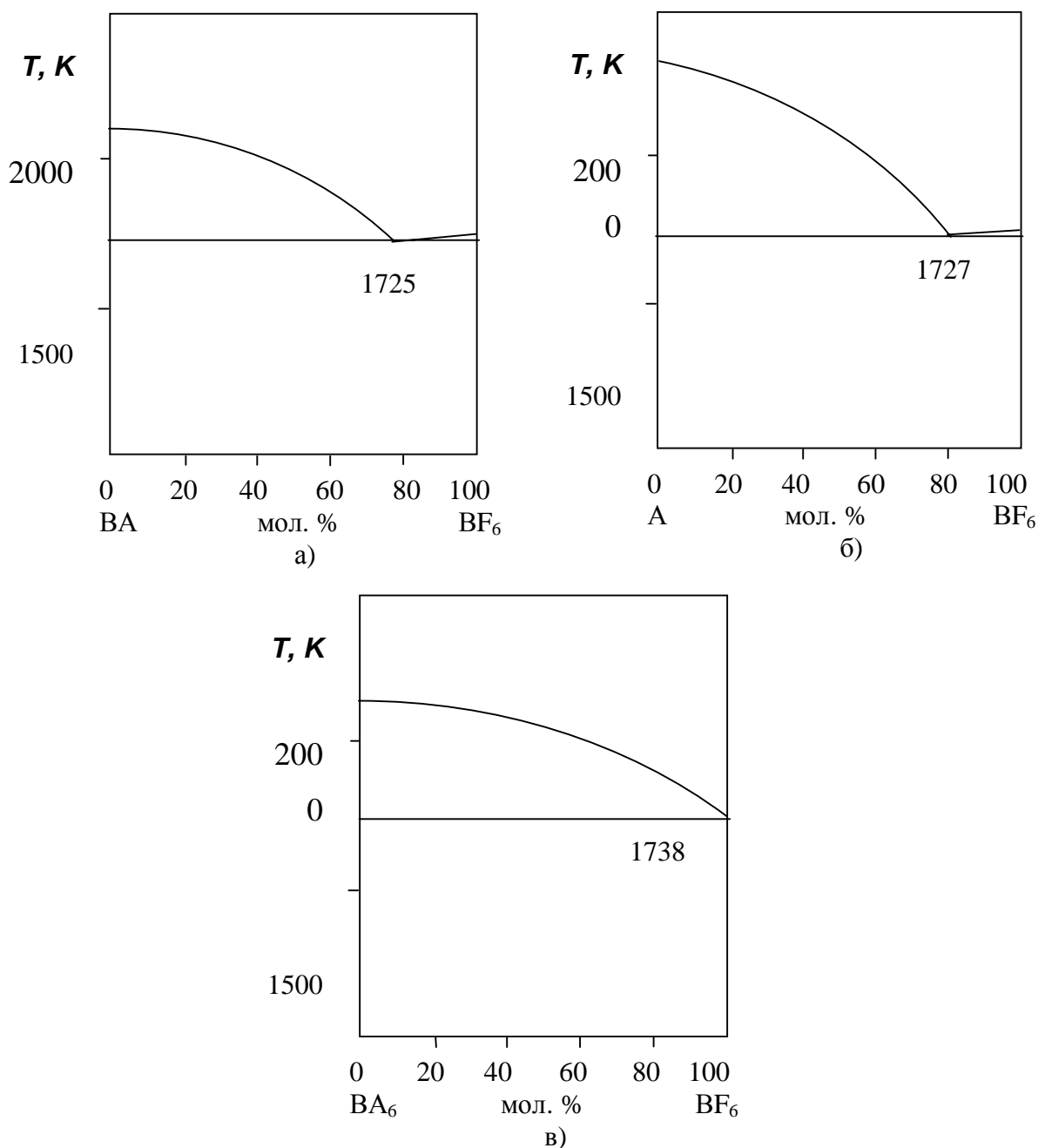


Рис.1 – Кривые ликвидуса бинарных сечений системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$: а – $\text{BaO} - \text{BF}_6$; б – $\text{A} - \text{BF}_6$; в – $\text{BA}_6 - \text{BF}_6$

Анализ полученных результатов исследования бинарных и тройных сечений в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ показывает, что все барийсодержащие композиционные материалы на основе составов данной системы можно использовать при температурах до 1727 К.

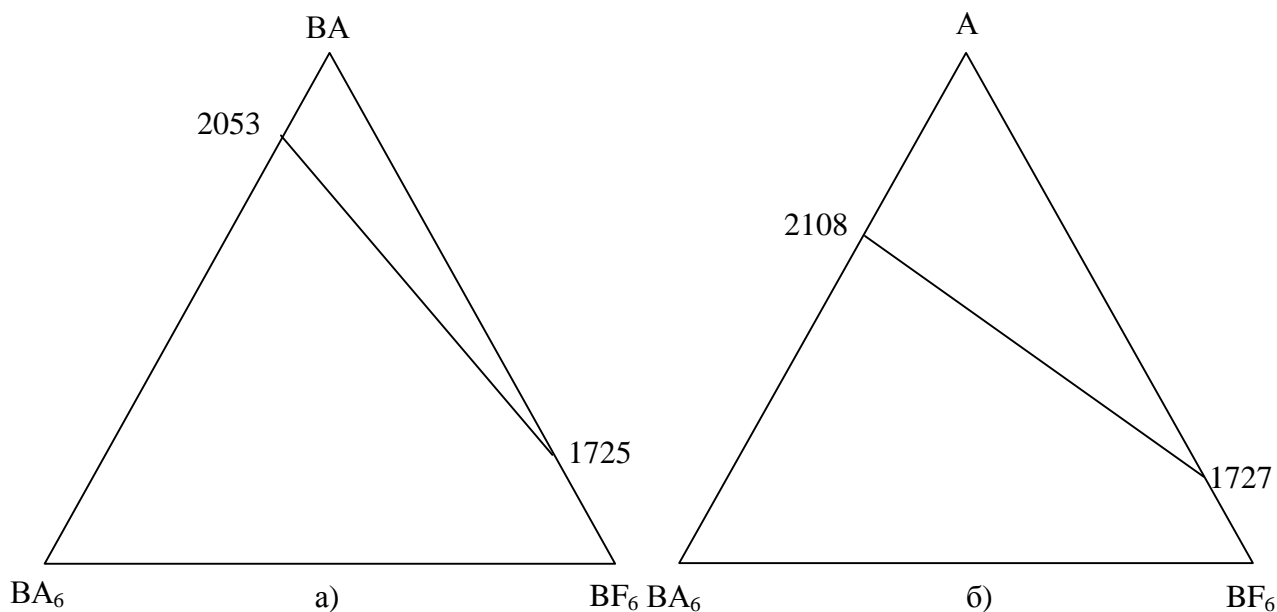


Рис.2 – Эвтектики тройных сечений системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$:
 а – $\text{VA}_6 - \text{BA} - \text{VF}_6$; б – $\text{VA}_6 - \text{A} - \text{VF}_6$.

Выводы.

Таким образом, на основании проведенного анализа поверхностей ликвидуса бинарных и тройных сечений данной системы были определены оптимальные области в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ для получения защитных композиционных материалов с повышенной температурой эксплуатации.

Список литературы: 1. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе / Г.Н. Шабанова – Х.: НТУ «ХПИ», 2006 – 280 с. 2. Шабанова Г.Н. Оценка поверхностей ликвидуса бинарных эвтектических систем с участием ферритов бария / [Г.Н. Шабанова, С.Н. Быканов, И.В. Гуренко, Я.Н. Питак] // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье: междунар. науч.-техн. конф., 12-14 мая 1997 г.: сборник докл. – Х., 1997. – Ч. 4. 1997. – С. 167 – 171. 3. Шабанова Г.Н. Жаростойкие цементы на основе алюминатов и ферритов бария / [Г.Н. Шабанова, Ю.М. Мельник, Я.Н. Питак, С.Н. Быканов] // Качество огнеупоров – путь к энергосбережению и эффективности: науч.-техн. конф., 25-26 апр. 1995 г.: сборник докл. – Х., 1995. – С. 141 – 143. 4. Шабанова Г.Н. Барийсодержащий цемент с ферромагнитными свойствами / [Г.Н. Шабанова, Н.Г. Илюха, И.В. Гуренко и др.] // Сб. научных трудов ОАО «УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного». – 2000. – № 100. – С. 104 – 107. 5. Расчет эвтектик в бинарных системах [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://sites.kpi.kharkov.ua/keramika/instruments/instruments_binevt.html. 6. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 541с.

Поступила в редколлегию 14.05.13

Оценка температур и составов эвтектик бинарных и тройных сечений системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / М.Ю. ИВАЩЕНКО, Г.Н. ШАБАНОВА, М.И. ВОРОЖБИЯН, О.В. КОСТЫРКИН // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 57 – 62. – Бібліогр.: 6 назв.

Проведена оцінка максимальних температур служби складів евтектик бінарних та потрійних перетинів системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Визначені області найбільш придатні для отримання захисних в'язучих матеріалів з підвищеною температурою експлуатації.

Ключові слова: система, склад, евтектика, перетин системи, температура, ліквідус, захисні в'язучі матеріали.

The estimation of maximum temperatures of eutectic compositions of binary and triple sections of system has been conducted. The most suitable spheres to get protective binding materials with increased operational temperature have been determined.

Keywords: system, composition, eutectic, system section, temperature, liquidus, protective binding materials.

УДК 693.54 : 022.5

А.А. КАЧУРА, канд. техн. наук, доц., ХНУГХ, Харків

Е.В. КОНДРАЩЕНКО, д-р техн. наук, проф., ХНУГХ, Харків

Ю.А. НАУМЕНКО, студ., ХНУГХ, Харків

В.И. КОНДРАЩЕНКО, д-р техн. наук, проф., МИИТ, Москва

КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АРМОЦЕМЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО ПО РОТАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

В статье дана оценка качественных показателей армоцемента и особенности технологии его получения. Предложен оригинальный метод изготовления армоцемента с применением ротационно-силового уплотнения с усовершенствованным ротационным метателем.

Ключевые слова: армоцемент, цементный песчаный бетон, сетчатое армирование, прочность, удобоукладываемость, термовлажностная обработка, ротационная технология, метатель.

Армоцемент относится к разновидностям железобетона, предшественником которого является армированная штукатурка. В дальнейшем при насыщении слоя торкрета тонкими стальными сетками была получена разно-

видность железобетона – армоцемент, который впервые использовал итальянский инженер П.Л. Нерви для возведения ряда уникальных сооружений, таких как, например, свод выставочного зала пролетом 95 м в г. Турине [1].

Армоцементные конструкции по принципам конструирования и расчета резко отличаются от обычного железобетона.

Это различие вызвано как физико-механическими свойствами армоцемента, так и технологией его изготовления. Однако для Украины и большинства стран постсоветского пространства армоцемент является малоизученным материалом. Поэтому изучение этого эффективного и перспективного конструкционного композиционного материала является весьма актуальным.

Авторами были рассмотрены и проанализированы ряд источников по армоцементу, опубликованных в период второй половины прошлого столетия и до настоящего времени [1 – 4].

Как любой композиционный материал армоцемент состоит из матрицы, в качестве которой выступает цементно-песчаный раствор, и армирующих сеток.

Для получения армоцемента обычно применяют стальные сетки из проволоки диаметром 0,5 – 1,5 мм с ячейками до 10 см. Расход цемента в бетоне составляет в среднем 800 – 1000 кг/м³.

По технологии в армоцементе цементно-песчаный раствор должен только обволакивать сетки, без какого-либо избытка, при этих условиях получается достаточно однородный материал с упругими свойствами.

Как показано в работах [2 – 3, 6] качество армоцемента определяется высокими требованиями к выбору исходных компонентов и к технологии его получения. При этом он более экономичен с точки зрения расхода материалов и более долговечен, чем другие разновидности железобетона.

Исследования показали, что следует очень ответственно подходить к изучению характеристик каркасной сетки, размерам ее ячеек, диаметру проволоки и упругим свойствам самой стали, испытывать отдельные стержни и пакеты сеток в целом. Поэтому, в процессе проведения испытаний армоцемента, неоднородность стали и нестабильность диаметров проволоки необходимо дополнительно учитывать путем значительного увеличения количества экспериментальных образцов [2].

Не менее важно учитывать свойства мелкозернистого песчаного бетона. Высокое качество исходной бетонной смеси – обязательное требование при изготовлении армоцементных конструкций.

С целью обеспечения долговечности бетона необходимо обращать внимание на повышение его однородности, прочности и трещиностойкости. Известно, что долговечность бетона зависит от его морозостойкости и коррозионной стойкости, определяемой плотностью структуры, прочностью бетона и стойкостью минералов цемента в агрессивных средах. Практика показала, что доброкачественно изготовленный мелкозернистый бетон обладает высокой плотностью, достаточной для защиты арматуры от коррозии.

Состав мелкозернистой песчаной смеси, применительно к изготовлению армоцементных конструкций, подбирают расчетно-экспериментальным путем по расчетным зависимостям или по результатам предварительных опытов, которые затем уточняют пробными замесами.

Так, зерна песка, применяемого для армоцемента, должны быть из твердых пород, тщательно очищены от пыли и глинистых частиц путем их промывки и подобраны по зерновому составу так, чтобы пустотность была минимальной.

Отсутствие крупного заполнителя приводит к более однородной структуре, к снижению местных концентраций напряжений. Максимальную крупность песка принимают из условий армирования сетками: не более $\frac{1}{2}$ размера ячейки сетки и не более $\frac{1}{2}$ наименьшей толщины изделия, обычно она не более 2,5 мм.

Водоцементное отношение обычно находится в пределах 0,28 – 0,4.

Целесообразно применять высокопрочные цементы и стремиться к снижению расхода цемента. На повышение плотности и морозостойкости бетона положительно влияют поверхностно-активные и др. добавки [1, 2].

Важен выбор консистенции, а также способность бетонной смеси к распределению и уточнению по сечению элемента при бетонировании.

На формуемость армоцемента оказывает влияние качество и количество сеток и расстояние между ними. Формуемость армоцемента ухудшается с уменьшением ячейки сетки, с увеличением числа сеток, с уменьшением расстояния между ними, при применении малопластичных смесей.

Для получения одинаковой формуемости армоцемента при армировании сетками № 5 взамен сеток № 7 при равном числе сеток приходится увеличивать подвижность бетонной смеси примерно на 40 %.

Рекомендуется применять бетонные смеси повышенной жесткости – 40 – 60 с, а при использовании более эффективных уплотняющих машин, например, высокочастотных вибраторов (6000 – 10000 кол/мин) жесткость мо-

жет быть повышена до 100 – 150 с, что позволяет сократить расход цемента и повысить плотность.

Традиционно армоцемент изготавливают из следующих компонентов.

Матричный песчаный бетон (марки не ниже 300) получают на портландцементе марки не ниже 500.

Расход цемента составляет от 500 до 1000 кг/м³, плотность бетона – около 2300 кг/м³. Чаще используется чистый речной песок естественного гранулометрического состава с модулем крупности в диапазоне 1,6 – 2,7.

Фракции песка подбираются с целью получения наиболее плотных смесей [1, 2, 4]. Водоцементное отношение находится в пределах от 0,25 до 0,75, а время удобоукладываемости от 5 до 10 сек.

Способ уплотнения смеси сказывается как на прочности, так и на плотность песчаного бетона.

Так можно применять следующие виды укладки песчаного бетона: для пластичных смесей – укладка вручную; из более жестких смесей – уплотнение на вибростоле, с применением поверхностных вибраторов без пригруза и с пригрузом, с направленной вибрацией или отформованных торкретом (цемент-пушкой).

В результаты испытаний было установлено, что на свойства бетона влияют: В/Ц, гранулометрический состав песка, качество поверхности, водопоглощение, прочность зерен песка, сцепление между цементным камнем и песком по поверхности его зерен, технология изготовления и условия твердения бетона и др. [2, 3].

Важны также и режимы твердения. Образцы должны твердеть или на воздухе или во влажных условиях, или в пропарочной камере с обычным или со строго заданным регулируемым режимом.

Исследования песчаных бетонов, уложенных и уплотненных соплованием, показали, что использование обычных штукатурных растворонасосов требует применения более подвижных смесей и приводит к излишнему расходу цемента.

Избыток цемента нежелателен по экономическим соображениям.

От избытка цемента увеличивается усадка, ползучесть бетона, уменьшается его трещиностойкость и долговечность.

Применение торкрета позволяет использовать более жесткие смеси, повысить плотность бетона, но существующие модели этих агрегатов мало приспособлены для изготовления конструктивного песчаного бетона.

Количество воды, поступающей в сухую песчано-цементную смесь, не поддается точной регулировке, а степень уплотнения изменяется в зависимости толщины укладываемого слоя.

Однако уложенный торкретированием бетон неоднороден по своему составу и свойствам [4, 6 – 8]. Существенным недостатком технологии торкрета является также высокое запыление, потери материала, большие энергозатраты (35 – 40 кВт/м³).

При твердении бетона необходим тщательный уход, предохраняющий его от потери влаги. Термообработка изделий производится при мягких режимах повышения и понижения температуры с коротким изотермическим прогревом. Именно эти выводы имеют наиболее практическое значение при подборе составов бетона и обосновании технологии изготовления армоторкретных конструкций [6, 8].

Также на свойства армоцемента влияют способы его изготовления и армирования, расход стали, количество и тип сеток, положение их в сечении и способов фиксации, свойства проволоки, прочность и деформативность бетона, вид заполнителей, размеры образца и его форма и т.п. При испытании существенное значение имеет определение предельной растяжимости.

Равномерное (или близкое к равномерному) распределение тонких сеток в бетоне, начиная от поверхностного слоя, позволяет получить более однородный и плотный материал по структуре, чем железобетон с сосредоточенным армированием стержневой арматурой, и уменьшить концентрацию напряжений.

Такое армирование сетками позволяет предотвратить развитие недопустимых трещин в любом направлении, значительно уменьшает ширину раскрытия трещин в растянутых сечениях.

Установлено, что тонкостенность элемента в армоцементе удачно сочетается с высокой удельной поверхностью сетчатой арматуры [2 – 4].

При нагрузках, соответствующих эксплуатационным, преимущество имеет армоцемент со сварной арматурой, поэтому ему следует отдать предпочтение при выборе типа арматуры растянутых элементов.

Следует также отметить, что термовлажностная обработка образцов из неармированного и армированного песчаного бетона в паровоздушной среде (что характерно для подавляющего большинства типов пропарочных камер) без дополнительного укрытия поверхности отрицательно сказывается на их физико-механических свойствах.

Сравнение опытных и расчетных данных показало, что на сжатие армоцемент обладает высокой прочностью определяемой в основном высокой прочностью бетона.

В настоящее время существенной новизной обладают технологии бетонирования методом ротационно-силового уплотнения с применением усовершенствованных метательных устройств, которыми уже более 10 лет занимаются ученые кафедры технологии строительного производства и строительных материалов ХНУГХ.

При этой технологии дозировка, перемешивание и укладка в форму объединяются в единый производственный цикл, выполняемый с применением специального технологического оборудования при полной механизации всех производственных операций.

При этом значительно сокращаются трудоёмкость, машиноёмкость и энергозатраты [4, 5, 7].

В случае же применения мелкозернистых бетонных смесей, какие применяются для получения армоцемента, были проведены усовершенствования ротационного метателя, оснащённого вместо лопастей эластичными трубчатыми элементами [8].

Разработанное устройство обеспечивает предельно возможную степень уплотнения компонентов бетона. Благодаря этому была впервые разработана новая ударно-импульсная технология бетонирования.

Суть технологии заключается в мгновенном торможении частиц дискретного потока, состоящего из зёрен цемента, песка и воды (в виде частиц аэрозоля) и мгновенное объединение их в единое целое – слой свежееуложенного бетона при минимально-возможной пористости [4, 5, 7].

Выводы.

Для образцов из армоцемента, полученных по предложенной технологии были изучены плотность, усадка, водонепроницаемость, морозостойкость и прочности при сжатии и растяжении.

Ротационный бетон оказался рентабельнее в 2 – 3 раза в сравнении с бетоном вибрационного уплотнения.

Положительный результат получен также и по его долговечности.

Испытания проводились на протяжении более 10 лет и контрольные испытания образцов этого бетона, вырезанных их конструкций, показали увеличение прочности на 85 – 100 % в сравнении с проектной.

Подобные же результаты получены и при испытании их на морозостойкость и коррозионную стойкость.

Список литературы: 1. *Нерви П.Л.* Строить правильно / *П.Л. Нерви.* – М.: Госстройиздат, 1956. – 162 с. 2. *Баженов Ю.М.* Высокопрочный мелкозернистый бетон для армоцементных конструкций / *Ю.М. Баженов.* – М.: ГОСИздат по строительству и строительным материалам, 1963. – 127 с. 3. *Грайфер А.* Рациональное армирование железобетонных безнапорных труб / *А. Грайфер, Л. Рабинович* // *Промышленное строительство*, 1984. – № 1. – С. 19 – 20. 4. *Дюженко М.Г.* Основы теории и практики производства бетонных работ средствами ротационно-силового уплотнения: автореф. дис. на соискание уч. степени д-ра техн. наук: спец. 05.23.08 – Технология и организация строительства; 05.02.16 – Машины и агрегаты производства стройматериалов / *М.Г. Дюженко.* – М., 1989. – 44 с. 5. *Качура А.А.* Ударно-импульсный способ формования армоцементных изделий / *А.А. Качура, Е.В. Кондращенко, Н.Г. Костюк* // *Коммунальное хозяйство городов.* – 2004. – Вып. 86. – С. 108 – 111. 6. *Кузнецова Н.И.* Торкретирование. Современное состояние / *Н.И. Кузнецова, Н.С. Марчуков* // *Механизация строительства.* – 2001. – № 5. – С. 6 – 10. 7. *Кондращенко В.И.* Новая технология механического торкретирования, элементы теории, перспективы применения / *В.И. Кондращенко, М.Г. Дюженко, А.А. Качура* // *Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее: междунар. науч.-практ. конф., 2003 г.: труды.* – М., 2003. – Т. V. – С. 129 – 134. 8. Пат. 85117 Российская Федерация, МПК В28В 1/32. Установка для ротационной укладки растворных и бетонных смесей / *Кондращенко В.И.*; заявитель и патентообладатель *Кондращенко В.И.* – № 85117; заявл. 04.03.09; опубл. 27.07.09, Бюл. № 21.

Поступила в редколлегию 22.04.13

УДК 693.54 : 022.5

Качественные характеристики армоцемента, полученного по ротационной технологии / А.А. КАЧУРА, Е.В. КОНДРАЩЕНКО, Ю.А. НАУМЕНКО, В.И. КОНДРАЩЕНКО // *Вісник НТУ «ХПІ».* – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 62 – 68. – Бібліогр.: 8 назв.

У статі надана оцінка якісних показників армоцементу і особливості технології його виготовлення. Запропонований оригінальний метод виготовлення армоцементу з використанням ротационно-силового ущільнення з удосконаленим ротационним метателем.

Ключеві слова: армоцемент, цементний піщаний бетон, сітчасте армування, міцність, легкоукладальність, термовологісна обробка, ротационна технологія, метатель.

The article assesses the quality indicators ferrocement and features of the production technology. The original method for the manufacture of ferrocement using rotary power with improved rotary seal thrower equipped.

Keywords: ferrocement, a cement concrete sand, mesh reinforcement, durability, workability, hydrothermal treatment, rotary technology, thrower.

А.Л. КОНЦЕВОЙ, канд. техн. наук, доц., НТУУ «КПІ»;

С.А. КОНЦЕВОЙ, канд. техн. наук, ст. викл., НТУУ «КПІ»;

Л.Л. ВЕСЕЛЬСЬКА, студ., НТУУ «КПІ»

МЕТОДОЛОГІЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО РОЗРАХУНКУ ГАЗИФІКАЦІЇ РІДКИХ ВУГЛЕВОДНІВ

Запропоновано алгоритм розрахунку газифікації рідких вуглеводнів різними окиснювачами або їх сумішшю. Розроблено програму (система MathCad) для багатоваріантних розрахунків рівноважного складу продуктів газифікації вуглеводнів різного походження в широкому діапазоні вихідних концентрацій, тиску і температури.

Ключові слова: алгоритм, програма, газифікація, рідкі вуглеводні, рівноважний склад.

Вступ. В даний час всі хімічні синтези аміаку, метанолу, водню засновані на використанні природного газу. Проблемі розрахунків конверсії природного газу різними окиснювачами або їх сумішшю присвячена наша стаття [1]. В якості альтернативної сировини для забезпечення сировинної незалежності має сенс розробляти газифікацію мазуту, який є продуктом неповної перегонки нафти. Українські нафтопереробні заводи дають вихід мазуту приблизно 30 % від вихідної нафти. Використання мазуту в якості хімічної сировини є більш раціональним, ніж його спалювання на ТЕЦ. Великий ресурс рідких вуглеводнів представлено у вигляді газового конденсату - побічного продукту при добуванні природного газу.

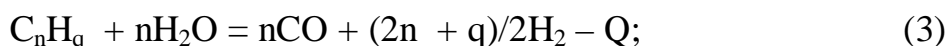
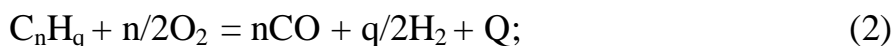
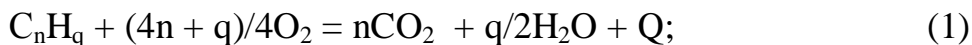
Аналіз літератури. Процесу газифікації рідких палив з технологічної і конструктивної точок зору приділено в літературі достатньо уваги, наприклад [2, 3]. Відомі довідники [3, 4] містять табличні дані щодо рівноважного складу продуктів газифікації вуглеводнів різного походження – газових і рідких. Недолік довідкових даних полягає в необхідності попередніх інтерполяційних розрахунків при користуванні ними. Разом з цим існує постійна необхідність вдосконалення методик термодинамічних і технологічних розрахунків та розробці надійних і доступних для користувачів програмних продуктів для прямих і точних розрахунків.

Постановка задачі. Газифікація рідких палив являє собою складний процес неповного окиснення вуглеводнів при високих температурах. В якості окиснювачів (дутьтя) для газифікації рідких палив застосовують повітря, вода-

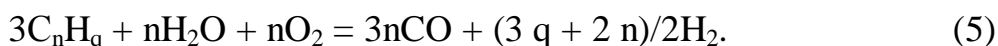
© А.Л. Концевой, С.А. Концевой, Л.Л. Весельська, 2013

ну пару, паро-повітряну суміш із збагаченням і без збагачення киснем, вуглекислий газ, паро-кисневу суміш. Присутність кисню забезпечує авто термічне протікання ендотермічних реакцій газифікації.

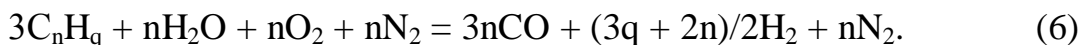
Газифікація вуглеводнів киснем і водяною парою описується в загальному вигляді рівняннями:



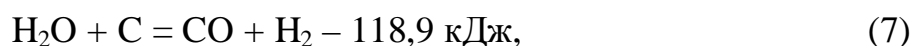
Процес газифікації паро-кисневою сумішшю до оксиду вуглецю (II) і водню може бути виражений реакцією:



Аналогічно можна описати процес газифікації вуглеводню паро-киснево-повітряною сумішшю:

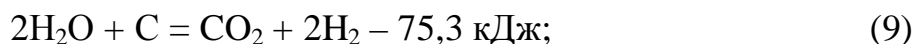


Крім реакцій взаємодії вуглеводневої частини рідких палив з киснем і водяною парою, у процесі газифікації перебігають реакції, за якими пар і оксид вуглецю (II) реагують з вуглецем, що виділяється по реакції (4):



Практично помітну роль ці реакції мають при температурах вище 1000 °С.

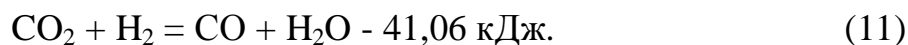
З пониженням температури протікають реакції:



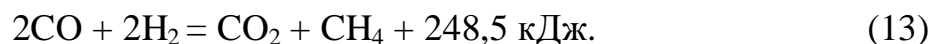
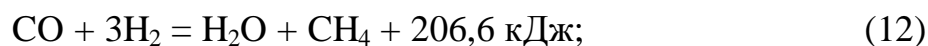
Помітний вплив цих реакцій на кінцевий склад газу спостерігається при

температурах нижче 1000 °С.

Кінцевий склад газу знаходиться в близькій відповідності до складу, що відповідає рівновазі реакції:

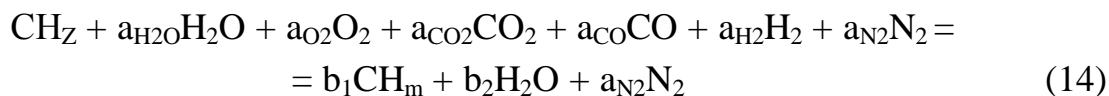


Можливі також інші гомогенні реакції, наприклад:



Кількісною характеристикою складу сировини є відношення водню до вуглецю, яке можна виразити у вигляді найпростішої "формули вуглеводневої сировини" - CH_z , де z - водневий показник конвертованих вуглеводнів. Зокрема, для суміші вуглеводнів невизначеного індивідуального складу (нафтопродукти та ін.) $z = 12 \cdot A_{\text{H}}/A_{\text{C}}$, де A_{H} , A_{C} – вміст водню і вуглецю в нафтопродукті, мас. %.

Реакцію конверсії CH_z з декількома окислювачами (водяною парою, киснем, оксидом вуглецю (IV)) в присутності інертного азоту можна представити як деяку умовну реакцію (серед реагентів можуть знаходитися оксид вуглецю (II) і водень):



В рівнянні (14):

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = A_{\text{H}_2\text{O}}/n; \quad a_{\text{O}_2} = A_{\text{O}_2}/n; \quad a_{\text{CO}_2} = A_{\text{CO}_2}/n; \quad a_{\text{N}_2} = A_{\text{N}_2}/n; \quad (15)$$

$$a_{\text{CO}} = A_{\text{CO}}/n; \quad a_{\text{H}_2} = A_{\text{H}_2}/n,$$

де $a_{\text{H}_2\text{O}}$, a_{O_2} , a_{CO_2} , a_{CO} , a_{H_2} , a_{N_2} – питомі витрати водяної пари, кисню, двооксиду та оксиду вуглецю, водню і азоту, відповідно (число моль реагенту на 1 вуглецевий атом конвертованих вуглеводнів); $A_{\text{H}_2\text{O}}$, A_{O_2} , A_{CO_2} , A_{CO} , A_{H_2} , A_{N_2} – витрати відповідних компонентів, моль на 1 моль вуглеводню - молярні співвідношення відповідних компонентів і вуглеводню - визначаються вихідними даними; b_1 , b_2 – число моль CH_m і водяної пари, що утворюються за реакцією (14); m – умовний водневий показник, розраховується далі за формулою (20).

На основі рівняння (14) можна скласти рівняння матеріального балансу по вуглецю, водню і азоту:

$$b_1 = 1 + a_{CO_2} + a_{CO}; \quad (16)$$

$$mb_1 + 2b_2 = z + 2a_{H_2O} + 2a_{H_2}; \quad (17)$$

$$b_2 = a_{H_2O} + 2a_{O_2} + 2a_{CO_2} + a_{CO}; \quad (18)$$

$$a_{N_2} = a_{N_2}, \quad (19)$$

спільне вирішення яких дозволяє для відомих b_1 , b_2 отримати наступні формули розрахунку [4]:

$$m = \frac{z - 4 \cdot a_{O_2} - 4 \cdot a_{CO_2} - 2 \cdot a_{CO} + 2 \cdot a_{H_2}}{1 + a_{CO_2} + a_{CO}}, \quad (20)$$

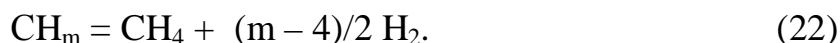
$$\alpha = b_2 / b_1 = \frac{a_{H_2O} + 2 \cdot a_{O_2} + 2 \cdot a_{CO_2} + a_{CO}}{1 + a_{CO_2} + a_{CO}}, \quad (21)$$

де α – умовна витрата водяної пари (число моль водяної пари на 1 моль вуглеводню CH_m).

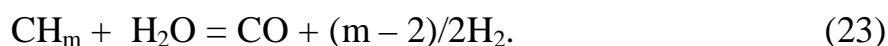
Таким чином, умовний водневий показники m є функцією водневого показника z і складу вихідної суміші – реагентів O_2 , CO_2 і домішок CO , H_2 . В основу загальноприйнятих розрахунків рівноваги вуглеводневої сировини лежить положення про те, що вуглеводні з числом вуглецевих атомів більше одиниці необоротно конвертуються у водень, метан, оксид і двооксид вуглецю, між якими встановлюється рівновага.

Для встановлення кількісного зв'язку між вихідними вуглеводнями і газоподібними продуктами конверсії використовують наступні реакції:

1) дегідрування вуглеводнів до метану:



2) парова конверсія вуглеводнів до водню та оксиду вуглецю (II):

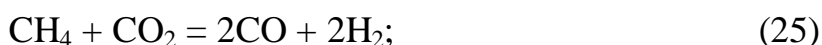


3) парова конверсія вуглеводнів до метану і оксиду вуглецю (IV):



Вибір того чи іншого шляху не має принципового значення, оскільки всі вони приводять до однакових результатів в наступних рівноважних розрахунках. Тим самим розрахунок конверсії будь якого вуглеводню зводиться до розрахунку конверсії метану за рівнянням (25) і конверсії СО за рівнянням (26) та умов, що викладені нижче.

Матеріали досліджень. Методика розрахунку рівноважного складу газу конверсії вуглеводнів заснована на незалежних реакціях:



Вирази констант рівноваги для цих реакцій:

$$K_{P1} = \frac{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{CO}_2}}, \quad (27)$$

$$K_{P2} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (28)$$

Рівноважний склад газової суміші та парціального тиску її компонентів у загальному вигляді наведено в таблиці 1, в якій x – кількість моль метану, що вступила в реакцію (25) – лежить в межах від 0 до 1; y – кількість моль оксиду вуглецю (II), що вступила в реакцію (26) – лежить в межах від 0 до 2; P – абсолютний тиск, атм. Розмірність тиску в атм пояснюється тим, що нижченаведені рівняння (29) і (30) це передбачають.

Значення констант рівноваги K_{P1} і K_{P2} визначаються за формулами:

$$\lg K_{P1} = -13579/T + 14,865; \quad (29)$$

$$\lg K_{P2} = \frac{2217,5}{T} + 0,297 \cdot \lg T + 0,3525 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,0508 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 3,26. \quad (30)$$

Вираз (29) отримано нами апроксимацією довідкових даних [5], що вважаються найбільш точними.

Таблиця 1 – Рівняння рівноважного складу газової суміші і парціальних тисків її компонентів, згідно реакціям (25) і (26)

№ п/п	Компонент	Кількість моль вихідна	Кількість моль кінцева (рівноважне)	Парціальний тиск
1	CH ₄	(4 + m)/8	(4 + m)/8 - x	$\frac{(4+m)/8-x}{\alpha+m/4+2x+a_{N_2}} P$
2	H ₂ O	$\alpha - (4 - m)/4$	$\alpha - (4-m)/4 - y$	$\frac{\alpha-(4-m)/4-y}{\alpha+m/4+2x+a_{N_2}} P$
3	CO ₂	(4 - m)/8	(4-m)/8 - x + y	$\frac{(4-m)/8-x+y}{\alpha+m/4+2x+a_{N_2}} P$
4	CO	-	2x - y	$\frac{2x-y}{\alpha+m/4+2x+a_{N_2}} P$
5	H ₂	-	2x + y	$\frac{2x+y}{\alpha+m/4+2x+a_{N_2}} P$
6	N ₂	a _{N2}	a _{N2}	$\frac{a_{N_2}}{\alpha+m/4+2x+a_{N_2}} P$
7	Σ	$\alpha + m / 4$	$\alpha+m/4+2x+a_{N_2}$	P

Після підстановки парціальних тисків з таблиці 1 у вирази (27) і (28) і деяких перетворень отримують:

$$K_{P1} = \frac{(4x^2 - y^2)^2 P^2}{((4+m)/8-x) \cdot ((4-m)/8-x+y) \cdot (\alpha+m/4+2x+a_{N_2})^2} \quad (31)$$

$$K_{P2} = \frac{((4-m)/8-x+y) \cdot (2x+y)}{(2x-y) \cdot (\alpha-(4-m)/4-y)} \quad (32)$$

Систему рівнянь (31) і (32) потрібно вирішити відносно x і y для наступного розрахунку рівноважного складу газів, одержаних будь-яким способом газифікації (конверсії) вуглеводневої сировини, що відрізняються природою вуглеводню і природою окиснювача.

Зауважимо, що частіше в термодинамічних розрахунках замість реакції (25) використовують реакцію CH₄ + H₂O = CO + 3H₂., яку в даному випадку отримують як суму реакцій (25) і (26). Результати розрахунку рівноважного складу за обома підходами співпадають.

Результати досліджень. Реалізація алгоритму починається з вводу вихідних даних, насамперед температури і тиску процесу газифікації (конверсії).

Для вуглеводнів невідомої хімічної формули (мазут, керосин тощо) необхідно ввести склад вуглеводню: карбон С і водень Н, мас. %, молярну масу вуглеводню М, а якщо вона невідома, температуру кипіння вуглеводню t_K (°С).

В останньому випадку молярна маса вуглеводню М дорівнює:

$$M = 1.902(t_K + 273) - 0.004903(t_K + 273)^2 + 6.121 \cdot 10^{-06} \cdot (t_K + 273)^3 - 88.3226.$$

Потім ввести масові співвідношення: $AA = H_2O/\text{вуглеводень}$, $BB = O_2/\text{вуглеводень}$, $CC = CO_2/\text{вуглеводень}$, $AN_2 = N_2/\text{вуглеводень}$, що відповідають обраному виду дугтя.

Розрахунки виконуються в наступному порядку:

- водневий показник: $z = 12 \cdot H/C$;

- витрати відповідних компонентів, моль на 1 моль вуглеводню:

$$AH_2O = AA \cdot M / 18; AO_2 = BB \cdot M / 32; ACO_2 = CC \cdot M / 44; AN_2 = AN_2;$$

- кількість атомів вуглецю в умовній формулі вуглеводню: $n = M / (12 + z)$;

- питомі витрати водяної пари, кисню, оксиду вуглецю (IV) і азоту, відповідно (число моль реагенту на 1 вуглецевий атом конвертованих вуглеводнів):

$$aH_2O = AH_2O / n; aO_2 = AO_2 / n; aCO_2 = ACO_2 / n; aN_2 = AN_2 / n;$$

- умовний водневий показник m і умовна витрата водяної пари α за рівняннями (20) і (21), при цьому при відсутності СО і H_2 у вихідній суміші вирази (20) і (21) спрощуються;

- константи рівноваги за рівняннями (29) і (30);

- ступені перетворення x та y засобами пакету MathCad: система рівнянь (31) і (32) розв'язується за допомогою операторів Given та Find. Привласнення вектору рішення Z функції Find: $Z := \text{Find}(x, y)$;

- рівноважний склад вологого (колонка 5 таблиці 1 з заміною Р на 100) і потім сухого генераторного газу, об. %.

В випадку розрахунку фактичного складу генераторного газу температура газифікації приймається на 20 – 30 К меншою за рівноважну.

Проведено розрахунки рівноважного складу продуктів газифікації керосину (табл. 2 і 3) і мазуту (табл. 4 і 5) різними окиснювачами і порівняно результати з інтерпольованими довідковими даними, при цьому результати розрахунків і довідкові дані практично співпали.

Таблиця 2 – Розрахунок парової конверсії керосину ($P = 5$ атм, $t = 927$ °С; $H_2O/керосин = 3$; $m = 2,16$; $\alpha = 2,36$; $C = 84,72$ %; $H = 15,28$ %; $M = 177$)

Склад сухого газу	Розрахунок	[4]
CO	22,354	21,74
CO ₂	7,616	7,95
CH ₄	0,127	0,11
H ₂	69,903	70,20

Таблиця 3 – Розрахунок паро-кисневої конверсії керосину ($P = 1$ атм, $t = 1027$ °С; $H_2O/керосин = 2,0$; $O_2/керосин = 0,6$; $m = 1,1$; $\alpha = 2,1$; $C = 84,72$ %; $H = 15,28$ %; $M = 177$)

Склад сухого газу	Розрахунок	[4]
CO	28,27	29,49
CO ₂	7,85	7,51
CH ₄	0,001	0,00
H ₂	63,88	63,00

Таблиця 4 – Розрахунок парової конверсії мазуту ($P = 1$ атм, $t = 1027$ °С ; $H_2O/мазут = 2,5$; $m = 1,6$; $\alpha = 1,89$; $C = 85,12$ %; $H = 11,4$ %; $t_{кип.} = 275$ °С)

Склад сухого газу	Розрахунок	[4]
CO	27,985	27,39
CO ₂	5,664	6,13
CH ₄	0,0015	0,00
H ₂	66,35	66,48

Таблиця 5 – Розрахунок паро-повітряної конверсії мазуту ($P = 1$ атм, $t = 1027$ °С; $H_2O/мазут = 2,6$; $N_2/мазут = 12$; $\alpha = 1,97$; $m = 1,6$; $C = 85,12$ %; $H = 11,4$ %; $t_{кип.} = 275$ °С)

Склад сухого газу	Розрахунок	Перерахунок без N ₂	[4]
CO	21,375	27,495	27,39
CO ₂	4,686	6,027	6,13
CH ₄	0	0	0,00
H ₂	51,687	66,48	66,48
N ₂	22,252	-	-

Запропонована методологія дозволяє швидко і точно знаходити склад конвертованого газу в багатоваріантних розрахунках, уникаючи звернень до довідкових даних, обробка яких потребує незручних і довготривалих інтерполяційних розрахунків. Рішення поставленої задачі має також важливе методичне значення: залучення студентами і дослідниками пакету MathCad сприяє поглибленому вивченню технології газифікації (конверсії) вуглеводнів завдяки можливості організації багатоваріантних розрахунків.

Висновки.

Отримані результати підтверджують можливість використання алгоритму і розробленої програми в середовищі MathCad для розрахунку рівноважного і практичного складу генераторного газу, отриманого газифікацією рідких вуглеводнів. Викладеного матеріалу достатньо для того, щоб зробити власну програму розрахунку окремого виду газифікації або конверсії будь-якого вуглеводню (газоподібного або рідкого, відомого або невідомого складу) або їх суміші. За браком місця неможливо представити всі нюанси розрахунку і програмування різних видів газифікації (конверсії) в присутності або відсутності у вихідній суміші водню і оксиду вуглецю (II). Повні тексти алгоритму і програми можна безкоштовно отримати за електронною адресою kontsev@xf.kpi.ua.

Будемо вдячні за зауваження і поради.

Список літератури: 1. Концевой А.Л. Универсальный алгоритм и программа расчета процессов конверсии углеводней / А.Л. Концевой, Н.А. Кулинич, С.А. Концевой // Вісник НТУ «ХПІ». – 2009. – № 22. – С. 65 – 72. 2. Рябцев И. И. Производство газа из жидких топлив для синтеза аммиака и спиртов / И.И. Рябцев, А.Е. Волков. – М.: Химия, 1968. – 208 с. 3. Справочник азотчика: в 2-ч т. / Под ред. Е. Я. Мельникова. – М.: Химия, 1968. – Т. 1. – 1967. – 492 с. 4. Веселов В.В. Состав газа конверсии углеводородов: справочник / В.В. Веселов, А.Н. Рафал. – К.: Наукова думка, 1976. – 188 с. 5. Лейбуш А.Г. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов / А.Г. Лейбуш, В.П. Семенов, Я.С. Казарновский. – М.: Химия, 1971. – 288 с.

Надійшла до редколегії 10.06.13

УДК 661.715 : 661.96

Методологія термодинамічного розрахунку газифікації рідких вуглеводнів / А.Л. КОНЦЕВОЙ, С.А. КОНЦЕВОЙ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 69 – 77. – Бібліогр.: 5 назв.

Предложен алгоритм расчета газификации жидких углеводородов различными окислителями или их смесями. Разработана программа (система MathCad) для многовариантных расчетов равновесного состава продуктов, полученных при газификации углеводородов различного происхождения в широком диапазоне исходных концентраций, давления и температуры.

Ключевые слова: алгоритм, программа, газификация, жидкие углеводороды, равновесный состав.

The algorithm for calculation the gasification of liquid hydrocarbons of various oxidizing agents or their mixtures has been proposed. The program MathCad elaborated provides multiversion calculation of equilibrium composition of gasification products of different origin hydrocarbons in wide range of concentration, pressure and temperature.

Keywords: algorithm, program, gasification, liquid hydrocarbons, equilibrium composition.

О.Г. ЛЕВИЦЬКА, асп., ДДТУ, м. Дніпродзержинськ

ЕКОЛОГІЧНІ ЗБИТКИ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ ЗЕМЕЛЬ ВНАСЛІДОК ВПЛИВУ НА НИХ МУЛОВИХ КАРТ ІЗ ОСАДАМИ СТІЧНИХ ВОД

В роботі показаний негативний вплив осадів стічних вод, що зберігаються на мулових картах на деяких підприємствах по очистці стічних вод нашої держави, та розраховані екологічні збитки від забруднення земель внаслідок впливу на них мулових карт.

Ключові слова: осади стічних вод, екологічні збитки, мулові карти, забруднення земель, вплив

Вступ.

Осади, що утворюються на підприємствах по очистці стічних вод, містять велику кількість фосфатів, нітратів, сполук важких металів. Крім цього, осади стічних вод містять патогенні мікроорганізми і, в найбільшій кількості, бактерії групи кишкової палички.

Для більшості підприємств України гостро стоїть проблема розміщення або утилізації таких відходів.

Сьогодні у всьому світі активно впроваджуються технології переробки осадів міських стічних вод у органо-мінеральні добрива, біопаливо, використання їх як сировини при виробництві будівельних матеріалів, однак оптимальним рішенням питання поводження із даними відходами для багатьох українських підприємств є їх складування на мулові карти, у яких відходи зневоднюються, а вода потрапляє у ґрунтові горизонти.

При цьому існує ризик забруднення ґрунтів мікроорганізмами та хімічними речовинами, які містяться в осадах стічних вод.

Постановка задачі.

Задачею роботи стало визначення впливу на довкілля відходів підприємств по очистці побутових і промислових стічних вод (на прикладі одного із підприємств України) у грошовому еквіваленті відповідно до діючого природоохоронного законодавства.

Результати роботи.

Розмір збитків від забруднення земель визначається за формулою [1]:

© О.Г. Левицька, 2013

$$P_3 = A \times \Gamma_{O3} \times P_d \times K_3 \times K_H \times K_{EG}, \quad (1)$$

де P_3 – розмір збитку від забруднення земель, грн; A – питомі витрати на ліквідацію наслідків забруднення земельної ділянки, значення яких дорівнює 0,5; Γ_{O3} – нормативна грошова оцінка земельної ділянки, яка забруднилась, грн/м²; P_d – площа забрудненої земельної ділянки, м²; K_3 – коефіцієнт забруднення земельної ділянки, який характеризує кількість забруднюючої речовини у об'ємі забрудненої землі в залежності від глибини просочування; K_H – коефіцієнт небезпечності забруднюючої речовини; K_{EG} – коефіцієнт еколого-господарського значення земель.

Нормативна грошова оцінка земельної ділянки (Γ_{O3}) визначається за довідкою територіального органу Держкомзему, а у випадку, коли оцінюються землі, по яким не визначена грошова оцінка земель, визначається понижуючий до відповідних нормативних грошових оцінок угідь коефіцієнт [1].

В данному розрахунку використане значення Γ_{O3} , що приведене у додатку 8 – Прикладі розрахунку розміру збитку від забруднення мазутом земель транспорту методики [1].

Площа забрудненої ділянки складає 39 га або 39×10^4 м².

Для визначення значення коефіцієнту K_H розраховують припустимий клас небезпеки відходів згідно [2].

Знаючи, що осади, які розглядаються, не мають впроваджених схем утилізації, видаляються методом розміщення на мулових картах, тобто можуть мати безпосередній контакт із об'єктами довкілля, для визначення класу небезпеки таких відходів слід застосовувати ГДК їх хімічних складників у ґрунті [2], що розраховується згідно із формулою [2]:

$$K_i = \text{ГДК}_i / (S + 0,1F + C_v)_i, \quad (2)$$

де K_i – індекс токсичності кожного хімічного інгредієнта, що входить до складу відходу; ГДК_i – граничнодопустима концентрація токсичної хімічної речовини у ґрунті, що міститься у відході; S – коефіцієнт, який відображає розчинність хімічного елемента у воді; F – коефіцієнт леткості хімічного інгредієнту; C_v – кількість даного інгредієнту в загальній масі відходу, т/т; i – порядковий номер конкретного інгредієнту.

Клас небезпеки визначається за сумарним індексом токсичності [2] уповноваженими органами. Для багатьох підприємств по очистці стічних вод

відходи осадів стічних вод відносяться до малонебезпечних і мають 4 клас небезпеки, відповідно K_H буде дорівнювати 1,5 згідно додатку 1 методики [1].

K_{EF} визначається за додатком 2 методики [1] і дорівнює 1,0.

Виходячи із вищевказаного, розмір збитку навколишньому середовищу розраховується наступним чином:

$$P_{III} = 0,5 \times 1,83 \times 39 \times 10^4 \times 1 \times 1,5 \times 1 = 535275 \text{ (грн)}.$$

Таким чином, підприємство, що утворює і зберігає осади стічних вод на мулових картах, впливає на якість навколишнього середовища і має значні ризики, що визначаються у грошовому еквіваленті.

Питання утилізації таких відходів стає актуальним.

На очисних спорудах міст, що не мають потужних промислових підприємств, можуть утворюватись осади, що відповідають встановленим нормам за вмістом хімічних речовин. Такі осади після обов'язкового знезараження доцільно переробляти у органо-мінеральні добрива.

При застосуванні осадів міських стічних вод із високим вмістом токсичних хімічних речовин для удобрення ґрунтів у більшості випадків необхідно їх обробляти хімічно та знезаражувати, що потребує значних коштів. В той же час нестача енергетичних ресурсів у світі стимулює пошук нових джерел енергії. Тому осади стічних вод із високим вмістом органічних речовин ефективно і економічно вигідно застосовувати при виробництві біопалива.

Крім цього, осади стічних вод доцільно застосовувати при виробництві будівельних матеріалів, асфальтного покриття.

Відомі випадки рекультивації ґрунтів за допомогою вказаних відходів та захоронення останніх.

Ґрунти навколо мулових карт очисних споруд також можуть бути забрудненими. Для очищення таких ґрунтів на сьогодні відомі декілька шляхів. До них відносять хімічні, сорбційні методи та фітореMediaцію. Останній метод, особливо при використанні рослин, що природно виростають на забрудненій ділянці, є невитратним і високоефективним.

Висновки.

Безумовно, суми збитків навколишньому середовищу є високими.

Тому одним із найефективніших рішень фінансово-екологічних проблем підприємств по очистці стічних вод є утилізація промислових відходів, які спричиняють забруднення довкілля.

Розповсюдженими шляхами утилізації осадів є їх використання в якості добрив при їх безпечному хімічному складі, отримання біогазу або теплової енергії при спалюванні осадів, якщо в них міститься необхідна кількість органічних речовин для реалізації процесів бродіння та отримання енергії. В інших випадках доцільно використовувати осад як сировину при виробництві будівельних матеріалів.

Захоронення або вивантаження осадів стічних вод на мулові карти сприяє забрудненню ґрунтів. Найвідомішими шляхами очищення останніх є хімічні та сорбційні методи, фіторе mediaція. Останній метод при використанні рослин, що природно виростають на забрудненій ділянці, є одним із найдешевших і найефективніших для вирішення проблеми очищення ґрунтів.

Таким чином, для попередження екологічних ризиків відносно ділянки в районі впливу мулових карт необхідне вирішення комплексної задачі утилізації шкідливих відходів та очищення ґрунтів навколо вказаних карт.

Список літератури: 1. Методика визначення розмірів шкоди, зумовленої забрудненням і засміченням земельних ресурсів через порушення природоохоронного законодавства. – К.: МОНПС України, 1997. – 20 с. 2. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення : СанПіН 2.2.7.029-99. – [Чинний від 1999-01-07]. – К.: М-во охорони здоров'я, 1999. – 35 с.

Надійшла 27.05.2013

УДК 504.5:628.3.004.16

Екологічні збитки від забруднення земель внаслідок впливу на них мулових карт із осадами стічних вод / О.Г. ЛЕВИЦЬКА // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 78 – 81. – Бібліогр.: 2 назв.

В работе показано негативное влияние осадков сточных вод, которые хранятся на иловых картах на некоторых предприятиях по очистке сточных вод нашей страны, и рассчитан экологический ущерб от загрязнения земель вследствие влияния на них иловых карт.

Ключевые слова: осадки сточных вод, экологические ущербы, иловые карты, загрязнение земель, влияние

Disemployment effect of sludges which are kept on sludge karts on the certain enterprises of our country which cleans waste were shown in the work and ecological damage from soil's pollution in consideration of influence on them sludge karts was calculated.

Key words: sludges, ecological damages, sludge karts, soil's pollution, influence

А.Ю. ЛОНИН, канд. фарм. наук, научн. сотр., ННЦ ХФТИ,
В.В. ЛЕВЕНЕЦ, д-р физ.-мат. наук, нач. отдела, ННЦ ХФТИ,
А.П. ОМЕЛЬНИК, научн. сотр., ННЦ ХФТИ,
А.А. ЩУР, канд. физ.-мат. наук, нач. лаборатории, ННЦ ХФТИ,
И.В. ШЕВЧЕНКО, инж.-электроник, 2 кат., ННЦ ХФТИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ЦЕЗИЯ В ПРОБАХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Изучена возможность количественного определения цезия при энергии активации меньше 2,0 МэВ. Разработан способ подготовки мишеней пригодных для анализа на ядерно-физических комплексах с энергией до 2,0 МэВ. Получена линейная зависимость между количественным содержанием цезия и интенсивностью рентгеновского излучения L-серии цезия.

Ключевые слова: цезий, жидкие радиоактивные отходы, интенсивностью рентгеновского излучения L-серии цезия, ядерно-физический комплекс, детектор, мишень.

Вступление. Эксплуатация ядерных объектов связана с образованием радиоактивных отходов разной физической формы (жидкие, твердые, газообразные) и разной радиационной активности (низкоактивные отходы, высокоактивные отходы). Радиоактивные отходы имеют сложный изотопный состав, который для операций по последующей утилизации требует полной идентификации изотопов веществ.

Из общего объема радиоактивных отходов (РАО), 85 % составляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРАО) [1]. ЖРАО имеют сложный изотопный состав, в который входят: ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{90}Sr и ^{60}Co . Значительную угрозу для организмов обслуживающего персонала и гражданских лиц представляют изотопы ^{137}Cs , ^{134}Cs . Особое внимание необходимо уделить долгоживущему изотопу ^{137}Cs – обладающему высокой миграционной способностью в организме человека [2, 3].

Поэтому моделирование обработки ЖРАО представляет наибольший интерес для последующего эффективного функционирования предприятий ядерной энергетики. Для упрощенного моделирования ЖРАО может проводиться определение одного радионуклида – цезия. Одним из вариантов позволяющим создавать такие модели и проводить количественное определение содержания цезия, является использование растворов содержащих ^{137}Cs

© О.Ю. Лонін, В.В. Левенец, О.П. Омельник, А.О. Щур, І.В. Шевченко, 2013

с низкой активностью [4]. Определение ^{137}Cs проводят путем альфа-спектрометрии. При этом сохраняется потенциальная угроза жизни и здоровью работающего персонала. Другим вариантом моделирования является использование растворов стабильного цезия, с последующим проведением количественного определения содержания цезия в подготовленных пробах с помощью γ -активационного анализа. Для активации используется ядерная реакция $^{133}\text{Cs} (\gamma, n) ^{132}\text{Cs}$ (порог реакции 9,1 МэВ) измерение активности ^{132}Cs ($T_{1/2} = 6,47$ дней) по γ -линии с энергией 668 кэВ [5]. При этом происходит большой нагрев мишеней, что требует использования теплозащиты – слой алюминия 6 см, а также использования в качестве подложки алюминиевой фольги стойкой к нагреву [6, 7]. Полученные после активации мишени сохраняют длительное время высокий уровень наведенной активности, что создает дополнительную опасность для работающего с мишенями персонала. Использование таких энергетических мощностей приводит к снижению экономической эффективности данного метода.

Постановка задачи. Целью исследований – разработка методики определения цезия, выделенного из водного раствора на углеродную подложку, с использованием мгновенного ядерно-физического метода активации мишени пучком протонов с энергией 1,6 МэВ и регистрацией характеристического рентгеновского излучения L-серии.

Основным отличием разработанной методики является использование протонного пучка для активации цезия не создающего наведенной активности и способа приготовления мишеней, заключающегося в получении сухого остатка раствора содержащего цезий, нанесенного на подложку. Обычно в качестве подложки используется алюминий. В ходе работ была использована подложка из чистого углерода. Это позволило увеличить срок сохранности мишени и дало возможность ее многократного использования.

Методы и объекты исследований. Для моделирования ЖРАО использовался водный раствор азотнокислого цезия – CsNO_3 . Готовились пробы с различными содержаниями цезия.

При приготовлении мишеней использовалась углеродная подложка (углерод ОСЧ). Раствор, содержащий цезий точно дозированного объёма наносился на углеродную подложку и высушивался, при нагреве до 35 °С.

Аналитическая часть работы выполнялась на аналитическом ядерно-физическом комплексе «Сокол» [8]. Для измерений использовались мишени из сухого остатка раствора на углеродной подложке. Активация цезия прово-

дидась пучком протонов с энергией $E_p \approx 1600$ кэВ, среднем токе $I_p \approx 150$ нА. Регистрация возбуждаемого характеристического рентгеновского излучения L-серии атомов цезия осуществлялась с помощью Si-pin детектора с разрешением 155 эВ по линии 6.4 кэВ. Детектор был размещен на расстоянии 7 см от мишени, под углом 45° к пучку. На рис. 1 показана схема камеры облучения.

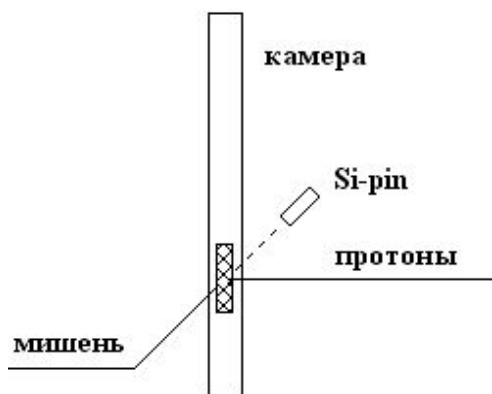


Рис.1 – Расположение Si-pin детектора относительно пучка протонов и камеры с образцами

Si-pin детектор был снабжен коллиматором $\varnothing 2,5$ мм и полихлорвиниловым поглотителем толщиной 150 мкм.

Относительная погрешность измерений не превышала 5 %.

Необходимо учитывать, что в отличие от методов, где активация цезия проводится при больших энергиях, есть возможность расположение детектора вблизи мишени и снятие спектров возбужденного цезия во время облучения. Отпадает необходимость дополнительной транспортировки мишеней, что позволяет повысить безопасность работающего персонала и населения, а также повышает надежность измерений.

Результаты и обсуждение. По результатам измерений спектров образцов с различными величинами содержания цезия был построен график зависимости содержания цезия (0 мг – 0,080 мг) от интенсивности рентгеновского излучения L-серии цезия (рис. 2).

Из графика видна хорошая линейная зависимость концентрации цезия от интенсивности рентгеновского излучения во всем диапазоне концентраций.

В ходе исследований были определено влияние радиационного и теплового воздействия пучка протонов на изменение содержания цезия в мишени, приготовленной на углеродной подложке. Для чего мишень с содержанием цезия 0,0682 мг была подвергнута длительному облучению на пучке протонов с энергией 1600 кэВ с периодическими измерениями выхода характеристического рентгеновского излучения L-серии цезия.

Полученные данные (таблица) свидетельствуют о том, что мишени из сухого остатка раствора солей цезия на углеродной подложке выдерживают такое воздействие пучка протонов с сохранением удельного выхода аналитического излучения.

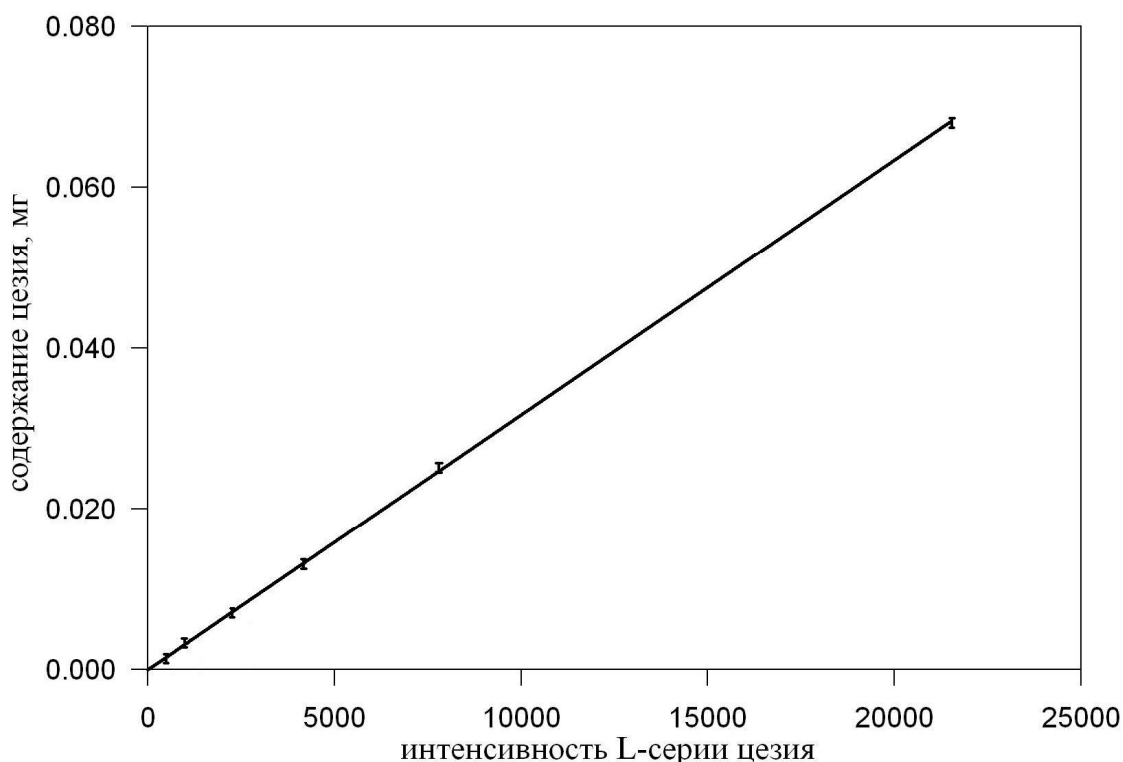


Рис. 2 – Зависимость содержания цезия от интенсивности рентгеновского излучения L-серии цезия

Таблица – Влияние воздействия пучка протонов на интенсивность рентгеновского излучения L-серии цезия

№ п/п	Ток, нА	Заряд, мк.Кл.	J, интенсивность рентгеновского излучения L-серии цезия	J _{ср} , среднее значение	S _r
1	150	45	19518	20532.0	593.97
2	150	45	20315		
3	150	45	20713		
4	150	45	21293		
5	150	45	20544		
6	150	45	20809		

Типичный вид спектра х.р.и. исследуемой мишени, измеренный при указанных выше экспериментальных условиях приведен на рис. 3.

Кроме этого, это указывает на то, что использование углеродной подложки, для приготовления мишеней, дает более прочную связь сухого остатка опытного раствора с подложкой. Это осуществляется за счет сорбционного взаимодействия опытного раствора и подложки, которое происходит во время нанесения раствора на углеродную поверхность и в процессе сушки мишени.

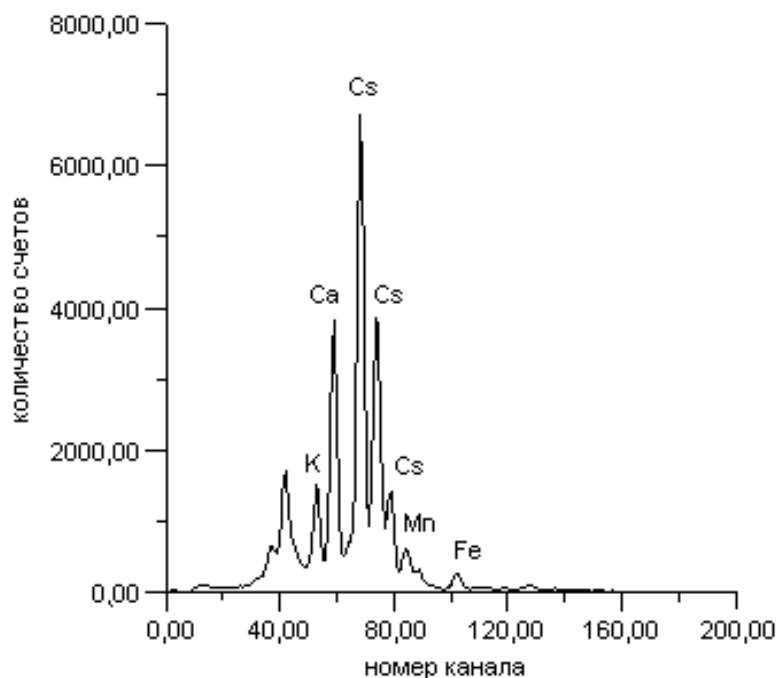


Рис. 3 – Спектр характеристического рентгеновского излучения углеродной мишени содержащей сухой остаток водного раствора цезия

В отличие от этого, применение алюминиевой подложки при приготовлении мишеней может привести к расслоению мишени при температурном воздействии, что обусловлено большой разницей коэффициентов теплопроводности алюминия и сухого остатка раствора содержащего цезий.

Выводы. Был исследован новый способ приготовления мишеней на основе углеродной подложки. Полученные мишени пригодны для длительного хранения и могут подвергаться длительному воздействию пучка протонов с сохранением удельного выхода характеристического излучения цезия.

Использование для активации цезия пучка протонов с энергией 1,6 МэВ позволяет проводить работы по спектрометрии непосредственно во время активации. Это значительно повышает точность измерений, уменьшает временные затраты на выполнение аналитической части, снижает дополнительные риски связанные с транспортировкой и хранением «горячих» образцов.

Предложенная методика может быть использована в модельных экспериментах для оценки производственных отходов предприятий задействованных в ядерном цикле, а также сточных и канализационных вод предприятий Украины различной направленности. Методика позволяет дать оценку эффективности работы очистных сооружений используемых для очистки вод от ионов цезия.

Список литературы: 1. Герасимова Л.Г. Разработка технологии получения и применения сорбентов радионуклидов на основе техногенных отходов обогащения апатито-нефелиновых руд / [Л.Г. Герасимова, Д.В. Майоров, М.В. Маслова и др.] // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – № 2 (22). – С. 39 – 41. 2. Пантелеев Ю.А. Аналитические методы определения компонентов жидких радиоактивных отходов / [Ю.А. Пантелеев, А.М. Александрук, С.А. Никитина и др.] // Труды Радиового института им. В. Г. Хлопина. – 2007. – Т. XII. – С. 123 – 147. 3. Маслов А.А. Очистка жидких радиоактивных отходов сорбентами на основе минерального сырья Кольского региона в статических условиях / А.А. Маслов, Х.Б. Авсаргаев // Вестник МГТУ. – 2007. – Том 10, № 4. – С. 621 – 623. 4. Lonin A. Yu. Investigation of radionuclide ^{137}Cs sorption by natural and syntetic zeolites / A.Yu. Lonin, A.P. Krasnopyorova // Problems of Atomic Science and Technology. – 2004. – № 5. – (Series: Nuclear Physics Investigations (44)). – P. 82 – 84. 5. Ажажа Ж.С. Методика определения эффективных коэффициентов диффузии радионуклидов в стеклокерамическом материале для изоляции высокоактивных отходов / [Ж.С. Ажажа, С.В. Габелков, Н.П. Дикий и др.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2005. – № 5. – (Серия: Физика радиоактивных повреждений и радиоактивное материаловедение (88)). – С. 128 – 132. 6. Лонин А.Ю. Влияние степени измельчения клиноптилолита на его сорбционные свойства в отношении радионуклида цезия / А.Ю. Лонин // Новости научной мысли: науч.-практ. конф., 27 окт.-05 нояб. 2009 г.: тезисы докл. – Прага (Чехия), 2009. – С. 42 – 44. 7. Dikiy N.P. Nanostructural deactivating agents selective to caesium / [N.P. Dikiy, A.N. Dovbnya, Yu.V. Lyashko at all] // Problems of Atomic Science and Technology. – 2011. – № 3. – (Series: Nuclear Physics Investigations (55)). – P. 35 – 41. 8. Бондаренко В.Н. Аналитический ядерно-физический комплекс ННЦ ХФТИ “Сокол” / [В.Н. Бондаренко, Л.С. Глазунав, А.В. Гончаров и др.] // Current Problems in Nuclear Physics and Atomic Energy: international conf., 29 may-03 june, 2006 y.: abstracts. – Kyiv (Ukraine), 2006. – P. 852 – 857.

Поступила в редколлегию 05.06.13

УДК 539.172.12

Визначення кількісного змісту цезію в пробах водних розчинів / О.Ю. ЛОНИН, В.В. ЛЕВЕНЕЦ, О.П. ОМЕЛЬНИК, А.О. ЩУР, І.В. ШЕВЧЕНКО // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 82 – 87. – Бібліогр.: 8 назв.

Вивчена можливість кількісного визначення цезію при енергії активації менше 2,0 МэВ. Розроблен спосіб підготовки мішеней придатних для аналізу на ядерно-фізических комплексах з енергією до 2,0 МэВ. Одержана лінійна залежність між вмістом цезію та інтенсивністю рентгенівського випромінювання L-серії цезію.

Ключові слова: цезій, рідкі радіоактивні відходи, інтенсивністю рентгенівського випромінювання L-серії цезію, ядерно-фізический комплекс, детектор, мішень.

Is studied the possibility quantitative determination of cesium in the targets for the activation energy of the cesium is less than 2.0 MeV. Has been provide the method of preparation of the targets are suitable for analysis by nuclear-physical complexes with energies up to 2.0 MeV. Derive linear dependence of between the quantitative content of cesium and intensity of X-ray radiation of cesium L-series.

Keywords: cesium, radioactive effluent, X-ray intensity cesium, nuclear-physical complex, detector, target.

Е.А. МИХАЙЛОВА, канд. техн. наук, доц., ХНЭУ, Харьков,
Н.Б. МАРКОВА, ст. научн. сотр., НТУ "ХПИ",
С.И. АВИНА, канд. техн. наук, мл. научн. сотр., НТУ "ХПИ",
И.В. БАГРОВА, мл. научн. сотр., НТУ "ХПИ"

ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

В статье проведен анализ областей использования карбоната кальция. Рассмотрены существующие способы получения химически осажденного карбоната кальция. Предложен перспективный метод синтеза CaCO_3 на базе жидких отходов содовых производств.

Ключевые слова: карбонат кальция, осаждение, отходы содового производства

Карбонат кальция встречается в природе в виде белых минералов арагонита и кальцита (в известняке, ракушечнике, меле и мраморе). Горные породы на основе CaCO_3 с незначительными примесями покрывают примерно 40 млн. кв. км поверхности Земли. Переработка карбоната кальция основана на добыче известняков и мела с целью производства клинкера для нужд цементной промышленности, а также гашеной, негашеной и хлорной извести, строительного мела, белильных растворов, карбида кальция, цианамиды кальция, известковой воды и других веществ [1].

Карбонат кальция находит также специальное применение в виде карбонатных наполнителей в резиновой и бумажной промышленности. В этом случае CaCO_3 должен обладать строго определенными физико-химическими свойствами, требования к которым очень высоки. Поэтому природный карбонат кальция заменяется синтетическим продуктом, получаемым за счет реакции осаждения.

Химически осажденный карбонат кальция отличается от природного наполнителя степенью дисперсности, более развитыми поверхностными свойствами, повышенным содержанием основного вещества, высокой степенью чистоты и белизны. Благодаря своим свойствам синтетический CaCO_3 нашел также широкое применение при производстве напольных покрытий, всех типов лакокрасочных материалов, полимеров и пластмасс, при производстве материалов для дорожной разметки и маркировочных покрытий и т.д. [2].

© Е.А. Михайлова, Н.Б. Маркова, С.И. Авина, И.В. Багорова, 2013

Существует несколько способов получения химически осажденного карбоната кальция. Все они основаны на переработке природного карбонатного сырья с получением растворов или суспензий, содержащих ионы кальция, которые в дальнейшем взаимодействуют с веществами, в состав которых входят соответственно карбонатные ионы.

В Украине действующее предприятие по производству химически осажденного карбоната кальция работает по способу карбонизации суспензии гидроксида кальция газом известковых печей [3]. Преимущество его состоит в том, что в качестве исходного сырья используется широко распространенный в природе известняк, а также отсутствуют трудно утилизируемые жидкие стоки. Однако данный способ характеризуется высокой энергоемкостью (используются температуры порядка 1000 °С), малой интенсивностью и повышенными требованиями к качеству сырья в отношении нежелательных примесей. При этом в силу природных свойств сырья и технологических особенностей процесса карбонизации не всегда возможно получить продукт с необходимыми качественными характеристиками (особенно с высокой степенью дисперсности).

Широкое использование химически осажденного карбоната кальция в промышленности и постоянное повышение требований к качеству наполнителей, стимулирует усовершенствование существующих технологий, а также разработку и внедрение новых способов получения высокодисперсного CaCO_3 .

Получить карбонат кальция с необходимыми свойствами возможно, если использовать в качестве сырья чистые растворы, содержащие хорошо растворимые соли кальция. С этой точки зрения значительный интерес представляет технология осажденного CaCO_3 на базе отходов содовых производств, а именно, дистиллерной жидкости производства кальцинированной соды, содержащей ионы Ca^{2+} , и избыточных маточных растворов производства очищенного бикарбоната натрия (пищевой соды), в состав которых входят ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} .

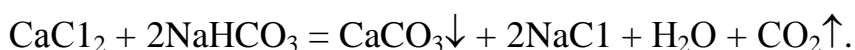
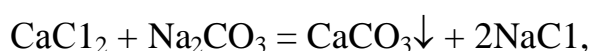
В Украине кальцинированную соду и содопродукты производят на ОАО «Крымский содовый завод» (г. Красноперекопск). В ходе технологического процесса образуется и сбрасывается в шламонакопитель большое количество твердых и жидких отходов, создавая при этом экологическую проблему. Наиболее объемным отходом является дистиллерная суспензия, образующаяся в количестве 8 – 10 м³ на 1 т кальцинированной соды.

Перспективным направлением в решении экологических проблем содового производства, является создание малоотходных ресурсосберегающих технологий, состоящих в переработке компонентов отходов с получением товарных продуктов. Основанием для этого может служить химический состав этих отходов, в которых находится значительное количество ценных соединений. Состав указанных выше отходов приведен в таблице.

Таблица – Химический состав отходов содовых производств

Дистиллерная жидкость			Избыточные маточные растворы		
Состав	н.д.	г/дм ³	Состав	н.д.	г/дм ³
CaCl ₂	53,98	149,77	NaHCO ₃	35	145,25
NaCl	23,88	69,78	Na ₂ CO ₃	20	52,99
CaSO ₄	1,71	5,81	NaCl	1,8	5,26
MgCl ₂	1,03	2,44			

Такой состав отходов позволяет получить осадок карбоната кальция в соответствии с уравнениями реакции:



Авторами проведены экспериментальные исследования, в результате которых определены технологические параметры процесса осаждения CaCO₃ и разработана принципиальная схема производства химически осажденного карбоната кальция.

Технология предусматривает наличие следующих основных стадий: предварительную очистку дистиллерной жидкости от взвешенных частиц, смешение исходных растворов в заданном технологическом режиме, фильтрацию и промывку осадка CaCO₃ до полного удаления ионов хлора, затем сушку, измельчение, рассев и затаривание готового продукта [4].

Использование предложенного способа позволяет получить осажденный карбонат кальция, качество которого полностью соответствует требованиям ГОСТ 8253-79 (Изм. № 3).

Научная новизна исследований защищена патентом Украины № 78408.

Разработанная технология может быть внедрена на базе ОАО «Крымский содовый завод».

На данном предприятии уже существует производство кальцинированной соды, а производство очищенного бикарбоната натрия находится на стадии строительства.

Предложенный способ позволяет получить 5 тыс. т химически осажденного карбоната кальция в год. Объем производства CaCO_3 ограничивается количеством образующихся отходов в производстве очищенного бикарбоната натрия. В случае необходимости повышения производительности кроме маточных растворов бикарбоната натрия возможно использование просто раствора карбоната натрия (кальцинированной соды) с заданной концентрацией. Исследования в данной области проводятся авторами в настоящее время.

Список літератури: 1. Шокин И.Н. Технология соды / И.Н. Шокин, С.А. Крашенинников. – М.: Химия, 1975. – 288 с. 2. Залесский В.И. Тонкодисперсный технический мел: применение, шансы роста производства и потребления в Украине / В.И. Залесский, В.И. Миголь, Т.В. Ковеня // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 3. – С. 52 – 56. 3. Валиуллин А.К. Производство химически осажденного мела / А.К. Валиуллин. – М.: НИИТЭИМ, 1984. – 73 с. 4. Товажнянський Л.Л. Нанопорошки хімічноосащеного кальцію карбонату. Одержання з відходів содових виробництв / [Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лобойко, Є.О. Михайлова и др.] // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 2. – С. 36 – 40.

Поступило в редакцію 01.04.2013

УДК 661.842

Применение химически осажденного карбоната кальция и перспективные методы его получения / Е.Н. МИХАЙЛОВА, Н.Б. МАРКОВА, С.И. АВИНА, И.В. БАГРОВА // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 88 – 91. – Бібліогр.: 4 назв.

В статті проведено аналіз областей використання карбонату кальцію. Розглянуто існуючі способи отримання хімічно осащеного карбонату кальцію. Запропоновано перспективний метод синтезу CaCO_3 на базі рідинних відходів содових виробництв.

Ключові слова: карбонат кальцію, осадження, відходи содового виробництва

In the article, all areas of the use of calcium carbonate were analyzed. Existed methods of production chemically precipitated calcium carbonate were studied. A prospective method of CaCO_3 synthesis based on the use of liquid wastes of soda ash production was proposed.

Keywords: calcium carbonate, precipitation, waste soda production

М.А. ОЖЕРЕДОВА, канд. тех. наук, ТІ СНУ ім. В. Даля, Сєвєродонецьк

ОСАДЖЕННЯ ЙОНІВ НІКЕЛЮ (II) З ВІДПРАЦЬОВАНИХ НІКЕЛЬВМІСНИХ РОЗЧИНІВ

Наведені підсумки досліджень хімічного осадження йонів нікелю (II) з відпрацьованих розчинів процесів нікелювання в сульфатному електроліті. Визначені чисельні значення констант швидкості і показників ступенів у основному кінетичному рівнянні осадження, які відповідають областям метастабільного і лабільного стану системи. Встановлені залежності концентрації Ni^{2+} та необхідного ступеня пересичення для початку процесу утворення твердої фази.

Ключові слова: нікельвмісні відпрацьовані розчини, нікель, хімічне осадження, гідроксикарбонат нікелю.

Вступ. В даний час на одному з перших місць у світі, і в Україні зокрема, за гостротою проблеми, стоять питання економії природних ресурсів і збереження екологічної рівноваги між виробничою діяльністю людини і навколишнім середовищем. У ряду найважливіших проблем в області захисту навколишнього середовища особливе місце займає охорона водного басейну від забруднень, найбільш небезпечними з яких є відпрацьовані розчини та стічні води, що містять важкі метали.

В умовах ресурсної залежності України від зовнішніх джерел сировини виникає необхідність в створенні технологій з вилучення нікелю з відходів виробництв і оборотному використанні його в промисловості.

Джерелами утворення рідких нікельвмісних відходів є виробництва каталізаторів, надтвердих матеріалів, неорганічних пігментів, а також підприємства металургійного комплексу.

Відпрацьованими розчинами цих виробництв є висококонцентровані нікельвмісні розчини, що містять від 30 до 100 г/л і низькоконцентровані, – з вмістом від 50 – 150 мг/л солей нікелю (II).

Розроблені, а також відомі в даний час технології утилізації подібних відходів не дозволяють отримувати продукти, які можливо без складної додаткової обробки повернути у промисловий обіг, і тому їх частіше за все збирають в шламонакопичувачах.

Це призводить з одного боку до безповоротних втрат нікельвмісної сировини, природні запаси якої знаходяться на межі вичерпання, а з іншого –

© М.А. Ожередова, 2013

до забруднення довкілля високотоксичними відходами. Утворення нікельвмісних рідких відходів тільки каталізаторних та металообробних виробництв призводить до щорічних втрат нікелю (II) зі стічними водами до 1650 т [1, 2]. Вирішення даної екологічної проблеми має бути пов'язано з розробкою локальної технології утилізації нікельвмісних відпрацьованих розчинів з отриманням ліквідних продуктів, в першу чергу гідроксикарбонату нікелю, який використовується у виробництві каталізаторів, будівельних матеріалів, як добавка в шихту при металургійному отриманні феронікелю.

Таким чином, отримання нових даних з кінетики осадження йонів нікелю (II) з відпрацьованих розчинів сульфатного електрохімічного нікелювання різної концентрації є достатньо актуальним завданням.

Матеріали досліджень. Дослідження проводили з модельними відпрацьованими концентрованими розчинами і розбавленими реальними, а також з промивними водами після процесів нікелювання в сульфатному електроліті Миколаївського ВО «Заря».

Склад промивних вод (розчин № 1) (мг/л):

NiSO_4 – 155,0; Na_2SO_4 – 60,0; H_3BO_3 – 20,0; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 10,0; pH – 5,8.

Склад модельних розчинів, приготованих шляхом розведення реальних відпрацьованих розчинів (г/л):

розчин № 2: NiSO_4 – 34,87; Na_2SO_4 – 20,0; H_3BO_3 – 7,0; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 3,5.

розчин № 3: NiSO_4 – 69,59; Na_2SO_4 – 40,0; H_3BO_3 – 14,0; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 7,0.

Склад відпрацьованого концентрованого розчину (розчин № 4) (г/л):

NiSO_4 – 104,2; Na_2SO_4 – 60,0; H_3BO_3 – 20,0; FeSO_4 – 10,0; pH – 3,7.

В якості осаджувачів використовували насичені при 20 °С розчини карбонату натрію та механічної суміші карбонату і гідрокарбонату натрію (тро-ни), як найбільш доцільних осаджувачів при реагентній локальній утилізації нікельвмісних розчинів [3].

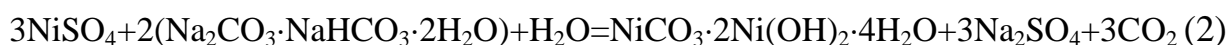
У склянки, що містять по 100 см³ нікельвмісного відпрацьованого розчину при температурі 20 °С дозували реагент-осаджувач до pH = 9 і визначали залишковий вміст йонів нікелю (II) в рідкій фазі за стандартною методикою [4]. Крім цього в процесі осадження контролювали зміну pH, світлопоглинання та електрохімічного потенціалу.

Зміну світлопоглинання розчину в процесі осадження йонів нікелю (II) визначали на фотоколориметрі КФК-2 при довжині хвилі 410 – 420 нм.

В якості розчину порівняння використовували дистильовану воду з порцією осаджувача відповідної концентрації. Дослідження зміни стаціонарного

потенціалу в процесі осадження йонів нікелю (II) проводили при температурі 20 °С в трьохелектродній скляній комірниці на потенціостаті П-5848. Електрод порівняння – хлорсрібний, допоміжний електрод – платиновий. Робочий розчин – 1 М водний розчин сульфату нікелю (II). Потенціал, значення якого змінювалося менш ніж на 0,05 мВ впродовж 10 хвилин, вважали сталим стаціонарним потенціалом.

За отриманими експериментальними даними розрахунковим шляхом за методиками [5] була отримана залежність швидкості утворення твердої фази від пересичення розчину, сутність яких зводиться до наступного. На першому етапі за швидкістю зменшення концентрації сульфату нікелю (II) та з урахуванням того, що за стехіометрією з 3 моль NiSO₄ утворюється 1 моль гідроксикарбонату нікелю (рівняння 1, 2) визначали швидкість утворення твердої фази:



На другому етапі обчислювали йонну силу розчину після додавання порції осаджувача з урахуванням основних домішок, які мають концентрацію більше 0,1 мг/л і можуть суттєво вплинути на її значення.

На третьому етапі розраховували коефіцієнт активності йонів за рівнянням Девіса [5]:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 z_+ z_- \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2\mu \right) \quad (3)$$

де z_+, z_- – заряди йонів, які присутні у розчині; μ – йонна сила розчину.

Коефіцієнт пересичення визначали за виразом:

$$S = \frac{C - C_0}{C_0} \quad (4)$$

де C – дійсна концентрація гідроксикарбонату нікелю (II) в пересиченому розчині, моль/1000 г води; C_0 – розчинність гідроксикарбонату нікелю (II) для даних умов, моль/1000 г води.

Оскільки характер пересичення в розчинах складних речовин вказує на те, що поряд з коефіцієнтом активності необхідно враховувати також і показники структури - число і валентність йонів, а також число молекул води в кристалогідратній солі, тому на основі статистичної оцінки особливостей структур речовин введений поправочний (стеричний) множник A [5]:

$$A = \nu_K z_K^2 (n + 1) \quad (5)$$

де ν_K – число катіонів із зарядом z_K в молекулі солі; n – число молекул гідратної води.

Для гідроксикарбонату нікелю $A = 60$. З урахуванням цього множника і коефіцієнту активності визначали ступінь пересичення розчину, відносно пересичення і молярну концентрацію пересиченого розчину. Отримані результати розрахунку використовувались для визначення критичного пересичення переходу системи з метастабільної зони осадження Ni^{2+} в лабільну.

Результати досліджень. Результати розрахунків представлені в таблицях 1, 2.

З аналізу даних, наведених в табл. 1 и табл. 2 було визначено, що відносне пересичення, яке відповідає початку утворення твердої фази при осадженні йонів нікелю (II) з низькоконцентрованих розчинів становить 1,56, а для висококонцентрованих розчинів – 1,25.

Процес осадження йонів нікелю (II) описується рівнянням першого порядку з константою швидкості 1,2 моль/(м³·год.) для низькоконцентрованих нікельвмісних розчинів та 4,8 моль/(м³·год.) – для висококонцентрованих розчинів.

Із збільшенням коефіцієнту пересичення від 1,4 до 2, індукційний період утворення твердої фази при осадженні Ni^{2+} з низькоконцентрованих розчинів зменшується від 1800 секунд до 10 секунд, а з висококонцентрованих розчинів від 8 до 1 секунди (рисунок).

З метою вибору оптимального кінетичного рівняння процесу хімічного осадження з розчинів був проведений аналіз рівнянь і умов їх використання, які пропонуються для опису процесів зародкоутворення і росту кристалів.

Встановлено, що відомі залежності складені для умов дуже пересичених розчинів, а також не враховують тривалість індукційного періоду, його залежність від ступеню пересичення розчину і швидкість його створення, які дуже важливі, особливо при хімічному осадженні з розчинів.

Таблиця 1 – Результати розрахунків при осадженні Ni^{2+} насиченим розчином карбонату натрію при $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$

Швидкість утворення твердої фази, W , моль/ $\text{м}^3 \cdot \text{год}$.	Концентрація пересиченого розчину, C , моль/ м^3	Йонна сила розчину, μ	Коефіцієнт активності йонів, γ	Відносне пересичення, C'/C
Розчин № 1				
0,35	0,2363	0,005834	0,7208	1,575
0,293	0,2361	0,004001	0,7594	1,573
0,153	0,2356	0,002822	0,7916	1,571
0,055	0,2354	0,0022	0,8122	1,569
0,028	0,2351	0,00188	0,8246	1,567
Розчин № 2				
8,97	0,2693	0,8299	0,233	1,795
6,63	0,251	0,6927	0,2277	1,673
5,21	0,245	0,4202	0,2346	1,633
2,37	0,237	0,2887	0,2547	1,58
1,02	0,234	0,1219	0,3332	1,563
0,95	0,231	0,0284	0,5224	1,542
Розчин № 3				
16,25	0,282	1,6539	0,3375	1,88
12,79	0,263	1,3814	0,2900	1,75
10,62	0,252	0,8376	0,2334	1,68
6,23	0,239	0,5756	0,227	1,59
1,71	0,233	0,2419	0,2674	1,55
1,45	0,224	0,0551	0,4319	1,49
Розчин № 4				
30,15	0,307	2,478	0,5808	2,047
21,12	0,274	2,07	0,4384	1,827
15,23	0,2495	1,255	0,2724	1,663
10,36	0,241	0,8622	0,2348	1,607
2,41	0,238	0,3619	0,2413	1,587
1,31	0,1995	0,0818	0,3806	1,43

Найбільш прийнятним, з практичної точки зору, для опису кінетики хімічного осадження з розчинів, є рівняння (4), яке запропоновано для опису процесу кристалізації як у лабільній так і в метастабільній областях, а також кінетики росту кристалів, при варіюванні параметрів рівняння в досить широких межах.

Крім того, воно наочно відображає залежність швидкості утворення твердої фази від основного чинника – пересичення розчину:

$$\frac{dC}{d\tau} = k \cdot \left(\frac{C'}{C_0} \right)^m \quad (6)$$

де $m = 3$, згідно експериментальним даним; k – константа швидкості.

Таблиця 2 – Результати розрахунків при осадженні Ni^{2+} насиченим розчином трони при $T = 20^\circ C$

Швидкість утворення твердої фази, W , моль/м ³ ·год.	Концентрація пересиченого розчину, C , моль/м ³	Йонна сила розчину, μ	Коефіцієнт активності йонів, γ	Відносне пересичення, C'/C
Розчин № 1				
0,33	0,2359	0,00502	0,737	1,573
0,288	0,2358	0,00333	0,7769	1,572
0,173	0,2357	0,002135	0,8297	1,571
0,047	0,2355	0,0015	0,8411	1,57
0,025	0,2352	0,00109	0,8619	1,568
Розчин № 2				
7,53	0,252	1,004	0,2454	1,68
6,05	0,243	0,9455	0,2406	1,62
5,07	0,238	0,7314	0,2287	1,587
2,31	0,231	0,4377	0,2331	1,543
0,95	0,226	0,1702	0,2984	1,507
0,92	0,224	0,0267	0,5306	1,492
Розчин № 3				
16,15	0,278	2,003	0,4193	1,85
13,32	0,261	1,8878	0,3893	1,74
11,21	0,249	1,4607	0,3025	1,66
5,71	0,237	0,8739	0,2356	1,58
1,52	0,228	0,3393	0,2447	1,52
1,43	0,224	0,0523	0,4389	1,49
Розчин № 4				
29,37	0,303	3,002	0,8543	2,02
22,45	0,278	2,83	0,7506	1,853
19,02	0,263	2,19	0,3097	1,753
2,82	0,239	1,31	0,2798	1,593
2,36	0,227	0,5084	0,2289	1,513

За отриманими значеннями констант швидкостей були побудовані графічні залежності зміни цієї величини від концентрації йонів нікелю (II) у вихідному розчині, обробкою яких методом найменших квадратів та з ураху-

ванням рівняння (4) отримані формально-кінетичні рівняння, що описують процес хімічного осадження йонів нікелю (II) з відпрацьованих нікелевмісних розчинів при 20 °С (7 – осаджувач – насичений розчин карбонату натрію; 8 – осаджувач – насичений розчин трони):

$$W = (0,1855 + 0,0229 \cdot C_{Ni}) \cdot \left(\frac{C'}{C_0}\right)^3 \quad (7)$$

$$W = (0,1954 + 0,0232 \cdot C_{Ni}) \cdot \left(\frac{C'}{C_0}\right)^3 \quad (8)$$

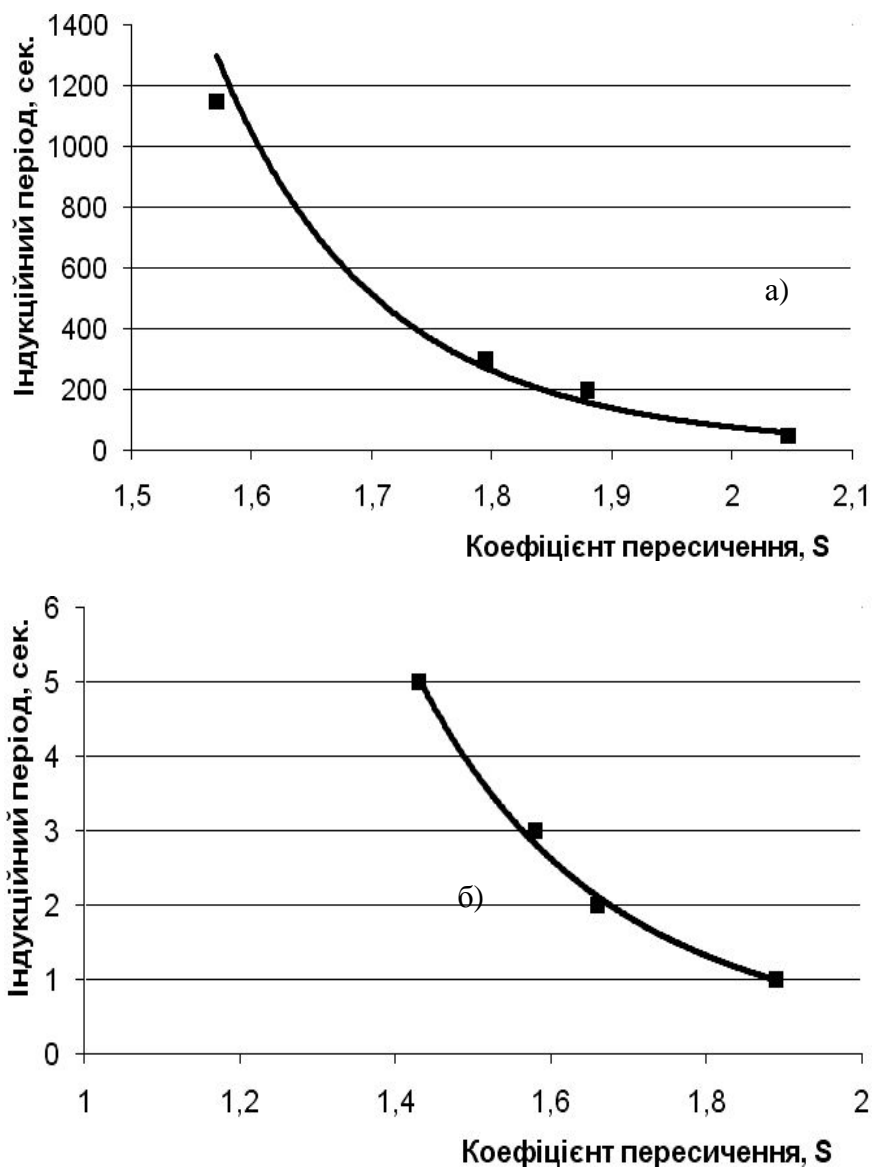


Рисунок – Залежність індукційного періоду від коефіцієнту пересичення для: а) низькоконцентрованих розчинів, б) висококонцентрованих розчинів.

Висновки.

Дані рівняння дозволяють визначити швидкість утворення твердої фази при хімічному осадженні йонів нікелю (II) з розчинів залежно від концентрації сульфату нікелю (II) і пересичення розчину і застосовні в діапазоні концентрацій NiSO_4 0,1 ÷ 150 г/л, рН = 6,5 – 10,5; Т = 285 – 305 К; τ = 10 – 150 хвил. Застосування рівнянь дозволить оптимізувати процес реагентного знешкодження відпрацьованих нікелевмісних розчинів з одержанням ліквідних продуктів.

Список літератури: 1. Грищенко С.Г. Проблемы использования техногенных отходов промышленного комплекса Украины / С.Г. Грищенко, А.В. Ноговицын, В.Ф. Макагон // Новые, технологические и экономические аспекты использования отходов: науч.-техн. конф., 3-5 февраля 1998 г.: тезисы докл. – К., 1998. – С. 3 – 5. 2. Галецкий Л.А. Перспективы получения цветных и редких металлов из технических отходов в Украине / Л.А. Галецкий, О.И. Бент. – К.: Знание, 1994. – 30 с. 3. Дыханов Н.Н. Экспресс-метод сравнения скорости осаждения тяжелых металлов из промышленных сточных вод / Н.Н. Дыханов, Е.В. Курган // Химия и технология воды. – 1985. – Т. 7, № 4. – С. 81 – 82. 4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 447 с. 5. Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов / А.Н. Зеликман, Г.М. Вольдман, Л. В. Белявская. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.

Надійшла до редколегії 18.05.13

УДК 66.065.546.75

Осаждения йонів нікелю (II) з відпрацьованих нікельвмісних розчинів / М.А. ОЖЕРЕДОВА // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 92 – 99. – Бібліогр.: 5 назв.

Приведенные результаты исследований химического осаждения ионов никеля (II) из отработанных растворов процессов никелирования в сульфатном электролите. Определены численные значения константы скорости и показатели степеней в основном кинетическом уравнении осаждения, соответствующие областям метастабильного и лабильного состояния системы. Установлены зависимости концентрации Ni^{2+} и необходимой степени пересыщения для начала процесса образования твердой фазы.

Ключевые слова: никельсодержащие отработанные растворы, никель, химическое осаждение, гидроксикарбонат никеля.

The results of the study of the chemical besieging of nickel ions (II) from spent nickel-containing solutions. The dependence of the concentration of Ni^{2+} and the required degree of supersaturation for the beginning of the formation of the solid phase.

Keywords: nickeliferous exhaust solutions, nickel, chemical besieging, nickel hydroxy-carbonat.

Ал.А. ПЛУГИН, канд. техн. наук, доцент УкрГАЗТ

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОКОРРОЗИИ: ОБОСНОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ ЗАЩИТЫ И ТРЕБОВАНИЙ К ПОКРЫТИЮ

В статье представлен новый способ защиты бетонных, железобетонных, каменных конструкций и сооружений от электрокоррозии. Разработана конструкция способа защиты и требования к ее основному элементу – электропроводящему защитному покрытию. Определены конструкция и сооружения, для которых данный способ защиты является наиболее актуальным.

Ключевые слова: электропроводящее покрытие, электрокоррозия, защита, бетон, железобетон, каменные конструкции, удельное электрическое сопротивление.

Актуальность. Как известно из литературных данных, а также собственных исследований кафедры строительных материалов, конструкций и сооружений Украинской государственной академии железнодорожного транспорта, прохождение постоянного тока через конструкции из стали, железобетона и бетона может вызывать их электрокоррозию [1 – 5].

Кроме того, установлен факт разрушения бетонных конструкций от переменного тока [6 – 9]. Механизмы разрушения у перечисленных материалов различны, также различны механизмы разрушения бетона и раствора в зависимости от вида тока. Для металла и бетона опасные величины плотности постоянного тока различны. Для стали нижний порог этой величины составляет 0,5 – 0,7 мА/дм² [1, 10, 11], для бетона и раствора колеблется в более широких пределах. Разрушающее воздействие постоянного тока на бетонные и железобетонные конструкции усугубляется дополнительными факторами – обводнением, в особенности при контакте с проточной водой, высокой пористостью бетона, наличием в нем добавок и т.д.

Существует большое количество способов защиты сооружений, которые находятся в зоне указанных воздействий. Они делятся на две основные группы – активная и пассивная защита [12].

Принцип действия пассивной защиты заключается в предотвращении натекания токов на конструкцию или снижении их величины за счет уменьшения величины электрического потенциала на конструкции относительно электрода сравнения. Это может быть мероприятие или комплекс мероприя-

© Ал.А. Плугин, 2013

тий по увеличению электрического сопротивления на участке цепи «источник тока – конструкция», например, удаление загрязнений, устранение источника влаги (осушение), окраска гидро- и электроизоляционными составами, гидрофобизация бетона и т.д.

Принцип действия активной защиты заключается в катодной поляризации конструкции путем наведения на нее электрического потенциала определенной величины. Конструкция при этом становится катодом, т.е. катодной зоной на участке протекания тока в цепи. Как известно, разрушение металла и бетона не происходит в катодной зоне, но происходит в анодной зоне. Величина потенциала при катодной поляризации согласно литературным данным находится в пределах $(-0,85) \div (-1,1)$ В [13, 14, 15].

В статье предложен способ пассивной защиты, представляющийся достаточно оригинальным и эффективным, поэтому исследования по разработке электропроводящих составов для его реализации являются актуальными.

Научная гипотеза. На наш взгляд, одним из способов защиты конструкций и сооружений из бетона и железобетона от электрокоррозии может являться покрытие, обладающее значительно более низким, чем у бетона конструкции, электросопротивлением. Присутствие такого покрытия на поверхности сооружений в зоне действия токов утечки и блуждающих токов обеспечит их отвод на заземление и дополнительно создаст барьерную защиту его поверхности от атмосферных воздействий [12, 16].

Литературный обзор показал, что существует большое количество электропроводящих покрытий, пластмасс, резин и т.д. Наиболее распространенными являются электропроводящие полимерные материалы. Они применяются как антистатические изделия, кабели, нагреватели, резисторы и датчики, изделия для электронной техники. Наиболее распространенным применением электропроводящих покрытий является экранирование, например, электромагнитных колебаний аппаратуры. Для окрашивания используют электропроводящие и антистатические эмали, наполненные техническим углеродом, графитом, никелем, алюминием и т.д. [17].

Электропроводящие покрытия, которые применяются в электронике, являются достаточно дорогими, так как содержат большое количество металлических дорогостоящих порошков (золото, серебро, никель, медь и т.д.). Оптимальная концентрация металла в покрытии составляет 35 – 40 % (об.) [17]. Также недостатком металлических наполнителей является их быстрая седиментация, приводящая к расслоению краски. Кроме того

некоторые металлы склонны к окислению, что существенно уменьшает их эффективность в таких покрытиях.

Наименьшие значения удельного сопротивления у покрытий с серебром – до $5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, с медью – $3 \cdot 10^{-5}$ Ом·м.

Более высокое сопротивление у покрытий, в состав которых входит ацетиленовый технический углерод – 1 Ом·м и графит марки С-1 – до 10 Ом·м.

Результаты проведенных автором исследований электрических характеристик водонасыщенного бетона с различной прочностью f_{cm} и В/Ц приведены в таблице.

Таблица – Удельное электрическое сопротивление бетона с различной прочностью и различными В/Ц

f_{cm} , МПа	В/Ц	ρ на 7-е сутки после пропаривания, Ом·м
10	1,2	50
20	0,86	56
30	0,67	63
Опт*	0,34	220

*Бетон оптимального состава [18]

Видно, что удельное электрическое сопротивление ρ водонасыщенного непрочного бетона (10 МПа) с высоким В/Ц (1,2) в раннем возрасте составляет 50 Ом·м, поэтому электропроводящее покрытие должно обладать сопротивлением, значительно меньшим этой величины. Такое удельное сопротивление могут обеспечить краски, содержащие технический углерод или графит. Кроме того указанные порошки являются сравнительно недорогими и не дефицитными.

Область применения разработки. Предполагаемая область применения данного материала достаточно широка. Таким материалом могут быть покрыты железобетонные и бетонные конструкции подземных и наземных сооружений, расположенных вблизи электрифицированного транспорта (железнодорожного, метрополитена, линий трамвая, троллейбуса). Наиболее распространена электрокоррозия бетона и железобетона у следующих конструкций и сооружений, подвергаемых воздействиям токов утечки и блуждающих токов:

- железнодорожных пассажирских платформ;
- фундаментных частей зданий;
- водопропускных труб;
- опор мостов через водотоки;

- подземных трубопроводов и других сооружений возле электрифицированного железнодорожного и городского транспорта.

Использование данного материала предполагается и для восстановления эксплуатационных свойств указанных зданий, конструкций и сооружений как альтернатива металлоинъекционной обойме, выполняющей функции барьерной защиты и токопроводящего заземленного экрана [19].

Разработка конструкции защиты. Принцип работы разрабатываемого способа защиты заключается в следующем (рис. 1). Электропроводящее покрытие «принимает» на себя ток утечки или блуждающий ток, отводит его на заземляющий элемент (жертвенный электрод), а также обеспечивает дополнительную защиту конструкции от агрессивных внешних факторов (влага, ультрафиолет, химические агенты). Таким образом, у конструкции отсутствуют зоны стекания с нее тока (зоны разрушений), а под покрытием остается сухой бетон с высоким электросопротивлением.

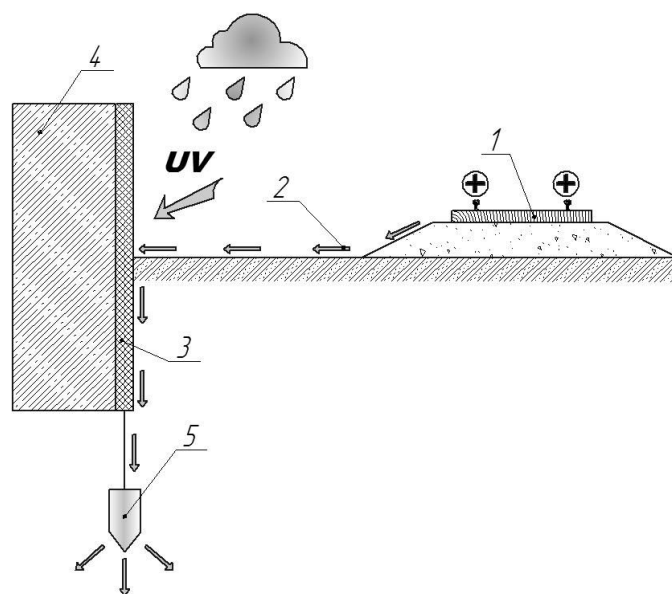


Рисунок – Защита сооружений от блуждающих токов и токов утечки с помощью электропроводящего покрытия: 1 – источник тока (электрифицированный рельсовый путь), 2 – блуждающий ток или ток утечки, 3 – электропроводящее покрытие, 4 – сооружение, 5 – заземляющий элемент (жертвенный электрод).

Разрабатываемое лакокрасочное покрытие должно соответствовать следующим техническим и другим требованиям:

- доступность всех компонентов;
- низкая себестоимость (не выше, чем у красок общестроительного назначения);
- удельное электрическое сопротивление значительно меньше 50 Ом·м;

- высокая долговечность в атмосферных условиях на железнодорожном транспорте (воздействие углекислого газа, интенсивное выветривание и т.д.);
- высокая адгезия к бетону и раствору;
- высокая твердость пленки.

Выводы и рекомендации. Обоснована оригинальная конструкция защиты бетонных, железобетонных и каменных конструкций и сооружений от электрокоррозии, включающая электропроводящее покрытие. Определена область применения данного способа защиты и обоснованы требования к разрабатываемому электропроводящему лакокрасочному материалу. В дальнейшей работе предусмотрено провести детальный анализ данных о существующих электропроводящих покрытиях и разработать универсальный состав, отвечающий этим требованиям.

Список литературы: 1. Старосельский А.А. Электрокоррозия железобетона / А.А. Старосельский. – К.: Будівельник, 1978. – 168 с. 2. Plugin A.N. Research of influence of leakage currents and stray currents on railways on buildings and constructions / [A.N. Plugin, A.A. Plugin, O. Plugin at all] // 17 Internationale Baustofftagung, 23-26 September 2009. – Bundesrepublik, Deutschland: Tagungsbericht.- Weimar, 2009. – Band 2. – P. 1151 – 1156. 3. Плугин Ал.А. Исследование влияния величины напряжения пульсирующего однонаправленного постоянного электрического поля на электрокоррозию бетона / Ал.А. Плугин // 36. наук. праць УкрДАЗТ. – 2010. – Вип. 115. – С. 56 – 67. 4. Стрижевский И.В. Коррозия и защита арматуры железобетонных трубопроводов / И.В. Стрижевский, Б.Л. Рейзин, Э.И. Иоффе. – М.: 1972. – 96 с. 5. Anderson G.H. Cathodic protection of a reinforced concrete bridge deck / G.H. Anderson // Concrete International Design Construction, 1980. – Vol. 2, № 6. – P. 32 – 36. 6. Плугин А.Н. Механизм разрушения кирпичной кладки водопропускной трубы переменным блуждающим током или током утечки / [А.Н. Плугин, А.А. Плугин, О.С. Герасименко и др.] // Науковий вісник будівництва. – 2007. – Вип. 42. – С. 112 – 119. 7. Плугин А.А. Теоретические предпосылки защиты бетонных, железобетонных и каменных конструкций от переменных токов утечки / [А.А. Плугин, А.А. Дудин, Ал.А. Плугин, А.Н. Плугин] // Науковий вісник будівництва. – 2008. – Вип. 47. – С. 179 – 184. 8. Плугин А.Н. Исследование влияния переменного электрического поля в бетоне на его электрокоррозию / [А.Н. Плугин, А.А. Плугин, А.А. Дудин и др.] // Вісник ОДАБА. – 2010. – Вип. 43. – С. 197 – 211. 9. Плугин А.А. Механизм электрокоррозии железобетонных конструкций под действием высоковольтного переменного напряжения в контактных проводах / [А.А. Плугин, А.Н. Плугин, Д.А. Плугин и др.] // Комунальне господарство міст. – 2012. – Вип. 103. – С. 13 – 23. 10. Москвин В.М. Коррозия бетона и железобетона. Методы их защиты. / [В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузев]. – М.: Стройиздат, 1980. – 408 с. 11. Артамонов В.С. Защита железобетона от коррозии / В.С. Артамонов. – М.: Стройиздат, 1967. – 128 с. 12. Бабушкін В.І. Захист будівельних конструкцій та споруд від агресивних дій з рішенням практичних задач: навч. посібник / [В.І. Бабушкін, А.А. Плугін, І.Е. Казімагомедов, О.О. Скорик]. – Х.: УкрДАЗТ, 2006. – 214 с. 13. Глазов Н.П. Методы контроля и измерений при защите подземных сооружений от коррозии / Н.П. Глазов. – М.: Недра, 1978, 216 с. 14. Кравцов В.В. Коррозия конструкционных материалов и способы защиты: учеб. пособие / В.В. Кравцов. – Уфа: Изд. Уфимс. нефт. ин-та, 1982. – 80 с. 15. Абдуллин И.Г. Коррозия нефтегазового и нефтепромыслового

оборудования: учеб. пособие / [И.Г. Абдуллин, С.Н. Давыдов, М.А. Худяков, М.В. Кузнецов]. – Уфа: Изд. Уфимс. нефт. ин-та, 1990, 72 с. **16.** Сафрончик В.И. Защита от коррозии строительных конструкций и технологического оборудования / В.И. Сафрончик. – Л.: Стройиздат, 1988. – 255 с. **17.** Гуль В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.В. Шенфиль. – М.: Химия, 1984. – 240 с. **18.** Пат. 62613 Україна, МПК 7С04В28/12 Спосіб визначення складу високоміцного, тріщиностійкого і водонепроникного бетону / А.М.Плугін, О.А.Калінін, С.В. Мірошніченко, А.А.Плугін, С.М.Кудренко, В.А.Лютій, А.В.Никитинський, І.В.Подтележнікова, Г.О.Линник, М.Д.Костюк, В.О.Яковлев; заявник та патентовласник УкрДАЗТ. – № 2003043396; Заявл. 15.04.03. – Опубл. 15.06.05. – Бюл. № 6. **19.** Плугин Ал.А. Влияние постоянного тока на бетон обводненных конструкций и сооружений, расположенных вблизи электрифицированных железнодорожных путей: дисс. ... канд. технич. наук: 05.23.05 / Плугин Алексей Андреевич. – Х., 2010. – 256 с.

Надійшла до редколегії 05.06.13

УДК 699.887

Электропроводящие покрытия для защиты от электрокоррозии: обоснование конструкции защиты и требований к покрытию / Ал.А. Плугин // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 100 – 105. – Бібліогр.: 19 назв.

У статті представлений новий спосіб захисту бетонних, залізобетонних, кам'яних конструкцій і споруд від електрокорозії. Розроблено конструкцію способу захисту і технічні вимоги до її основного елементу – електропровідного лакофарбового покриття. Представлено перелік конструкцій і споруд, для яких даний спосіб захисту є найбільш актуальним.

Ключові слова: електропровідне покриття, електрокорозія, захист, бетон, залізобетон, кам'яні конструкції, питомий електричний опір.

The paper presents a new method for protecting concrete, reinforced concrete and masonry constructions from electric corrosion. There are worked out the design of method for protection and technical requirements to its basic element - an electrically conductive covering. It is presented a list of structures and facilities for which this method of protection is the most actual.

Keywords: an electrically conductive coating, electric corrosion, protection, concrete, reinforced concrete, masonry construction, electrical resistivity.

Д.А. ПЛУГІН, канд. техн. наук, доц., УкрДАЗТ, Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ Й РОЗВИТОК КІЛЬКІСНИХ УЯВЛЕНЬ ПРО МІКРОСТРУКТУРУ СТАЛІ: МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ ЗАЛІЗНИЧНИХ РЕЙОК

Представлені нові теоретичні положення, і теорії механічних властивостей сталі, зокрема рейок, на основі реальної структури і електроповерхневих властивостей, явищ і процесів. Встановлено, що в основі механічних властивостей сталі лежить її полідисперсний характер структури, існування на поверхні зерен подвійних електричних шарів і електроповерхневого потенціалу, взаємодія між зернами у вигляді іон - електронного тяжіння в одиничних контактах, латеральне відштовхування між протиіонами подвійних електричних шарів.

Ключові слова: сталь, ферит, цементит, субмікроструктура, поодинокі контакти, залізнична рейка, міцність.

Постановка проблеми. На залізницях України експлуатується 41 залізничний тунель загальною протяжністю 17027 м. Однією з проблем їх експлуатації є корозія, у тому числі електрокорозія від струмів витоку, та механічний знос рейок і рейкових скріплень, які в частині тунелів відбуваються дуже інтенсивно і завдають значних збитків, вимагаючи їх заміни набагато раніше відпрацювання за пропущеним тоннажем. Вплив багатьох факторів на інтенсивність корозії є невивченим, заходи із захисту від корозії, передбачені діючими інструктивними документами, є недосконалими.

Виходячи з викладеного, встановлення впливу різних факторів на інтенсивність корозії та знос рейок і рейкових скріплень в тунелях є невирішеною науковою проблемою, а розробка заходів з їх запобігання, обґрунтування раціональних термінів служби рейок – дуже актуальним завданням.

Аналіз попередніх досліджень і публікацій. Теоретичною основою для прогнозування і нормування термінів служби рейок повинні бути розроблені теорії міцності сталі.

Уявлення про міцність у вигляді різних теорій міцності розроблялися в різних науках – опір матеріалів, механіка твердого тіла, механіка руйнування, теорія міцності металів та ін.

Проте, жодна з перерахованих теорій міцності не є досконалою, як пра-

© Д.А. Плуґін, 2013

вило не відбиває дійсну структуру і властивості сталей, а також основних чинників, що діють на електрифікованому залізничному транспорті, – електрокорозія, електропластичний і руйнуючий ефект.

Метою досліджень є розробка нових теоретичних положень і теорій механічних властивостей сталі, зокрема рейок, на основі реальної структури і електроповерхневих властивостей, явищ і процесів, а також досвіду наукових досліджень кафедри БМКС УкрДАЗТ протягом багатьох десятиліть.

Нові дослідження. Як відзначається в [1 – 3], для всіх металів, зокрема, сталі, проявляється електропластичний ефект, тобто зменшення її, а значить рейок, міцнісних характеристик, а також повзучості, кінетики пластичних деформацій. На наш погляд, вплив електричного поля при пропусканні струму обумовлене виникненням додаткових сил латерального електроповерхневого відштовхування між протіонами (ПРІ) (потенціалвизначальними електронами (ПВЕ)), які спричиняють відштовхування між поверхневими зернами сталі. Це дає підставу припустити, що природа, тобто рушійна сила, пластичного деформування від механічних напруг і від електричного потенціалу таж сама – виникнення в прошарках між зернами фериту (і цементиту) латерального електроповерхневого відштовхування [4].

Сутність цього полягає в наступному. При формуванні структури сталі з розплаву спочатку виникають блоки фериту із плоскими рівноважними подвійними електричними шарами (ПЕШ) (поки існує розплавлена частина). Потім у міру збільшення кількості блоків і зникненні за рахунок цього розплаву виникають зерна, у яких блоки мають між собою ПЕШ із одним загальним шаром протіонів, рис. 1. Такі ж ПЕШ виникають між зернами й суміжними прошарками цементиту. При цьому контакт між блоками в зерні здійснюється через одиничні контакти ПВЕ – Fe^{2+} – ПВЕ з одним загальним шаром протіонів ПРІ Fe^{2+} , рис. 1.

Між зернами фериту виникають одиничні контакти через цементитові гнізда $2Fe_3C$, утворюючи своєрідний прошарок з одиничних контактів, рис. 2 [5]. Одиничні контакти в прошарках розсунуті на значні відстані, на порядок і більш перевищуючі розмір протіонів Fe^{2+} і цементитових комірок у них.

Однак при контакті поверхні сталі з водою під впливом величезної енергії гідратації іонів [6, 7], відбувається відрив ПРІ Fe^{2+} , а поверхня, що звільнилася від них, поляризується з негативним полюсом убік води.

Потім виникає розподіл зарядів з переходом електронів на молекули кисню, розчинені у воді, і утворення аніонів O^{2-} , які утворюють із водою аніони Н, точніше їх гідратні комплекси, наприклад, $(H_3O_2)^-$. На місці аніонів, що перейшли, на поверхні сталі залишаються надлишкові катіони Fe^{2+} . У результаті на поверхні зерен утворюється ПЕШ із ПВІ Fe^{2+} і ПРІ OH^- або їх гідратними комплексами.

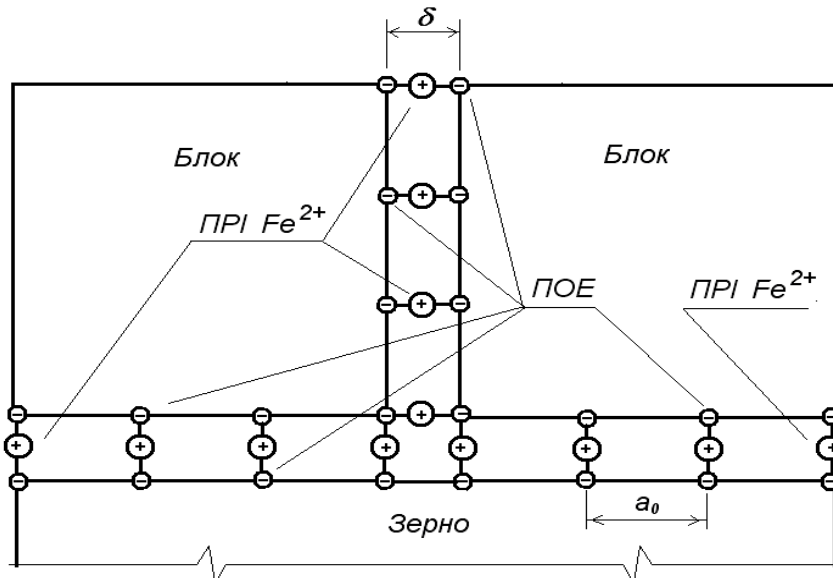


Рис. 1 – Схема утворення одиничних електрогетерогенних контактів (ЕГомК) між блоками фериту в залізі

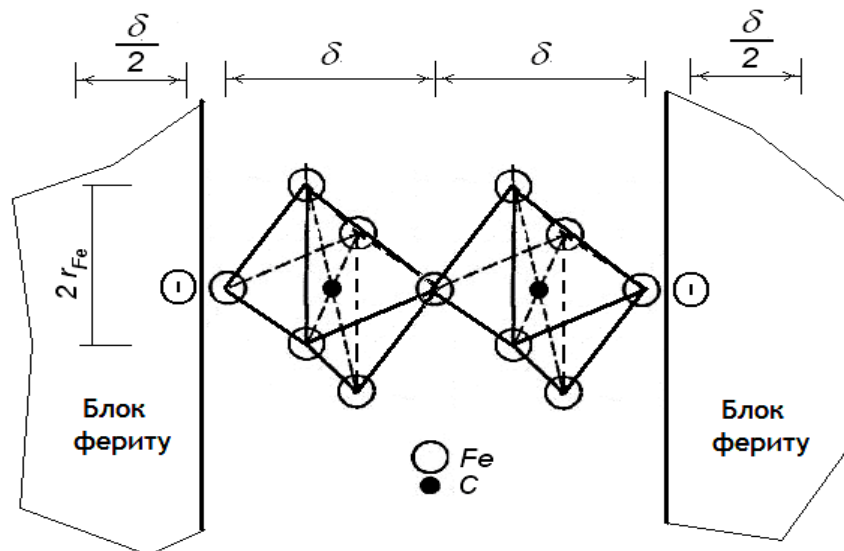


Рис. 2 – Схема утворення одного контакту між сумісними блоками фериту в сталі за допомогою цементитових комірок

У нейтральній конденсатній плівці води ($pH = 7$) електроповерхневий потенціал змінюється на величину $0,059pH$ [8], у результаті чого на поверхні

зерна, що граничить із водою, встановлюється рівноважний електроповерхневий потенціал $\psi_{\text{ЕП}}^{\text{P}} = 1,77 - 0,059 \cdot \text{pH} = +1,36 \text{ В}$

Подібний ПЕШ має поверхня колеса колісних пар.

При передачі навантаження від колеса на рейку подвійні шари ПЕШ на контактуючих поверхнях колеса й рейки стискаються, перекриваючись, при цьому молекули води з ПЕШ віджимаються, ПРІ подвійних шарів переходять в один загальний шар гідратованих ПРІ OH^- , аналогічний наведеному на рис. 1.

У результаті концентрація ПРІ OH^- стає більше концентрації ПВІ Fe^{2+} , ніж в рівноважному ненавантаженому ПЕШ (у межі удвічі більше).

У такому стисломому ПЕШ з'являються надлишкові ПРІ (понад електронейтрального стану ПЕШ), між якими виникає сила латерального електроповерхневого відштовхування. Відповідно, виникають сила латерального електроповерхневого відштовхування між поверхневими зернами фериту.

Взаємодія між ПВІ Fe^{2+} і ПРІ OH^- в одиничному контакті визначається іон-іонним притяганням за формулою:

$$f_{\text{ПП}} = \frac{z_{\text{Fe}^{2+}} \cdot e \cdot 2 \cdot z_{\text{OH}^-} \cdot e}{4\pi\epsilon_1\epsilon_0\delta_{\text{O}^-}^2} \quad (1)$$

Відстань між ПВІ, тобто між одиничними контактами, a_0 визначимо з вираження для щільності поверхневого заряду в щільному ПЕШ [9, 10]

$$q = \frac{\epsilon\epsilon_0\psi_{\text{ЭП}}^{\text{P}}}{d_1} \quad (2)$$

Поверхнева концентрація ПВІ визначиться шляхом розподілу q на заряд ПВІ:

$$n = \frac{\epsilon\epsilon_0\psi_{\text{ЭП}}}{d_1 \cdot ze}, \quad (3)$$

а відстань між ПВІ по вираженню:

$$a_0 = \sqrt{\frac{1}{n}}, \quad (4)$$

де: z – валентності ПВІ й ПРІ; ϵ і ϵ_0 – відносна й абсолютна діелектричні проникності між ПВІ й ПРІ ($\epsilon = 1$, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$); e – заряд електрона

($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл); d_1 – відстань між ПВІ й ПРІ.

Величина d_1 дорівнює сумі радіусів катіона Fe^{2+} і аніона OH^- :

$$d_1 = (0,8 + 1,53) \cdot 10^{-10} = 2,33 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Підставляючи зазначені постійні й d_1 в (3), отримаємо:

$$n = \frac{1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot |-1,36|}{2,33 \cdot 10^{-10} \cdot 2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}} \left(\frac{В}{\text{м} \cdot \text{Кл}} = \frac{\text{Кл}}{\text{м}^2 \cdot \text{Кл}} = \frac{1}{\text{м}^2} \right) = \frac{12,036 \cdot 10^{-12}}{7,46 \cdot 10^{-29}} = 1,61 \cdot 10^{17} \left(\frac{1}{\text{м}^2} \right)$$

$$a_0 = \sqrt{\frac{1}{1,61 \cdot 10^{17}}} = \sqrt{0,62 \cdot 10^{-17}} = 2,51 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 2,51 \text{ нм.}$$

Відстань між гідратованими ПВІ Fe^{2+} і ПРІ OH^- , тобто з молекулою води між ними: $\delta = (2,33 + 2,8) \cdot 10^{-10} = 5,13 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$

Відповідно, сила притягання між гідратованими ПВІ Fe^{2+} і ПРІ OH^- , за (1) дорівнює:

$$f_{\text{ПР}} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 1,6^2 \cdot 10^{-38}}{4 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 5,13^2 \cdot 10^{-20}} = \frac{10,24 \cdot 10^{-38}}{111,16 \cdot 10^{-12} \cdot 26,32 \cdot 10^{-20}} \cdot 1,41 =$$

$$= \frac{10,24 \cdot 10^{-38}}{2925 \cdot 10^{-32}} \left(\frac{\text{Кл}^2}{\text{м}^2} = \frac{\text{Кл} \cdot \text{В}}{\text{м}} = \frac{H \cdot \text{м}}{\text{м}} \right) = 0,0035 \cdot 10^{-6} = 0,35 \cdot 10^{-8} H$$

Сила притягання між ПВЕ й ПРІ Fe^{2+} в одиничному контакті між блоками в зерні фериту:

$$f_{\text{ПР}} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 1,6^2 \cdot 10^{-38}}{4 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 2,52^2 \cdot 10^{-20}} = \frac{10,24 \cdot 10^{-38}}{111,16 \cdot 10^{-12} \cdot 6,35 \cdot 10^{-20}} \cdot 1,41 =$$

$$= \frac{10,24 \cdot 10^{-38}}{705,87 \cdot 10^{-32}} \left(\frac{\text{Кл}^2}{\text{м}^2} = \frac{\text{Кл} \cdot \text{В}}{\text{м}} = \frac{H \cdot \text{м}}{\text{м}} \right) = 0,014510^{-6} = 1,45 \cdot 10^{-8} H$$

Міцність контакту між блоками фериту в зернах сталі визначиться шляхом розподілу цієї сили на площу, що припадає на один ПВІ, по вираженню:

$$R_{\Phi} = \frac{f_{\text{ПР}}}{a_0^2}, \quad (5)$$

відповідно до якого: $R_{\Phi} = \frac{1,45 \cdot 10^{-8}}{2,51^2 \cdot 10^{-18}} \left(\frac{H}{M^2} \right) = 2,3 \cdot 10^9 \left(\frac{H}{M^2} \right) = 2300 \text{ МПа}.$

Подібним чином визначимо напругу в головці рейки від навантаження на вісь, рівної 25 т. Визначимо для цього відстань між гідратованими ПВЕ й ПРІ Fe^{2+} в одиничному контакті між блоками в зерні фериту (з урахуванням методу зображень [11, 12]): $d_1 = 2 \cdot 1,26 \cdot 10^{-10} = 2,52 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$

Площа контакту колеса з рейкою становить від 1 см^2 до $1,7 \text{ см}^2$. З урахуванням зношування головки рейки приймемо її рівної 2 см^2 . Напруга в головці рейки від навантаження на вісь 25 т при цьому складе:

$$\sigma_H = \frac{125000}{2 \cdot 10^{-4}} \left(\frac{H}{M^2} \right) = 6,25 \cdot 10^8 \left(\frac{H}{M^2} \right) = 625 \text{ МПа},$$

що значно менше міцності контакту між блоками в зернах фериту (2300 МПа), тобто міцності зерен фериту. Звідси, навантаження від колеса не може зруйнувати зерна фериту в сталі.

Навантаження від колеса не може розірвати й зв'язок усередині сталі між феритовими зернами, що здійснюється через цементитові комірки (ПВЕ зерна й катіоном Ca^{2+} комірки) або цементитовим прошарком, якщо вуглецю більш 0,8 % [5].

Викладене свідчить про коректність припущення про те, що рушійна сила пластичного деформування від механічних напружень полягає у виникненні в прошарках між зернами фериту (і цементиту) латерального електроповерхневого відштовхування, що потребує подальших досліджень.

Висновки

Встановлено, що в основі механічних властивостей сталі лежить її полідисперсний (зернистий) характер структури, існування на поверхні зерен подвійних електричних шарів і електроповерхневого потенціалу, взаємодія між зернами у вигляді іон-електронного притягання в одиничних контактах, латеральне відштовхування між протиіонами подвійних електричних шарів.

Список літератури: 1. Батаронов И.Л. Механизмы электропластичности / И.Л. Батаронов // Соросовский Образовательный Журнал. – 1999. – № 10. – С. 93 – 99. 2. Спицын В.И. Электропластическая деформация металлов / В.И. Спицын, О.А. Троцкий. – М.: Наука, 1985. – 160 с. 3. Громов В.Е. Электростимулированная пластичность металлов и сплавов / [В.Е. Громов, Л.Б. Зуев, Э.В. Козлов, В.Я. Целлермайер]. – М.: Недра, 1996. – 290 с. 4. Плугин А.Н. Основы теории твер-

дения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: монография в 3 т. / [А.Н. Плугин, А.А. Плугин, О.А. Калинин и др.]. – К.: Наукова думка, 2013. – Т. 3: Теория прочности, разрушения и долговечности бетона, железобетона и конструкций из них. – 2013. – 288 с. **5.** Плугин А.А. Теоретические предпосылки создания количественной теории электрокоррозии стали и защиты от нее / [А.А. Плугин, А.Н. Плугин, Ю.Н. Горбачова и др.] // Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – 2011. – Вип. 129. – С. 169 – 173. **6.** Измайлов Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. – М.: Химия, 1976. – 488 с. **7.** Плугин А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: дисс. ... доктора хим. наук: 02.00.11 / Аркадий Николаевич Плугин. – К., 1989. – 282 с. **8.** Багоцкий В.С. Основы электрохимии / В.С. Багоцкий. – М.: Химия, 1988. – 400 с. **9.** Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984, 337 с. **10.** Плугин А.А. Долговечность бетона и железобетона в обводненных сооружениях: Коллоидно-химические основы: дисс. ... доктора техн. наук: 05.23.05 / Андрей Аркадиевич Плугин. – Х., 2005. – 442 с. **11.** Ландау Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Гостехтеориздат, 1957. – 246 с. **12.** Каминский М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла / М. Каминский. – М.: Мир, 1967. – 216 с.

Надійшла до редколегії 05.06.13

УДК 625.143:620.193.7

Дослідження й розвиток кількісних уявлень про мікроструктуру сталі: механічні властивості сталі залізничних рейок / Д.А. ПЛУГІН // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 106 – 112. – Бібліогр.: 12 назв.

Представлены новые теоретические положения, и теории механических свойств стали, в частности рельсов, на основе реальной структуры и электроповерхностных свойств, явлений и процессов. Установлено, что в основе механических свойств стали лежит ее полидисперсный характер структуры, существование на поверхности зерен двойных электрических слоев и электроповерхностного потенциала, взаимодействие между зернами в виде ион - электронного притяжения в единичных контактах, латеральное отталкивание между противоионами двойных электрических слоев.

Ключевые слова: сталь, феррит, цементит, субмикроструктура, единичные контакты, железнодорожный рельс, прочность.

We present new theoretical principles and theories of mechanical properties of steel, particularly railway rails, on the basis of the actual structure and surface electrical properties, phenomena and processes. It is established that the basis of the mechanical properties of steel is its poly-dispersed character of the structure, the existence of grains on the surface of electrical double layers and surface electrical potential, the interaction between grains in the form of an ion - electron attraction in individual contacts, the lateral repulsion between counterions electrical double layers.

Keywords: steel, ferrite, cementite, submicrostructure, individual contacts, railway rails, strength.

Н.М. САМОЙЛЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ "ХПИ"

В.І. АВЕРЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ "ХПИ"

Д.Є. САМОЙЛЕНКО, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., НТУ "ХПИ"

ІНТЕГРАЛЬНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ КРИТЕРІЙ ДЛЯ ВИБОРУ ПРОГРЕСИВНИХ ПРОЕКТНИХ РІШЕНЬ ПРИ РОЗРОБЦІ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ЗБАГАЧЕННЯ ТА ОЧИСТКИ МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ

Показана актуальність визначення екологічності конструкції при проектуванні обладнання для збагачення та очистки мінеральної сировини. На основі бального методу оцінки розроблені показники інтегрального критерію її визначення. Наведений приклад використання даного критерію.

Ключові слова: мінеральна сировина, проектування обладнання, інтегральний екологічний критерій.

По різноманіттю та багатству своєї мінерально-сировинної бази Україна має кращі показники, ніж багато зарубіжних країн. Так, по окремим видам корисних копалин вона випереджає США, Канаду, Бразилію, Китай та провідні країни Європи. На її території розвідано більш, ніж 90 типів корисних копалин, з яких більше 30 мають особливо важливе економічне значення.

Практично усі галузі народного господарства країни забезпечені вітчизняною сировиною основного призначення та, крім того, на міжнародні ринки постачатись уран, залізна, марганцева і титанова руди, а також графіт, каолін, бентонітові та вогнестійкі глини, кам'яна сіль, високоякісна флюсова сировина, піски для скляної промисловості і інші корисні копалини. Для підвищення конкурентоспроможності на світовому ринку та ефективного використання в технологічних процесах одержання кінцевого продукту з копалини природна сировина на підприємствах України підлягає збагаченню. Але в останній час у даному напрямку з'явилися складні проблеми, що пов'язані з використанням старих технологій, недосконалого обладнання та інших технічних засобів, які потерпають швидкий знос і виходять з експлуатації. У короткий термін майже до 50 % таких фондів переходять в металевий брухт. В зв'язку з цим виникають і інші проблеми, які стосуються ресурсозбереження та охорони довкілля від забруднення.

© Н.М. Самойленко, В.І. Аверченко, Д.Є. Самойленко, 2013

Майже у всіх випадках інвестувати у мінерально-сировинний комплекс досить вигідно, і у теперішній час відзначається активізація цього процесу. Останнє спонукає до розробки та впровадження нових технологій, обладнання, оснастки та ін. При цьому стає питання вибору прогресивних проектних рішень, для чого потрібно використовувати не тільки технічні, але й екологічні критерії, які стосуються напрямків сталого розвитку країни.

Звичайно, при проектуванні конструктор намагається забезпечити найвищі показники надійності, ресурсу роботи, високого коефіцієнту використання обладнання. В значній мірі це визначається тим, що застосовуються цінні, не рідко мало екологічні конструкційні матеріали, які роблять таке обладнання високим за ціною, але економічно вигідним при експлуатації. Такого принципу додержуються навіть деякі світові лідери по випуску машин і механізмів. Проте нехтувати проблемами охорони довкілля у теперішній час недопустимо. В Україні розроблена досить досконала нормативно-правова база, яка закріплює вимоги охорони довкілля та ресурсозбереження. Так, наприклад, в матеріалах оцінки впливу на навколишнє середовище [1] у відомостях щодо заходів по забезпеченню нормативного стану довкілля та екологічної безпеки наводиться перелік та коротка характеристика технологічних рішень у цьому напрямку. Вони стосуються ресурсозбереження, вторинного використання відходів, очистки. Як відомо, ці матеріали розробляються перед проведенням державної екологічної експертизи, при здійсненні якої також розглядаються дані напрямки зменшення антропогенного впливу. Подальший розвиток розглянутого стосується положень екологічного аудиту. Зрозуміло, що перелічені заходи закріплені законодавчо. Крім того, тенденція застосування адміністративно-регулюючих та адміністративно-контрольних методів охорони довкілля у теперішній час вказує на подальше жорстке виконання вимог охорони навколишнього середовища та впровадження нових нормативно-законодавчих документів, які в тому числі будуть стосуватись сфери проектування. Таким чином, проектування обладнання з урахуванням принципів охорони довкілля є актуальною задачею і потребує теоретично обґрунтованих та відповідно практично реалізуємих критеріїв екологічності.

Класичний підхід до вибору конструкційних матеріалів включає:

- забезпечення необхідних механічних, фізичних, хімічних, магнітних та електромагнітних властивостей;
- високу корозійну та абразивно-ерозійну стійкість;

- довгостроковий термін експлуатації;
- низьку собівартість.

Враховуючи екологічний аспект до зазначеного слід додати такі характеристики:

- вплив матеріалів конструкції на довкілля у процесі експлуатації, їх утилізація або поховання;
- кількість матеріалів, що йде на виготовлення виробу, у тому числі рідкісних;
- застосування у якості конструкційних матеріалів вторинних ресурсів;
- здатність матеріалу обладнання (вузлів, деталей) до утилізації після закінчення строку служби;
- стратегія використання конструкційного матеріалу з точки зору його розповсюдження, наявних запасів та ринку пропозицій;
- технологія демонтажу відпрацьованих елементів конструкцій, виготовлених з різних деталей.

Таким чином, проектувальнику необхідно вибрати екологічний матеріал, під яким розуміється такий, застосування котрого приводить до мінімального впливу на довкілля, а також виснаження ресурсів і виконання певних лімітів на його використання. При розробці конструкції використовуються різні сталі, сплави металів, органічні матеріали, вторинні матеріальні ресурси і рідкісні метали. Важливим для конструктора є визначення оптимальних співвідношень між ними таким чином, щоб вони задовольняли технічним вимогам до виробу та зазначеним екологічним аспектам. Крім того, враховується і забруднення довкілля, що має місце при його виготовленні, у тому числі відходами. Сумуючи розглянуте можливо сказати, що при проектуванні з урахуванням екологічної складової, визначається весь життєвий цикл виробництва продукції – від її народження (проектування) до поховання чи утилізації. При цьому виділяються етапи: забезпечення ресурсами виробничого процесу виготовлення виробу; здійснення основних і допоміжних операцій; його ремонт і утилізація.

Звичайно, інженер-конструктор орієнтується на маловідходну технологію, при якій шкідлива дія на довкілля не перевищує допустимі рівні, але через можливі технічні, економічні, організаційні причини частина матеріалів перетворюється у відходи і спрямовується на зберігання. Повністю реалізувати безвідхідний процес неможливо, бо як зазначається автором [2] він не існує навіть у самій природі. «Біосфера, жива речовина працює з відходами,

подібно до техноречовин. Земна кора – склад відходів біосфери».

Екологічність виробу – багатофакторна характеристика, яка потребує застосування інтегрального показника (критерію). Враховуючи те, що фактори неможливо розглядати у якій-небудь стандартній одиниці виміру, то для визначення критерію застосуємо бальний метод оцінки, що відповідає значенням від 0 до 10.

Інтегральний критерій екологічності проектуємої конструкції включає суму балів по показникам:

- запаси природних ресурсів по їх розповсюдженню і терміну виснаження ;
- вплив матеріалів на довкілля (відомості про токсичність або категорію небезпеки);
- ресурсна характеристика (доля цінного матеріалу у виробі, використання вторинних матеріальних ресурсів; утилізація матеріалу виробу).

Перелік показників екологічності виробу та притаманні їм бали приведені в табл. 1.

Присвоєння балів показникам потребує від конструктора знання відповідної технічної інформації щодо матеріалу, який розглядається. Така інформація не систематизована у літературних джерелах, але кожен фахівець може без великих зусиль створити банк даних у тій сфері, на якій він спеціалізується і яку потребують його розробки.

Розглянемо деякі особливості визначення показника довговічності виробу, наприклад, рівному 4 роки. На практиці ця характеристика забезпечується різними технологічними прийомами.

Обладнання по збагаченню мінеральної сировини, в основному, характеризується зносом деталей та механізмів. При цьому знос матеріалу розглядається як мікроруйнування поверхневого шару в результаті багаторазового впливу на нього фізичних, хімічних, фізико-хімічних та інших чинників при русі відносно поверхні цього матеріалу зовнішнього середовища (твердого тіла, сипучого матеріалу, рідини, газу, сумішей матеріалів) або дії на неї статичної сили.

Знос класифікується на механічний (абразивний), утомний, знос як результат заїдання та корозійний знос.

Першому підлягають робочі поверхні (органи). До них відносяться лопатки, шестерні, гвинти насосів, що перекачують суспензії, які містять абразивну природну сировину, наприклад пісок та ін.

Таблиця 1 – Показники екологічності виробу

Найменування показника	Бали
1. Запаси природних ресурсів по їх розповсюдженню і терміну їх виснаження : <ul style="list-style-type: none"> – 15-25 років; – 25-50 років; – до 100 років; – 100- 1000 років; – більше 1000 років 	<p>1</p> <p>2-3</p> <p>4-6</p> <p>7-8</p> <p>9-10</p>
2. Вплив матеріалів на довкілля: <ul style="list-style-type: none"> – дуже небезпечний; – небезпечний; – мало небезпечний; – безпечний 	<p>1</p> <p>2-3</p> <p>4-8</p> <p>9-10</p>
3. Довговічність та експлуатаційна надійність: <ul style="list-style-type: none"> – 1-2 роки; – 3-5 років; – 6-9 років; – 10 і більше років 	<p>1</p> <p>2-5*</p> <p>6-9*</p> <p>10*</p>
4. Ресурсна характеристика Доля цінного матеріалу у масі виробу: <ul style="list-style-type: none"> – 90-100%; – 80-70 %; – 60-50 %; – менше 50 % 4.2. Утилізація матеріалу виробу: <ul style="list-style-type: none"> - повністю утилізується; - утилізується на 50 %; - утилізується на 30-20 %; - не утилізується 4.3. Використання вторинних матеріальних ресурсів (ВМР) у якості конструкційного матеріалу: <ul style="list-style-type: none"> - виготовлений повністю з ВМР; - виготовлений на 50% з ВМР; - виготовлений на 20-30 % з ВМР; - виготовлений повністю з первинних ресурсів 	<p>1-3</p> <p>4-6</p> <p>7-9</p> <p>10</p> <p>10</p> <p>5</p> <p>2-3</p> <p>0</p> <p>10</p> <p>5</p> <p>2-3</p> <p>0</p>

*з урахуванням прогресивних технологій.

Другий тип – це знос, що викликається крихкістю поверхневого шару. Він має місце, наприклад, у віджимних роликах фільтрпресів. Знос при заданні характеризує поверхні, які труться (зубчасті передачі, гвинти насосів і

т.п.). Корозійний знос викликається ерозією та експлуатацією конструкцій, які працюють, в основному, в атмосферному і водному середовищах.

Для підвищення довговічності виробів застосовують наступні засоби:

1) методи підвищення поверхневої твердості, які включають цементацію, поверхневе загартування, у тому числі лазерне, азотування, хіміко-термічну обробку, іонну імплантацію;

2) збільшення поверхні тертя та профілю направляючої сили для зменшення тиску у поверхнях, що труться;

3) прийняття заходів для зменшення корозії. До них відносяться гальванічні покриття, осадження хімічних плівок, нанесення полімерних плівок. Але так як перелічені заходи вирішують проблему руйнування шару на короткий термін, то конструкції, як правило, намагаються виготовляти із корозійностійких сталей;

4) зменшення тертя фосфатуванням, сульфідкуванням, графітуванням та ін.;

5) застосування (якщо це можливо) змазки поверхонь, що труться.

Так як перелічені заходи самі по собі вже є забруднюючими довкілля, то конструктор повинен вибрати із них найбільш екологічний метод або найкращу із доступних технологій. Під останньою згідно принципів охорони довкілля розуміють наступне. Найкраща із доступних технологій (технічних засобів) є така, що відповідає самому сучасному ступеню науково-технічного розвитку і разом з тим практично здійснювана. Якщо вона ще не знайшла свого практичного застосування, то нею буде така технологія, яка знижує забруднення довкілля в цілому.

Припустимо, що виходячи із технічних умов довговічність виробу терміном 4 роки забезпечує підвищення поверхневої твердості методом азотування. Існує пічне та іонне азотування. Класичне пічне з екологічної точки зору не є досконалим, так як характеризується енергоємністю і супроводжується викидами забруднювачів. Іонне ж – значно економніше та нетоксичне. Отже рекомендується для застосування іонний метод азотування. За шкалою балів він відповідає значенню 5.

У якості прикладу визначення інтегрального критерію екологічності матеріалу при проектуванні конструкції розглянемо вибір матеріалу для виготовлення крильчатки насосів, що працюють в умовах перекачування суспензії, що містить частки природного абразиву. Як відомо, для таких елементів виробу досить важко забезпечення довговічної експлуатації.

Звичайно їх виготовляли із нержавіючих сталей, але у теперішній час в техніці активно використовують пластмасові матеріали і у даному випадку як альтернативу виберемо їх. Проведемо визначення критерію виходячи з того, що крильчатку виготовляють із хромонікельової сталі або з поліефірного склопластика. Показники екологічності знаходяться по таблиці 1, при цьому обов'язково враховується вплив технологій виготовлення матеріалу на довкілля та забезпечення довговічності виробу. Результати розрахунків стосовно характеристик України приведені в табл. 2 .

Таблиця 2 – Результати розрахунків екологічності виробів

Найменування показника	Нержавіюча сталь	Скло-пластик	Примітка
1. Запаси природних ресурсів: - залізо; - хром; - нікель Всього для сталі	8 3 4 15	10	Визначається класом їх розповсюженості та темпами використання
2. Вплив матеріалів на довкілля	7	7	Визначається з урахуванням технологічних аспектів виробництва та утилізації
3 .Довговічність та експлуатаційна надійність	1	5	
4. Ресурсна характеристика 4.1. До ля цінного матеріалу у виробі 4.2 Утилізація матеріалу 4.3 Використання ВМР	7 8 3	10 6 5	При утилізації враховуються енергозатрати та забруднення довкілля. Показник використання ВМР для сталі визначається з урахуванням введення металобрухту при її виплавці.
Всього по показникам	41	45	

Одержаний результат свідчить про те, що ні один матеріал по своїй екологічності явно не перевершує інший. Кожен із них має свої проблеми по відношенню до довкілля. Очевидно, що на вибір матеріалу крильчатки насосів у даному прикладі його екологічність немає значного впливу.

Для більш детальної характеристики екологічності конструкції та вибору матеріалів для неї доцільно застосувати моделювання, наприклад, на основі графів, вершинами яких є пов'язані між собою технічні і екологічні показники.

Застосування даного критерію можливе майже при всіх видах проектування конструкцій при урахуванні вимог щодо екологічного навантаження на регіон, планах стабільного розвитку територій та ін.

Інформація даної статті буде використана в матеріалах проекту TEMPUS CENEAST (530603-TEMPUS-1-2012-1-LT-TEMPUS-JPCR (2012-3071/001-001)).

Список літератури: 1. Состав і зміст матеріалів оцінки впливів на навколишнє середовище (ОВНС) при проектуванні і будівництві підприємств, будинків і споруд: ДБН А.2.2.-1-2003. – [Чинний від 2004-01-04]. – К.: ДержбудУкраїни, 2004. – Режим доступу: <http://proxima.com.ua/dbn/articles.php?clause=6>. 2. Юрченко Л.І. Технології в системі економічних та соціально-економічних змін / Л.І. Юрченко. – К.: Професіонал, 2004. – 176 с.

Надійшла до редколегії 20.05.13

УДК 66.012.7

Інтегральний екологічний критерій для вибору прогресивних проектних рішень при розробці обладнання для збагачення та очистки мінеральної сировини / Н.М. САМОЙЛЕНКО, В.І. АВЕРЧЕНКО, Д.Є. САМОЙЛЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 113 – 120. – Бібліогр.: 2 назв.

Показана актуальність определения екологичности конструкции при проектировании оборудования для обогащения и очистки минерального сырья. На основе балльного метода оценки разработаны показатели интегрального критерия ее определения.

Ключевые слова: минеральное сырье, проектирование оборудования, интегральный экологический критерий.

Shown to determine the relevance of environmental design in the design of equipment for enrichment and purification of minerals. Based on the magnitude estimation method developed indicators of integrated criterion for determining it. The example of the use of this criterion.

Keywords: mineral raw materials, equipment design, integrated environmental criteria.

О.Л. СМІРНОВА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,

Ю.Л. КУТЕНКО, студ., НТУ «ХПІ»,

Е.С. ЛАЗАРЕНКО, студ., НТУ «ХПІ»

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ В КИСЛЫХ ТИОКАРБАМИДНО-ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ

В работе рассмотрены процессы электрохимического растворения меди, серебра и золота в тиокарбамидных растворах в присутствии цитратной кислоты. Установлено образование комплексных соединений металлов, изучены основные кинетические закономерности анодных процессов, показано влияние органических веществ на скорость растворения металлов.

Ключевые слова: анод, растворение, медь, серебро, золото, тиокарбамид, цитратная кислота, потенциал, плотность тока.

В научно-технической и популярной литературе уделяется большое внимание металлам подгруппы меди – Cu, Ag и Au благодаря их уникальным свойствам – физическим, химическим, электрокаталитическим, декоративным, биологическим. Применение меди, серебра и золота можно отнести ко всем областям профессиональной деятельности: к технике, медицине, косметологии, художественно-прикладному искусству.

Что касается электрохимии, то с практической точки зрения наибольший интерес представляет поведение этих металлов в цианидных растворах, например, в гидрометаллургических процессах, в гальванотехнике. Однако растворы цианидов отличаются высокой токсичностью и не способствуют широкому применению указанных металлов в эко-биотехнологиях.

Альтернативой цианидным растворам являются растворы тиокарбамида, в которых медь, серебро и золото также образуют комплексные соединения. Несмотря на то, что тенденция к разработке новых нетоксичных электролитов была достаточно актуальна в течение последних десятилетий, электрохимические процессы на металлах подгруппы меди в тиокарбамидных растворах изучались недостаточно широко и ограничивались вопросами переработки рудных концентратов [1].

Целью данной работы было изучение кинетики анодных реакций, протекающих на меди, серебре и золоте в растворах тиокарбамида в присутствии

© О.Л. Смирнова, Ю.Л. Кутенко, Е.С. Лазаренко, 2013

цитратной кислоты, а также сравнительный анализ поведения этих металлов в тиокарбамидно-цитратных растворах. Введение в электролиты цитратной кислоты способствует стабилизации растворов, а её общеизвестное активное биологическое действие позволяет расширить диапазон практического использования изучаемых электрохимических процессов.

Методика проведения эксперимента.

Электродные процессы изучали в стандартной электрохимической ячейке типа ЯСЭ-2, в которой анодное и катодное пространства разделяются пористой мембраной. В качестве электрода сравнения использовали хлоридно-серебряный электрод. Полученные значения электродных потенциалов пересчитывали относительно нормального водородного электрода. Вспомогательным электродом служил плоский платиновый электрод (марка Пл 99,9) с поверхностью 2 см^2 . Рабочие электроды из чистой меди (марка ММ), серебра (марка Ср 999,9) и золота (марка Зл 999,9) представляли собой элементы проволоки диаметром $0,15 \text{ см}$ с рабочей поверхностью $0,5 \text{ см}^2$. Непосредственно перед экспериментом поверхность электродов тщательно обезжиривали и химически активировали в стандартных растворах.

Поляризационные измерения осуществляли с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-1.1 с программатором ПР-8. Изменения тока и напряжения фиксировали на самопишущем приборе ЛКД-4. Величину силы электрического тока соотносили с рабочей площадью геометрической поверхности исследуемого образца металла.

Результаты эксперимента и их обсуждение.

Известно, что в растворах тиокарбамида металлы подгруппы меди образуют достаточно устойчивые комплексные соединения (табл.). Тиокарбамид является хорошим восстановителем и комплексообразующим реагентом для иона меди (II). В избытке реагента ионы меди (II) восстанавливаются до ионов меди (I), дающих прочные комплексные соединения. Цитратная кислота образует с Cu (II) различные комплексы в зависимости от pH среды. В кислой среде комплексообразование идет по карбоксильным группам.

Серебро также образует комплексы с тиокарбамидом и цитратной кислотой, причем в первом случае образуются комплексы катионного типа, а во втором – анионного. Для золота известно существование тиокарбамидных комплексов, в которых золото одновалентно. Это объясняется тем, что трехвалентное золото восстанавливается до металла лигандами, окислительно-восстановительный потенциал которых ниже $0,6 \text{ В}$, а для тиокарбамида окис-

лительно-восстановительный потенциал Au (III) составляет 0,42 В.

Таблица – Комплексные соединения меди, серебра, золота и их константы нестойкости (K_n) в растворах тиокарбамида и цитратной кислоты [2 – 5]

Металл	Тиокарбамид		Цитратная кислота	
	Комплекс	K_n	Комплекс	K_n
Cu(I)	[Cu{SC(NH ₂) ₂] ₂ (H ₂ O)] ⁺ [Cu{SC(NH ₂) ₂] ₃ ⁺ [Cu{SC(NH ₂) ₂] ₄ ⁺	—	—	—
Cu(II)	[Cu{SC(NH ₂) ₂ }] ²⁺ [Cu{SC(NH ₂) ₂] ₂ ²⁺ [Cu{SC(NH ₂) ₂] ₃ ²⁺ [Cu{SC(NH ₂) ₂] ₄ ²⁺	10 ⁻⁹ 2·10 ⁻¹¹ 3,2·10 ⁻¹³ 4·10 ⁻¹⁵	[Cu(H ₂ C ₆ H ₅ O ₇)(H C ₆ H ₅ O ₇)] [Cu ₂ (C ₆ H ₇ O ₇) ₂] ²⁺ [Cu ₂ (C ₆ H ₇ O ₇)] ³⁺ [Cu ₂ (C ₆ H ₇ O ₇)(HC ₆ H ₇ O ₇)] ³⁺	10 ⁻⁴ 10 ^{-5,8} 10 ^{-5,07} 10 ^{-10,8}
Ag(I)	[Ag{SC(NH ₂) ₂] ₃ ⁺	10 ^{-13,05}	[Ag ₂ (C ₆ H ₅ O ₇)] ⁻ [Ag ₃ (C ₆ H ₄ O ₇) ₂] ⁵⁻	10 ^{-7,1} 10 ^{-9,9}
Au(I)	[Au{SC(NH ₂) ₂] ₂ ⁺	3,2·10 ⁻²⁶	—	—

Поэтому при анодной поляризации указанных металлов в нейтральных и кислых тиокарбамидных растворах наблюдается их электрохимическое растворение, в котором важную роль играет состав применяющегося электролита и концентрация его компонентов.

На рис. 1 представлены анодные поляризационные зависимости, снятые на медном, серебряном и золотом электродах в водных растворах тиокарбамида (кр. 1, 3, 5) и в смеси тиокарбамида и цитратной кислоты (кр. 2, 4, 6).

Следует отметить, что стационарный потенциал меди в 0,1 молярном растворе цитратной кислоты (pH = 2,5) равен 0,161 В. Анодная поляризация электрода в интервале потенциалов до 2 В не вызывает ионизации меди, что выражается в отсутствии роста анодного тока. Это говорит о том, что электрохимического растворения меди в растворе цитратной кислоты указанной концентрации не происходит.

В 0,1 молярном растворе тиокарбамида (pH = 5,5) смещение потенциала меди от стационарного значения -0,295 В сопровождается незначительным переходом меди в раствор и малыми плотностями тока (0,1 – 0,3 мА/см²), т.е. активного растворения меди в данном случае (кр. 1) не наблюдается. Однако присутствие в растворе одновременно и цитратной кислоты, и тиокарбамида (pH = 2,5) резко изменяет характер поляризационной кривой растворения меди (кр. 2). Регистрируемый стационарный потенциал медного электрода равен -0,3 В. Смещение потенциала электрода под током приводит к плавному

увеличению плотности тока. При потенциале +0,7 В достигается предельная анодная плотность тока, равная $3,5 \text{ mA/cm}^2$. При дальнейшей поляризации электрода анодная плотность тока снова растёт. Перегиб кривой свидетельствует об изменении характера анодного процесса и смене протекающих электрохимических реакций. Первый участок на кр. 2 (до $j_{\text{пр.}}$) указывает на ионизацию меди с образованием Cu (I) , а второй (после $j_{\text{пр.}}$) – на дальнейшее окисление до Cu (II) .

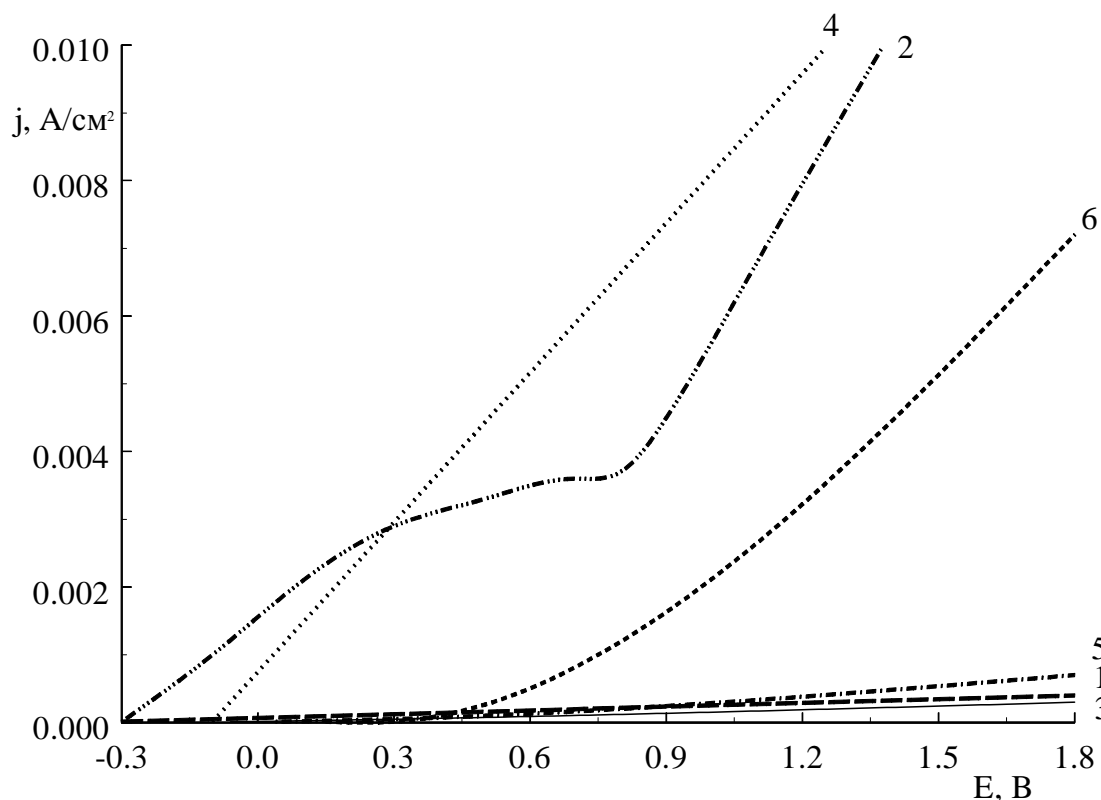


Рис. 1 – Анодные потенциодинамические зависимости, снятые на Cu , Ag и Au в тиокарбамидных и тиокарбамидно-цитратных растворах при $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ и $v_p = 10^{-2} \text{ B/c}$: 1 – Cu , $0,1 \text{ M SC(NH}_2)_2$; 2 – Cu , $0,1 \text{ M SC(NH}_2)_2$, $0,1 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 3 – Ag , $0,1 \text{ M SC(NH}_2)_2$; 4 – Ag , $0,5 \text{ M SC(NH}_2)_2$, $0,1 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; 5 – Au , $0,5 \text{ M SC(NH}_2)_2$; 6 – Au , $0,5 \text{ M SC(NH}_2)_2$, $0,1 \text{ M C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

Из полученных данных видно, что активное растворение меди стимулируется: во-первых, кислой средой раствора и, во-вторых, присутствием сильного комплексообразующего реагента – тиокарбамида. Взаимодействие цитратной кислоты и тиокарбамида позволяет меди интенсивно растворяться с образованием устойчивых комплексных соединений Cu (I) и Cu (II) .

Для определения кинетических характеристик и природы лимитирующей стадии проведена обработка кр. 2 (рис. 1) в координатах, соответствующих электрохимической, диффузионной и смешанной кинетике. Наибольшая

линейность для точек, выбранных на начальном участке кривой до достижения предельной плотности тока, соблюдается в координатах диффузионной кинетики. Это говорит о том, что торможение реакции $\text{Cu} - e^- \rightarrow \text{Cu}^+$ вызвано в первую очередь торможением стадии отвода образующихся ионов одновалентной меди в объём электролита.

Интерпретация кр. 2 (рис. 1) в координатах электрохимической кинетики показала, что существует начальный прямолинейный участок, из которого можно рассчитать коэффициент b уравнения Тафеля и число электронов z , принимающих участие в реакции. Рассчитанные значения равны: $b = 0,55 \text{ В}$ и $z = 0,89$. Округляя z до 1, получаем, что медь растворяется с отдачей одного электрона. А это значит, что в растворе образуются комплексы меди (I) типа $[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$. Также получены значения плотности тока обмена анодной реакции $j_o = 6,73 \cdot 10^{-6} \text{ А/см}^2$ и коэффициент переноса заряда $\beta = 0,12$.

Для изучения протекающих анодных реакций на серебре в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах, в качестве фонового электролита использовался раствор тиокарбамида концентрации $0,1 \text{ моль/дм}^3$. На кр. 3 (рис. 1) показано анодное поведение серебра в его растворе. Стационарный потенциал серебряного электрода равен $-0,06 \text{ В}$. Как видно из полученной поляризационной зависимости, с увеличением анодной поляризации растет плотность тока, характеризующая скорость анодного растворения серебра.

На кр. 4 (рис. 1) приведена анодная поляризационная зависимость, снятая на серебряном электроде в кислом тиокарбамидно-цитратном электролите. Регистрируемый стационарный потенциал серебра в данном растворе составляет $-0,148 \text{ В}$. Поляризация серебряного анода приводит к линейному росту плотности тока во всем интервале поляризации, при этом не отмечается выделения кислорода.

В работе установлено влияние концентрации тиокарбамида на анодное поведение серебра в его растворах с концентрациями тиокарбамида $0,1 \div 0,5 \text{ моль/дм}^3$ (рис. 2). С увеличением концентрации тиокарбамида при одном и том же потенциале поляризации растет плотность тока, характеризующая скорость анодного растворения серебра. Зависимость плотности тока от концентрации не является прямолинейной, так как на скорость растворения серебра в данном случае, по-видимому, влияют ограничения по растворимости самого тиокарбамида и включающих его комплексных соединений серебра. Однако, если из начального участка зависимости графически рассчитать отношение $\Delta \lg j_a / \Delta \lg C$, равное порядку химической реакции по

тиокарбамиду, то эта величина составляет ≈ 1 . То есть можно предположить, что первой стадией электрохимического окисления серебра в тиокарбамидном растворе является следующая реакция:



вслед за которой происходит присоединение двух молекул тиокарбамида:

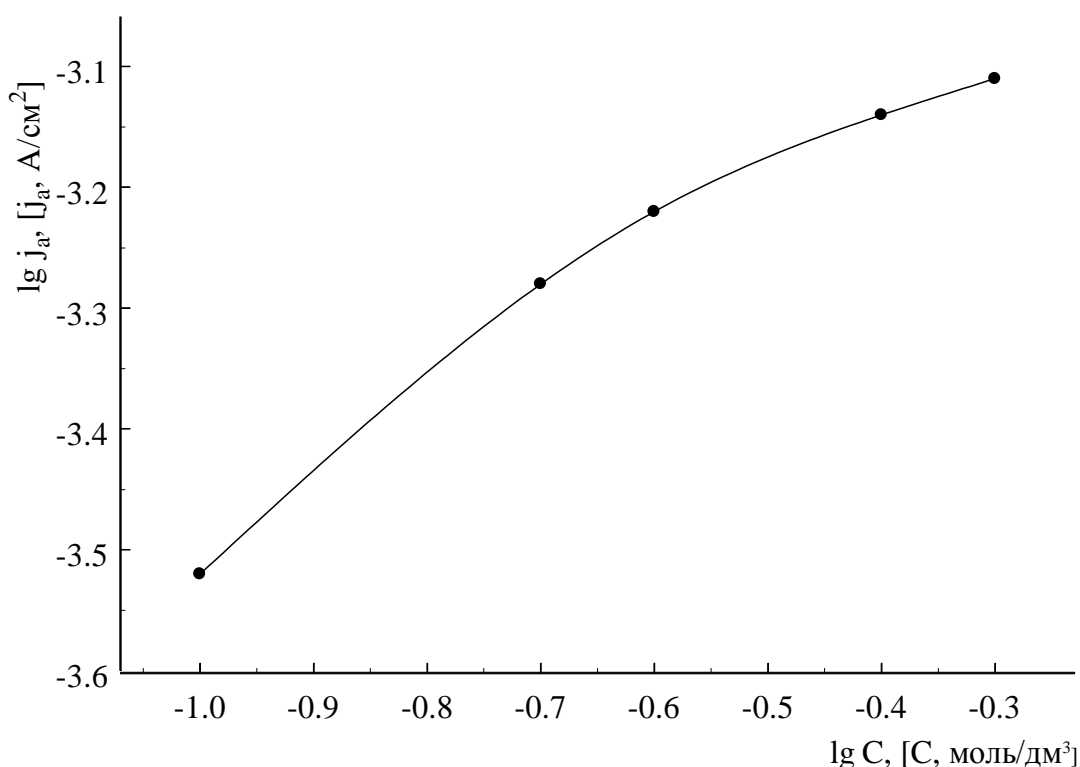
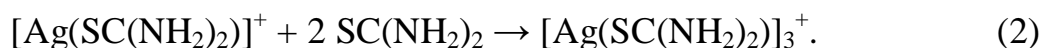
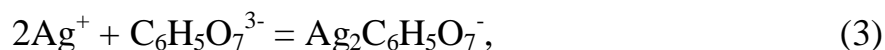
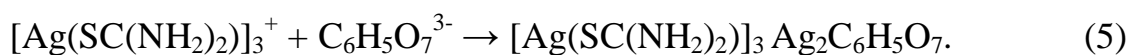


Рис. 2 – Зависимость скорости анодного растворения серебра в потенциостатическом режиме от концентрации тиокарбамида в водном растворе электролита

В цитратном растворе происходит образование комплекса серебра в соответствии с уравнениями реакций:



Также можно предположить, что при растворении серебра в кислом тиокарбамидно-цитратном электролите ионы металла связываются в смешанный комплекс с обоими лигандами – с тиокарбамидом и цитрат-анионом:



На кр. 5 (рис. 1) представлена анодная поляризационная потенциодинамическая зависимость, снятая на золотом электроде в растворе тиокарбамида. Стационарный потенциал, регистрируемый на золоте в данном растворе, составляет +0,04 В. В условиях анодной поляризации смещение электродного потенциала приводит к линейному росту плотности тока на золоте. В рассматриваемой области потенциалов золото растворяется без перехода в пассивное состояние, однако с небольшой скоростью (до 0,001 А/см²).

На кр. 6 (рис. 1) приведена анодная поляризационная потенциодинамическая зависимость, снятая на золоте в тиокарбамидно-цитратном растворе. Стационарный потенциал составляет +0,14 В, что несколько положительнее стационарного потенциала золотого электрода в растворе тиокарбамида без кислоты. Анодная поляризационная зависимость на золоте также имеет линейный вид, однако плотность тока, характеризующая скорость анодного растворения золота, принимает более высокие значения (примерно на порядок выше) в сравнении с фоновым раствором тиокарбамида. Кроме того, отчетливо прослеживается потенциал активации золота (около 0,25 ÷ 0,28 В). Это говорит о том, что цитратная кислота стимулирует анодное растворение золота, вероятно за счет образования хорошо растворимых продуктов реакции – цитратов или комплексов смешанного типа, аналогичных комплексным соединениям серебра в тиокарбамидно-цитратном растворе.

Для уточнения природы лимитирующей стадии процесса анодного растворения золота кр. 6 (рис.1) была обработана в координатах электрохимической, диффузионной и смешанной кинетики. Установлено, что полностью линейной зависимости для перенапряжения реакции от логарифмов плотностей тока не наблюдается ни в одной из систем координат. Из этого следует, что наиболее значительный вклад в кинетику анодного процесса может вносить последующая химическая реакция. При перенапряжении до 0,1 В рассчитанный тафелевский коэффициент b равен 0,1125 В, а соответственно число электронов, принимающих участие в анодной реакции при $\beta = 0,5$, составляет 1,04. Это согласуется с известными данными о том, что в кислых тиокарбамидных растворах золото образует комплексные соединения, в которых оно одновалентно, по реакции



Выводы:

Таким образом, в тиокарбамидно-цитратных растворах металлы подгруппы меди анодно растворяются за счет образования комплексных соединений. Наличие в растворе двух лигандов органической природы стимулирует активное растворение меди, серебра и золота и способствует образованию в растворе комплексов этих металлов смешанного типа. Существенное различие в значениях потенциалов растворения металлов и в свойствах комплексных соединений создает предпосылки для использования полученных результатов для различных технологических целей в получении и комплексной переработке ценного металлического сырья.

Список литературы: 1. Бек Р.Ю. Исследование электроосаждения золота, серебра и меди из тио-мочевинных и цианистых электролитов на обновляемом электроде: автореф. дис. на соискание уч. степени докт. хим. наук: спец. 02.00.05 “Электрохимия” / Р.Ю. Бек. – М., 1978. – 32с. 2. Паддефет Р. Химия золота / Р. Паддефет; [пер. с англ. П.А. Чельцова-Бебутова]. – М.: Мир, 1982. – 258 с. 3. Бусев А.И. Аналитическая химия золота / А.И. Бусев, В.М. Иванов. – М.: Наука, 1973. – 274 с. 4. Пятницкий И.В. Аналитическая химия серебра / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан. – М.: Наука, 1975. – 264 с. 5. Подчайнова В.Н. Аналитическая химия меди / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. – М.: Наука, 1990. – 280 с.

Поступила в редколлегию 10.06.13

УДК 621.357.7

Анодное поведение металлов подгруппы меди в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах / О.Л. СМЕРНОВА, Ю.Л. КУТЕНКО, Е.С. ЛАЗАРЕНКО // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 121 – 128. – Бібліогр.: 5 назв.

В роботі розглянуто процеси електрохімічного розчинення міді, срібла і золота в тиокарбамидних розчинах із додаванням цитратної кислоти. Встановлено утворення комплексних сполук металів в цих розчинах, вивчено основні кінетичні закономірності анодних процесів, показано вплив органічних речовин на швидкість розчинення металів.

Ключові слова: анод, розчинення, мідь, срібло, золото, тиокарбамид, цитратна кислота, потенціал, густина струму.

The processes of electrochemical dissolution of copper, silver and gold in thiocarbamide solutions in the presence of citrate acid are considered in the paper. The formation of metal complexes, the basic kinetic laws of the anodic processes are studied, the effect of organic substances on the dissolution rate is shown in the paper.

Keywords: anode, dissolution, copper, silver, gold, thiocarbamide, citrate acid, potential, current density.

В.В. ШТЕФАН, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХП»,

О.Ю. СМИРНОВА, асп., НТУ «ХП»,

Г.В. СТЕЦЕНКО, студ., НТУ «ХП»

ОДЕРЖАННЯ ЦЕРІЙВМІСНИХ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ

В статті представлені сучасні технології створення церійвмісних каталітичних систем. Випробування зразків проведені в умовах перебігу реакцій безполуменевого окиснення бензолу та окиснення CO до CO₂. Встановлено каталітичну активність церійвмісних оксидних шарів для обох модельних реакцій. Проведено порівняльний аналіз експериментальних каталізаторів із світовими аналогами.

Ключові слова: церій, каталітична активність, оксидування, морфологія, продуктивність, титан, бензол, ступінь конверсії, елімінування, екотехнологія.

На сьогоднішній день серед найбільш актуальних завдань сучасної науки та техніки є розробка нових технологій нанесення високоефективних і надійних покриттів для захисту та зміцнення металевих виробів, спрямований синтез тонких плівок заданого складу та кристалічної структури на поверхні металів та сплавів, створення електродних каталітично активних матеріалів для використання в різноманітних технологічних середовищах, що потребують підвищення вимог до конструкційних матеріалів. Досить перспективними в цьому напрямку представляються церійвмісні високо каталітичні системи та їх здатність до елімінування токсичних речовин широкого спектру. Використання таких матеріалів з розвиненою поверхнею відкриває широкі можливості для приготування багатокomпонентних оксидних каталізаторів та носіїв нового покоління, тому є обумовленим явищем сьогодення.

Мета дослідження – створення високоефективних багатокomпонентних Ti/Ti-Ce, Ti/Ti-Ce-Zr, Ti/Ti-Ce-Zr-Cu оксидних каталітичних систем для модельних процесів високотемпературного безполуменевого окиснення бензолу та окиснення CO до CO₂; порівняльне вивчення їх ступеня конверсії, продуктивності та швидкості реакції з каталізаторами, що містять в своєму елементному складі сполуки Pd, Co, Ni, Mn, Cu та V.

Одним з перспективних методів одержання високоякісних церієвих каталізаторів вважається метод мікродугового оксидування, в основі якого лежить анодний процес нарощування оксидних плівок на металі з унікальним

комплексом властивостей, і також дозволяє одержувати оксидні шари заданого складу та товщини.

Для проведення експерименту використовували зразки, які підлягали попередній механічній обробці та промивці. Сумарна площа металевих зразків склала 35,65 см². Оксидні плівки на титані одержані мікродуговим оксидуванням в сульфатному електроліті. До складових частин лабораторної схеми установки входили: джерело струму Б5-50, комірка з електролітом, два електроди (титановий та вуглецева сталь), система водяного охолодження, мілівольтметр та міліамперметр. Температура електроліту підтримували в інтервалі 15 – 20 °С, тривалість експерименту 30 хвилин.

Методом рентгенофлуоресцентного аналізу встановлено, що вміст церію в оксидному покритті становив 5 – 7 %. Випробування одержаного церійвмісного каталізатора проводили для модельної реакції високотемпературного безполуменевого окиснення бензолу за допомогою газоаналізатора марки «Інфракар», термометра марки DER-EE. Робочий розчин – бензол «4D».

Насипний об'єм каталізатора складав 10 мл. Максимальна температура – 500 °С. Швидкість окиснення, продуктивність реакції та ступінь конверсії на каталізаторі розраховували за формулами:

$$V = \frac{C_{вх} - C_{вих}}{F_{кат} \cdot \tau_{контакту}} \quad (1)$$

де $C_{вх}$ та $C_{вих}$ – вхідна та вихідна концентрація газу відповідно, г/м³; $F_{кат}$ – площа каталізатора, см²; $\tau_{контакту}$ – час контакту реакційної речовини з каталізатором, с.

$$P = \frac{\alpha_{500^{\circ}C}}{F_{кат} \cdot \tau_{контакту}} \quad (2)$$

де $\alpha_{500^{\circ}C}$ - ступінь конверсії при температурі 500 °С, %

$$\alpha = \left[\frac{(C_{вх} - C_{вих})}{C_{вх}} \right] \cdot 100\% \quad (3)$$

де α – ступінь конверсії, %

На основі експериментальних даних здійснили порівняльне дослідження каталізатора, що тестували, з каталізаторами, до елементного складу яких входять сполуки Pd, Ni, Co, Mn, Cu та V, для них одержані розрахунки швидкості окиснення (формула 1), продуктивності реакції (формула 2) та ступеня конверсії (формула 3).

Візуалізація відмінностей мікрорельєфів церійвмісного (рис. 1) та паладієвого каталізаторів (рис. 2) демонструє переваги першого [1].

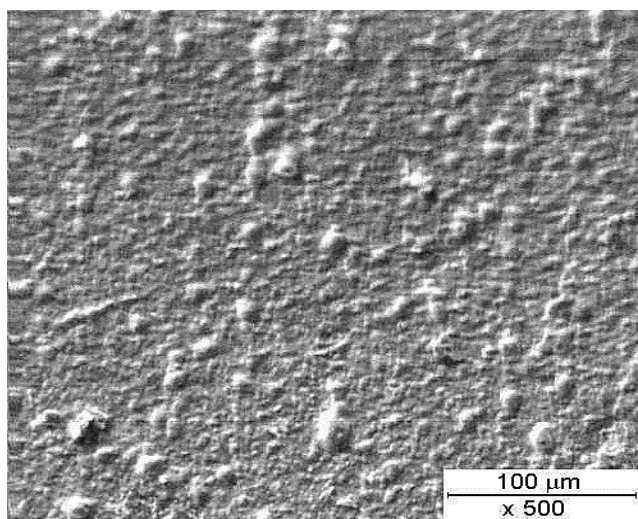


Рис. 1 – Морфологія поверхні паладієвого каталізатора

На основі минулих досліджень [3] виявили, що пірофосфатний електроліт сприяє покращенню адгезійних властивостей покриття та може слугувати для попередньої обробки зразків з метою отримання високорозвиненої поверхні.

Наступні зразки каталізаторів, площа яких складала 4 см², підлягали попередній обробці в пірофосфатному електроліті. Робоча густина струму 2 А/дм², кінцева напруга 115 В, тривалість електролізу 30 хвилин. Оксидна плівка мала мармурове забарвлення (сіре), що говорить про вміст рутильної та анатазної фаз. Термохімічну обробку здійснювали в залежності від хімічного складу вихідних розчинів, що проявляється в нанесенні на зразки гідроксидів церію, одержаних із сульфатних та нітратних солей цього металу з варіюванням каталітично активних домішок у вигляді гідроксидів міді та цирконію.

Після нанесення покриття зразки підлягали температурній обробці при 400 °С протягом трьох годин в печі марки SNOL 30/1110 з програматором. Випробування зразків проводили для модельної реакції окиснення CO до CO₂ в установці проточного типу в інтервалі температур 210 – 500 °С.

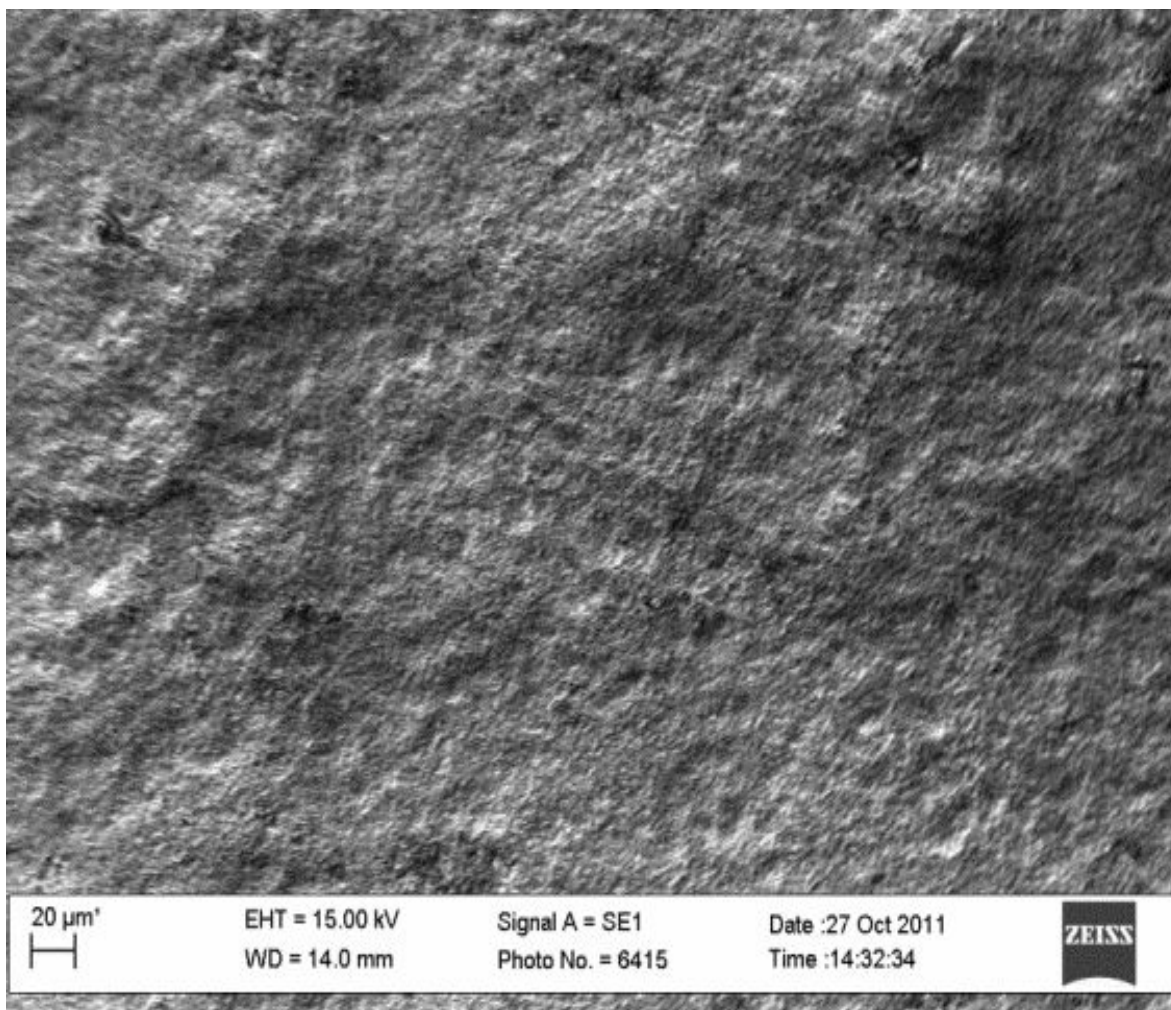


Рис. 2 – Морфологія поверхні церійвмісного каталізатора

Концентрація суміші газу та повітря складала 1 %. Ступінь конверсії реагентів розраховували за формулою (формула 3).

Результати проведених досліджень свідчать, що церійвмісні каталітичні системи, одержані електрохімічним та термохімічним методом, характеризуються високою каталітичною активністю та стабільністю. В процесі дослідження встановили, що каталізатори проявляють високу ступінь конверсії в обох модельних реакціях, підвищують швидкість перебігу реакцій та продуктивність виходу цільової сполуки. На порівняльній діаграмі каталізаторів в реакції безполуменового окиснення бензолу (рис. 3) для церійвмісної оксидної системи ступінь конверсії складає 52 %, що перевищує якісні показники Cu, Ni, Mn та V- оксидних каталізаторів.

Залежність ступеня конверсії від температури в реакції окиснення CO до CO₂ (рис. 4) характеризує поведінку каталізаторів отриманих термохімічним методом з варіюванням каталітично активних домішок. Для каталізаторів складу Ti/TiO_x·CeO_y·ZrO_z та Ti/TiO_x·CeO_y·ZrO_z·CuO_n, на які нанесено гідро-

кисици церію, що одержали із розчину нітрату, відзначаються високою каталітичною активністю [2].

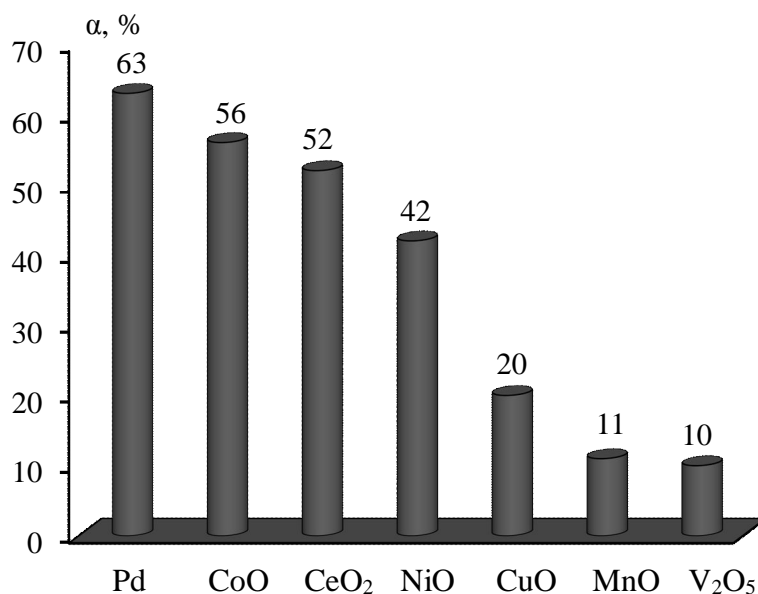


Рис. 3 – Порівняльна діаграма каталізаторів за ступенем конверсії для реакції безплатуменевого окиснення бензолу

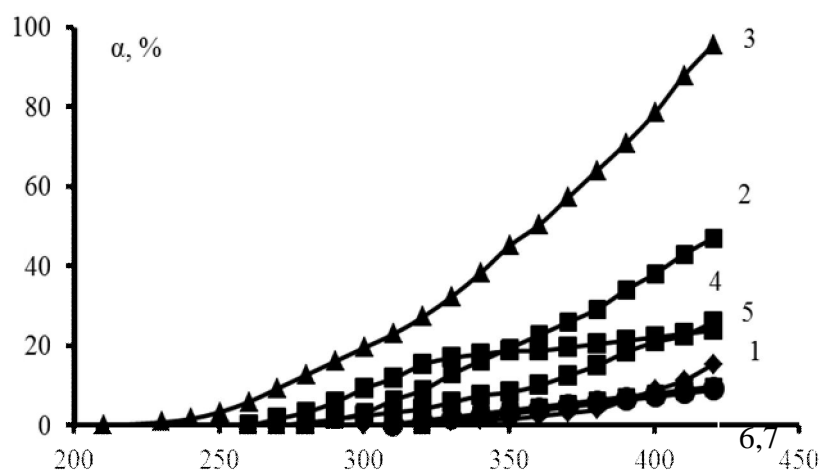


Рис. 4. Температурні залежності конверсії CO в реакції окиснення CO на різних каталітичних системах: 1 – $Ti/TiO_x \cdot CeO_y$, 2 – $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z$, 3 – $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z \cdot CuO_n$, 4 – $Ti/TiO_x \cdot 0,1CeO_y \cdot 0,1ZrO_z$, 5 – $Ti/TiO_x \cdot CeO_y$, 6 – $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot CuO_n$

Каталізатори складу $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot CuO_n$ та $Ti/TiO_x \cdot CeO_y \cdot ZrO_z \cdot CuO_n$ демонстрували низьку ефективність, що пов'язано зі зменшенням кількості кисневих вакансій в ґратці каталізатора внаслідок присутності в покритті міді. Каталізатори складу $Ti/TiO_x \cdot CeO_y$, оксидні покриття яких одержали з розчинів нітратів та сульфатів окремо, за характером поведінки відрізняються незначно. Відсутність каталітично активних домішок у вигляді гідроксидів ци-

рконію та міді негативно впливає на кількість рухливого граткового кисню, а отже і на кисневу ємність, що проявляється в низькому ступені конверсії.

Результати проведених систематичних досліджень закономірностей перебігу реакцій високотемпературного безполуменевого окиснення бензолу та окиснення СО до СО₂ в газових сумішах на оксидних каталізаторах показали, що титановий каталізатор, у складі якого присутній оксид церію характеризуються стабільними та активними властивостями [3].

Встановлено, що церійвмісні каталізатори одержані електрохімічним та термохімічним методом проявляють високу каталітичну активність та продуктивність, забезпечують високу ступінь конверсії. Вивчені каталітичні системи характеризуються високими показниками ефективності у порівнянні з іншими вже відомими каталізаторами-аналогами. Відповідно отриманим експериментальним даним, церійвмісні каталітичні системи можуть бути адаптовані для новітніх технологій елімінування токсичних речовин та вихлопних газів, що у майбутньому забезпечить створення нових екотехнологій. Вирішення цієї задачі можна розглядати як наступний крок в напрямку реалізації складних стадій технологічного ланцюга в створенні нових каталітично активних сполук та матеріалів на їх основі для потреб хімії та хімічної технології.

Список літератури: 1. Руднев В.С. Получение плазменно-электролитическим оксидированием титана композиций $ZrO_2 + TiO_2 + CeO_x/Ti$ и исследование их характеристик / [В.С. Руднев, Т.П. Яровая, П.М. Недозоров и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Том 47. – № 5. – С. 517 – 524. 2. Иванова А.С. Физико-химические и каталитические свойства систем на основе CeO_2 / А.С. Иванова // Кинетика и катализ. – 2009. – Том 50. – № 6. – С. 831 – 849. 3. Штефан В.В. Кинетика формирования церий- и вольфрамсодержащих МДО-покрытий на титане / В.В. Штефан, С.В. Шевякин, А.Ю. Смирнова // Вопросы хим. и хим. техн. – 2011. – № 4(2). – С. 292 – 295.

Надійшла до редколегії 13.04.13

УДК 621.35

Одержання церійвмісних каталітичних систем / В.В. ШТЕФАН, О.Ю. СМІРНОВА, Г.В. СТЕЦЕНКО // Вісник НТУ «ХП» – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 129 – 135. – Бібліогр. 3 назв.

В статье представлены современные технологии создания церийсодержащих каталитических систем. Испытания образцов проведены в условиях протекания реакций беспламенного окисления бензола и окисления СО до СО₂. Установлено каталитическую активность церийсодержащих ок-

сидных слоев для обеих модельных реакций. Проведен сравнительный анализ экспериментальных катализаторов с мировыми аналогами.

Ключевые слова: церий, каталитическая активность, окислирование, морфология, производительность, титан, бензол, степень конверсии, элиминирование, экотехнология.

In article the modern technologies of formation the catalytic systems, which contain cerium, are presented. In conditions of behavior the flameless oxidation of benzol and the oxidation CO to CO₂ reactions, tests of the samples were provided. The catalytic activity of the oxide layers, which contain cerium, for both model reactions is fixed. A comparative analysis of the experimental catalysts with the world analogs is accomplished.

Keywords: cerium, catalytic reactivity, oxidation, morphology, capability, titanium, benzol, conversion level, elimination, environmentally friendly technology.

УДК 66.02

В.И. ТОШИНСКИЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",
А.Н. ДУБОВЕЦ, канд. техн. наук, доц., УИПА, Харьков,
И.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",
М.А. ПОДУСТОВ, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",
Т.П. КАЧОМАНОВА, студент, НТУ "ХПИ"

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫХОДНЫХ СИГНАЛОВ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СРЕДСТВ КОНТРОЛЯ И РЕГУЛИРОВАНИЯ КАК МЕТОД ИХ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ

В статье рассмотрены вопросы математического моделирования выходных сигналов контрольно-измерительных приборов для их совершенствования. Предложенный метод является универсальным, имеет множество положительных особенностей. Применение данного метода позволяет эффективно развивать творческое воображение студентов благодаря легкости усваиваемости и использования только алгебраических преобразований исходных формул различных методов измерения.

Ключевые слова: моделирование, пьезометрический, поплавковый, радиоизотопный, уровень, метод, плотность, чувствительность.

Известно, что рабочим органом любой системы автоматического контроля, сигнализации и регулирования является чувствительный элемент, в основе которого лежит конкретный закон. Указанный закон выражает в математической форме измеряемую (регулируемую) величину через совокуп-

© **В.И. Тошинский**, А.Н. Дубовец, И.И. Литвиненко, М.А. Подустов, Т.П. Качоманова, 2013

ность других величин, которые или постоянны или подлежат измерению. При этом данный закон однозначно определяет (задает) вид чувствительного элемента, его конструктивные особенности.

Например, при измерении уровня пьезометрическим уровнемером чувствительный элемент «реализует» формулу

$$P = H\rho g \quad (1)$$

где P – давление на глубине погружения измерительной (пьезометрической) трубки в контролируемую жидкость; ρ – плотность жидкой среды; g – ускорение свободного падения.

Из (1) следует, что $H = P/\rho g$ и что на результат измерения H влияет сопутствующая величина – ρ и дополнительная (методическая) погрешность при измерении H не возникает только в том случае, если $\rho = const$. Таким образом, формула (1) является математической моделью выходного сигнала чувствительного элемента, которая одновременно указывает на зависимость указанного сигнала (и результата измерения уровня) от плотности контролируемой жидкой среды, что при изменении ρ может приводить к недопустимым дополнительным (методическим) погрешностям измерения.

Но тогда можно предположить, что имеется возможность преобразования исходной математической модели (формула 1) до получения такого ее вида, когда плотность контролируемой среды ρ не оказывает влияния на результат измерения уровня H . Данный метод привлекателен тем, что исходную формулу средства измерения можно преобразовывать на основе выдвинутой идеи и правил математики до тех пор, пока она не будет соответствовать целевому назначению. Такой подход позволяет не разрабатывать чувствительный элемент средства измерения до тех пор, пока не создана математическая модель его выходного сигнала, отвечающего целевым требованиям.

Например, необходимо разработать чувствительный элемент поплавкового регулятора уровня жидких сред, результаты регулирования которого не будут зависеть от их плотности (в том числе непрерывно изменяющейся) при любых ее значениях. Выходной сигнал чувствительного элемента поплавкового регулятора уровня (с плавающим поплавком) описывается формулой

$$H_{\Pi} = P_{\Pi}/S_{\Pi}\rho g \quad (2)$$

где H_{Π} – глубина погружения плавающей поплавка в жидкую среду; P_{Π} – выталкивающая сила, действующая на поплавок; S_{Π} – площадь поперечного сечения цилиндрического поплавка.

Одна из идей исключения зависимости выходного сигнала поплавка от плотности контролируемой среды «предлагает» исключение ρ из формулы (2), что можно обеспечить посредством его выражения в указанной формуле через другие величины. Тогда будем иметь

$$\rho = p_n / h_n s_n g \quad (3)$$

где p_n – выталкивающая сила, действующая на поплавок; h_n – глубина погружения поплавка в жидкую среду; s_n – площадь поперечного сечения поплавка.

Подставляя (3) в (2), получим:

$$H_{\Pi} = P_{\Pi} h_n s_n / S_{\Pi} p_n \quad (4)$$

Из (4) следует, что чувствительный элемент, в математической модели которого отсутствует ρ должен состоять из двух поплавков. Предполагая, что $P_{\Pi} = p_n$ (это один из вариантов предлагаемых идей), получим $H_{\Pi} / S_{\Pi} = h_n s_n$, что возможно, если, например,

$$H_{\Pi} < h_n, S_{\Pi} > s_n \quad (5)$$

Условие (5) осуществимо, если плавающие поплавки при выбранных S_{Π} и s_n погружены в жидкую среду на разные глубины H_{Π} и h_n , при которых $P_{\Pi} = p_n$.

Простейшая реализация конструкции чувствительного элемента регулятора приведена на рис. 1.

Очевидно, что если при $H_{зд}$:

$$(P_{\Pi} = H_{\Pi} S_{\Pi} \rho g) = (p_n = h_n s_n \rho g), \quad (6)$$

то выходной сигнал преобразователя 5 равен 0 ($E = 0$).

Если в объекте изменится плотность жидкой среды, то уравнение (6)

будет иметь вид

$$[P_{\Pi} = H_{\Pi} S_{\Pi} (\rho \pm \Delta\rho)g] = [p_n = h_n s_n (\rho \pm \Delta\rho)g] \quad (7)$$

Из (7) следует, что при любой плотности и любом ее изменении выходной сигнал чувствительного элемента регулятора (ЧЭР) остается постоянным, т.е. значение выходного сигнала ЧЭР не зависит от плотности контролируемой жидкой среды, а формула (6) имеет по существу вид $H_{\Pi} S_{\Pi} = h_n s_n$ (при $P_{\Pi} = p_n$).

Если $H_{зд}$ возрастет на ΔH , то $(H_{\Pi} + \Delta H)S_{\Pi} > (h_n + \Delta H)s_n$, т.к. $S_{\Pi} > s_n$ и рычаг 3 повернется на оси 4 по часовой стрелке, что приведет к возникновению в измерительном преобразователе 5 выходного сигнала на уменьшение регулятором расхода жидкости, поступающей в объект или отключение подачи жидкости в объект.

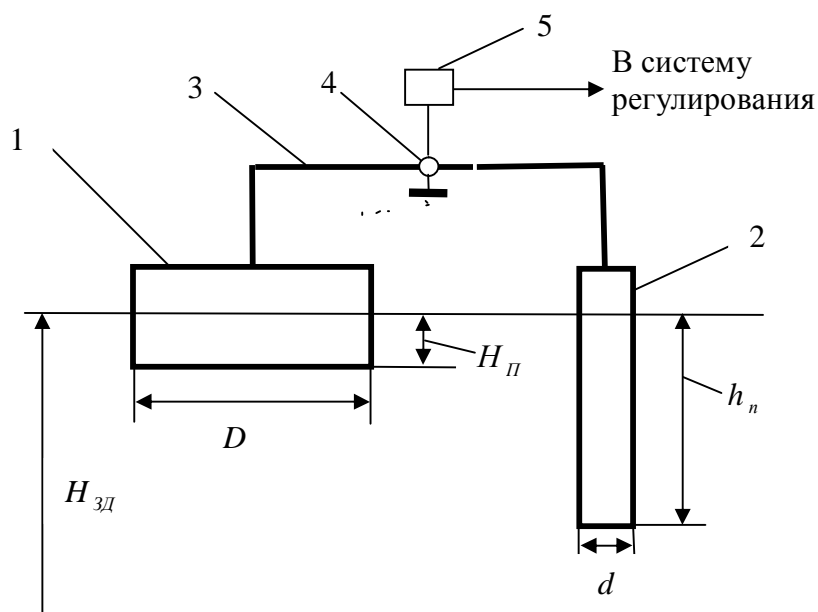


Рис. 1 – Конструкция чувствительного элемента регулятора: $H_{зд}$ – заданный регулятору уровень жидкости в технологическом объекте; 1 – цилиндрический поплавок с большей площадью поперечного сечения; 2 – цилиндрический поплавок с меньшей площадью поперечного сечения; 3 – П-образный равноплечный рычаг; 4 – ось, на которой установлен рычаг; 5 – преобразователь угла поворота рычага в унифицированный выходной сигнал чувствительного элемента.

Если $H_{зд}$ уменьшится на ΔH , то $(H_{\Pi} - \Delta H)S_{\Pi} < (h_n - \Delta H)s_n$, т.к. $S_{\Pi} > s_n$, то рычаг 3 повернется на оси 4 против часовой стрелки, что приведет к возник-

новении в измерительном преобразователе 5 выходного сигнала на увеличение регулятором расхода жидкости, поступающей в технологический объект.

Следовательно, спроектированный на основе математического моделирования чувствительный элемент регулятора, состоящий из двух поплавков, обеспечивает независимость результатов регулирования от плотности жидкой среды.

Но это возможно, во-первых, при наличии двух поплавков «включенных» встречно и, во-вторых, при обязательном условии $H_1 S_1 = H_2 S_2$ при $S_1 > S_2$, $H_1 < H_2$ и $P_1 = P_2$.

Справедливость эффективности метода преобразования формул (математических моделей), выходного сигнала чувствительных элементов регуляторов уровня подтверждается возможностью получения вышеуказанного результата использованием другой «идеологии» преобразования исходных математической модели.

Так как при наличии двух поплавков, на которые действуют соответственно выталкивающие силы $P_1 = H_1 S_1 \rho g$ и $P_2 = H_2 S_2 \rho g$, то при $S_1 > S_2$ и $H_1 < H_2$ и $P_1 = P_2$ отношение $P_1 / P_2 = 1$. Но тогда регулятор уровня должен содержать кроме двух поплавков два измерительных преобразователя, измеряющих значения P_1 и P_2 , блок для измерения соотношения P_1 / P_2 с унифицированным выходом на регулирование (рис. 2).

Чувствительный элемент регулятора реагирует на изменение уровня жидкой среды относительно заданного уровня $H_{зд}$ подобно конструкции, представленной на рис. 1, его отличие в том, что направленность реакции регулятора (увеличение или уменьшение) расхода в данном случае зависит от условий $P_1 / P_2 > 1$ или $P_1 / P_2 < 1$.

На основе анализа приведенных выше чувствительных элементов регуляторов уровня жидких сред, полученных посредством целевого математического моделирования, можно утверждать, что данный метод является эффективным средством, позволяющим еще до разработки конструктивного решения конкретного регулятора получить в виде математической модели конструкцию его чувствительного элемента с заданными функциональными признаками.

Естественно, возникает вопрос о возможности получения математической модели чувствительного элемента, прибора для измерения уровня жид-

ких сред, конструкция которого исключает зависимость от плотности указанных сред.

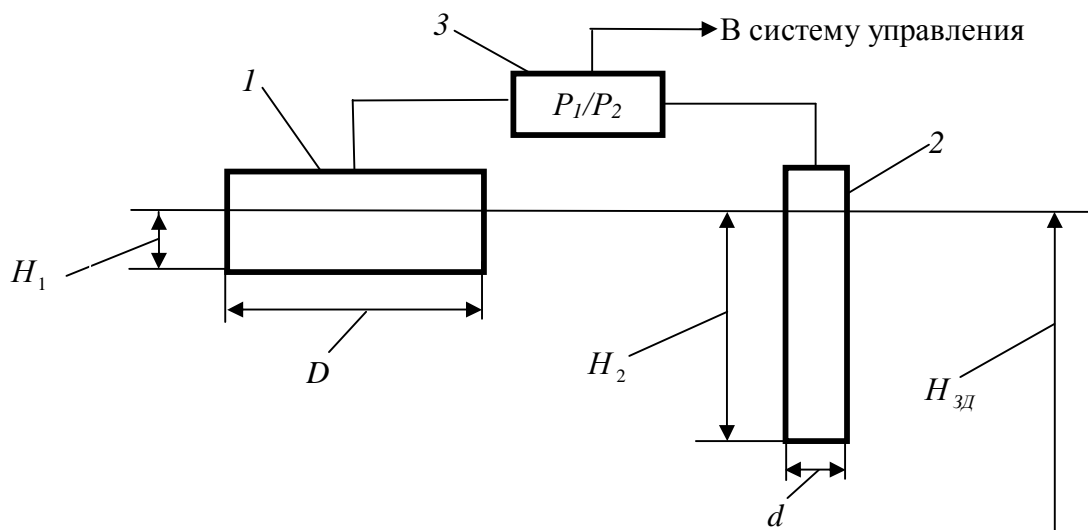


Рис. 2 – Регулятор уровня: 1 – поплавок с меньшей высотой и большей плотностью поперечного сечения $S_1 = \kappa D_1^2$; 2 – поплавок с большей высотой и меньшей площадью поперечного сечения $S_2 = \kappa d_2^2$; 3 – блок соотношения P_1/P_2 с унифицированным выходным сигналом.

Очевидно, что в данном случае чувствительный элемент уровнемера (ЧЭУ) должен содержать два поплавка, совокупный выходной сигнал которых представленный формулой – математической моделью, во-первых, не должен зависеть от плотности контролируемой среды и, во-вторых, быть пропорциональным текущему значению ее уровня в технологическом объекте.

Если ЧЭУ содержит два плавающих поплавка, то справедливо, что

$$P_1 = H_1 S_1 \rho g ; P_2 = H_2 S_2 \rho g \text{ и } P_1/P_2 = H_1 S_1 / H_2 S_2 \quad (8)$$

Для получения целевого результата возможны (как следует из 8) следующие варианты:

$$1) H_1 = H_2, S_1 = S_2; \quad 2) H_1 \neq H_2, S_1 = S_2; \quad 3) H_1 \neq H_2; S_1 \neq S_2. \quad (9)$$

Очевидно, что первый вариант неприемлем, т.к. приводит к 1 при любых конструктивных параметрах поплавков.

Второй вариант при $H_1 > H_2$ т.к. $H_2 = H_1 - \Delta H$ приводит к уравнению:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{H_1}{H_2} = \frac{H_1}{H_1 - \Delta H} \sqrt{a^2 + b^2} \quad (10)$$

В соответствии с (9) поплавки могут быть установлены в объекте только так, чтобы их верхние концы находились на одном уровне, в противном случае при уровне жидкой среды H_c в объекте в пределах $(H_1 - \Delta H)$ показания уровнемера будут равны 1.

Очевидно, что максимальное значение $H_c = H_1$, т.е. при заполнении объекта жидкой средой, H_c изменяется в пределах $(0 - H_1)$, поэтому чем больше H_1 тем меньше при $\Delta H = \text{const}$ отношение $H_1 / (H_1 - \Delta H)$, что обеспечивает, во-первых, независимость результатов измерения уровня жидкой среды от ее плотности и, во-вторых, соответствие каждому конкретному уровню H_c конкретное значение отношения $H_1 / (H_1 - \Delta H)$.

ЧЭУ в данном случае (рис. 3) должен состоять из двух поплавков 1 и 2 одинакового диаметра, один из которых на ΔH меньше другого, двух измерительных преобразователей 3, 4, измеряющих выталкивающие силы (P_1 и P_2) действующие на поплавки и блока деления (P_1 / P_2) 5, выходной сигнал которого пропорционален уровню контролируемой жидкой среды в объекте.. Унифицированный выход блока деления может передаваться по линии связи 6 на вход вторичного прибора 7 со шкалой, проградуированной в единицах измерения уровня.

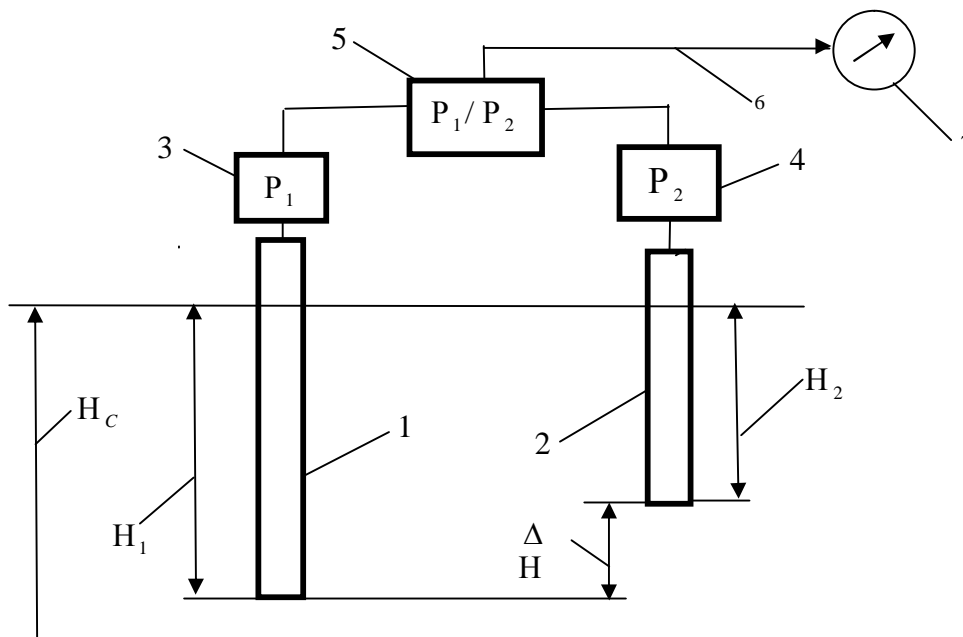


Рис. 3 – Уровнемер

Очевидно, что следует из рис. 3, разработанный уровнемер имеет существенный недостаток – наличие «мертвой зоны» - ΔH , в границах которой измерение уровня не осуществляется и которую невозможно осуществить при одинаковых диаметрах поплавков 1 и 2.

Но если высоты поплавков равны ($H_1 = H_2$), то измерение уровня жидкой среды при $S_1 = S_2$ вообще невозможно. Следовательно, в процессе математического преобразования выражения (8) необходимо найти такой ее вид, который обеспечивал бы функциональную зависимость $P_1/P_2 = f(H_c)$ во всем диапазоне изменения H_c .

Для получения указанной зависимости должно выполняться два условия $H_1 = H_2$ и $P_1/P_2 = f(H_c)$ в пределах $H_c = H_{1,2}$. Это возможно, если при любом конкретном H_c его значению будет соответствовать конкретное (и единственное) значение отношения P_1/P_2 . Данную зависимость можно записать

в виде $\frac{P_1}{P_2} = \frac{S_1 = const}{S_2 = S_1 + \Delta S}$ при условии, что

$$\Delta S = f(H_c) \quad (11)$$

Условия (11) реализуемо если, например, при равной высоте поплавков 1, один из них выполнен в виде цилиндра, а второй - в виде усеченного конуса (рис. 4).

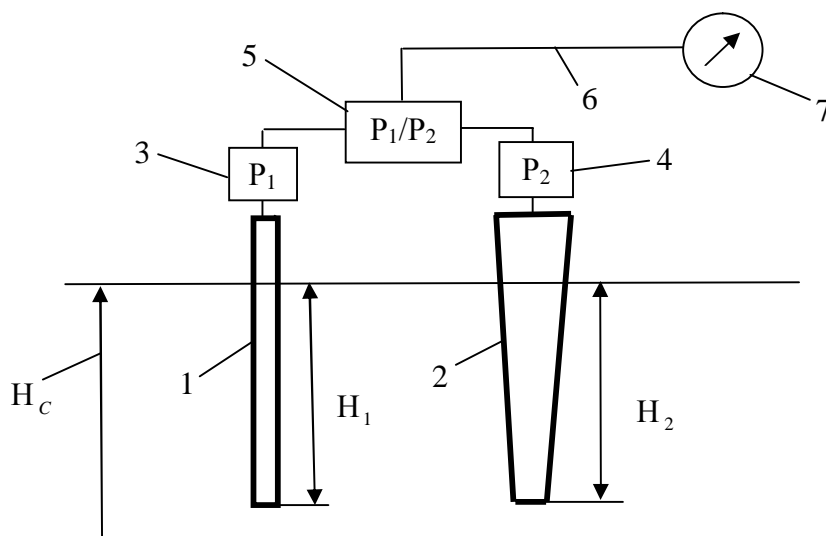


Рис. 4 – Поплавковый чувствительный элемент 1

Очевидно, что при указанном выборе поплавков любому конкретному значению H_c будет соответствовать конкретное и единственное значение отношения выталкивающих сил, действующих на поплавки – P_1/P_2 . При этом очевидно, что чувствительность конструкции уровнемера (рис. 4) будет зависеть от угла конусности поплавок, выполненного в виде усеченного конуса и для увеличения чувствительности указанный угол следует увеличить, что приведет к увеличению габаритов данного поплавка. В связи с этим возникает вопрос, как обеспечить достаточную чувствительность уровнемера при ограниченных габаритах поплавков.

Анализируя формулу (11) можно сделать вывод, что увеличение чувствительности уровнемера возможно только в том случае, когда приращение ΔS ее числителя и знаменателя будут иметь при изменении уровня противоположные знаки. Это возможно только в одном случае, когда выполняется условие

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{S_1 - \Delta S}{S_2 + \Delta S} \text{ при } \Delta S = f(H_c) \quad (12)$$

Простейшим вариантом реализации условия (12) является выполнение равных по высоте поплавков в виде усеченных конусов большие (меньшие) основания которых направлены в противоположные стороны.

Конструкция чувствительного элемента поплавкового уровнемера, реализующая условие (12) представлена на рис. 5

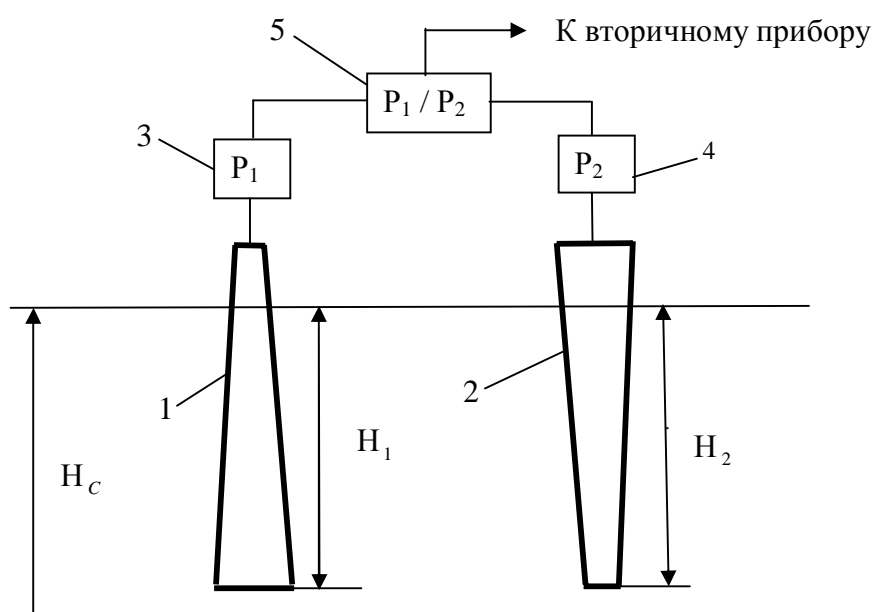


Рис. 5 – Поплавковый чувствительный элемент 2

Поплавки 1 и 2 имеют равные высоты, вследствие чего погружены в жидкую среду на одинаковую глубину $H_1 = H_2$ при любом уровне жидкой среды H_c в технологическом объекте. При минимальном уровне H_c в объекте отношение выталкивающих сил P_1 / P_2 имеет максимальное значение, при максимальном уровне жидкой среды указанное отношение равно 1. При этом очевидно, что на результаты измерения не оказывает влияние плотность контролируемой жидкой среды – ее изменение в любых пределах.

Выводы.

1. Целевое преобразование исходных формул-моделей выходных сигналов чувствительных элементов существующих поплавковых уровнемеров и регуляторов позволяет определить формулу математической модели, обеспечивающей устранение их методических погрешностей.

2. Процесс моделирования выходного сигнала чувствительных элементов уровнемеров и регуляторов уровня должен превосходить их конструктивную реализацию до получения математической модели, в соответствии с которой разрабатываемый уровнемер (регулятор) может реализовать заданные функции.

3. Целевое моделирование выходных сигналов чувствительных элементов поплавковых уровнемеров позволяет расширить их функциональные возможности – обеспечить, например, одновременное измерение уровня и плотности контролируемой жидкой среды при исключении зависимости результатов измерения от значений и переменности каждой из измеряемых величин.

4. Данный метод является универсальным, что подтверждается результатами модернизации мембранных, емкостных, радиоизотопных уровнемеров, разработкой уровнемеров-дозаторов, выходные сигналы чувствительных элементов которых были определены посредством математического моделирования - организации поиска модели с заданными функциональными признаками.

5. Использование данного метода при проектировании чувствительных элементов бесконтактных средств измерения (например, радиоизотопных) позволяет исключить зависимость результатов измерения от изменения во времени толщины стенок трубопровода, в котором движется контролируемая среда.

6. Предлагаемый метод позволяет обеспечить заданные функции

средств измерения и регулирования жидких сред только за счет выбора на основе математического моделирования рациональных форм чувствительных элементов и определить при этом их оптимальное взаиморасположение относительно друг друга.

7. Применение метода математического моделирования выходных сигналов чувствительных элементов средств измерения и регулирования позволяет эффективно развивать творческое воображение студентов, так как он, во-первых, легко усваивается студентами и, во-вторых, в процессе моделирования используются только алгебраические преобразования исходных формул различных методов измерения.

Список литературы: 1. Пат. 18869 Україна, МПК G01F 23/14. Регулятор рівня рідких середовищ / Тошинський В.І., Дубовець О.М., Литвиненко І.І.; власник НТУ "ХПІ". – № 06574/06; заявл. 13.06.06; опубл. 15.11.06, Бюл. № 11. 2. Пат. 32282 Україна, МПК G01B 15/00. Радіоізотопний густиномір / Тошинський В.І., Дубовець О.М., Литвиненко І.І.; власник НТУ "ХПІ". – № 00040/08; заявл. 02.01.08; опубл. 12.05.08, Бюл. № 9. 3. Пат. 44486 Україна, МПК G01N 11/00, G01N 11/16. Ротаційний віскозиметр / Тошинський В.І., Дубовець О.М., Литвиненко І.І.; власник НТУ "ХПІ". – № 02872/09; заявл. 27.03.09; опубл. 12.10.09, Бюл. № 19. 4. Пат. 52280 Україна, МПК G01F 23/14. Регулятор рівня та густиномір / Тошинський В.І., Дубовець О.М., Литвиненко І.І.; власник НТУ "ХПІ". – № 00418/10; заявл. 18.01.10; опубл. 25.08.10, Бюл. № 16. 5. Пат. 50697 Україна, МПК G01F 23/00. Регулятор рівня рідких середовищ / Тошинський В.І., Дубовець О.М., Литвиненко І.І.; власник НТУ "ХПІ". – № 11952/09; заявл. 23.11.09; опубл. 25.06.10, Бюл. № 12.

Поступила в редколлегию 10.06.13

УДК 66.02

Математическое моделирование выходных сигналов чувствительных элементов средств контроля и регулирования как метод их совершенствования / В.И. ТОШИНСКИЙ, А.Н. ДУБОВЕЦ, И.И. ЛИТВИНЕНКО, М.А. ПОДУСТОВ, Т.П. КАЧОМАНОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 135 – 146. Бібліогр.: 5 назв.

У статті розглянуті питання математичного моделювання вихідних сигналів контрольно-вимірювальних приладів для їх вдосконалення. Запропонований метод є універсальним, має безліч позитивних особливостей. Застосування даного методу дозволяє ефективно розвивати творчу уяву студентів завдяки легкості засвоюваності і використання тільки алгебраїчних перетворень вихідних формул різних методів вимірювання.

Ключові слова: моделювання, п'єзометричний, поплавковий, радіоізотопний, рівнемір, метод, щільність, чутливість.

The paper deals with mathematical modeling of the output signals of instrumentation for their improvement. The proposed method is versatile and has many positive features. Application of this

method allows to efficiently develop the creative imagination of the students because of the ease digestion and using only algebraic manipulations initial formulas of different methods of measurement.

Keywords: modeling, piezometric, the float. radioisotope, the transmitter, the method, the density sensitivity.

УДК 541.18

Л.В. ТРИКОЗ, канд. техн. наук, доц., УкрГАЖТ, Харьков

ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ГЛИНОСОДЕРЖАЩИХ ГРУНТОВЫХ СИСТЕМ

В статье приведены результаты измерений электрокинетического ζ -потенциала частиц в дисперсных системах, к которым относятся грунты. Показано, что значение ζ -потенциала различных глинистых образцов и расчетные величины очень хорошо коррелируют между собой, что подтверждает корректность и правильность представлений о величинах и методике расчета электроповерхностных потенциалов. Предложено описание физико-химических процессов, происходящих при фильтрации воды по склонам, откосам насыпей или выемок, приводящих к появлению растягивающих напряжений и разрушению, таким образом, грунтовых массивов.

Ключевые слова: электрокинетический потенциал, электроповерхностный потенциал, потенциал течения.

Введение. Электроповерхностные свойства глиносодержащих материалов обусловлены наличием двойного электрического слоя и скачка потенциала на границе раздела фаз. Обычно грунтовые массивы являются дисперсными системами из глинистых и песчаных частиц, имеющих отрицательный поверхностный заряд. Потенциалоопределяющие ионы этих частиц – OH^- и ионы металлов вместе с катионами ближних к ним слоев воды образуют двойной электрический слой. Во время воздействия на грунты различных сред проявляются практически все электроповерхностные явления, которые определяют почти все процессы разрушения грунтовых массивов или, наоборот, их устойчивость против разрушающих воздействий. Электрокинетические явления развиты тем сильнее, чем больше подвижный заряд диффузного слоя и электрокинетический ζ -потенциал границы скольжения. Отсюда ясно, что ζ -потенциал – мера интенсивности электрокинетических явлений.

© Л.В.Трикоз, 2013

Анализ предыдущих исследований и литературы. Изучение свойств глин является достаточно распространенным объектом исследований. В работах авторов [1 – 4] рассмотрены вопросы формирования свойств глинистых пород, описаны главные факторы, влияющие на свойства глин, – минеральный состав и структура. Показано, что для изучения прочностного поведения глинистых пород можно успешно применять подход, разработанный в физико-химической механике дисперсных пористых структур. Наличие на частицах глины и реальность электрокинетических явлений в глинистых грунтах подтверждается данными работы, где выполнены исследования электрокинетического воздействия на шликер, представляющий собой глинистую суспензию. Результаты показали, что электрическое поле приводит к электроосмотическому обезвоживанию,

электрофоретическим явлениям переноса заряженных частиц в электрическом поле, а также к активации глинистых минералов в процессе сложных физико-химических превращений в структуре. Исследования, изложенные в работе [4], по определению величины электрокинетического потенциала для исходных и активированных глин показали, что поверхность частиц имеет отрицательный заряд, что является характерным для глинистых минералов. Анализ проведенных измерений показал, что в процессе активации глины происходит уменьшение ζ -потенциала по абсолютной величине от -44,0 мВ до -28,0 мВ, что является следствием увеличения содержания катионов Na^+ – компенсаторов отрицательного заряда. Все эти процессы находятся в прямой зависимости от минерального состава сырья, а также природы и количественных характеристик налагаемого электрического поля.

Цель исследований, постановка задачи. Для разработки математических моделей, описывающих прочность, устойчивость и долговечность материалов, необходим количественный критерий, позволяющий учесть многообразие минералогического состава различного вида глинистых материалов. Таким критерием, по нашему мнению, является электроповерхностный потенциал ψ_0 , зависящий от химического состава вещества и определяющий интенсивность процессов формирования, устойчивости и разрушения всех без исключения материалов [5 – 7]. Существующими методами измерений в коллоидной химии измерить поверхностный потенциал частиц не представляется возможным, только определить расчетно-экспериментальным способом, изложенным в работе [8]. Для подтверждения корректности указанного расчетного метода в данной работе было измерено значение ζ -потенциала

различных глинистых образцов для установления соответствия между их химическим составом, электроповерхностным потенциалом ψ_0 и величиной ζ -потенциала.

Материалы исследований. Абсолютный ψ^0 и равновесный ψ_p^0 электроповерхностные потенциалы глинистых образцов определим по методике, изложенной в [8], и содержанию основных химических элементов, входящих в них. Для сложного вещества $X_xY_yZ_z$, где x , y и z – стехиометрические коэффициенты, ψ^0 определяется, исходя из ψ^0 составляющих его простых веществ X , Y и Z – ψ_X^0 , ψ_Y^0 и ψ_Z^0 по формуле

$$\psi_{XYZ}^0 = -\frac{x\psi_X^0 + y\psi_Y^0 + z\psi_Z^0}{x+y+z}. \quad (1)$$

Равновесные электроповерхностные потенциалы ψ_p^0 для реальных жидких дисперсионных сред определяются следующим образом:

$$\psi_p^0 = \psi^0 + \frac{RT}{zF} \ln[\text{H}^+] = \psi^0 + 2,3 \frac{RT}{zF} \lg[\text{H}^+] = \psi^0 - 0,059 \text{pH}, \quad (2)$$

где $T = 298,16$ К; z – валентность иона водорода, 1; $[\text{H}^+]$ – концентрация иона водорода в объеме жидкой фазы, моль/л.

Например, для глинистого образца №1 (табл.1), имеющего химический состав SiO_2 – 76,3 %, Al_2O_3 – 8,6 %, Fe_2O_3 – 2,3 %, CaO – 0,7 %, расчеты по формулам 1, 2 дадут следующие результаты:

$$\psi_{\text{SiO}_2}^0 = -\frac{-1,23 + 1,44 \cdot 2}{3} = -0,55 \text{ В},$$

$$\psi_{\text{Al}_2\text{O}_3}^0 = -\frac{-2,99 \cdot 2 + 1,44 \cdot 3}{5} = +0,312 \text{ В},$$

$$\psi_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = -\frac{-1,77 \cdot 2 + 1,44 \cdot 3}{5} = -0,156 \text{ В},$$

$$\psi_{\text{CaO}}^0 = -\frac{-4,2 + 1,44}{2} = 1,38 \text{ В},$$

$$\psi_{Na_2O}^0 = -\frac{-2 \cdot 4 + 1,44}{3} = +2,19 \text{ В},$$

$$\psi_{K_2O}^0 = -\frac{-2 \cdot 4,3 + 1,44}{3} = +2,39 \text{ В},$$

$$\psi_{MgO}^0 = -\frac{-3,69 + 1,44}{2} = +1,125 \text{ В}.$$

Результирующий потенциал составит величину

$$\psi^0 = \frac{-0,55 \cdot 0,763 + 0,33 \cdot 0,086 - 0,156 \cdot 0,023 + 1,38 \cdot 0,007 + 2,39 \cdot 0,014 + 1,125 \cdot 0,008 + 2,19 \cdot 0,006}{0,763 + 0,086 + 0,023 + 0,007 + 0,014 + 0,008 + 0,006} = -0,36 \text{ В}.$$

Равновесный (при pH=7) электроповерхностный потенциал будет равен

$$\psi^P = -0,36 - 0,059 \cdot pH = -0,36 - 0,41 = -0,77 \text{ В}.$$

Таким же образом определяли величины потенциалов для других образцов, представленных в табл. 1.

В работе [1] приведены значения межфазного потенциала поверхности частиц различных форм глуховецкого каолина, также составляющие порядка 1 В, что подтверждает правильность и корректность наших расчетов.

Таблица 1 – Абсолютный ψ^0 , равновесный ψ^0_p потенциалы образцов

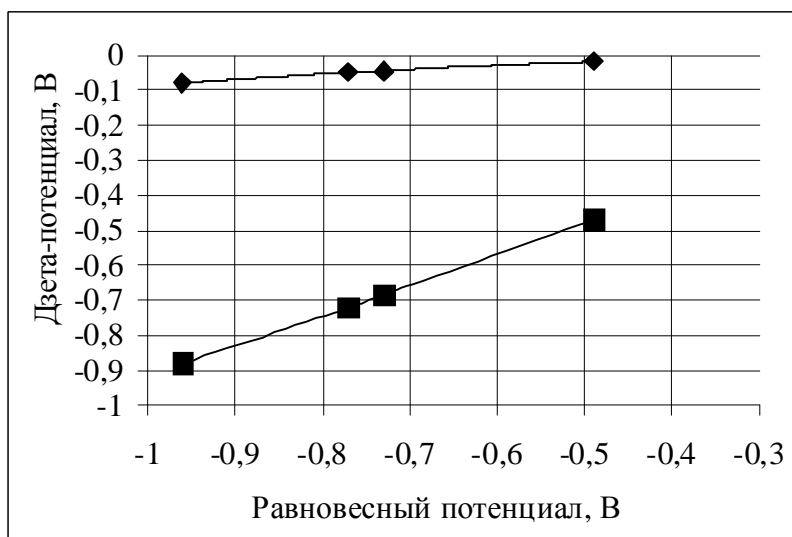
Образец	Химический состав, %							ψ^0 , мВ	ψ^0_p , мВ, при pH = 7
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO		
Песок	≈ 100							-0,55	-0,96
Глина № 1	76,3	8,6	2,3	0,7	0,6	1,4	0,8	-0,36	-0,77
Глина № 2	55,7	15,8	7,7	12,8	0,8	3,0	3,7	-0,07	-0,49
Глина № 3	76,6	7,8	5,0	2,0	0,5	1,8	1,4	-0,32	-0,73

Результаты исследований. Величины электрокинетических потенциалов определяли методом потенциала протекания по методике [9] при разных давлениях продавливания раствора электролита через ячейку, заполненную исследуемыми образцами. Результаты измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Результаты измерения дзета-потенциала

Образец	$\zeta_{\text{ср}}$, мВ	Потенциал плотной части ДЭС ψ_1 , В
Песок	-79,7	-0,88
Глина № 1	-48	-0,72
Глина № 2	-18,5	-0,47
Глина № 3	-46	-0,68

По результатам табл. 1 и 2 построены графические зависимости изменения электрокинетического ζ -потенциала и потенциала плотной части ДЭС ψ_1 от величин абсолютного ψ^0 и равновесного ψ^0_p потенциалов образцов (рис. 1 и 2). Как следует из рис. 1 и 2 экспериментальные данные и расчетные величины очень хорошо коррелируют между собой, что подтверждает корректность и правильность представлений о величинах и методике расчета электроповерхностных потенциалов.



—◆— — ζ -потенциал, В; —■— — потенциал плотной части ДЭС ψ_1 , В

Рис. 1 – Зависимость между равновесным электроповерхностным потенциалом ψ^0_p , ζ -потенциалом и потенциалом плотной части ДЭС ψ_1 (типа Гельмгольца) для образцов различного химического состава

На основе вышеизложенного можно предложить следующее описание физико-химических процессов, происходящих при фильтрации воды по склонам, откосам насыпей или выемок. Вода, под действием градиента давления просачивающаяся сквозь грунт, увлекает за собой катионы из диффузной части ДЭС и выносит их к нижней точке склона.

С учетом этого накопление зарядов на откосе насыпи (и склонах) из таких грунтов обусловлено в основном переносом противоионов в прослойках

воды в межпакетном пространстве, а электрическое поле – поляризацией двойных электрических слоев частиц, возникновением на них макродиполей, их суммированием и образованием за счет этого гигантского макродиполя или конденсатора.

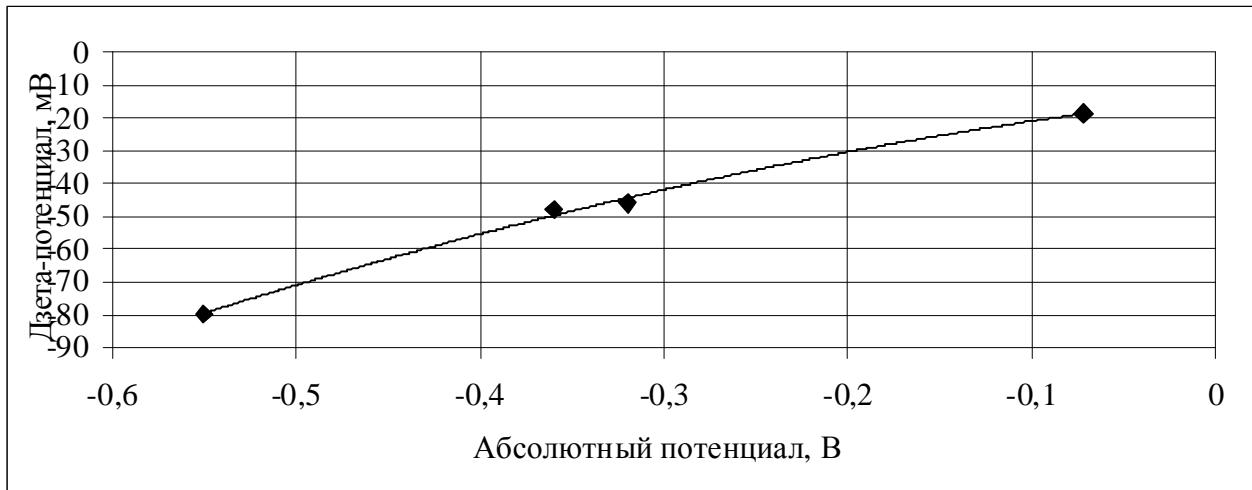


Рис. 2 – Зависимость между абсолютным электроповерхностным потенциалом $\psi_{ЭП}^0$ и ζ -потенциалом частиц различного химического состава

Возникшая разность потенциалов может привести к появлению известного электрокинетического явления – электрофоретического перемещения отрицательно заряженных частиц грунта в сторону избыточного положительного заряда (потенциала), т.е. вниз, а в верхней части откоса накапливается избыточный отрицательный потенциал.

В обоих случаях при этом возникают отталкивающие силы, вызывающие разрыхление грунта.

Однако во втором случае (в зоне отрицательных потенциала и заряда) эти силы обусловлены отталкиванием между частицами грунта, а в первом случае (в зоне положительных потенциала и заряда) – отталкиванием между противоионами ДЭС этих частиц.

В обоих случаях уменьшаются вязкость и удельное сцепление глинистой составляющей грунта, т.е. силы, препятствующей смещению откоса.

Обе составляющие проявляются, естественно, при водонасыщении грунта.

Это аналогично суперпластифицированию цементно-водной смеси с добавкой суперпластификатором типа С-3, которая приводит к перезарядке положительно заряженных участков на поверхности цементных частиц и установлению на всей их поверхности одного знака заряда – отрицательного.

Выводы и перспективы использования.

Практическое значение потенциалов и токов протекания велико. Потенциал протекания применяется для выяснения путей утечки воды через грунты и выявления фильтрационных механизмов разрушения грунтовых массивов. Потенциал и ток течения проявляются в процессах нагнетания закрепляющих и уплотняющих растворов в грунты, вызывая сопротивление их проникновению. Также потенциал течения, как было показано выше, приводит к накоплению избыточного отрицательного заряда в зоне выноса катионов, а с ним – к появлению растягивающих напряжений и разрушению, таким образом, грунтовых массивов. Знание этих явлений, механизма процессов разрушения является основой разработки и осуществления защитных мероприятий.

Список литературы: 1. Каолины Украины: справочник / Под. ред. Ф.Д. Овчаренко. – К.: Наук. думка, 1982. – 367 с. 2. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – Л.: Химия, 1964. – 332 с. 3. Соколов В.Н. Глинистые породы и их свойства [Электронный ресурс] / В.Н. Соколов // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т.6, № 9. – С. 59 – 65. – Режим доступа к журналу: http://window.edu.ru/resource/276/21276/files/0009_059.pdf. 4. Везенцев А.И. Сорбционные свойства нативной, обогащенной и активированной глины месторождения Маслова Пристань Белгородской области по отношению к ионам хрома (III) [Электронный ресурс] / [А.И. Везенцев, С.В. Королькова, Н.А. Воловичева, С.В. Худякова] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, Вып. 6. – С. 830 – 834. – Режим доступа: <http://www.chem.vsu.ru/sorbcr/images/2009/6.pdf>. 5. Плугин А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: монография в 3 т. / А.Н. Плугин, А.А. Плугин, Л.В. Трикоз и др. – К.: Наук. думка, 2012. – Том 1: Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов. – 2011. – 333 с. 6. Плугин А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих: дисс. ... доктора хим. наук : спец. 02.00.11 / Аркадай Николаевич Плугин. – К., 1989. – 282 с. 7. Плугин А.А. Долговечность бетона и железобетона в обводненных сооружениях: коллоидно-химические основы: дисс. ... доктора техн. наук : спец. 05.23.05 / Андрей Аркадиевич Плугин. – Х., 2005. – 420 с. 8. Плугин А.Н. О механизме возникновения электроповерхностного потенциала различных веществ в водных растворах / [А.Н. Плугин, Н.В. Вдовенко, А.И. Бирюков, Ф.Д. Овчаренко] // Доклады Академии наук СССР. Физическая химия. – 1988. – Т. 298, № 3. – С. 656 – 661. 9. Григоров О.Н. Руководство к практическим работам по коллоидной химии / [О.Н. Григоров, И.Ф. Карпова, З.П. Козьмина и др.]. – М.: Химия, 1964. – 332 с.

Надійшла до редколегії 15.05.13

УДК 541.18

Исследования электроповерхностных свойств глинодержащих грунтовых систем / Л.В. Трикоз // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 146 – 153. – Бібліогр.: 9 назв.

У статті наведено результати вимірювань електрокінетичного ζ -потенціалу частинок у дисперсних системах, до яких відносяться ґрунти. Показано, що значення ζ -потенціалу різних глинистих зразків і розрахункові величини дуже добре корелюють між собою, що підтверджує коректність і правильність уявлень про величини та методику розрахунку електроповерхневих потенціалів. Запропоновано опис фізико-хімічних процесів, що відбуваються при фільтрації води схилами, укосам насипів або виїмок, які призводять до появи розтягувальних напружень і руйнування, таким чином, ґрунтових масивів.

Ключові слова: електрокінетичний потенціал, електроповерхневий потенціал, потенціал течії.

The results of measurements of the ζ -electrokinetic potential particles in disperse systems are given. It is shown that the value ζ -potential of different clay samples and the calculated values correlate very well with each other. It confirms the correctness and accuracy of the magnitude and the method of calculation electrosurface potentials. A description of the physicochemical processes occurring during the filtration of water on the slopes or slopes of embankments or recesses are given. It is leading to the appearance of tensile stresses and destruction ground arrays.

Keywords: zeta potential, surface electrical potential, the potential of the current.

УДК 621.357.12

Б.І. БАЙРАЧНИЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПІ",

А.Г. ТУЛЬСЬКА, асп., НТУ "ХПІ",

А.А. МИХНО, магістрант, НТУ "ХПІ", **О.М. БОРСУК**, асп., НТУ "ХПІ"

ПЕРЕНАПРУГА ВИДІЛЕННЯ КИСНЮ З ЛУЖНИХ РОЗЧИНІВ ПРИ ВИСОКИХ ГУСТИНАХ СТРУМУ

Досліджено кінетику виділення кисню при водно-лужному електролізі, вивчено вплив матеріалу анода, концентрації електроліту і температури на вольтамперні характеристики. Суттєвий вплив на кінетику виділення кисню з лужних розчинів має зміна складу оксиду поверхневого шару металу аноду, яка відбувається під дією поляризації аноду. Найбільш перспективними для застосування у якості матеріалу аноду для роботи при високих густинах струму є нікель, кобальт та хромонікелева сталь.

Ключові слова: електроліз води, анод, кисень, густина струму, перенапруга

Анодний процес виділення кисню з лужних розчинів в області високих густин струму досліджено недостатньо. Тільки в окремих роботах [1 – 4] розглянута кінетика виділення кисню на нікелевих анодах при густині струму до $10 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

© Б.І. Байрачний, А.Г. Тульська, А.А. Михно, О.М. Борсук, 2013

Дуже суперечливі літературні відомості про величину перенапруги кисню навіть з області густин до $0,3 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. Різниця в його значеннях досягає у різних авторів $0,2\dots 0,4 \text{ В}$ [2 – 4].

Тому виникла необхідність дослідити процес виділення кисню на нікелі і легованій сталі в широкому діапазоні густин струму ($0,01\dots 50,0 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$) в умовах, близьких до промислового електролізу води.

Методика дослідження. Використовували дровові електроди з робочою поверхнею $0,0125$ і $0,0314 \text{ см}^2$. Поверхня дровового електрода не піддавалася додатковій механічній обробці. Перед дослідженням анод поляризували струмом $1 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ протягом години. Поляризаційні залежності знімали як від великих густин струму в бік малих, так і навпаки. Омичну складову компенсували або заміряли і віднімали.

Для визначення перенапруги виділення кисню рівноважні потенціали кисневого електрода розраховували так само, як і в [4].

Експериментально значення рівноважних потенціалів кисневого електрода знаходили, віднімаючи з величини ЕРС воднево-кисневого елемента значення рівноважних потенціалів водневого електрода, заміряних в умовах експерименту.

Результати та їх обговорення. Отримані поляризаційні залежності на платині, нікелі, 12Х18Н10Т і кобальті (рис. 1) у 7 М КОН при температурі 293 К , показують, що вони мають три ділянки з різним нахилом кривої. Хід залежності на платині дещо відрізняється від залежності на інших металах.

На першій ділянці вони ідентичні і описуються рівнянням Тафеля:

на нікелі:

$$\eta_a = 0,380 + 0,065 \lg j_a$$

на 12Х18Н10Т:

$$\eta_a = 0,400 + 0,070 \lg j_a$$

на кобальті:

$$\eta_a = 0,330 + 0,055 \lg j_a .$$

З урахуванням знайдених коефіцієнтів шорсткості дровових електродів ($K_{ш} = 8,5 - 10,5$) істинні значення коефіцієнтів "а" рівняння Тафеля будуть більше і рівні для нікелю $0,45$ і для 12Х18Н10Т $0,47 \text{ В}$.

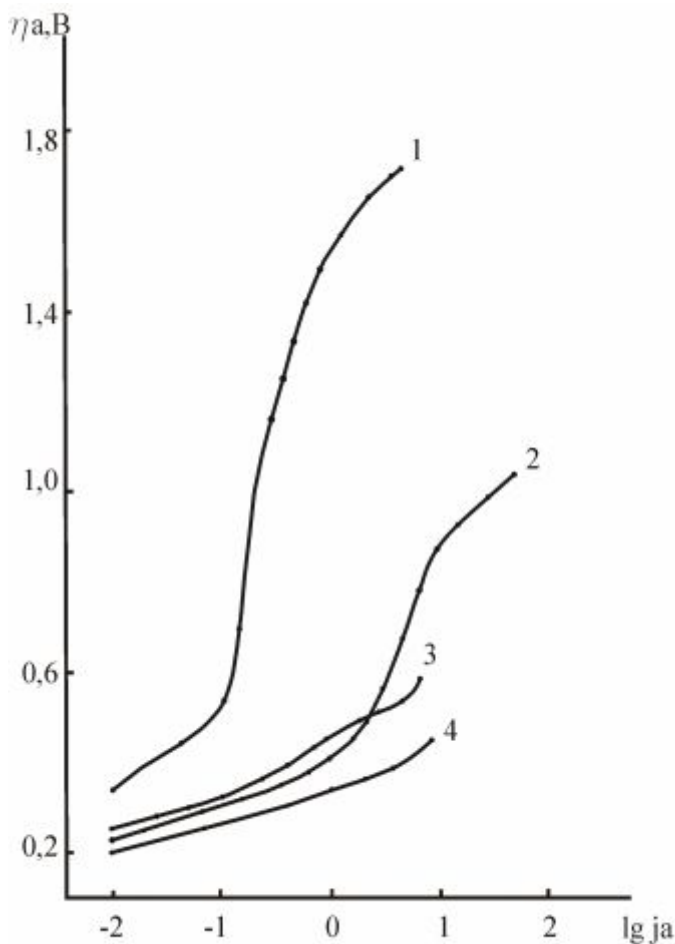


Рис. 1 – Поляризаційні залежності виділення кисню у розчині 7 М КОН на різних матеріалах: 1 – Pt, 2 – Ni, 3 – 12X18H10T, 4 – Co.

перенапруги кисню від логарифма густини струму на 12X18H10T зберігається в розчинах з концентрацією гідроксиду калію 1,0–10 моль·дм⁻³ (рис. 2).

У всіх розчинах в області перенапруг до 0,4 В спостерігається прямолінійна ділянка з нахилом, близьким до $\frac{2,3RT}{F}$.

З підвищенням концентрації КОН в розчині з 1,0 до 7,0 моль·дм⁻³ знижується перенапруга виділення кисню при однаковій густині струму, що узгоджується з даними для кобальтового ефект-рода. При більш високих концентраціях КОН спостерігається підвищення перенапруги. Характер даної залежності в концентрованих розчинах гідроксиду калію однаковий для перенапруги виділення кисню і водню.

При перенапрузі більшій за 0,6 В в діапазоні густин струму 8...50 А·см⁻² в розчинах з концентрацією 5 – 10 моль·дм⁻³ спостерігається ще одна тафе-

На платині перша прямолінійна ділянка відповідає рівнянню $\eta_a = 0,61 + 0,120 \lg j_a$.

Отримані значення перенапруги виділення кисню узгоджуються з результатами робіт [1, 2], але трохи нижче результатів [3]. Ймовірно, відмінність обумовлена підготовкою поверхні перед випробуванням. У наших дослідженнях механічна обробка поверхні дроту не здійснювалась.

Крім того, в [3] відзначається ще одна прямолінійна ділянка при малих густинах струму (<10 А·см⁻²). Цю область ми не досліджували.

На другій ділянці спостерігається різке зростання перенапруги кисню, яке відзначено і в роботах інших дослідників.

Загальний вид залежності

левська ділянка електрохімічного контролю виділення кисню, що описується рівняннями:

$$- \text{для } 5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \quad \eta_a = 0,61 + 0,120 \lg j_a$$

$$- 7 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \quad \eta_a = 0,61 + 0,120 \lg j_a$$

$$- 10 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \quad \eta_a = 0,61 + 0,120 \lg j_a.$$

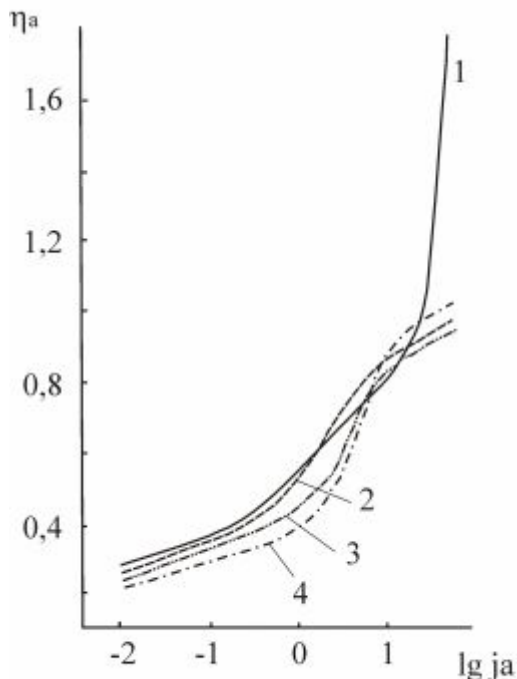


Рис. 2 – Поляризаційні залежності виділення кисню в розчинах KOH різної концентрації (моль·дм⁻³): 1 – 1,0; 2 – 10, 3 – 5,0; 4 – 7,0.

Наведений вплив температури спостерігається на перехідній ділянці і в області другої прямолінійної ділянки при високих густинах струму.

Наведені кінетичні залежності найбільше узгоджуються з механізмом виділення кисню на кобальті, запропонованому Красильщиковим. У відповідності з яким лімітуючою є стадія розряду гідроксид іонів.

Однак ця стадія не пов'язана з оксидами кобальту і не пояснює змін складу на поверхні електроду.

В області потенціалів вище за 0,7 В були зафіксовані зміни складу оксидного шару металевих електродів.

Так, на нікелевому електроді кількість NiO₂ збільшується, а Ni₂O₃ – зменшується, що призводить до гальмування виділення кисню та росту перенапруги.

У розчині 1М KOH, при високих густинах струму, спостерігається аномальний хід залежності, що виражається у досягненні граничної густини струму, величина якої знаходиться близько 20 А·см⁻². Імовірно, граничний струм обумовлений дифузійними обмеженнями по OH⁻.

Вплив температури досліджено на нікелевому аноді в 7 М KOH. Підвищення температури збільшує протяжність першої прямолінійної ділянки. При цьому величина коефіцієнта "b" знаходиться в межах 0,065...0,070 В.

Значення температурного коефіцієнта $\frac{d\eta}{dT}$ для прямолінійної ділянки становить 1,...1,5 мВ.

Найбільш значний вплив температури спостерігається на перехідній ділянці і в області другої прямолінійної ділянки при високих густинах струму.

Зі зростанням перенапруги вище за 0,85 В лімітуючою стадією стає стадія приєднання першого електрону. На що вказує друга лінійна ділянка з нахилом, що дорівнює 0,14...0,15 В.

Такий нахил характерний для $b = \frac{2 \cdot 2,3RT}{F}$.

Таким чином, при збільшенні анодної поляризації в широкому діапазоні відбувається зміна стану поверхні електроду, що призводить до гальмування перебігу процесу виділення кисню за участю поверхневих оксидів матеріалу аноду і як наслідок – до зміни механізму.

Наведені результати свідчать, що найбільший практичний інтерес для використання у якості анодів при воднолужному електролізі являють метали, які здатні утворювати оксиди змінного ступеню окислення при потенціалах більш позитивних за рівноважний потенціал виділення кисню. На таких матеріалах (Ni, Co) виділення кисню відбувається з низькою перенапругою. При цьому оксид вищого ступеня окислення повинен мати здатність розкладатися з виділенням кисню. Нікель, кобальт, хромонікелева сталь, пов'язані з анодними матеріалами такого типу, мають відносно низьку перенапругу виділення кисню (0,2...0,4 В) в широкому діапазоні густини струму від 100 до 20000 А·м⁻², що має важливе значення для вирішення питань інтенсифікації електролізу води.

На поверхні металу, що вкритий оксидами вищого ступеню окислення (Pt) анодний процес перебігає з високою перенапругою.

Висновки.

Суттєвий вплив на кінетику виділення кисню з лужних розчинів має зміна складу оксиду поверхневого шару металу аноду, яка відбувається під дією поляризації аноду.

Найбільш перспективними для застосування у якості матеріалу аноду для роботи при високих густинах струму є нікель, кобальт та хромонікелева сталь.

Які в широкому діапазоні густини струму від 100 до 20000 А·м⁻² мають відносно низьку перенапругу виділення кисню (0,2...0,4 В).

Список літератури: 1. *Антропов Л.І.* Технічна електрохімія: підручник / *Л.І. Антропов.* – К.: Либідь, 1993. – 544 с. 2. *Кубрак П.Б.* Электрокаталитические и водородосорбционные свойства никелевых пористых электродов / [*П.Б. Кубрак, В.Б. Дроздович, И.М. Жарский, С.А. Жданок*] // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. – 2010. – № 3. – С. 5 – 9. 3. *Дроздович В.Б.* Электрокатали-

тические свойства композиционных электродных материалов на основе никеля при получении водорода / [В. Б. Дроздович, С. А. Жданок, П. Б. Кубрак, С. А. Филатов] // Физические проблемы водородной энергетики: III Всерос. конф., 20-22 нояб. 2006 г.: сборник тез. – С-Пб.: Из-во политех. ун-т, 2006. – С. 20 – 21. 4. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Л.М. Якименко. – М.: Химия, 1977. – 204 с.

Поступила в редколлегию 10.06.13

УДК 621.357.12

Перенапряга виділення кисню з лужних розчинів при високих густинах струму / Б.І. БАЙРАЧНИЙ, А.Г. ТУЛЬСЬКА, А.А. МИХНО, О.М. БОРСУК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 153 – 158. – Бібліогр.: 4 назв.

Исследована кинетика выделения кислорода при водно-щелочном электролизе, изучено влияние материала анода, концентрации электролита и температуры на вольтамперные характеристики. Показано, что существенный вклад на кинетику выделения кислорода из щелочных растворов вносит изменение состава оксида поверхностного слоя металла анода, которое происходит при его поляризации. Наиболее перспективными для применения в качестве анодного материала для работы при высоких плотностях тока являются никель, кобальт и хромоникелевая сталь.

Ключевые слова: электролиз воды, анод, кислород, плотность тока, перенапряжение

The kinetics of oxygen evolution in alkaline water electrolysis, studied the effect of the anode material, electrolyte concentration and temperature on the current-voltage characteristics. It is shown that a significant contribution to the release kinetics of oxygen from alkaline solutions contributes change of structure of the metal oxide surface layer of the anode that occurs when the polarization. The most promising for use as anode material for operation at high current densities are nickel, cobalt and chromium-nickel steel.

Keywords: water electrolysis, the anode, oxygen, current density, the overvoltage

ДІАБ ХАСАН, асп., НТУ "ХПІ";

А.І. ОВЕРЧЕНКО, магістр, НТУ "ХПІ";

Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПІ";

УДОСКОНАЛЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ NaClO

Досліджено процеси, що протікають при електролізі водних розчинів хлориду натрію в діапазоні концентрацій $2,56 \dots 5,13$ моль·дм⁻³, при температурі 285...315 К. Встановлено, що процес електролізу лімітується електрохімічною стадією, однак зниження концентрації хлориду та зменшення температури електролізу призводить до підвищення потенціалу аноду, безпосереднє до значень, при яких відбувається руйнація активного шару.

Ключові слова: натрію гіпохлорит, електроліз, оксидний рутенієво-титановий анод, густина струму, перенапруга.

Вступ. На теперішній час в Україні є значний попит на гіпохлорит натрію марки "А" для знезараження, дезінфекції, дезодорування питної води; відпрацьованої промислової води, води замкнених систем охолодження. Заміна газоподібного хлору при обробці питної води на концентровані розчини гіпохлориту натрію дали значний позитивний ефект на водоканалах Миколаївської, Херсонської, Дніпропетровської областей та Автономної Республіки Крим. Однак, хімічна промисловість України не виробляє гіпохлорит натрію марки "А". Виходячи з фізико-хімічних властивостей концентрованих розчинів гіпохлориту вважаємо, що напрямок на створення локальних генераторів концентрованих розчинів гіпохлориту є більш привабливим у порівнянні з будівництвом одиничного підприємства [1].

Існуючі технологія діафрагмового та мембранного електролізу водного розчину хлориду натрію не є ефективним для безпосереднього застосування для одержання концентрованих розчинів гіпохлориту натрію. Недоліком такої роботи є необхідність підігріву аноліту та католіту до 343 ... 348 К, а потім охолодження продуктів електролізу з 370 К до 288 ... 293 К та застосування твердого NaCl (х.ч.) для донасичення аноліту [2, 3].

При проведенні електролізу з метою одержання NaClO марки "А" (ГОСТ 11086-76) концентрація гідроксиду натрію в католіті не повинна перевищувати 200 г·дм⁻³, що дозволить застосувати значно дешевші мембрани, а

© Діаб Хасан, А.І. Оверченко, Г.Г. Тульський, 2013

відповідно знизити собівартість цільового продукту.

Задачею дослідження була розробка технології мембранного електролізу з водних розчинів хлориду натрію з метою одержання концентрованого гіпохлориту безпосереднім змішуванням продуктів анодної і катодної реакцій. Для цього необхідно дослідити вплив концентрації хлориду натрію та рН аноліту на кінетику анодного процесу та масообмін через мембрану.

Методика експерименту. Кінетика виділення діоксиду хлору досліджувалася за допомогою потенціостата ПИ-50-1 в трьохелектродній ячійці з розділенням анодного та катодного просторів скляною мембраною. Температура електролізу 303 К. Швидкість розгортки анодного потенціалу складала 1 В/с. В якості аноду застосовували ОРТА, а катоду – титан. Електроодні потенціали вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електроду порівняння та перераховували відносно нормального водневого електроду. Парціальні залежності виділення компонентів анодного процесу визначали шляхом збирання анодного газу, пропускання його через лужний розчин (для відокремлення хлору) та заміру кількості кисню за допомогою газометра [4].

Результати дослідження та їх обговорення. Вплив концентрації хлориду натрію на кінетику виділення хлору досліджувалось шляхом одержання поляризаційних залежностей.

На рис. 1 наведені анодні поляризаційні залежності на ОРТА у розчинах хлориду натрію з концентрацією 2,56...5,13 моль·дм⁻³.

При вмісті в розчині NaCl в межах 2,56...5,13 моль·дм⁻³ у всьому інтервалі густин струму із практично однаковим кутом нахилу спостерігається тафелівська залежність.

Залежності мало відрізняються одна від одної. При зменшенні концентрації NaCl в розчині кут нахилу залежностей збільшується і при підвищенні густини струму спостерігається відхилення від лінійної залежності, особливо при концентрації хлориду натрію менш ніж 3,42 моль·дм⁻³.

Збільшення коефіцієнта b , при зниженні концентрації розчину хлориду натрію до 2,56 моль·дм⁻³, співпадає з зростанням частки кисню в анодному газі. При використанні в якості аноліту розчинів з концентрацією 2,56 моль·дм⁻³ та нижче потенціал аноду наближається до критичного значення потенціалу для ОРТА. Це означає, що ОРТА не може бути використаний для електролізу розчинів з такою низькою концентрацією. При підвищенні концентрації хлоридів у розчині від 2,56 моль·дм⁻³ до 5,13 моль·дм⁻³ збільшується робоча густина струму.

Чим вища робоча густина струму тим більшого виходу за струмом гіпохлориту натрію слід очікувати. Тому електроліз рекомендовано вести при підвищених густинах струму.

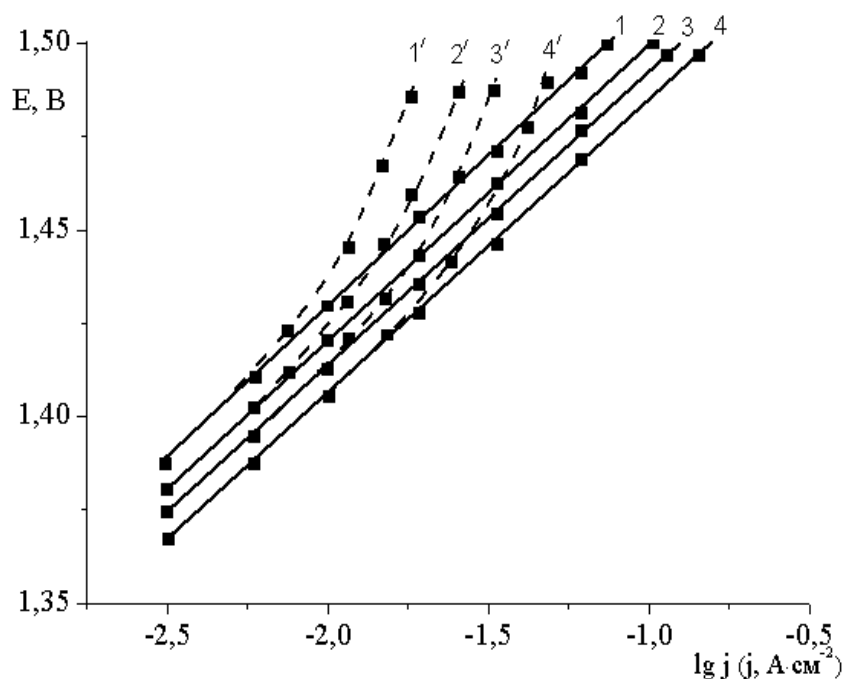


Рис. 1 – Анодні поляризаційні залежності при 293 К в розчині NaCl з рН = 4: 1, 2, 3, 4 – з врахуванням $\Delta E_{ом}$; 1', 2', 3', 4' – без врахування $\Delta E_{ом}$ з концентрацією (моль·дм⁻³): 1 – 2,56; 2 – 3,42; 3 – 4,27; 4 – 5,13.

Метою одержання ClO_2 ґрунтується на дослідженні діаграми стану E – рН та поляризаційних залежностях в розчині з концентрацією 5,13 моль·дм⁻³ хлориду натрію. При одержанні тільки газоподібного хлору для послідуєчого утворення гіпохлориту натрію марки "А", за умов промислового хлорного електролізу, рН електроліту має бути не нижче 2,5. Тому, що за умови більш низьких значень рН знижується стійкість RuO_2 – каталітично активного компоненту малозношуваного аноду.

Якщо метою є одержання суміші ClO_2 та Cl_2 , то діапазон рН збільшується до 4,5. Подальше підвищення рН хлоридного електроліту призводить до диспропорціонування хлору з утворенням хлориту та хлорату. Отже, зважаючи на це досліджуваний діапазон рН був від 2,5 до 4,5.

Для визначення впливу температури електролізу проведені вольт амперні дослідження при рН 4,0 результати якого представлені на рис. 2.

Із наведених залежностей видно, що в діапазоні температур електролізу 288 ... 313 К найбільші значення анодних потенціалів зафіксовані при температурі електролізу 288 К, а підвищення температури хлоридного електроліту

Проведений аналіз шляхів сумісного одержання ClO_2 та Cl_2 показав суттєвий вплив рН хлоридного розчину на перебіг суміщених процесів.

При анодних густинах струму від 100 до 1000 А·м⁻² в інтервалі рН від 3,0 до 4,5 хлор і діоксид хлору були зафіксовані у складі анодного газу.

Визначення оптимального рН хлоридного електроліту з метою одержання суміші ClO_2 та Cl_2

призводить до зниження анодного потенціалу. Підвищення температури електролізу призводить до зменшення тафелівського нахилу анодних залежностей від 110 мВ при 288 К до 46 мВ при 313 К. Поява ділянки низької поляризуємості обумовлена перенасиченням приелектродного шару розчину хлором і утворенням на поверхні електроду пухирців хлору.

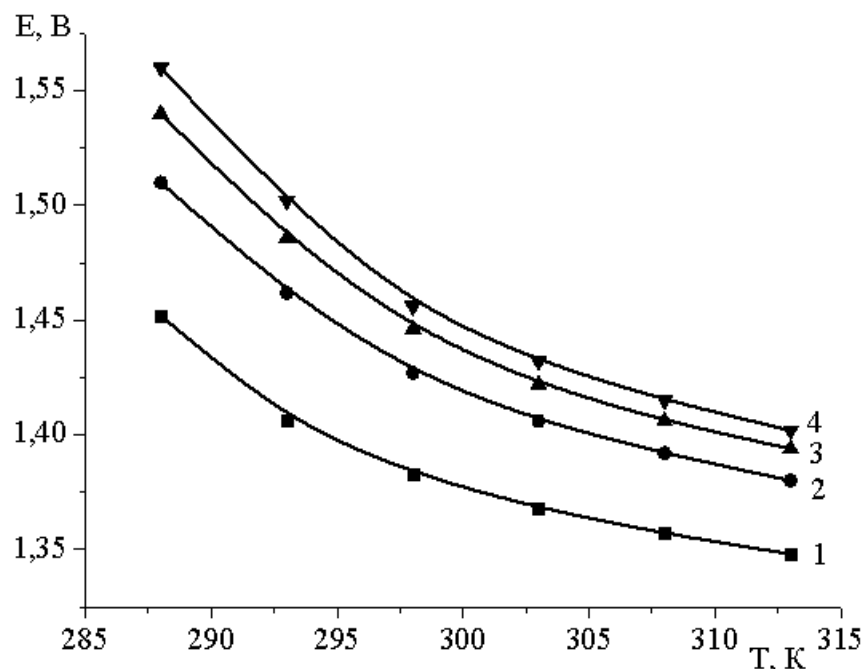


Рис. 2 – Зміна анодного потенціалу в 5,13 моль·дм⁻³ NaCl при рН = 4 від температури при робочій густині струму (А·м⁻²): 1 – 100; 2 – 500; 3 – 1000; 4 – 1500.

При подальшому підвищенні густини струму видалення хлору відбувається в основному шляхом газовиділення. Швидкість реакції виділення хлору у наведеному інтервалі густин струму визначається стадією видалення хлору.

В інтервалі температур 288 ... 313 К лімітуючою стадією є послідовна стадія дифузії молекул хлору в об'єм розчину.

Проведені попередні дослідження дозволили реалізувати принцип роботи мембранного електролізу.

У відповідності з запропонованим принципом, в процесі електролізу з анодної камери виходить газорідина суміш, що містить у своєму складі хлор, діоксид хлору, кисень та водний розчин хлориду натрію, а протонувана вода переходить через мембрану до катодної камери.

Процес утворення розчину гіпохлориту натрію здійснювався в реакторі змішування, до якого з анодної камери надходив газоподібний хлор, а з катодної – напрацьований в процесі електролізу розчин NaOH.

У якості аноду використовували ОРТА.

Такий принцип роботи дозволяє мінімізувати вміст хлориду натрію в концентрованих розчинах гіпохлориту натрію, відмовитись від систем нагріву вхідних складових електролізу та охолодження продуктів катодної та анодної реакцій.

Висновки. Кінетика анодних процесів при електролізі водних розчинів хлориду натрію для одержання концентрованих розчинів гіпохлориту натрію значно відрізняється від перебігу анодного процесу хлорного електролізу. Для виробництва хлору з наступним одержанням гіпохлориту натрію марки "А" рН електроліту має бути не нижче 2,5. Якщо метою є одержання суміші ClO_2 та Cl_2 , то діапазон рН збільшується до 4,5. Принцип роботи мембранного електролізера дозволяє мінімізувати вміст хлориду натрію в концентрованих розчинах гіпохлориту натрію, відмовитись від систем нагріву вхідних складових електролізу та охолодження продуктів катодної та анодної реакцій.

Список літератури: 1. *Тулський Г.Г.* Совершенствование технологии электрохимического синтеза растворов «активного хлора» / *Г.Г. Тульский, А.А. Смирнов, А.Ю. Бровин* // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4(2). – С. 236 – 238. 2. *Эренбург Р.Г.* О механизме выделения хлора на оксидных рутениево-титановых анодах / *Р.Г. Эренбург, Л.И. Кришталик, И.П. Ярошевская* // Электрохимия. – 1975. – Т. 11, № 7. – С. 1068 – 1072. 3. *Городецкий В.В.* Кинетика и механизм разряда ионизации хлора на окисных рутениево-титановых анодах / *В.В. Городецкий, С.В. Евдокимов, Я.М. Колотыркин* // Итоги науки и техники. Электрохимия. – 1991. – Т. 34. – С. 84 – 153. 4. Унифицированные методы анализа вод / Под. ред. Ю.Ю. Лурье. – [2-е изд.]. – М.: Химия, 1973. – 376 с.

Надійшла до редколегії 02.06.13

УДК 621.357

Удосконалення електрохімічної технології концентрованих розчинів NaClO / ДІАБ ХАСАН, А.І. ОВЕРЧЕНКО, Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 159 – 163. – Бібліогр.: 4 назв.

Исследованы процессы, протекающие при электролизе водных растворов хлорида натрия в диапазоне концентраций $2,56 \dots 5,13 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, при температуре $285 \dots 315 \text{ К}$. Установлено, что процесс электролиза лимитируется электрохимической стадией, однако снижение концентрации хлорида и уменьшение температуры электролиза приводит к повышению потенциала анода, вплоть до значений, при которых происходит разрушение активного слоя.

Ключевые слова: гипохлорит натрия, электролиз, оксидный рутениево титановый анод, плотность тока, перенапряжение.

The processes occurring during the electrolysis of aqueous sodium chloride solutions in the concentration range of $2.56 \dots 5.13 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ at a temperature of $285 \dots 315 \text{ K}$. Found that the electrolysis process is limited by the electrochemical step, but reducing the concentration of chloride and reducing the temperature of the electrolysis leads to an increase in the anode potential up to the point where the active layer is destroyed.

Keywords: sodium hypochlorite electrolysis, oxide ruthenium titanium anode current density, overvoltage.

Т.В. ФАЛАЛЄЄВА, ст. виклад., НТУ «ХП»

В.Б. ДІСТАНОВ, канд. хім. наук, доц., НТУ «ХП»

СИНТЕЗ ТА КОМП'ЮТЕРНИЙ ПРОГНОЗ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ ДЕЯКИХ ГІДРАЗОНІВ

Гідразони та їх похідні використовуються в якості ефективних біологічно активних сполук різного призначення, а також в аналітичній хімії. В даній роботі розглянуті прогнози біологічної активності похідних гідразонів та перспективність деяких з них, як вихідних сполук для направленої синтезу біологічно активних речовин.

Ключові слова: біологічна активність, гідразони, похідні, синтез, дослідження, прогноз, механізм дії.

Традиційно пошук нових біологічно-активних сполук і ліків базується на аналізі значних масивів досліджень, що дають можливість відбору з великої кількості сполук тільки малу частину. В значній мірі такі дослідження оптимізуються із застосуванням спеціальних комп'ютерних програм [1].

З метою прогнозу біологічної активності нами синтезований ряд гідразонів.

Відомо, що сполуки, які містять в собі характерну азометинову групу атомів $-NC=N-$ проявляють особливі властивості, включаючи біологічну активність [2 – 6].

При синтезі гідразонів нами використані, як аналоги, відомі методики реакцій взаємодії ароматичних гідразинів та альдегідів.

Відмінність сполук, що нами синтезовані та досліджуються отримана підбором замісників та їх знаходженням в молекулах. З цією метою для синтезів нами використані: бензальдегід, п-метилбензальдегід, п-диметиламінобензальдегід, п-метоксибензальдегід, 3,4-диметоксибензальдегід, м-нітробензальдегід, фенілгідрозин, 2-фенілгідрозинкарбонова кислота, 2-фенілгідрозинсульфо кислота.

Ідентифікація отриманих сполук проводилась на підставі елементного аналізу та температур плавлення.

Прогноз біологічної активності синтезованих гідразонів проведений з використанням програмного комплексу PASS C&T (Prediction of Activity Spectra for Substances: Complex & Training), що містить масив даних більш

© Т.В. Фалалєєва, В.Б. Дістанов, 2013

30000 біологічно-активних речовин з відомою біологічною активністю, і охоплює більше 400 фармакологічних ефектів, механізмів дії, а також мутагенність, канцерогенність, тератогенність та ембріотоксичність. Середня точність прогнозу за допомогою PASS C&T (поточний контроль з почерговим виключенням по одній сполуці з досліджуваної вибірки) становить близько 84 %.

Оцінка біологічної активності в PASS C&T має вигляд значень (так/ні). Результати прогнозу, що видаються, крім назв активності містять у собі оцінки ймовірностей наявності (P_a) будь якої активності, що мають значення від 0 до 1.

Метою нашого дослідження є пошук базових структур для лікарських засобів, що являють собою елементи новизни та мають бажані показники селективної дії, для яких $P_a < 0.7$.

Якщо поряд із основною дією можливого препарату проявляються небажані побічні ефекти, то при відборі перспективних для досліджень сполук ми керувались комбінованим критерієм:

- наявність у прогнозованому спектрі необхідних ефектів / механізмів;
- відсутність небажаних ефектів / механізмів.

В цьому випадку виникає велика кількість комбінацій, прогнозованих програмою PASS видів активності з бажаними і небажаними ефектами. Для їхнього аналізу нами використана програма ІВІАС, що дає можливість встановити взаємозв'язки між фармакологічними ефектами й механізмом дії біологічно активних речовин.

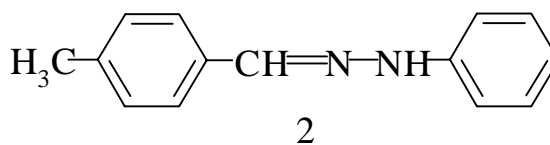
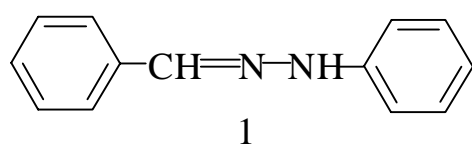
Програма PASS дає великі можливості для знаходження нових біологічно активних сполук, але, необхідно мати на увазі, що система PASS C&T не може дати однозначну відповідь, чи стане конкретна речовина лікарським препаратом, оскільки це буде залежати також від багатьох інших факторів (порівняльної оцінки безпеки і клінічної ефективності, наявності необхідних умов для розробки та запровадження та інше).

Прогноз, однак може допомогти визначити, які тести найбільш адекватні для вивчення біологічної активності конкретної хімічної сполуки, і які досліджувані сполуки найбільше ймовірно виявлять необхідні ефекти.

На основі дослідження отриманих нами гідразонів, з використанням програми PASS, були отримані наступні дані про можливу біологічну активність відібраних десяти сполук, що наведені в таблиці 1.

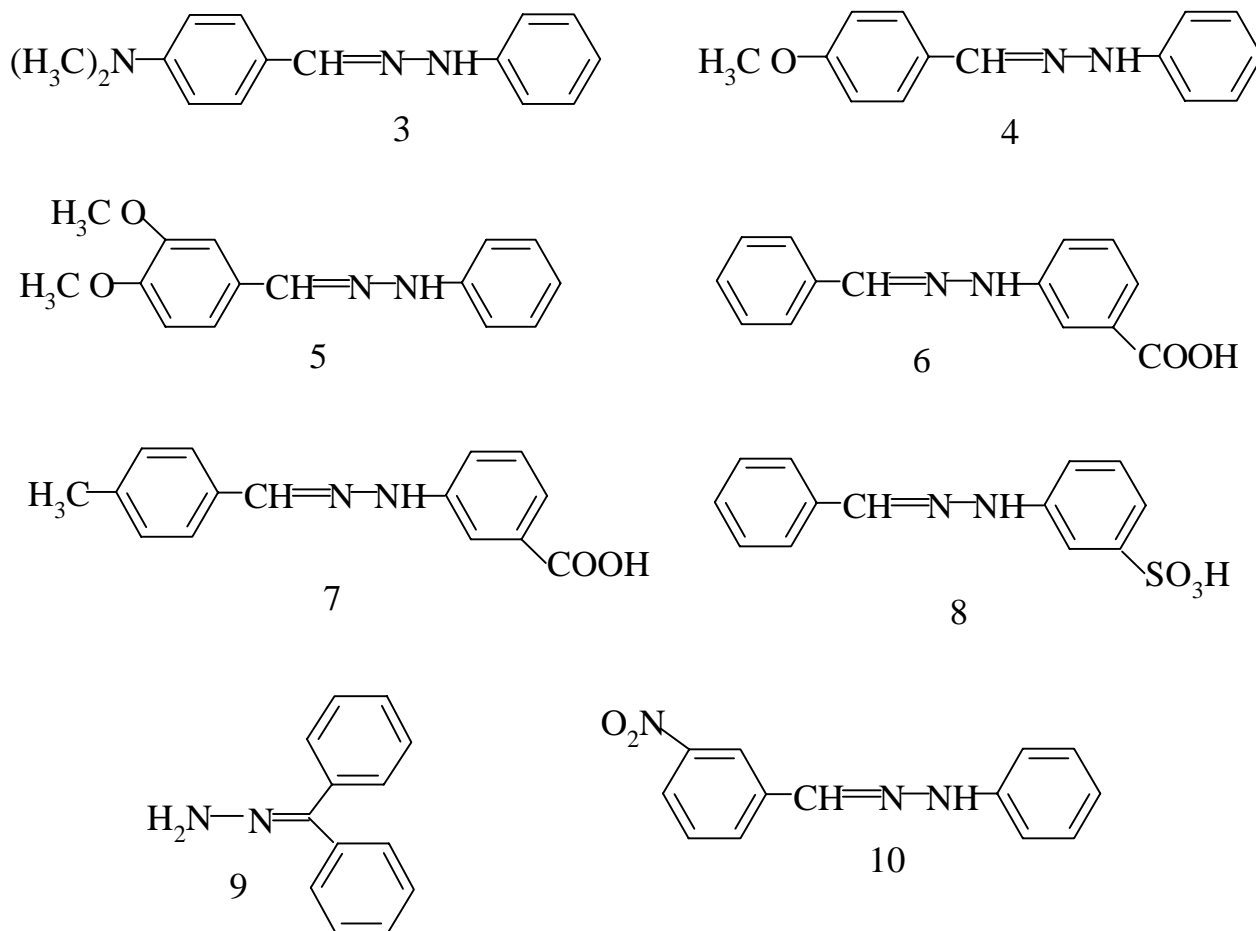
Таблиця 1 – Результати прогнозу біологічної активності синтезованих сполук

Активність	Сполука, %									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Стимулятор виділення сечової кислоти	59.1	52.1	44.2	49.2	47.8	47.8	43.7	46.0	18.7	51.2
Діуретик	23.5	22.1	27.0	16.9	19.7	12.5	24.6	22.6		
Протигіпертонічна дія		25.1				16.1	17.4		19.5	23.6
Судинорозширююча дія									61.1	30.4
Інгібітор перетворення ферменту ендателіну	15.0	14.3	19.3	13.7	17.3	13.9			17.2	
Протагоніст окису азоту	55.8	57.7		66.8	71.8	67.1			39.4	28.7
Антагоніст нейропептиду Y	54.5	57.2	20.3		62.5				30.4	
Інгібітор перетворення ферменту ендателіну						13.9			17.2	
Активация калієвих каналів			16.1							18.8
Антагоніст кальцієвого каналу										19.3
Стимулятор гуанілату циклази				16.9		15.5			15.6	
Рецепторний антагоніст аденозину A1					19.1				15.0	
Антагоніст α-2-адренорецептору									41.9	29.4
Канцерогенність							12.6	5.0		18.5
Ембріотоксичність						10.7	12.5	4.1	15.2	13.7



З метою установлення достовірності прогнозів комп'ютерної програми на прикладі окремого класу сполук – гідразонів, ми виконали комп'ютерний

прогноз для 93 гідразонів, виходячи з їх будови та порівняли отримані дані з фактичними, що накопичені в наслідок практичного застосування [2].



Оцінку проводили порівнюючи наявність, або відсутності основної біологічної дії речовини за критеріями : «позитивна» чи «негативна».

Отримані дані приведені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Дані комп'ютерного прогнозу біологічної активності синтезованих сполук

Кількість сполук	Порівняльні дані, %		Співвідношення позитивних і негативних даних, %
	«позитивна оцінка»	«негативна оцінка»	
93	76	17	81.7

Вважаємо, що 81.7 % співпадань є позитивною характеристикою вибраною програми, яка може бути застосована на перших етапах визначення біологічної активності гідразонів на основі гіпотетичних формул їх будови.

Висновки:

1) Фармакологічний ефект відібраних гідразонів зводиться до того, що більшість із них проявляють себе як стимулятори виділення сечової кислоти, діуретики, а також судинорозширюючі препарати. Деякі з гідразонів мають протигіпертонічну дію.

2) Що стосується механізмів та ефектів, які здатні проявляти гідразони, то, отримані дані говорять про більший спектр дії, ніж фармакологічні властивості цих сполук. Найбільш поширеними ефектами є антагонізми та інгібітори для різних ферментів (ендателіну, фосфодіестерази I, аденозину A1, допаміну та допаміну D2). В більшості гідразонів спостерігається дія протагонізації окису азоту. Гідразони, отримані на основі фенілгідразинкарбонових кислот, проявляють стимуляційну дію на фермент гуанілат циклази.

3) Необхідно відмітити той факт, що при досить хороших показниках фармакологічного ефекту та механізмів гідразонів, вони також проявляють деяку токсичну дію. Окремі сполуки є ембіотоксичними та канцерогенними, а гідразони, що отримані на основі фенілгідразинсульфоокислот проявляють таратогенну дію.

4) При порівнянні токсичності гідразонів та максимальних показників активності, що проявляються в фармакологічних ефектах і механізмах, приходимо до висновку, що найоптимальнішою сполукою буде гідразон № 2, як нетоксична сполука, що проявляє максимальний спектр фармакологічних ефектів. Гідразон № 1 має максимальне значення фармакологічного ефекту як стимулятор виділення сечової кислоти, а гідразон за № 3 – як діуретик. Максимальною судинорозширяючою дією володіє гідразон № 10, паралельно з токсичною дією, тому не може бути рекомендований для практичного застосування.

5) Перспективними в подальшому синтезі лікарських засобів є гідразони № 1, 2, 3, 4, 5, які не є токсичними речовинами.

Список літератури: 1. *Поройков В.В.* Компьютерное предсказание биологической активности веществ: пределы возможного / *В.В. Поройков* // *Химия в России*. – 1999. – № 2. – С. 8 – 12. 2. *Китаев Ю.П.* Гидразоны / *Ю.П. Китаев, Б.Н. Бузыкин*. – М.: Наука, 1974. – 381 с. 3. *Логинский М.О.* Физиологически активные вещества / [*М.О. Логинский, З.П. Булкина, П.С. Пелькис и др.*]. – К.: Наукова думка, 1969. – 310 с. 4. *Дістанов В.Б.* Синтез і дослідження синтонів для отримання вільних стабільних радикалів / [*В.Б. Дістанов, І.В. Лисова, В.В. Дістанов та ін.*] // *Вісник НТУ «ХП»*. – 2008. – № 41. – С. 145 – 155.

Надійшла до редколегії 14.05.13

Синтез та комп'ютерний прогноз біологічної активності деяких гідразонів / Т.В. ФАЛАЛЄЄВА, В.Б. ДІСТАНОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 47 (1020). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 164 – 169. – Бібліогр.: 4 назв.

Гидразоны и их производные используются в качестве эффективных биологически активных веществ различного назначения, а также в аналитической химии. В данной работе рассмотрены прогнозы биологической активности производных гидразонов и перспективы некоторых из них при использовании их в качестве исходных продуктов для направленного синтеза биологически активных соединений.

Ключевые слова: биологическая активность, гидразоны, производные, синтез, исследование, прогноз, механизм действия.

The hydrazones and their derivatives are used as effective biologically active substances for different applications, and for analytical chemistry as well. In this study the prognosis of biological activity for hydrazones derivatives and the perspectives of some in their range for their application as primary products in aim – directed synthesis of biologically active substances have been analyzed.

Key words: biological activity, hydrazones, derivatives, synthesis, investigations, prognosis, mechanism of action.

666.364.001.24 : 044.18

О.Ю. ФЕДОРЕНКО, д-р техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»

МЕТОДОЛОГІЯ ПІДБОРУ ФЛЮСУЮЧОЇ СКЛАДОВОЇ КЕРАМІЧНИХ МАС З ПОЗИЦІЙ ЕНЕРГООЩАДЖЕННЯ

Представлено новий підхід до обґрунтування вибору плавнів з використанням розробленої методики прогнозування їх флюсоуючої здатності, який дозволяє уникнути зайвих енерговитрат у виробництві щільноспеченої кераміки.

Ключові слова: прогнозна методика, плавні, флюсоуюча здатність, щільноспечені керамічні вироби.

1. Стан питання та постановка задачі досліджень

Питання теоретичного визначення технологічних властивостей плавнів, зокрема технологічних параметрів, які забезпечують утворення оптимальної кількості рідкої фази при термообробці керамічних мас, що містять флюсоуючі компоненти завжди привертала увагу спеціалістів, які спеціалізуються на технології щільноспеченої кераміки.

© О.Ю. Федоренко, 2013

Тому роботи А.Н. Заварицького, А.І. Августініка, І.І. Китайгородського, Е.К. Келера, Д.Ф. Шерера та інших є відправними при пошуку основної ідеї для створення прогнозної методики оцінки ефективності флюсуючої сировини.

Прогнозна оцінка ефективності використання КПШС в різних керамічних технологіях має відповідати вимогам оперативності, повноти та достовірності. Враховуючи, що польовошпатово складова природної кварц-польовошпатової сировини зазвичай представлена сумішшю польових шпатів, перш за все калієвого і натрієвого, при прогнозній оцінці флюсуючої здатності КПШМ слід враховувати вплив кожного з них. Тому при розробці методики експрес-оцінки флюсуючої здатності КПШМ за основу розрахунків був взятий принцип визначення складу та кількості твердих фаз, а також розплаву для певної композиції породоутворюючих оксидів з використанням відповідних трикомпонентних оксидних систем [1].

Аналітичний огляд інформації з питань отримання щільноспеченої кераміки та способів інтенсифікації спікання показав, що пріоритетне значення при формуванні щільноспеченого керамічного матеріалу під час випалу мають саме кількість, склад та властивості розплаву, який виникає при термообробці. Тому як основні критерії для оцінки флюсуючої здатності КПШМ нами обрані наступні характеристики:

- температура початку та повного плавлення матеріалу;
- кількість розплаву, що утворюється при заданій температурі термообробки;
- властивості розплаву, які обумовлюють інтенсивність спікання кераміки, а саме: в'язкість, поверхневий натяг, а також активність, як здатність розчиняти тверду фазу.

2. Алгоритм розрахунків для оцінки флюсуючої здатності порід

Запропонована методика базується на графо-аналітичних розрахунках в системах породоутворюючих оксидів природних плавнів. Порядок розрахунків є наступним

1) встановлення хімічного складу дослідного матеріалу (породи) та визначення основних породоутворюючих оксидів;

Першим кроком на шляху прогнозної оцінки флюсуючої здатності КПШМ є визначення породоутворюючих оксидів матеріалу, в системах яких в подальшому здійснюватимуться графо-аналітичні розрахунки. При цьому припускається, що породоутворюючими вважаються такі оксиди, кількість

яких у хімічному складі матеріалу на прожарену речовину перевищує 1 мас. %. Якщо ж кількість оксиду є меншою за 1 мас. %, нею можна знехтувати. В такому випадку кількість цього оксиду додається до кількості іншого породоутворюючого оксиду, який виконує ті ж самі функції (наприклад, кількість Na_2O або CaO , додається до кількості K_2O або навпаки). В разі, якщо природна сировина містить більше ніж три породоутворюючі оксиди, при здійсненні прогнозованої оцінки її флюсоуючої здатності мають бути розглянуті дві або більше трикомпонентні системи [2, 3];

2) *моделювання теоретичного складу реальної багатокомпонентної суміші шляхом приведення до систем основних породоутворюючих оксидів.*

Хімічний склад КПШМ має бути приведений до трикомпонентної системи породоутворюючих оксидів (або до кількох таких систем). Після нанесення фігуративної точки отриманої композиції оксидів здійснюються графоаналітичні розрахунки в обраних оксидних системах;

3) *побудова діаграм плавлення моделей дослідного матеріалу з використанням комплексу трикомпонентних діаграм стану породоутворюючих оксидів ($N-A-S$, $K-A-S$; $C-A-S$).*

Діаграми плавлення характеризують залежність стану дослідної оксидної композиції, яка моделює склад КПШМ, від температури термообробки.

Побудова діаграм плавлення здійснюється з використанням діаграм стану трикомпонентних систем породоутворюючих оксидів, на яких зазначені ізотерми. Для визначення кількості фаз застосовують правило важеля, за яким, як відомо, якщо зміна параметрів системи (наприклад, температури) викликає розкладання однієї фази на дві інші, то кількісне співвідношення новоутворених фаз є зворотно пропорційним довжинам відрізків від точки складу вихідної фази до точок складів утворених фаз. За діаграмами плавлення визначають характеристики плавкості;

4) *графічне визначення температури початку плавлення та температури ліквідусу за даними діаграм плавлення, побудованих з використанням трикомпонентних діаграм*

$$(T_{mb})_i - (T_{mb})N-A-S ; (T_{mb})K-A-S ; (T_{mb})C-A-S \quad (1)$$

$$(T_{liqv})_i - (T_{liqv})N-A-S ; (T_{liqv})K-A-S ; (T_{liqv})C-A-S \quad (2)$$

де i – компоненти Na_2O , K_2O , CaO ;

5) графічне визначення кількості рідкої фази, що утворюється при заданій температурі термообробки (T_s) за даними діаграм плавлення, побудованих з використанням трикомпонентних діаграм

$$(Q_{liqv}^{T_s})_i - (Q_{liqv}^{T_s})_{N-A-S} ; (Q_{liqv}^{T_s})_{K-A-S} ; (Q_{liqv}^{T_s})_{C-A-S} \quad (3)$$

де i – компоненти Na_2O , K_2O , CaO ;

б) графічне визначення виду та кількості твердих фаз, присутніх в системі при заданій температурі термообробки (T_s) за даними діаграм плавлення, побудованих з використанням трикомпонентних діаграм

$$(Q_{z_{sol}}^{T_s})_i - (Q_{z_{sol}}^{T_s})_{N-A-S} ; (Q_{z_{sol}}^{T_s})_{K-A-S} ; (Q_{z_{sol}}^{T_s})_{C-A-S} \quad (4)$$

де i – компоненти Na_2O , K_2O , CaO ; z – тверді фази, присутні в системі в заданих температурних умовах;

7) уточнення отриманих даних здійснюється з урахуванням співвідношень компонентів Na_2O , K_2O , CaO .

Враховуючи, що природна кварц-польовошпатована сировина представляє собою суміш польових шпатів, зокрема калієвого і натрієвого, розрахункові дані, отримані на попередньому етапі, мають бути відкориговані [2].

В разі, якщо розрахунки проводились у двох або більше системах пороутворюючих оксидів (наприклад в системах $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$, $Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ та $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$), необхідно провести уточнення отриманих характеристик плавкості з урахуванням поправочних коефіцієнтів, які визначають мольну долю певного оксиду типу R_2O або RO в загальній кількості оксидів, що виконують роль плавнів, за формулами:

$$\bar{T}_{mb} = \frac{\sum_{i=1}^j M_i \cdot (T_{mb})_i}{\sum_{i=1}^j M_i} \quad (5)$$

$$\bar{T}_{liqv} = \frac{\sum_{i=1}^j M_i \cdot (T_{liqv})_i}{\sum_{i=1}^j M_i} \quad (6)$$

$$\bar{Q}_{liqv}^{T_s} = \frac{\sum_{i=1}^j M_i \cdot (Q_{liqv}^{T_s})_i}{\sum_{i=1}^j M_i} \quad (7)$$

$$\bar{Q}_{z_{sol}}^{T_s} = \frac{\sum_{i=1}^j M_i \cdot (Q_{z_{sol}}^{T_s})_i}{\sum_{i=1}^j M_i} \quad (8)$$

де M_i – вміст в матеріалі оксиду з ряду Na_2O , K_2O , CaO , мол. %;

8) визначення вмісту оксидів, зв'язаних в твердих фазах, які присутні в системі при заданій температурі (T_s), проводиться з урахуванням виду та кількості останніх

$$Pn_{sol}^{Ts} = \sum_{z=1}^m P_{sol}^{Ts} \quad (9)$$

Беручи до уваги реальне співвідношення оксидів K_2O і Na_2O у хімічному складі кварц-польовошпатової сировини, кількість оксидів, яка входить до складу субсолідусу також має бути уточнена з урахуванням долі кожного з оксидів, що виконують роль плавнів.

Уточнення отриманих даних здійснюється у відповідності до співвідношень Na_2O , K_2O , CaO в матеріалі

$$\bar{P}n_{sol}^{Ts} = \frac{\sum_{z=1}^m M_i \cdot (Pn_{sol}^{Ts})_i}{\sum_{i=1}^j M_i} \quad (10)$$

де M_i – вміст в матеріалі оксиду з ряду Na_2O , K_2O , CaO , мол. %; n – оксиди, що входять до складу твердої фази; z – тверді фази, присутні в системі при заданій температурі T_s ;

9) розрахунок хімічного складу розплаву, що утворюється при заданій температурі (T_s) під час термообробки дослідного матеріалу

$$Pn_{liqv}^{Ts} = Pn_{inc} - \bar{P}n_{sol}^{Ts} \quad (11)$$

де Pn_{liqv}^{Ts} – вміст n -го оксиду (мас. %) в розплаві, який утворюється при заданій температурі термообробки T_s ; $\bar{P}n_{sol}^{Ts}$ – вміст n -го оксиду (мас. %), що знаходиться у складі твердої фази при заданій температурі термообробки T_s ; Pn_{inc} – вміст n -го оксиду у вихідному складі матеріалу, мас. %;

Такі міркування є цілком логічними, оскільки при зміні температурних умов термообробки хімічний склад розплаву змінюється внаслідок розчинення твердої фази або кристалізації новоутворень, що впливає на його власти-

вості. Отриманий з урахуванням кількісного і якісного складу залишкової твердої фази хімічний склад розплаву перед подальшими розрахунками його властивостей необхідно привести до 100 %.

10) розрахунок властивостей розплавів, які обумовлюють інтенсивність спікання керамічних виробів (в'язкості, поверхневого натягу, здатності розчиняти тверду фазу тощо)

3. Обґрунтування вибору методів розрахунку властивостей розплавів

Розрахунок властивостей розплавів має здійснюватись з використанням математичних моделей, які описують залежності «склад-властивості» з урахуванням температурно-часових умов термообробки скловидних матеріалів. Для розрахунку в'язкості розплавів існує безліч способів, серед яких найбільш популярними є методики, створені Г. Гельгофом і М. Томасом, Т. Лакатозом, Л.-Г. Йохансоном та Б. Сіммінгсвольдом, К. Ліоном, Дж. Гербертом, А. Флуджелом, М.В. Охотіним і Кім Ін Саном, О.В. Мазуріним, К.І. Брагінським, В.І. Голеусом, О.Я. Білим та І.А. Маховською, О.І. Прівнем тощо.

На наш погляд, найцікавішими є ті методи, в основі яких лежать математичні моделі, отримані в результаті обробки значного масиву експериментальних результатів, що дозволяє визначати в'язкість багатоконпонентних розплавів в широкому температурному інтервалі.

Автори роботи [4] здійснили аналіз точності вищевказаних методів розрахунку в'язкості на підставі порівняння результатів розрахункових та експериментальних показників в'язкості 20 складів промислових та експериментальних стекол. В результаті ними зроблені висновки про те, що найменші похибки розрахунків в'язкості розплавів на основі композицій лужноалюмосилікатних та лужнобороалюмосилікатних систем, які містять дво- і тривалентні оксиди отримані при використанні методів А. Флуджела [5], а також І.А. Маховської – В.І. Голеуса [6].

Для оцінки точності розрахунків в'язкості польвошпатових розплавів нами здійснено порівняння розрахункових та експериментальних показників в'язкості. Високотемпературна в'язкість розплавів долинського граніту, грузливецького пегматиту, лозуватського ПШМ та хлібодарівського сієніту, визначалась за методом М.П. Волоровича.

Вимірювання відбувались при підвищенні температури з шагом 20 °С. Порівняльний аналіз залежностей в'язкості розплавів від температури, отриманих на основі використання різних розрахункових методик з результатами експерименту представлений на рисунку.

Максимальні відносні похибки розрахунків, отримані за методиками А. Флуджела та І.А. Маховської – В.І. Голеуса не перевищують 7 і 10 % відповідно. Втім оскільки остання методика дозволяє не лише здійснювати розрахунки в'язкості за заданих температурних умов, а й визначати поверхневий натяг кварц-польовошпатових розплавів, для здійснення розрахунків властивостей розплавів в рамках проведення прогностичної оцінки флюсуючої здатності кварц-польовошпатових матеріалів нами обрані математичні моделі І.А. Маховської – В.І. Голеуса.

Активність розплаву залежить, перш за все, від його хімічного складу і структури. За даними літературного огляду в теорії та практиці щільноспечених керамічних матеріалів на сьогодні не існує розрахункових методів, за якими оцінюється активність розплаву.

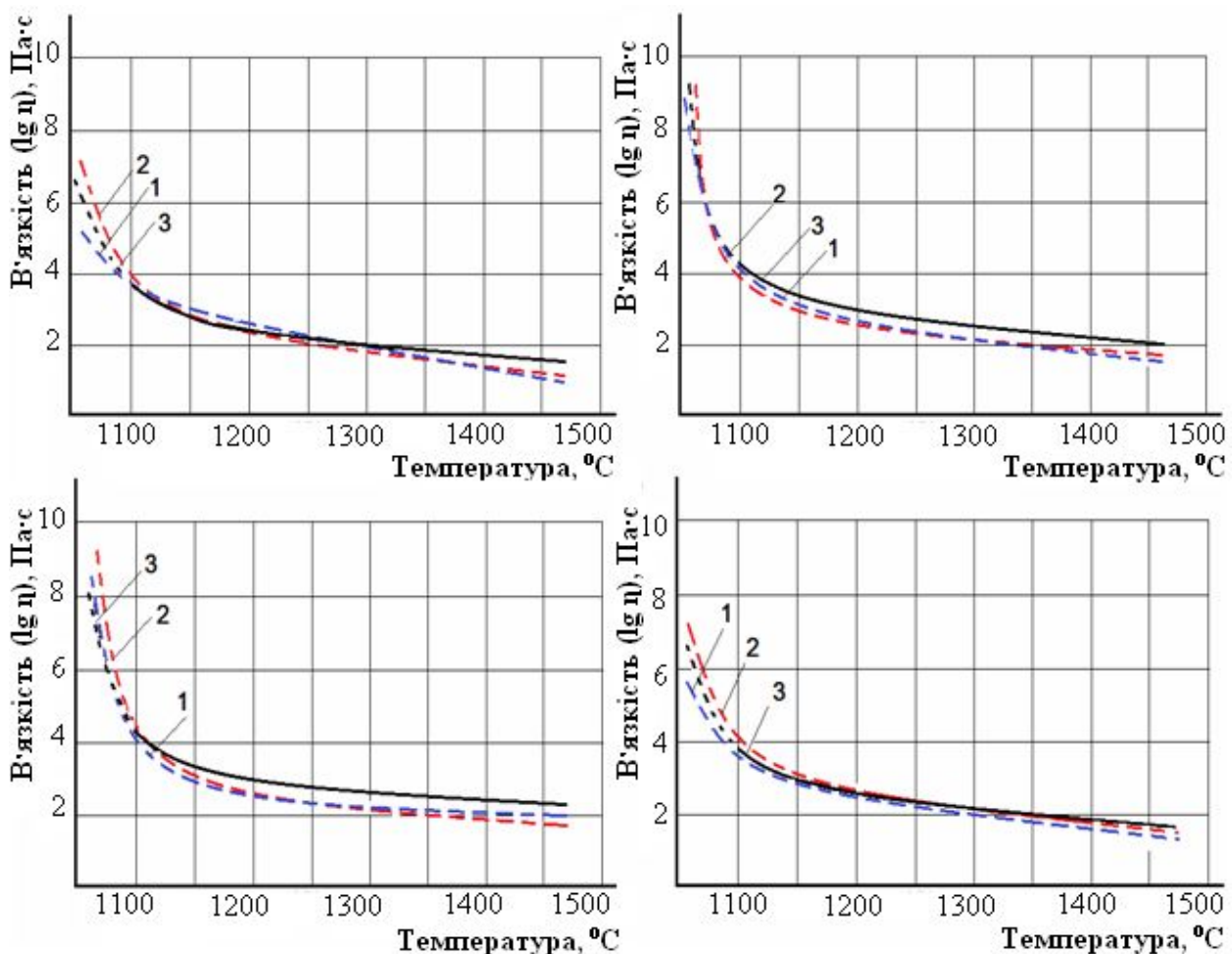


Рисунок – Залежності в'язкості кварц-польовошпатових розплавів від температури, розраховані за моделлю І.А. Маховської – В.І. Голеуса (1); за моделлю А.Флуджела (2) та експериментальна (3)

В той же час в технології вогнетривів з тією ж самою метою досить широко використовуються різні розрахункові показники, за якими прогнозується

ся шлакостійкість вогнетривів. Одним них є критерій розчинної здатності розплавів кислого характеру, запропонований Г. Зальмангом [7], який розраховується за формулою

$$K = \frac{R_2O + RO}{R_2O_3 + RO_2 + R_2O_5} \quad (12)$$

В чисельнику формули вказані оксиди, які активно розчиняють тверду фазу, в знаменнику – оксиди, які є інертними по відношенню до продуктів термообробки глинистих матеріалів.

Враховуючи той факт, що розплави кварц-польовошпатової сировини відносяться до кислих, а також те, що компонентами керамічних мас є вогнетривкі та тугоплавкі глини, ця формула була прийнята нами для кількісної оцінки активності розплаву при здійсненні прогностичних розрахунків для визначення флюсоуючої здатності КПШМ.

Суттєвою перевагою даної методики є можливість прогнозування кількісних та якісних характеристик плавлення дослідного матеріалу, а також кількості, складу та властивостей розплаву за певних температурних умов термообробки, що надає можливості ґрунтовного вибору флюсоуючої складової маси для технологій, що відрізняються за температурно-часовими умовами термообробки виробів.

За результатами прогнозування флюсоуючої здатності природних плавнів (пегматитів, сієнітів, малозалізистих гранітів, лужних каолінів, псамітів), а також техногенних матеріалів, що утворюються при промисловому видобуванні, переробці та збагаченні корисних копалин, визначено перспективні області їх застосування та встановлено умови отримання з їх використанням клінкерної кераміки, керамогранітних плиток та низькотемпературного фарфору різної номенклатури.

4. Висновки

Запропонована методика оцінки флюсоуючої здатності КПШМ дозволяє проводити науково обґрунтований мобільний прогноз поведінки плавнів в заданих температурних умовах термообробки та здійснювати аргументований вибір флюсоуючого компоненту мас з урахуванням особливостей конкретної технології. Ефективність розробленої методики для обґрунтування вибору плавнів задля інтенсифікації спікання кераміки в умовах енергощадних режимів термообробки підтверджена позитивними результатами її викорис-

тання при розробці мас для виробництва щільноспеченої кераміки різного призначення.

Список літератури: 1. Федоренко О.Ю. Прогнозна оцінка флюсуєчої здатності сировини для використання в технології клінкерних виробів / О.Ю. Федоренко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2007. – № 8. – С.107 – 115. 2. Федоренко Е.Ю. К вопросу о прогнозировании технологических свойств фельдшпатоидных пород в строительном материаловедении / Е.Ю. Федоренко // Керамика: наука и жизнь. – 2008. – № 2. – С. 49 – 57. 3. Федоренко О.Ю. Експрес-оцінка технологічних властивостей кварц-польовошпатових матеріалів в керамічному виробництві / О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, К.М. Фірсов // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2009. – Вип. 1(31). – С. 48 – 52. 4. Курякін М.О. Сучасні методики розрахунку в'язкості стекл в широкому інтервалі температур / М.О. Курякін, Л.Л. Брагіна // Збірка праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С.Бережного". – 2008. – Вип. 108 – С. 215 – 221. 5. Flugel A. Glass viscosity calculation based on a global statistical modeling approach / A. Flugel // Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. – 2007. – № 48. – P. 13 – 30. 6. Маховська І. А. Розробка складів стекл та технології гарячого декорування скловиробів : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / Ірина Анатоліївна Маховська. – Дніпропетровськ, 2006. – 21 с. 7. Зальманг Г. Физико-химические основы керамики / Г. Зальманг ; [пер. с нем. Г. М. Матвеева] ; под. ред. П. П. Будникова. – М.: Госстройиздат, 1959. – 396 с.

Поступила в редколлегию 08.04.13

666.364.001.24 : 044.18

Методология выбора флюсующей составляющей керамических масс с позиций энергосбережения / Е.Ю. ФЕДОРЕНКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2013. – № 47 (1020). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 169 – 177. – Библиогр.: 7 назв.

Представлен новый подход к обоснованию выбора плавней с использованием разработанной методики прогнозирования их флюсующей способности, который позволяет избежать излишних энергозатрат в производстве плотноспеченной керамики.

Ключевые слова: прогнозная методика, плавни, флюсующая способность, плотноспеченные керамические изделия.

The new approach to the ground choice of fluxing agents with the use of the flux ability prognosis method, which avoids unnecessary energy consumption in the production of densely sintered ceramics.

Keywords: predictive method, fluxing agents, flux ability, densely sintered ceramics.

Зміст

1.	Д.А.М. АЛЬАМИ, В.И. БУЛАВИН ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХПК СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ СОВМЕСТНО ФОРМАЛЬДЕГИД И ПЕРОКСИД ВОДОРОДА	3
2.	А.В. АНТОНОВ ТЕХНОЛОГИЯ ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЫ ДИОКСИДОМ СВИНЦА ИЗ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	15
3.	Д.А. ГОЛОВКО ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ ФЕРРАТА(VI) НАТРИЯ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ	26
4.	Г.М. ШАБАНОВА, Г.В. ЛІСАЧУК, А.М. КОРОГОДСЬКА, А.В. ЛІСІЙЧУК ТЕРМОДИНАМІКА МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ У ПРИСУТНОСТІ ВУГЛЕЦЮ	34
5.	Е.Б. ДАЙНЕКО ПРОГНОЗНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВЕРОЯТНОСТИ ТВЕРДОФАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ МАСС ЭЛЕКТРОФАРФОРА	38
6.	А.В. ЗАЙЧУК, Ю.В. ИОВЛЕВА СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ В СИСТЕМЕ $CoO - RO (MgO, ZnO) - CaO - Al_2O_3 - TiO_2$ С ПРИМЕНЕНИЕМ ШЛАКА АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОТИТАНА	45
7.	М.Ю. ИВАЩЕНКО, Г.Н. ШАБАНОВА, М.И. ВОРОЖБИЯН, О.В. КОСТЫРКИН ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУР И СОСТАВОВ ЭВТЕКТИК БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СЕЧЕНИЙ СИСТЕМЫ $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$	57
8.	А.А. КАЧУРА, Е.В. КОНДРАЩЕНКО, Ю.А. НАУМЕНКО, В.И. КОНДРАЩЕНКО КАЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АРМОЦЕМЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО ПО РОТАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ	62
9.	А.Л. КОНЦЕВОЙ, С.А. КОНЦЕВОЙ, Л.Л. ВЕСЕЛЬСЬКА МЕТОДОЛОГІЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО РОЗРАХУНКУ ГАЗИФІКАЦІЇ РІДКИХ ВУГЛЕВОДНІВ	69
10.	О.Г. ЛЕВИЦЬКА ЕКОЛОГІЧНІ ЗБИТКИ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ ЗЕМЕЛЬ ВНАСЛІДОК ВПЛИВУ НА НИХ МУЛОВИХ КАРТ ІЗ ОСАДАМИ СТІЧНИХ ВОД	78
11.	А.Ю. ЛОНИН, В.В. ЛЕВЕНЕЦ, А.П. ОМЕЛЬНИК, А.А. ЩУР, И.В. ШЕВЧЕНКО ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ ЦЕЗИЯ В ПРОБАХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	82
12.	Е.А. МИХАЙЛОВА, Н.Б. МАРКОВА, С.И. АВИНА, И.В. БАГРОВА ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ	88
13.	М.А. ОЖЕРЕДОВА ОСАЖДЕННЯ ІОНІВ НІКЕЛЮ (II) З ВІДПРАЦЬОВАНИХ НІКЕЛЬВМІСНИХ РОЗЧИНІВ	92

14.	Ал.А. ПЛУГИН ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОКОРРОЗИИ: ОБОСНОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ ЗАЩИТЫ И ТРЕБОВАНИЙ К ПОКРЫТИЮ ...	100
15.	Д.А. ПЛУГІН ДОСЛІДЖЕННЯ Й РОЗВИТОК КІЛЬКІСНИХ УЯВЛЕНЬ ПРО МІКРОСТРУКТУРУ СТАЛІ: МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ ЗАЛІЗНИЧНИХ РЕЙОК	106
16.	Н.М. САМОЙЛЕНКО, В.І. АВЕРЧЕНКО, Д.Є. САМОЙЛЕНКО ІНТЕГРАЛЬНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ КРИТЕРІЙ ДЛЯ ВИБОРУ ПРОГРЕСІВНИХ ПРОЕКТНИХ РІШЕНЬ ПРИ РОЗРОБЦІ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ЗБАГАЧЕННЯ ТА ОЧИСТКИ МІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ	113
17.	О.Л. СМІРНОВА, Ю.Л. КУТЕНКО, Е.С. ЛАЗАРЕНКО АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ В КИСЛЫХ ТИОКАРБАМИДНО-ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ	121
18.	В.В. ШТЕФАН, О.Ю. СМІРНОВА, Г.В. СТЕЦЕНКО ОДЕРЖАННЯ ЦЕРІЙВМІСНИХ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ	129
19.	В.И. ТОШИНСКИЙ, А.Н. ДУБОВЕЦ, И.И. ЛИТВИНЕНКО, М.А. ПОДУСТОВ, Т.П. КАЧОМАНОВА МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫХОДНЫХ СИГНАЛОВ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СРЕДСТВ КОНТРОЛЯ И РЕГУЛИРОВАНИЯ КАК МЕТОД ИХ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ	135
20.	Л.В. ТРИКОЗ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ГЛИНОСОДЕРЖАЩИХ ГРУНТОВЫХ СИСТЕМ	146
21.	Б.І. БАЙРАЧНИЙ, А.Г. ТУЛЬСЬКА, А.А. МИХНО ПЕРЕНАПРУГА ВИДІЛЕННЯ КИСНЮ З ЛУЖНИХ РОЗЧИНІВ ПРИ ВИСОКИХ ГУСТИНАХ СТРУМУ	153
22.	ДІАБ ХАСАН, А.І. ОВЕРЧЕНКО, Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ УДОСКОНАЛЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ КОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ NaClO	159
23.	Т.В. ФАЛАЛЄЄВА, В.Б. ДІСТАНОВ СИНТЕЗ ТА КОМП'ЮТЕРНИЙ ПРОГНОЗ БІОЛОГІЧНОЇ АКТИВНОСТІ ДЕЯКИХ ГІДРАЗОНІВ	164
24.	О.Ю. ФЕДОРЕНКО МЕТОДОЛОГІЯ ПІДБОРУ ФЛЮСУЮЧОЇ СКЛАДОВОЇ КЕРАМІЧНИХ МАС З ПОЗИЦІЙ ЕНЕРГООЩАДЖЕННЯ	169

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

«ХПІ»

Збірник наукових праць

Серія:
Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 47 (1020)

Науковий редактор д-р техн. наук, проф. М.І. Рищенко

Технічний редактор С.З. Зеленцов

Відповідальний за випуск канд. техн. наук Г.Б. Обухова

АДРЕСА РЕДКОЛЕГІЇ: Харків, вул. Фрунзе, 21, НТУ «ХПІ».
Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей.
Тел.: (057) 707-60-51, e-mail: szelentcov@mail.ru

Обл.-вид № 205-13.

Підп. до друку 22.06.2013 р. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Таймс. Умов. друк. арк. 10. Облік.-вид. арк. 10.
Тираж 300 пр. Зам. № 190343. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХПІ». Свідоцтво про державну реєстрацію суб'єкта видавничої справи ДК № 3657 від 24.12.2009 р.
61002, Харків, вил Фрунзе, 21

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.
61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16