

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

ВІСНИК

**НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХПІ»**

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 51 (1093) 2014

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

Харків
НТУ «ХПІ», 2014

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2014. – № 51 (1093). – 190 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. КАЧАЛОВ, д-р техн. наук, проф.; В.Б. КЛЕПІКОВ, д-р техн. наук, проф.;

С.І. КОНДРАТОВ, 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.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. Каратеев, 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.П. Шаповал, д-р техн. наук, проф.

У квітні 2013 р. Вісник Національного технічного університету «ХПІ», серія «Хімія, хімічна технологія та екологія» включений у довідник періодичних видань бази даних «**Ulrich's Periodicals Directory**» (New Jersey, USA).

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

Рекомендовано до друку Вченою радою НТУ «ХПІ».

Протокол № 9 від 31 жовтня 2014 р.

Е.В. БІЛЕЦЬКИЙ, д-р техн. наук, проф., ХТЕІ КНТЕУ, Харків

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИЙ СТЕНД ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕ НЬЮТОНІВСЬКИХ РІДИН

У статті розглянуто перспективний спосіб досліджень реологічних характеристик течії не ньютонівських рідин таких, як витрата, в'язкість і граничне напруження зрушення, що є важливими параметрами з точки зору ефективної організації протікання технологічних процесів переробної, харчової і хімічної промисловості.. За допомогою експериментального стенду та на підставі розв'язання системи математичних рівнянь дається адекватна оцінка реологічних характеристик широкої номенклатури речовин без використання складного та коштовного експериментального обладнання. Наведені порівняльні дані вірогідності теоретичних рішень, які добре погоджуються з результатами експериментальних досліджень.

Ключові слова: не ньютонівські рідини, реологічні характеристики, в'язкість, напруження зрушення, витрати, пристрій, тиск.

Постановка проблеми і її зв'язок із найважливішими науковими та практичними завданнями. Більшість процесів хімічної, харчової та переробної промисловості присвячено вирішенню проблем удосконалення та надання нових якостей хімічним, харчовим продуктам при одночасному зменшенні енерговитрат. Особливості переробки в'язких матеріалів насамперед пов'язані з їх реологічними властивостями [1, 2].

Відомо, що більшість технологічних середовищ є складними дисперсними системами, які складаються з багатьох компонентів і, як правило, мають різноманітні реологічні властивості [3, 4]. З практики хімічних та харчових виробництв відомо багато процесів, коли один і той самий матеріал переходить з одного реологічного стану в інший. Наприклад, в харчовій галузі, при виробництві шоколаду, де в процесі шоколад переходить з в'язкого стану в твердий. В хімічній галузі, при виробництві полімерів, пластмас, будівельних сумішей. Матеріали, які зазнають механофізичні або механохімічні перетворення, як правило, мають відносно велику в'язкість, яка залежить від таких факторів як напруженість, швидкість зрушення, передісторії рідини. Ці матеріали не підпорядковуються закону Ньютона і їх не можливо описати одним параметром – коефіцієнтом в'язкості, і залежність напруження від швидкості зрушення має нелінійний характер.

© Е.В. Білецький, 2014

На сьогоднішній час існує декілька підходів до вивчення поведінки не ньютонівських систем [4]. Перший підхід – це вивчення хімічних та фізичних властивостей рідини і на підставі отриманих даних (форма і розташування молекул, міцелоутворення, концентрація) описують поведінку не ньютонівської рідини, яка досліджується.

Другий підхід – це вивчення реологічних властивостей, а саме – встановлюється зв'язок між напруженням і швидкостями зрушення шляхом побудови математичної реодинамічної моделі. Такий підхід називається феноменологічним. Дані про в'язкість матеріалів для побудови математичних моделей отримують за допомогою експериментальних реометричних досліджень.

В реальних умовах виробництва об'єкт досліджень не може бути повністю адекватним побудованій моделі так, як при її побудові використовуються різні приближення та узгодження. З огляду на це основним засобом підтвердження вірогідності отриманих теоретичних рішень є експериментальні дослідження та на їх підставі оцінка адекватності отриманих моделей [3, 4].

З огляду на вище сказане, у даній статті наведено порівняльні данні експериментів з висновками теоретичної моделі течії неньютонівської рідини.

Виклад основного матеріалу досліджень. Як вже було зазначено, метою експериментальних досліджень є перевірка деяких реологічних характеристик течії не ньютонівських рідин. У якості об'єкта перевірки обирається модель течії бінгамовської рідини в пласкому каналі. Перевірка відповідності модельної течії в пласкому каналі здійснювалася на різних матеріалах таким чином, що реологічні характеристики цих матеріалів приймали різні за величинами значення в'язкості та граничного напруження зрушення. Експериментальні дослідження проводилися в широкому діапазоні зміни швидкості зрушення. Вимірювальні величини мають інтегральний характер. Вимір локальних характеристик течії не проводився.

З огляду на це, нами було розроблено та виготовлено експериментальний стенд (рис. 1), який дозволив дослідити та адекватно оцінити такі реологічні характеристики течії не ньютонівських рідин, як витрата, в'язкість і граничне напруження зрушення, що є важливими з точки зору ефективності протікання технологічних процесів харчової і хімічної промисловості [5].

Новизна технічного рішення підтверджена патентом України на корисну модель [6]. Вимірювання реологічних характеристик не ньютонівських рідин на даному стенді безпосередньо відбувалося за допомогою живильного циліндру 6 з охолоджуючою сорочкою 8, що покрита теплоізоляцією, всередині

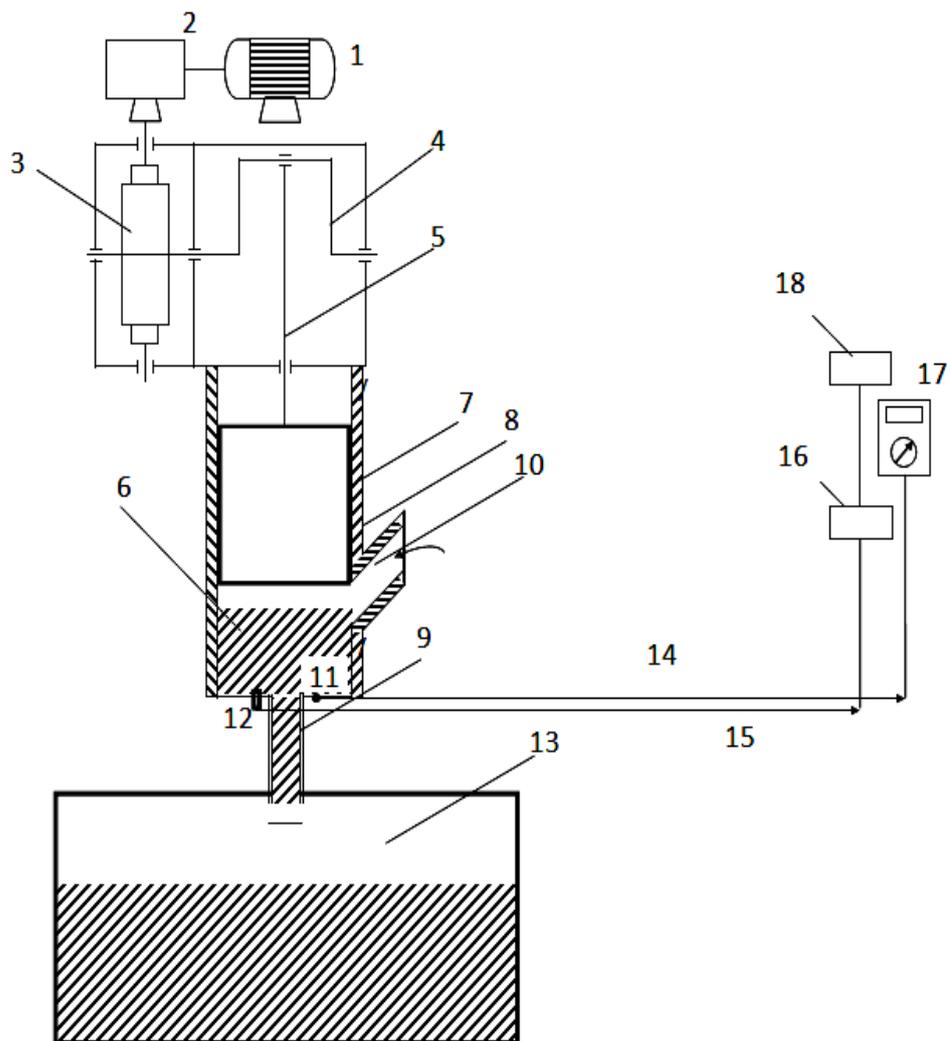


Рис. 1 – Пристрій для вимірювання реологічних характеристик неньютонівських рідин: 1 – електродвигун; 2 – редуктор; 3 – черв'ячний редуктор; 4 – колінчатий вал; 5 – шток; 6 – живильний циліндр; 7 – поршень; 8 – охолоджуюча сорочка; 9 – капіляр; 10 – завантажувальна воронка; 11 – термопара; 12 – тензодатчик; 13 – приймальна ємність; 14 – дріт термопари; 15 – дріт тензодатчика; 16 – тензопосилувач; 17 – вольтметр; 18 – самописний прилад.

живильного циліндра 6 розміщено поршень 7 зі штоком 5, шток 5 робить зворотно-поступальний рух, який здійснюється шляхом передачі обертання через черв'ячний редуктор 3 на колінчатий вал 4, до нижнього торця живильного циліндру 6 приварено гладку трубку у вигляді капіляра 9, через який досліджувана рідина поступала в приймальну ємність 13, під час знаходження поршня 7 у крайньому верхньому положенні нова порція рідини поступала через завантажувальну воронку 10 у живильний циліндр 6, у нижній частині живильного циліндру 6 розташовано термопару 11 з наступним виведенням сигналу за допомогою дроту термопари 14 на вхід цифрового вольт-

метра 17, і тензодатчик 12 з наступним виведенням сигналу за допомогою дроту тензодатчика 15 через тензопосилувач 16 на самописний прилад 18.

За допомогою даного пристрою нами було досліджено: величину тиску, витрати, в'язкість та граничне напруження зрушення матеріалів, що підлягали дослідженню.

Вимірювання реологічних характеристик течії неньютонівських рідин здійснювалось наступним чином. Порція досліджуваного матеріалу після підготовки зважувалась і поміщалась в живильний циліндр 6 через завантажувальну воронку 10, коли поршень 7 знаходився у крайньому верхньому положенні. Після заповнення живильного циліндру 6 досліджуваним матеріалом поршень 7 повертався назад. Шток 5 поршня 7 здійснював зворотно-поступальний рух від приводу таким чином, щоб витрати матеріалу через капіляр 9 складали $1 \text{ см}^3/\text{с}$ або $2 \text{ см}^3/\text{с}$.

При цьому за допомогою термопари 11 контролювалась температура, а за допомогою тензометричного датчика 12 – тиск. Тензометричний датчик 12 розміщено у нижній частині живильного циліндра 6 в місці його з'єднання з капіляром 9. Час проходження досліджуваної рідини через капіляр 9 контролювався секундоміром. За величинами витрати і тиску визначалися величини в'язкості та граничного напруження зрушення розрахунковим шляхом.

Як об'єкти досліджень характеристик течії неньютонівських рідин нами було обрано матеріали, які завдяки своїм властивостям дають змогу найбільш повно оцінити вище названі характеристики.

В таблиці 1 наведено значення основних властивостей харчових матеріалів за якими проводився експеримент [6].

Вимірювання реологічних характеристик в'язкості μ_0 та граничного напруження зрушення τ_0 неньютонівських рідин визначалися за величинами витрат і тисків у пристрою для виміру реологічних характеристик шляхом розв'язання наступної системи рівнянь:

$$\dot{V}_n^1 = \frac{\pi r_{0n}^3 \Delta P_n^{(1)}}{8 \mu_0 L_n} \left(1 - \frac{2 L_n \tau_0}{r_{0n} P_n^{(1)}} \right), \quad (1)$$

$$\dot{V}_n^2 = \frac{\pi r_{0n}^3 \Delta P_n^{(2)}}{8 \mu_0 L_n} \left(1 - \frac{2 L_n \tau_0}{r_{0n} P_n^{(2)}} \right),$$

у яких верхні індекси у величинах витрати й тиску означають приналежність

до першого й другого дослідів, відповідно, індекс «*n*» ставиться до вимірювального гнізда з поршнем.

Величини витрат \dot{V}_n^1 и \dot{V}_n^2 визначалися за формулами:

$$\dot{V}_n^1 = \pi r_n^2 L_n / \tau_n^1, \quad (2)$$

$$\dot{V}_n^2 = \pi r_n^2 L_n / \tau_n^2,$$

у яких у чисельниках стоїть об'єм живильного циліндра, а в знаменниках – час видавлювання.

Таблиця 1 – Значення основних властивостей харчових матеріалів, що підлягали дослідженням

№ з/п	Продукт	Властивості, за температури 20 °С					
		Вологість, %	Густина, кг/м ³	Ефективна в'язкість, Па·с	Напруження зрушення, Па	Жирність, %	Вміст цукру, %
1	Фарш рибний (тріски)	60	1060...1080	16	180	–	–
2	Фарш рибний (скумбрія)	67	1090...1120	9	690	–	–
3	Фарш яловичий	67	1060...1080	74	825	–	–
4	Сир нежирний	74	1060...1090	32	278	–	–
5	Маса сирна	33/44	–	24/32	78/92	–	37/31
6	Сир плавлений*	33	1050...1090	18	1,5	45...50	–
7	Сир плавлений**	33	1050...1090	6	0,7	45...50	–
8	Сир плавлений***	33	1050...1090	2,4	0,4	45...50	–
9	Цукеркова маса праліне «кара-кум»*	2,4	1260...1280	130	1380	34	–
10	Цукеркова маса праліне «кара-кум»**	2,4	1260...1280	20	93	34	–

Примітка: Сир плавлений* – значення за температури 50 °С; Сир плавлений** значення за температури 60 °С; Сир плавлений*** значення за температури 80 °С; Цукеркова маса праліне «кара-кум»* значення за температури 25 °С; Цукеркова маса праліне «кара-кум»** значення за температури 50 °С.

Виходячи з досліджених значень витрат і тисків \dot{V}_n^1, \dot{V}_n^2 та $\Delta P_n^1, \Delta P_n^2$ були визначені значення в'язкості μ_0 та швидкості зрушення τ_0 за наступними формулами:

$$\tau_0 = \frac{\gamma_0}{2L} \cdot \frac{\dot{V}^{(1)} \Delta P^{(2)} - \dot{V}^{(2)} \Delta P^{(1)}}{\dot{V}^{(1)} - \dot{V}^{(2)}}, \quad (3)$$

$$\mu_0 = \frac{\pi r_0^4}{8 L} \cdot \frac{\Delta P^{(1)} - \Delta P^{(2)}}{\dot{V}^{(1)} - \dot{V}^{(2)}}.$$

На рис. 3, 4 наведено порівняння експериментальних даних з розрахунковими значеннями μ_0 та τ_0 отриманих за допомогою виразів 2 – 3 для матеріалу № 1 фарш рибний:

При обробці даних експериментів застосовувалися методи варіаційної статистики регресійного та дисперсійного аналізу, а також методи перевірки статистичних гіпотез.

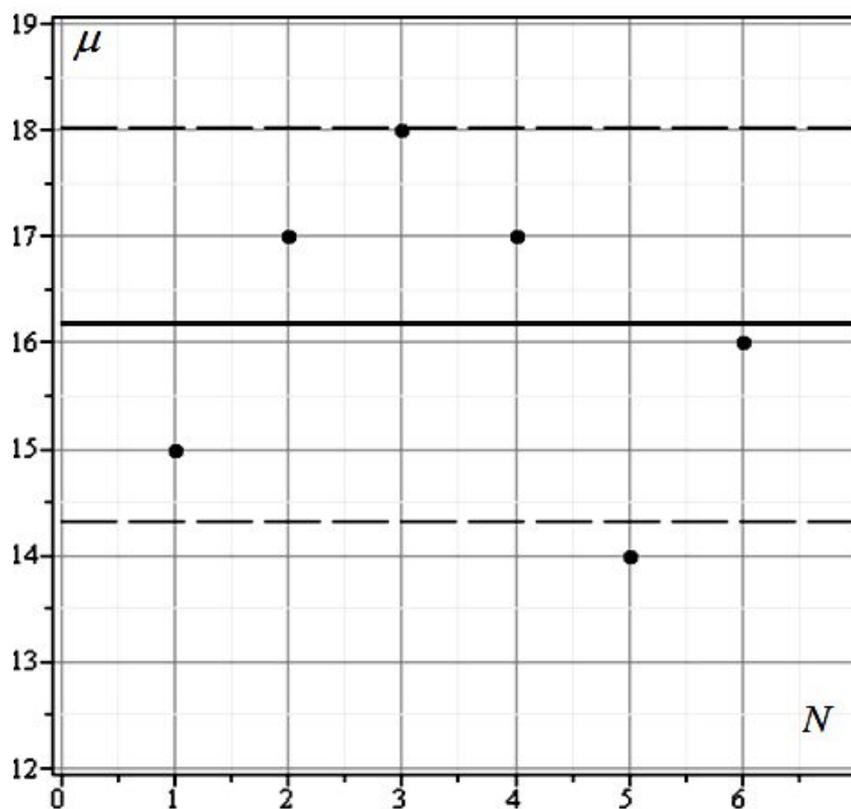


Рис. 2 – Порівняння експериментальних даних з розрахунковими значеннями μ_0 отриманих за допомогою виразів 2 – 3 для матеріалу № 1 (фарш рибний): суцільна лінія – розрахункове значення, ● – експериментальні дані.

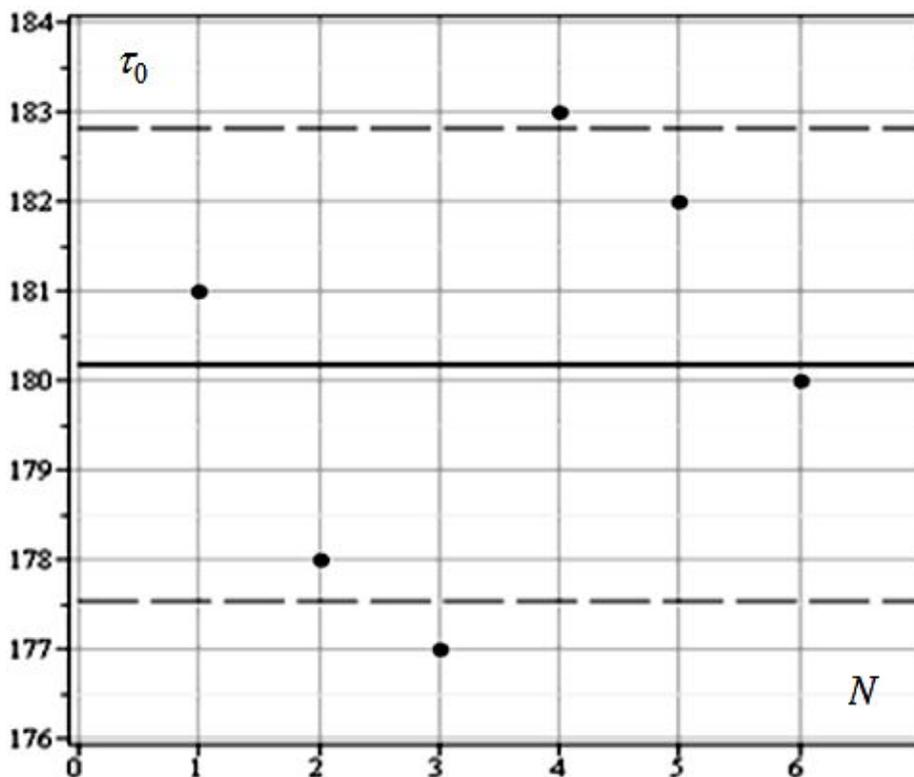


Рис. 3 – Порівняння експериментальних даних з розрахунковими значеннями τ_0 отриманих за допомогою виразів 2 – 3 для матеріалу № 1 (фарш рибний): суцільна лінія – розрахункове значення, ● – експериментальні дані.

Висновки.

Проведений аналіз показав, що експериментальні дані добре погоджуються з розрахунковими залежностями і підтверджують адекватність наведених теоретичних залежностей для визначення показників течії.

Розбіжність між теоретичними розрахунками та експериментальними даними оцінювалася методами дисперсійного аналізу з застосуванням критерію Фішера.

Обчислені фактичні значення критерію Фішера показали, що в середньому розбіжність між теоретичними кривими та експериментальними даними була не більше за 5 %.

В подальшому використання запропонованого пристрою та рішення системи рівнянь дає змогу проводити адекватну оцінку реологічних характеристик широкої номенклатури речовин без використання дорогого експериментального обладнання.

Список літератури: 1. Мачихин Ю.А. Инженерная реология пищевых материалов / Ю.А. Мачихин, С.А. Мачихин. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 216 с. 2. Гуць В.С. Прикладна реологія та інтенсифікація процесів харчових виробництв: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-

р техн. наук.: спец. 05.18.12 «Процеси та обладнання харчових, мікробіологічних та фармацевтичних виробництв» / В.С. Гуць – К., 1999. – 35 с. **3.** Товажнянський Л.Л. Моделювання течій не ньютонівських рідин у каналах базової геометрії: монографія / Л.Л. Товажнянський, Е.В. Білецький, Ю.А. Толчинський. – Х. : НТУ «ХП», 2013. – 319 с. **4.** Арет В.А. Физико-механические свойства сырья и готовой продукции / В.А. Арет, Б.Л. Николаев, Л.К. Николаев. – С.-Пб.: ГИОРД, 2009. – 448 с. **5.** Білецький Е.В. Закономірності реодинаміки та теплообміну не ньютонівських рідин у каналах хіміко-технологічного обладнання: дис. ... доктора техн. наук: 05.18.08 / Білецький Едуард Володимирович. – Х., 2013. – 393 с. **6.** Пат. на корисну модель № 80031, Україна, МПК G05D 7/00, B01F 3/10 (2006.01). Пристрій для вимірювання реологічних характеристик неньютонівських рідин / Білецький Е.В., Чуйко А.М.; заявник та патентовласник Харківський торговельно-економічний інститут КНТЕУ. – № у 2012 13476; заявл. 26.11.12; опубл. 13.05.13, Бюл. № 9.

Bibliography (transliterated): **1.** Machihin Y.A. Inzhenernaja reologija pishhevih materialov (Engineering rheology of food stock) / Y.A. Machihin, S.A. Machihin. – Moscow: Legkaja i pishhevaja promyshlennost', 1981. – 216 p. (in Russian) **2.** Huts' V.S. Prykladna reolohiya ta intensyfikatsiya protsesiv kharchovykh vyrobnytstv (Applied rheology and intensification of food production processes) / avtoref. dys. na zdobuttya nauk. stupenya d-r tekhn. nauk.: spets. 05.18.12 «Protsesy ta obladnannya kharchovykh, mikrobiologichnyh ta pharmatsevychnykh vyrobnytstv» / V.S. Huts'. – Kyiv, 1999. – 35 p. (in Russian). **3.** Tovazhnyanskiy L.L. Modelyuvannya techiy nenyutonivskykh ridyn u kanalakh bazovoyi heometriyi: monohrafiya (Modeling of the currents non-Newton liquids in channel of base geometry) / L.L. Tovazhnyanskiy, E.V. Biletskiy, Y.A. Tolchyns'kyu. – Kharkov: NTU «HPI», 2013. – 319 p. **4.** Aret V.A. Fiziko-mehaniicheskie svojstva syr'ja i gotovoj produkcii (Physico-mechanical properties of raw materials and finished products) / V.A. Aret, B.L. Nikolaev, L.K. Nikolaev. – St.-Peterburg: GIORД, 2009. – 448 p. (in Russian). **5.** Biletskiy E.V. Zakonomirnosti reodinamiki ta teploobminu nenyutonivskih ridyn u kanalakh himiko-tehnologichnogo obladnannya (Behavior of non-Newtonian liquid rheodynamics and heat transfer in chemical engineering equipment channels): dis. d-r tehn. nauk: 05.18.08 / Biletskiy Eduard Volodimirovich. – Kharkov, 2013. – 393 p. **6.** Pat. for useful model 80031, Ukraine, MPK G05D 3/10 (2006/01), G05D 7/00, V01F. Device for measurement of the rheological features non-Newton liquids / Biletskiy E.V., Chuiko, A.M.; proposer and patent owner Kharkov trade-economic institute KNTEU. – № u 2013 13476; decl. 26.11.12; publ. 13.05.13, Bul. № 9.

Поступила (Received) 15.10.14

А.А. БОБУХ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
Д.А. КОВАЛЁВ, канд. техн. наук, доц., ХНУГХ им. А.Н. Бекетова,
М.А. ПОДУСТОВ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
А.Н. ПЕРЕВЕРЗЕВА, магистрант НТУ «ХПИ»

ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ ОБЪЕКТОВ ПРОИЗВОДСТВА СОДЫ РЕКУРСИВНЫМИ МЕТОДАМИ

Проанализированы различные методы фильтрации измеряемых значений параметров технологических процессов, используемые при разработке компьютерно-интегрированных систем управления для ряда объектов производства кальцинированной соды по аммиачному способу. При сравнении рассмотренных методов получено, что метод рекурсивной регрессии позволяет получить более высокую точность идентификации, чем метод стохастической аппроксимации. Для выбранного метода – рекурсивной регрессии выполнено прогнозирование изменений параметров этих процессов с целью оперативного управления ими.

Ключевые слова: компьютерно-интегрированная система управления, методы фильтрации, производство кальцинированной соды, отделение фильтрования, отделение карбонизации, микропроцессорный контроллер.

Введение. Особенностью ряда объектов производства кальцинированной соды по аммиачному способу (ПКС) является то, что их характеристики могут изменяться во времени из-за непредсказуемых нарушений технологического режима за счет наличия агрессивных, кристаллизирующихся и абразивных сред. При разработке компьютерно-интегрированных систем управления (КИСУ) подобными объектами требуется периодическая корректировка их математических моделей.

Цель статьи. Одной из важнейших задач, возникающих при разработке КИСУ объектами ПКС с применением микропроцессорных контроллеров (МПК), является идентификация математических моделей объектов управления и периодическая их корректировка по известным входным и выходным параметрам объектов.

Материалы и результаты исследований. Для решения задач идентификации по известным входным и выходным параметрам объектов в статье исследуется возможность применения методов стохастической аппроксимации и рекурсивной регрессии [1 – 4] при сравнении их с методом наименьших квадратов.

Основой этих методов являются зависимости:

1) для стохастической аппроксимации

$$\vec{\alpha}_{K+1} = \vec{\alpha}_K + \frac{k \cdot \vec{X}_{K+1}^T \cdot (Y_{K+1} - \vec{\alpha}_K \cdot \vec{X}_{K+1})}{\|\vec{X}_{K+1}\|^2}, \quad (1)$$

2) для рекурсивной регрессии

$$\vec{\alpha}_{K+1} = \vec{\alpha}_K + \frac{(Y_{K+1} - \vec{\alpha}_K \cdot \vec{X}_{K+1}) \cdot \vec{X}_{K+1}^T \cdot P_K}{1 + \vec{X}_{K+1}^T \cdot P_K \cdot \vec{X}_{K+1}}, \quad (2)$$

$$P_K = P_{K-1} - \frac{P_{K-1} \cdot \vec{X}_K \cdot \vec{X}_K^T \cdot P_{K-1}}{1 + \vec{X}_K \cdot P_{K-1} \cdot \vec{X}_K}, \quad (3)$$

где $\vec{\alpha}_{K+1}, \vec{\alpha}_K$ – векторы оценок параметров модели объекта на (K+1) и K шагах; Y_{K+1} – значение выхода системы объекта на (K+1) шаге; $\vec{X}_{K+1}, \vec{X}_{K+1}^T$ – вектор входов и транспонированный вектор входов системы объекта на (K+1) шаге; P_K – матрица начальных условий (диагональная матрица с элементами значительной величины); k – коэффициент ($0 < k < 2$).

Применяя (1) – (3), производим последовательную (шаг за шагом) обработку информации о входных и выходных параметрах объектов с использованием априорной информации и постепенным приближением параметров модели к реальным параметрам объектов, что дает возможность существенно сокращать объем памяти МПК по сравнению с решением задачи методом наименьших квадратов.

Для проверки работоспособности методов и получения оценки, позволяющей выполнить сравнительный анализ методов как по точности идентификации, так и по объему машинной памяти, необходимом исследовании на МПК. При этом меру точности идентификации ξ можно оценить по отношению соответствующих среднеквадратических отклонений:

$$\xi = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{h+1} (\alpha_i - \alpha_i)^2}{\sum_{i=1}^{h+1} \alpha_i^2}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где α_i – параметры модели объекта, полученные методом наименьших квадратов; α_i – параметры модели объекта, полученные исследуемыми методами; h – число параметров модели объекта.

Методика исследования: на основании данных экспериментальных исследований объектов ПКС (отделений фильтрации и карбонизации) методом наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты математических моделей в общем виде:

$$\theta = \alpha_1 \cdot W + \alpha_2 \cdot L + C_1, \quad (5)$$

$$U_{Na} = b_1 \cdot NH_3^{ex} - b_2 \cdot G_{CO_2r}^{Ie} - b_3 \cdot G_{CO_2r}^{IIe} - b_4 \cdot F_c + C_2, \quad (6)$$

где θ – производительность вакуум-филтра, т/ч 100 % Na_2CO_3 ; W – скорость вращения барабана вакуум-филтра, об/мин; L – уровень суспензии в корыте вакуум-филтра, мм; U_{Na} – коэффициент утилизации натрия в карбонизационной колонне, абс. %; NH_3^{ex} – концентрация общего аммиака во входящей в колону жидкости, н.д.; $G_{CO_2r}^{Ie}$, $G_{CO_2r}^{IIe}$ – количество диоксида углерода, подаваемого в карбонизационную колонну с газами I и II вводов, кг/ч; F_c , t_c – расход выходящей из карбонизационной колонны гидрокарбонатной суспензии и ее температура, м³/ч и °C; C_1 , C_2 – свободные члены.

По этим же экспериментальным данным коэффициенты зависимостей (5) и (6) определялись методами стохастической аппроксимации и рекурсивной регрессии. Для устранения влияния абсолютной величины входных и выходных параметров идентифицируемых объектов на сходимость оценок, экспериментальные данные предварительно нормировались по формуле:

$$X_{ij} = \frac{\bar{X}_{ij} - \bar{X}_i}{\sigma_{X_i}}, \quad (7)$$

где σ_{X_i} – среднеквадратическое отклонение i -го параметра; $i = \overline{1, h}$ – количество нормируемых параметров; $j = \overline{1, N}$ – число опытов в экспериментальной выборке.

В таблице 1 представлены результаты, характеризующие зависимость

ошибки идентификации ξ от величин диагональных элементов матрицы P_K и значений коэффициента k при обработке массивов экспериментальных данных по отделениям фильтрования и карбонизации.

Таблица 1 – Зависимость ошибки идентификации ξ от величин диагональных элементов матрицы P_K и значений коэффициента k при обработке массивов экспериментальных данных по отделениям фильтрования и карбонизации

Метод рекурсивной регрессии									
Отделение фильтрования	P_K	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	
	ξ	0,303	0,029	0	0,013	0,059	2,386	19,36	
Отделение карбонизации	P_K	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	
	ξ	0,259	0,017	0,007	0,01	0,006	0,136	0,574	
Метод стохастической аппроксимации									
Отделение фильтрования	k	0,1	0,11	0,115	0,12	0,124	0,13	0,14	0,15
	ξ	8,09	3,85	2,28	1,05	0,506	1,11	2,57	2,96
Отделение карбонизации	k	0,01	0,1	0,15	0,2	0,21	0,3	0,4	0,5
	ξ	14,35	7,15	3,39	2,289	0,584	5,03	8,62	11,27

В таблице 2 и таблице 3 приведены коэффициенты и значения относительных ошибок зависимостей (5) и (6), полученных методами наименьших квадратов, рекурсивной регрессии и стохастической аппроксимации при оптимальных значениях: $P_0 = 10^3$ для отделений фильтрования карбонизации; $k = 0,124$ для отделения фильтрования и $k = 0,2$ для отделения карбонизации.

Таблица 2 – Коэффициенты и значения относительных ошибок зависимости (5)

Методы идентификации	Начальные условия	α_1	α_2	C_1	$\xi, \%$
Наименьших квадратов	–	3,008543	0,021117	1,004252	–
Рекурсивной регрессии	$P_0 = 10^3, \vec{\alpha}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	3,008548	0,021116	1,004179	0
Стохастической аппроксимации	$k = 0,124, \vec{\alpha}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$	3,024435	0,018828	1,004434	0,506

Анализ значений относительных ошибок (таблицы 2 и 3) показывает, что метод рекурсивной регрессии позволяет получить более высокую точ-

ность идентификации, чем метод стохастической аппроксимации.

Таблица 3 – Коэффициенты и значения относительных ошибок зависимости (б)

Методы идентификации	Начальные условия	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	C_1	$\xi, \%$
Наименьших квадратов	–	0,5089	0,0112	–0,0068	–0,0171	–0,5009	81,875	–
Рекурсивной регрессии	$P_0 = 10^3$ $\begin{array}{ c} 0 \\ 0 \\ \hline \alpha_0 = 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array}$	–0,5090	0,0112	–0,0068	–0,0172	–0,5010	81,881	0,007
Стохастической аппроксимации	$k = 0,2$ $\begin{array}{ c} 0 \\ 0 \\ \hline \alpha_0 = 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array}$	–0,1056	0,0062	–0,0016	–0,0087	–0,2732	81,805	0,298

В связи с полученными результатами вопрос о том, какому методу следует отдать предпочтение при идентификации того или иного объекта, должен решаться в каждом конкретном случае отдельно, исходя из типа МПК; задач, которые на него возложены, а также с учетом требований предъявляемых к точности идентификации при разработке КИСУ объектами ПКС.

Вывод.

В результате проведенных исследований для разработки КИСУ объектами ПКС с применением МПК выполнена идентификация математических моделей объектов управления и периодическая их корректировка по известным входным и выходным параметрам объектов.

При сравнении рассмотренных методов получено, что метод рекурсивной регрессии позволяет получить более высокую точность идентификации, чем метод стохастической аппроксимации.

Список литературы: 1. Kushner *H.J.* Stochastic Approximation and Recursive Algorithms and Applications / *H.J. Kushner, G.G. Yin.* – New-York: Springer-Verlag-New-York-Inc., 2003. – 498 p. 2. Мальцев *А.И.* Алгоритмы и рекурсивные функции / *А.И. Мальцев.* – М.: Наука, 1986. – 367 с. 3. Граничин *О.Н.* Введение в методы стохастической оптимизации и оценивания / *О.Н. Граничин.* – С.-Пб.: Изд-во Санкт-Петербургского ун-та, 2003. – 131 с. 4. Бобух *А.А.* Компьютерно-интегрированная система автоматизации технологических объектов управления централизованным теплоснабжением: монография / *А.А. Бобух, Д.А. Ковалёв;* под ред. *А.А. Бобуха.* – Х.: ХНУГХ им. А.Н. Бекетова, 2013. – 226 с.

Bibliography (transliterated): 1. Kushner *H.J.* Stochastic Approximation and Recursive Algorithms and Applications / *H.J. Kushner, G.G. Yin.* – New-York: Springer-Verlag-New-York-Inc., 2003. – 498 p. 2. *Mal'cev A.I.* Algoritmy i rekursivnye funktsii (Algorithms and recursive functions)/ *A.I. Mal'cev.* – Moscow: Nauka, 1986. – 367 p. (in Russian). 3. *Granichin O.N.* Vvedenie v metody stohasticheskoy optimizatsii i ocenivaniya (Introduction to the methods of stochastic optimization and evaluation) / *O.N. Granichin.* – St.-Peterburg: Izd-vo St.-Peterburgskogo universiteta, 2003. – 131 p. (in Russian). 4. *Bobuh A.A.* Komp'yuterno-integrirovannaja sistema avtomatizatsii tehnologicheskikh ob'ektov upravlenija centralizovannym teplosnabzheniem: monografija (Computer-integrated system of automation of technological objects of management centralized heat-supply)/ *A.A. Bobuh, D.A. Koval'jov;* pod red. *A.A. Bobuha.* – Kharkov: HNUGH im. A.N. Beketova, 2013. – 226 p. (in Russian).

Поступила (received) 7.10.14

УДК 621.35

М.В. ВЕДЬ, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПІ",
І.Ю. ЄРМОЛЕНКО, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., НТУ "ХПІ",
Г.В. КАРАКУРКЧІ, ст. наук. співроб., НТУ "ХПІ",
Т.О. ІЛЛЯШЕНКО, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., НТУ "ХПІ"

ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ЗАЛІЗА З ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ Fe (III)

Досліджено обмінні реакції і рівноваги у розчинах варійованого рН та визначено співвідношення іонних форм Fe (III). Методом лінійної вольтамперометрії вивчені особливості катодного відновлення заліза з означених електролітів. Показано, що в ході катодної реакції відбувається одночасний розряд іонів Fe^{3+} , $FeOH^{2+}$ і FeO^+ , причому співвідношення їх концентрацій визначається ступенем гідролізу заліза і рН розчину. Встановлено кінетичні закономірності катодної реакції, визначені характеристичні параметри окремих стадій і запропоновано механізм процесу відновлення Fe^{3+} .

Ключові слова: адсорбція, гідроліз, залізо, кінетика, катодне відновлення, механізм процесу, електроліт.

© М.В. Вєдь, І.Ю. Єрмоленко, Г.В. Каракуркчі, Т.О. Ілляшенко, 2014

Вступ. Специфіка експлуатації машин, вузлів і агрегатів сільськогосподарської техніки та автотранспорту полягає в їх тривалому застосуванні в умовах агресивних середовищ і коливання температур, що зумовлює передчасне зношування деталей внаслідок корозійних процесів і механічних ушкоджень. Найбільш оптимальним варіантом захисту та відновлення поверхонь деталей залишається нанесення функціональних покриттів металами, електрохімічне формування яких вважається найбільш зручним і економічно доцільним і дозволяє, до того ж, гнучко керувати складом, а, відповідно, і властивостями поверхневих шарів.

Останнім часом увагу дослідників цілком заслужено привертають покриття подвійними і потрійними сплавами заліза з молібденом і вольфрамом [1, 2], оскільки поєднання властивостей індивідуальних металів в сплаві надає поверхні деталей унікальні експлуатаційні характеристики, зокрема високу зносостійкість, твердість і корозійну стійкість. Втім слід зазначити, що різна хімічна природа і поведінка сплавотвірних компонентів у водних розчинах суттєво ускладнюють оптимізацію складу електролітів [3, 4]. Електроліти на основі заліза (II), що наразі застосовують у промисловості [5], виявляють нестабільність при експлуатації внаслідок окислення Fe^{2+} киснем повітря до Fe^{3+} з подальшим утворенням суспензії $Fe(OH)_3$. Для запобігання гідролізу іонів заліза (III) зазвичай застосовують електроліти, рН яких не перевищує 2 [6, 7]. Однак, такий підхід значно ускладнює співосадження заліза з вольфрамом і молібденом, оксоаніони яких у кислому середовищі існують переважно у вигляді ізополіаніонів складу $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ і $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ [8, 9], що істотно знижує швидкість їх відновлення. За таких умов вміст молібдену і вольфраму в одержуваних сплавах, як правило, не перевищує 3 мас. % [10]. Для підвищення зносостійкості деталей зміцнення електролітичних покриттів проводять шляхом наступного хіміко-термічного сульфоціанування [11], що пов'язано з використанням агресивних реагентів.

Незважаючи на безліч проведених досліджень у цьому напрямку, актуальними та перспективними залишаються науково-технічні розробки для створення нових та удосконалення існуючих технологій формування електролітичних покриттів на основі заліза, які передбачають визначення особливостей катодного відновлення заліза, як основного компонента сплаву, що і зумовило мету даної роботи.

Методика експерименту. Дослідження кінетичних закономірностей катодного процесу проводили на електродах зі сталі 20 з робочою площею

$7,8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ у розчині з варійованою концентрацією заліза (III) сульфату $0,002 \dots 0,02 \text{ моль/дм}^3$ на фоні $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Для контролю рН робочих розчинів застосовували рН-метр рН-150 М зі скляним електродом ЭСЛ-6307. Дослідження проводили в скляній комірці за трьохелектродною схемою з використанням аргентумхлоридного електроду порівняння ЕВ-1М1. Як допоміжний використовували платиновий сітчастий електрод. Потенціометричні вимірювання проводили із застосуванням потенціостату ПП-50-1.1 з програматором ПР-8. Швидкість розгортки потенціалу варіювали в інтервалі $2 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1} \text{ В/с}$. Реєстрацію вихідних параметрів проводили за спеціально розробленою програмою "Поляризація" на ЕОМ. Обробку одержаних результатів проводили за допомогою відомого алгоритму [12].

Результати та їх обговорення. Схильність заліза до гідролізу зумовлює досить складну поведінку системи $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ [13], яка істотно залежить від рН розчину і вихідної концентрації іонів Fe^{3+} . З діаграми іонних рівноваг (рис. 1) видно, що при рН 2,2...3,3 у водному розчині переважають іони Fe^{3+} і FeOH^{2+} . З розрахунку констант гідролізу встановлено, що при вихідній концентрації $c^0(\text{Fe}^{3+}) 0,04 \text{ моль/дм}^3$ дійсний вміст FeOH^{2+} становить 40 %.

Цілком природно, що при зменшенні концентрації заліза (III) сульфату ступінь гідролізу збільшується, відповідно зростає вміст іонів FeOH^{2+} (табл. 1).

При цьому слід враховувати, що зростання у розчині вмісту FeOH^{2+} підвищує імовірність перебігу наступної реакції:

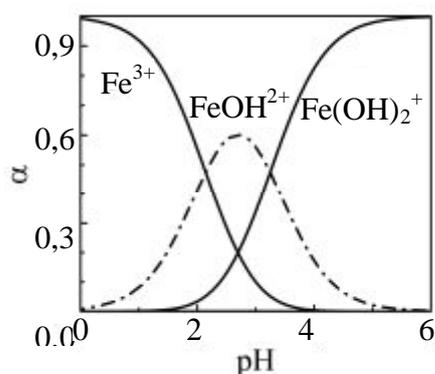
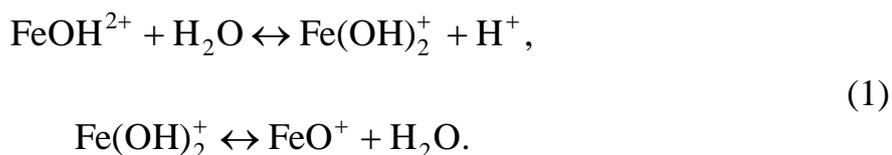


Рис. 1 – Діаграма іонних рівноваг у системі $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$

Таким чином, можна припустити, що катодне відновлення заліза відбуватиметься одночасно з декількох іонних форм, а внесок кожної з реакцій у загальний процес буде визначатися початковою концентрацією заліза (III) сульфату та рН розчину.

Таблиця 1 – Залежність вмісту іонних форм заліза (III) і рН електроліту від початкової концентрації Fe^{3+}

Електроліт	$c^0(Fe^{3+})$, моль/дм ³	рН електроліту	Вміст у розчині, %	
			Fe^{3+}	$FeOH^{2+}$
1	0,04	2,5	60	40
2	0,02	2,7	44	56
3	0,01	3,3	20	80

Результати вольтамперометричних досліджень цілком підтверджують робочу гіпотезу. Катодні поляризаційні залежності відновлення заліза (III) з розчинів варійованої концентрації $Fe_2(SO_4)_3$ на фоні 1 моль/дм³ Na_2SO_4 (рис. 2) мають класичну форму з двома хвилями, які відбивають стадійність процесу:

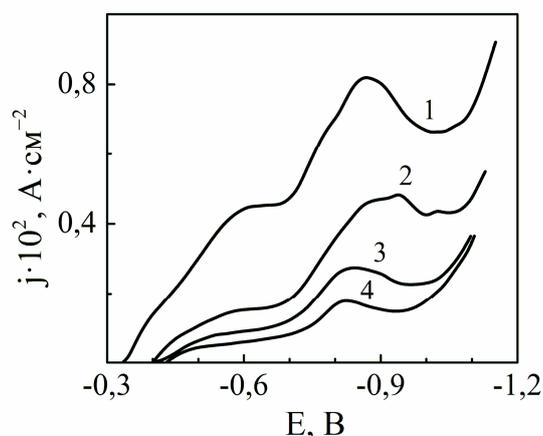
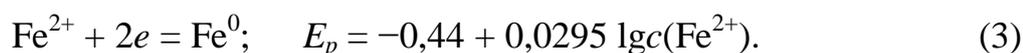


Рис. 2 – Вольтамперограми відновлення заліза з розчину $Fe_2(SO_4)_3$ на фоні 1 моль/дм³ Na_2SO_4 , $c(Fe^{3+})$, моль/дм³: 0,04 (1); 0,02 (2); 0,01 (3); 0,004 (4). Швидкість сканування s , В/с: $2 \cdot 10^{-2}$.

Зменшення концентрації іонів Fe^{3+} (залежності 2 – 4 на рис. 2) приводить до закономірного зсуву потенціалу початку хвилі в катодну область, що характерно для процесів з дифузійними і адсорбційними обмеженнями.

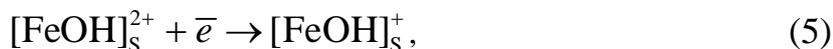
При цьому густина струму зменшується у 2,5 рази, а хвиля стає більш пологою, що також свідчить про адсорбцію реагенту і зростання внеску в за-

На поляризаційній залежності 1 (рис. 2) при $c(Fe^{3+}) = 0,04$ моль/дм³ в інтервалі потенціалів $-0,34 \dots -0,60$ В спостерігається зростання густини струму до ділянки граничного струму при потенціалах $-0,60 \dots -0,68$ В та наступне пришвидшення процесу відновлення металу з чітко вираженим піком при $E_p = -0,86$ В.

Враховуючі той факт, що в електроліті переважають іони Fe^{3+} , внесок реакції (2) на першій стадії процесу буде переважаючим.

Зменшення концентрації іонів

гальний процес наступних реакцій:



При збільшенні концентрації іонів Fe^{3+} спостерігається значне підвищення густини струму в інтервалі потенціалів $-0,70 \dots -0,92$ В, за яких переважно реалізується процес відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} , а на поляризаційній залежності з'являється чітко виражений пік з несуттєвим падінням густини струму перед потенціалом виділення водню.

Слід відзначити, що на відміну від електроліту 1, в електролітах 2 – 4 густина струму піку другої хвилі вдвічі перевищує аналогічний показник першої. Порядок реакції за іонами Fe^{3+} при потенціалах $-0,54$ В та $-0,78$ В становить 0,55 та 0,50 відповідно, що підтверджує факт відновлення заліза з різних іонних форм.

Лінеаризація обох хвиль вольтамперограм у координатах змішаної кінетики (рис. 3) з кутовим коефіцієнтом більше 59 мВ свідчить про необоротність процесів і наявність хімічної стадії [15].

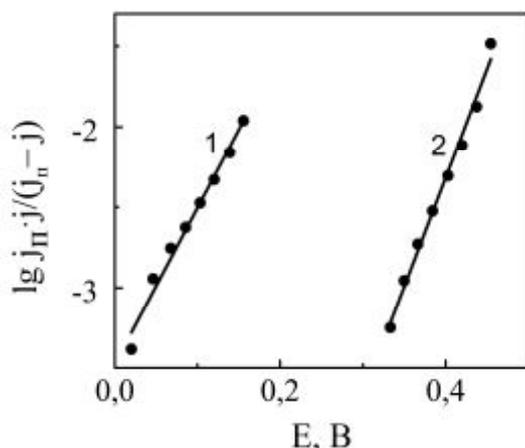


Рис. 3 – Залежності Тафеля для першої (1) і другої (2) хвиль катодної вольтамперограми в розчині $0,02$ моль/дм³ Fe^{3+} , 1 моль/дм³ Na_2SO_4 . Швидкість розгортки потенціалу s , В/с: $2 \cdot 10^{-2}$.

Вочевидь, інтенсифікація катодного процесу пов'язана з одночасним розрядом заліза з декількох іонних форм.

Для детального обґрунтування механізму відновлення і стадійності процесу доцільно використовувати алгоритм аналізу поляризаційних залежностей, який базується на визначенні характеристичних параметрів електрохімічної реакції [12].

Характер залежності $j_{\text{п}}/\sqrt{s} - s$ (рис. 4, а) свідчить про необоротність катодного процесу, а зменшення $j_{\text{п}}/\sqrt{s}$ при невеликих швидкостях сканування та залежність $E_{\text{п}}$ от s вказує на адсорбцію реагента, що відповідає реакціям (4) і (6).

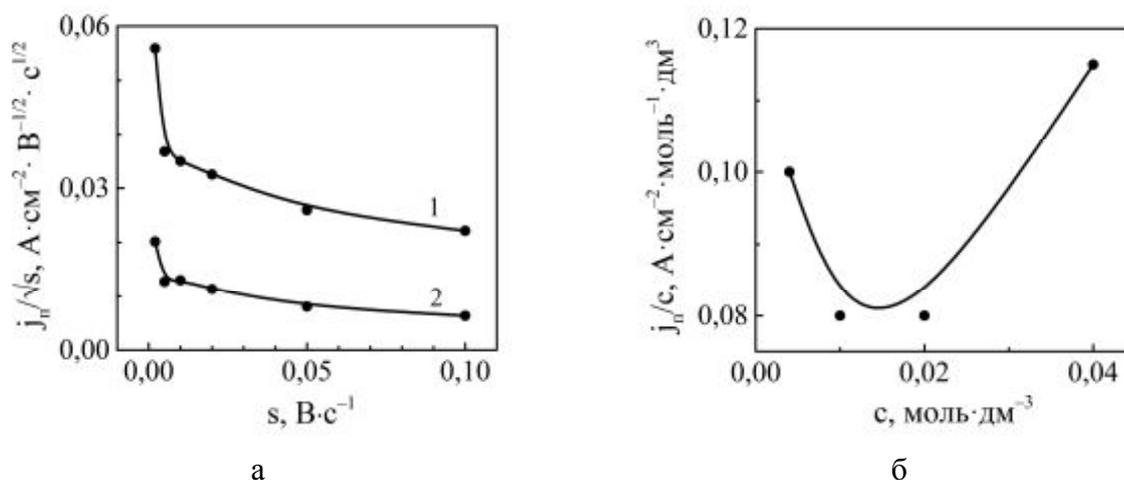


Рис. 4 – Залежність характеристичних критеріїв першої хвилі катодного відновлення заліза в розчині на фоні 1 моль/дм³ Na₂SO₄: а – $j_{\text{п}} / \sqrt{s}$ від швидкості сканування, s (Fe³⁺), моль/дм³: 0,04 (1); 0,02 (2); б – $j_{\text{п}} / c$ від концентрації іонів Fe³⁺ при $s = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с.

Характеристичні критерії відновлення Fe³⁺ в інтервалі потенціалів –0,34...–0,60 В (Семерано $X_s = 0,5$ і концентраційний $X_c = 1$) свідчать про гальмування реакції розряду. Зниження X_s до 0,13 при збільшенні швидкості сканування в зазначених межах потенціалів, як і характер залежності $j_{\text{п}}/c - c$ (рис. 4, б), вказують на наступну каталітичну хімічну стадію.

Хід залежності $E_{\text{п}} - \lg s$ відображає внесок наступної хімічної реакції, а її лінеаризація при збільшенні швидкості розгортки (0,02...0,1 В/с) свідчить про адсорбцію продуктів на поверхні електроду (рис. 5, а). Крім цього, прямопропорційна залежність $E_{\text{п}}$ від $\lg s$ для другої хвилі вольтамперограми (рис. 5, б) підтверджує наявність на поверхні електроду адсорбованих частинок. Водночас, сінусоїдальний характер залежності $E_{\text{п}}$ першої хвилі від $\lg s$ (рис. 5, а), по-перше, підтверджує каталітичний характер наступної хімічної реакції; по-друге, може вказувати на перебіг електрохімічної реакції одночасно за кількома механізмами, що цілком узгоджується з припущенням про розряд різних іонних форм заліза (III).

Отже, крім реакцій (2, 4 – 7) перший етап відновлення містить стадію:



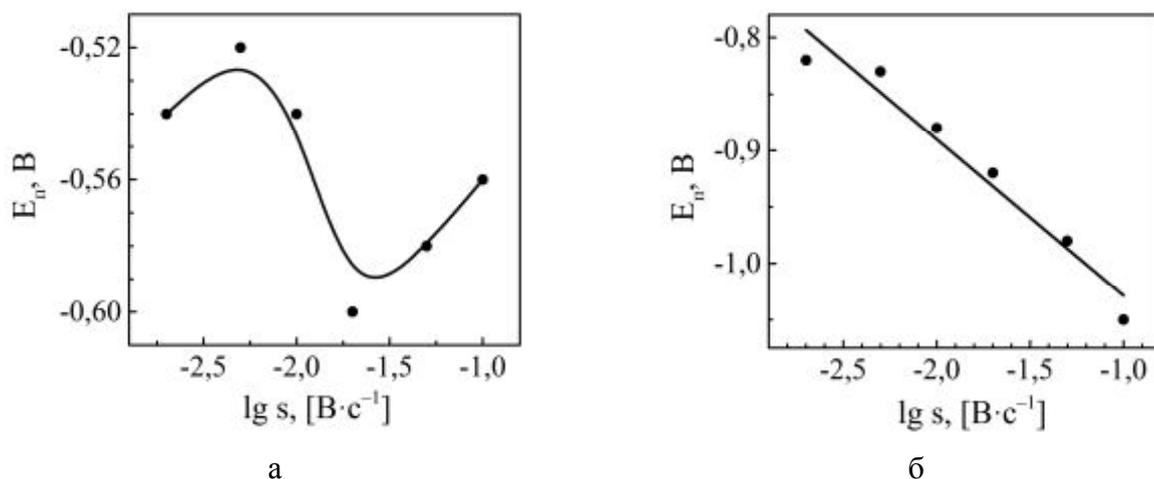


Рис. 5 – Залежність потенціалу піка вольтамперограми катодного відновлення заліза від швидкості сканування в розчині $0,02 \text{ моль/дм}^3 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на фоні $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$: а – для першої, б – для другої хвилі.

Величина $X_s = 0,5$ в інтервалі потенціалів $-0,70 \dots -0,92 \text{ В}$ вказує на гальмування стадії розряду. Зменшення характеристичного критерію j_p/\sqrt{s} другої хвилі вольтамперограми катодного відновлення заліза при невеликих швидкостях розгортки потенціалу та зростання параметру j_p/s при зниженні $c^0(\text{Fe}^{3+})$ підтверджують присутність адсорбованих частинок на поверхні електроду. Цілком імовірно, що, крім реакції (2), при потенціалах другої хвилі $-0,70 \dots -0,92 \text{ В}$ відбувається перебіг паралельної реакції відновлення адсорбованих на поверхні катоду частинок:



що обумовлює зростання густини струму, як і швидкості процесу вцілому.

Таким чином, отримані результати створюють передумови для керування процесом катодного відновлення заліза (III) шляхом варіювання концентрації основного компонента в розчині, рН середовища, а також введення ліганду, що утворюватиме з залізом (III) розчинні комплекси і сприятиме стабілізації електроліту.

Висновки.

За результатами досліджень встановлено, що співвідношення концентрацій електродноактивних частинок у розчині, як і рН електроліту, визначається вихідною концентрацією іонів Fe^{3+} і ступенем гідролізу.

Електрохімічна реакція відновлення заліза (III) лімітується стадією переносу заряду, визначається адсорбцією іонів FeOH^{2+} на поверхні електроду і хімічною стадією дисоціації іонів FeOH^+ .

Сукупність одержаних результатів складає теоретичну базу для розробки стабільного електроліту на основі заліза (III) для формування електролітичних покриттів сплавами заліза.

Список літератури: 1. *Podlaha E.J.* Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron [Text] / *E.J. Podlaha, D.Landolt* // J. Electrochem. Soc. – 1997. – Vol. 144, № 5. – P. 1672 – 1680. 2. *Сахненко Н.Д.* Ресурсозаощаджувальна технологія відновлення зношених деталей [Текст] / [*Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Г.В. Каракуркчи, І.Ю. Єрмоленко*] // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2013. – № 2. – С. 9 – 13. 3. *Ведь М.В.* Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія [Текст] / *М.В. Ведь, М.Д. Сахненко.* – Х.: НТУ «ХПІ», 2010. – 272 с. 4. *Каракуркчи А.В.* Электроосаждение двойных и тройных сплавов железа из цитратных электролитов [Текст] / [*А.В. Каракуркчи, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, И.Ю. Ермоленко*] // Нанотехнологии: Наука и производство. – 2014. – № 3(30). – С. 24 – 27. 5. *Серебровский В.И.* Электроосаждение сплавов железо-молибден и железо-вольфрам [Текст] / *В.И. Серебровский* // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – 2003. – № 6. – С. 29 – 30. 6. *Khoe G.H.* The complexation of iron (III) with sulfate, phosphate, of arsenate ion sodium nitrate medium at 25 °C [Text] / *G.H. Khoe, R.G. Robins* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1988. – № 3. – P. 2015 – 2021. 7. *Salvatore F.* Formation constants of FeOH^{2+} , $(\text{FeOH})_2^+$ and $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ at zero ionic strength [Text] / *F. Salvatore, E. Vasca* // Annali di Chimica. – 1990. – № 80. – P. 515 – 520. 8. *Пон М.С.* Гетерополи- и изополиоксометаллаты [Текст] / *М.С. Пон*; [пер. с англ.]. – Новосибирск: Наука, сиб. отд., 1990. – 232 с. 9. *Сахаров Г.* Особенности динамического поведения оксиматных комплексов молибдена (VI) и вольфрама (VI) [Текст] / *Г. Сахаров, Н.А. Овчинникова, Ю.А. Буслаев* // Доклады АН. – 1995. – Т. 344, № 5. – С. 642 – 645. 10. *Серебровский В.И.* Электроосаждение бинарных сплавов на основе железа для упрочнения деталей машин [Текст] / *В.И. Серебровский* // Вестник Орловского государственного аграрного университета. – 2009. – Т. 16, № 1. – С. 9 – 12. 11. *Гнездилова Ю.П.* Электроосаждение железо-молибденовых покрытий и их сульфацианирование для упрочнения и восстановления деталей машин: дис. ... кандидата техн. наук: 05.16.01 / *Гнездилова Юлия Петровна.* – Курск, 2008. – 189 с. 12. *Гороховская В.И.* Практикум по электрохимическим методам анализа [Текст] / *В.И. Гороховская, В.М. Гороховский.* – М.: Высшая школа, 1983. – 191 с. 13. *Перевоицкова Н.Б.* К вопросу о гидролизе ионов железа (III) в водных растворах / *Н.Б. Перевоицкова, В.И. Корнев* // Вестник Удмуртского университета: электронный научный журнал. – 2006. – Вып. 8. – (Серия: Химия). – С. 189 – 198. Режим доступа: <http://vestnik.udsu.ru/archives.htm>. 14. *Гейровский Я.* Основы полярографии [Текст] / *Я. Гейровский, Я. Кута*; [пер. с чеш.]. – М.: Мир, 1965. – 559 с.

Bibliography (transliterated): 1. *Podlaha E.J.* Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron [Text] / *E.J. Podlaha, D.Landolt* // J. Electrochem. Soc. – 1997. – Vol. 144, № 5. – P. 1672 – 1680. 2. *Sakhnenko N.D.* Resursozaoshchadzhivalna tekhnolohiia vidnovlennia znoshenykh detalei (Resoursesaving technology for wear machine elements restoration) [Text] / [*N.D. Sakhnenko, M.V. Ved', H.V. Karakurkchy, I.Yu. Yermolenko*] // Intehrovani tekhnolohii ta enerhozberezhennia.

– 2013. – № 2. – P. 9 – 13 (in Ukrainian). **3.** *Ved M.V.* Katalitychni ta zakhysni pokryttia splavamy i skladnymy oksydamy: elektrokhimichniy syntez, prohnozuvannya vlastyvostei (Catalytic and protective coating alloys and complex oxides: electrochemical synthesis, prediction of properties): monohrafiia [Text] / *M.V. Ved', M.D. Sakhnenko.* – Kharkiv: NTU «KhPI», 2010. – 272 p. (in Ukrainian). **4.** *Karakurkchy A.V.* Elektroosazhdenye dvoynykh y troinykh splavov zheleza yz tsytratnykh elektrolitov (Electrodeposition of iron binary and ternary alloys from citrate electrolytes) [Text] / [*A.V. Karakurkchy, M.V. Ved', N.D. Sakhnenko, Y.Yu. Yermolenko*] // Nanotekhnology: Nauka i proyzvodstvo. – 2014. – № 3 (30). – P. 24 – 27 (in Russian). **5.** *Serebrovskiy V.Y.* Elektroosazhdenye splavov zhelezo-molybden i zhelezo-volfram (Electrodeposition of iron-molybdenum and iron-tungsten alloys) [Text] / *V.Y. Serebrovskiy* // Mekhanyzatsiya y elektryfikatsiya selskoho khoziaistva. – 2003. – № 6. – P. 29 – 30 (in Russian). **6.** *Khoe G.H.* The complexation of iron (III) with sulfate, phosphate, of arsenate ion sodium nitrate medium at 25 °C [Text] / *G.H. Khoe, R.G. Robins* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1988. – № 3. – P. 2015 – 2021. **7.** *Salvatore F.* Formation constants of FeOH^{2+} , $(\text{FeOH})_2^+$ and $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ at zero ionic strength [Text] / *F. Salvatore, E. Vasca* // Annali di Chimica. – 1990. – № 80. – P. 515 – 520. **8.** *Pop M.S.* Heteropoly- i izopolyoksometallaty (Heteropoly- and izopolioksometallaty) [Text] / *M.S. Pop*; [per. c angl.] – Novosybyrsk: Nauka (syb. otd.), 1990. – 232 p. (in Russian). **9.** *Sakharov H.* Peculiarity of dynamic oxymate complex of molybdenum (VI) and tungsten (VI) behavior [Text] / *H. Sakharov, N.A. Ovchynnykova, Yu.A. Buslaev* // Reports AS USSA. – 1995. – T. 344, № 5. – P. 642 – 645. **10.** *Serebrovskiy V.Y.* Elektroosazhdenye bynarnykh splavov na osnove zheleza dlia uprochnnyia detalei mashyn (Electrodeposition of binary iron-based alloys for hardening of machine parts) [Text] / *V.Y. Serebrovskiy* // Vestnyk Orlovskoho hosudarstvennoho ahrarnoho unyversyteta. – 2009. – T. 16, № 1. – P. 9 – 12 (in Russian). **11.** *Hnezdylova Yu.P.* Elektroosazhdenye zhelezo-molybdenovykh pokrytyi y ykh sulfotsyanyrovanye dlia uprochnnyia y vosstanovlenyia detalei mashyn (Electrodeposition of iron-molybdenum coatings and their sulfotsianirovanie to harden and the restoration of machineparts): dys. ... kandydata tekhn. nauk: 05.16.01 / *Hnezdylova Yuliya Petrovna* – Kursk, 2008. – 189 p. (in Russian). **12.** *Horokhovskaia V.Y.* Praktikum po elektrokhimycheskym metodam analiza (Workshop on electrochemical methods of analysis) [Text] / *V.Y. Horokhovskaia, V.M. Horokhovskiy.* – Moskva: Vysshaia shkola, 1983. – 191 p. (in Russian). **13.** *Perevoshchykova N.B.* K voprosu o hydrolyze yonov zheleza (III) v vodnykh rastvorakh (On the hydrolysis of iron (III) in aqueous solutions) / *N.B. Perevoshchykova, V.Y. Kornev* // Vestnyk Udmurtskoho unyversyteta (elektronniy nauchniy zhurnal). – 2006. – Vol. 8. – (Series: Khymiya). – P. 189 – 198. – Rezhym dostupa k zhurn.: <http://vestnik.udsu.ru/archives.htm> (in Russian). **14.** *Heirovskiy Ya.* Osnovy poliarohrafyy (Fundamentals of polarography) [Text] / *Ya. Heirovskiy, Ya. Kuta*; [per. s chesh.]. – Moskva.: Myr, 1965. – 559 p. (in Russian).

Поступила (Received) 20.10.14

Д.В. ГИРЕНКО, канд. хим. наук, доц., УДХТУ, Днепропетровск,
А.Б. ВЕЛИЧЕНКО, д-р хим. наук, проф., УДХТУ, Днепропетровск

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Основным элементом технологии получения растворов гипохлорита натрия высокой чистоты является электрохимический реактор, в котором синтез растворов гипохлорита натрия осуществляется в последовательно соединенных электрохимических ячейках проточного типа с титановым катодом и оксидным композиционным анодом без разделенного электродного пространства. Устройство снабжено микропроцессорной системой контроля параметров его работы и автономным модулем подачи исходного раствора, выполненным на базе перистальтического насоса. При токовой нагрузке 2,0 А и исходной концентрации хлорида натрия 9 г/л одна установка, которая содержит две последовательно включенные ячейки, позволяет получить 8,2 л/ч раствора с $\text{pH} = 8,5$, содержащего 540 мг/л NaClO и 3,2 мг/л NaClO_3 .

Ключевые слова: гипохлорит натрия, электролиз, медицина, ветеринария.

Введение. Растворы гипохлорита натрия (ГХН) проявляют высокую биологическую активность в отношении многих грамположительных и грамотрицательных бактерий, большинства патогенных грибов, вирусов и простейших [1 – 3]. Активные компоненты таких растворов (гипохлорит ион и хлорноватистая кислота) способны снижать резистентность микрофлоры к антибиотикам, повышать их эффективность, нейтрализовать токсические метаболиты, представленные продуктами распада микробов, лейкоцитов и тканей, оказывать некролитическое действие и устранять нарушения микроциркуляции физиологических жидкостей [3]. Благодаря этим свойствам растворы ГХН находят широкое применение в качестве антисептических средств для наружного и местного применения, а также для прямой детоксикации организма при внутривенном применении [2].

Большинство применяемых препаратов ветеринарного и медицинского назначения являются водными растворами с содержанием гипохлорита натрия до 1 г/л, хлорида натрия 4 – 30 г/л. Однако в составе растворов очень часто присутствуют крайне нежелательные примеси: хлориты, хлораты, хлорорганические соединения, ионы переходных металлов, появление которых обусловлено как недостатками технологии их получения [4 – 6], так и недос-

© Д.В. Гиренко, А.Б. Величенко, 2014

таточной чистотой исходных реагентов. Хлораты являются физиологическими ядами крови [7] и являются наиболее вероятной сопутствующей примесью при получении растворов гипохлорита натрия. Действуя как яды крови, они переводят гемоглобин в метгемоглобин и вызывают распад красных кровяных телец.

Таким образом, препараты на основе водных растворов гипохлорита натрия должны отвечать требованиям высокой чистоты (отсутствие или минимально допустимая концентрация примесей органических и неорганических веществ, являющихся токсичными для животных и человека) и высокой стабильности (срок хранения должен составлять не менее 3 – 6 месяцев при температурах, близких к комнатной).

В настоящий момент растворы ГХН для медицины и ветеринарии получают непосредственно на месте их потребления из готовой лекарственной формы «Натрия хлорид, изотонический раствор для инъекций 0,9 %» путем электролиза с помощью аппаратов ЭДО-4 и его современного аналога ДЭО-01-МЕДЭК, которые были разработаны Институтом электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН совместно с НИИ физико-химической медицины МЗ РФ и ООО "Медэк". Однако данные устройства имеют целый ряд недостатков: низкая чистота и стабильность состава получаемых растворов: концентрация получаемых растворов может существенно изменяться не только в течение срока службы аппарата, но даже в течение одного рабочего дня; в растворах содержание хлората натрия бывает сопоставимо с концентрацией гипохлорита натрия [4, 6]. Данные устройства имеют низкую производительность и незначительный срок хранения растворов без существенного изменения состава и свойств (не более 30 суток в холодильнике). Технико-экономические показатели таких приборов также являются неудовлетворительными. Так, например, при стоимости ДЭО-01-МЕДЭК в России около 3500 USD (2013 год), его производительность составляет всего 1,5 л/час антисептического средства (для удобства сравнения, расчет производительности сделан по раствору, содержащему $1,0 \text{ г/дм}^3$ гипохлорита натрия).

Цель работы, постановка задачи. Таким образом, основным препятствием на пути активного применения медицинских и ветеринарных препаратов на основе гипохлорита натрия, является отсутствие эффективной технологии производства высокочистых и стабильных растворов. Проведенное изучение состояния проблемы позволяет заключить, что конечный потребитель должен получать готовый препарат, прошедший определенные стадии

контроля его качества и имеющий достаточно продолжительный срок хранения без использования различных стабилизаторов устойчивости. Однако это возможно только при наличии соответствующей технологии в условии промышленного получения подобных растворов. Для решения поставленной задачи необходимо создать основной элемент технологической схемы – установку (электрохимический реактор), в которой происходит синтез низконцентрированных растворов гипохлорита натрия высокой чистоты с минимально возможным содержанием хлоратов.

Материалы исследования. Исходные растворы готовились из хлорида натрия марки «х.ч.» и воды подготовленной методом промышленного обратного осмоса.

Концентрацию гипохлорита, хлорита и хлората натрия в получаемых растворах определяли методом йодометрии, описанным в [8]. В данной работе для удобства анализа результатов эксперимента концентрация растворенного молекулярного хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорит-иона приведена в пересчете на гипохлорит натрия. Суммарное содержание хлора, хлорноватистой кислоты и гипохлорита часто определяют в виде концентрации "активного хлора" (АХ), т.е. массу хлора, которая способна выделить из раствора KI такое же количество йода, что и 100 г анализируемого вещества. При этом $C_{АХ} = 1,05 C_{NaClO}$.

Выход продукта (ВП) для гипохлорита и хлората натрия в проточном электрохимическом реакторе рассчитывали по формуле:

$$ВП = \frac{z \cdot F \cdot V \cdot w}{n \cdot M \cdot I} 100\% ,$$

где $z = 2$ для $NaClO$ и $z = 6$ для $NaClO_3$; w – концентрация $NaClO$ или $NaClO_3$ в растворе, г/л; V – производительность электрохимического реактора, л/ч; n – число последовательно соединенных электрохимических ячеек; $F = 26,8$ А·ч; M – молярная масса $NaClO$ или $NaClO_3$, г/моль; I – сила тока, А.

Результаты исследований. Конструкция электрохимического реактора. Основой технологии получения растворов гипохлорита натрия, являются специально разработанные электрохимические реакторы-электролизеры (рис. 1). Каждый из них является отдельным модулем, сконструированным, как для автономной работы, так и для работы в параллельной схеме включения. Такая концепция позволяет наладить выпуск растворов в необходимых



Рис. 1 – Установка для синтеза низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия, оборудованная микроконтроллерной системой управления и контроля технологических параметров

конструкцию, уменьшает затраты электроэнергии, позволяет получать растворы гипохлорита натрия не требующие дополнительной корректировки рН. Получаемые растворы имеют рН = 8,0 – 8,5. Такой уровень рН является оптимальным, как с точки зрения их биологической активности, так и их устойчивости.

Электролизер снабжен надежным гальваностатическим источником тока, автономной системой подачи электролита, выполненной в виде отдельного модуля на базе специально сконструированного перистальтического насоса, микропроцессорной системой управления и контроля параметров работы установки. В перистальтическом насосе жидкость продавливается через эластичную трубку, изготовленную из инертного пищевого материала, что исключает непосредственный контакт раствора хлорида натрия с движущимися металлическими частями и обеспечивает необходимую его стерильность и чистоту. При этом исходный раствор может подаваться с точно заданной объемной скоростью. В первых моделях электролизеров, специально сконструированный компактный перистальтический насос был интегрирован в один корпус вместе с электрохимическими ячейками, блоком питания, системой управления и контроля. Однако, первые два года эксплуатации таких устано-

количествах, а наличие нескольких одновременно работающих электролизеров существенно понижает вероятность полной остановки производственного цикла по причине проведения регламентного обслуживания или выхода из строя одного из них.

Конструкция электролизера включает, в зависимости от требований к получаемым растворам, 2 или 3 последовательно соединенные бездиафрагменные проточные электрохимические ячейки коаксиального типа (рис. 2). Катод выполнен из титана марки ВТ1-0, анод изготовлен из титанового стержня покрытого композиционным покрытием на основе диоксида олова. Отсутствие мембраны в электрохимических ячейках упрощает и удешевляет

вок в опытной технологической схеме производства ветеринарного препарата Ветокс-1000 на ООО "Бровафарма" выявили недостаток такой концепции. Дело в том, что перистальтический насос требует периодического обслуживания каждые 800 – 1000 часов работы. Такая профилактика предполагает исключение электролизера из технологической схемы на срок от нескольких часов, если обслуживание может быть произведено на месте, до двух-трех дней, при наличии сервисного центра в другом городе. Для сокращения времени отсутствия установки в технологической цепочке при плановом техническом обслуживании насос был вынесен в виде отдельного модуля из основного корпуса реактора (рис. 1). Такое изменение конструкции позволило существенно повысить надежность работы установки в непрерывном режиме производства, посредством замены обслуживаемого насоса резервным.

Специально разработанная микропроцессорная система управления и контроля работой установки позволяет:

1. В процессе работы проводить мониторинг основных параметров электролиза: сила тока, напряжение на каждой и суммарное напряжение на всех электрохимических ячейках;

2. Контролировать работу перистальтического насоса;

3. Осуществлять контроль за протеканием растворов из гидравлических цепей электролизера;

4. При отклонении параметров работы электролиза от заданных или возникновении других внештатных ситуаций система производит автоматический перевод электролизера в аварийный режим с отключением насоса и силового источника постоянного тока. Переход в аварийный режим сопровождается звуковой и световой сигнализацией и соответствующим сообщением на жидкокристаллическом дисплее о причине проблемы;

5. Осуществлять программируемое промывание электролизера перед началом работы исходным раствором NaCl, после окончания – водой. В данном режиме на жидкокристаллический дисплей выводится информация о ходе промывки;

6. Осуществлять контроль за временем работы электролизера в основном режиме, что важно для проведения регламентного обслуживания и учета объема произведенного данным устройством раствора;

7. Объединить до 25 электролизеров в сеть и передавать все данные о работе каждого устройства на компьютер в программу контроля и сбора данных.

Оптимизация режимов получения растворов. При конструировании электролизера за основу была взята электрохимическая ячейка проточного типа с коаксиальным расположением катода (85 см²) и анода (60 см²), устройство которой приведено на рис. 2.

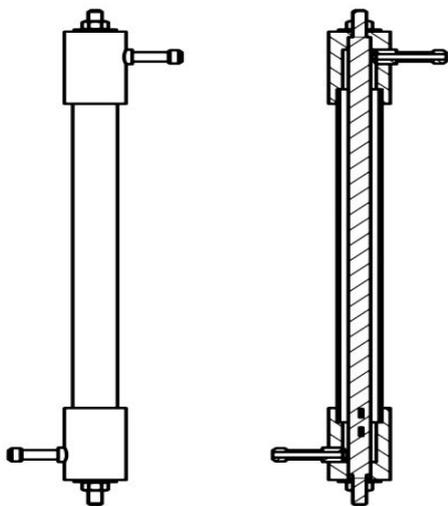


Рис. 2 – Бездиафрагменная проточная электрохимическая ячейка коаксиального типа

В связи с тем, что разрабатываемый электролизер создавался как элемент технологической схемы получения растворов гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии необходимо, чтобы синтезируемые растворы имели минимально возможное содержание хлоритов и хлоратов натрия. Производительность электролизера и химический состав получаемых растворов в процессе работы электрохимического реактора зависит от нескольких факторов: скорости подачи исходного электролита и концентрации в нем NaCl, силы тока электролиза, числа последовательно соединенных электрохимических ячеек и температуры.

В качестве критерия для оптимизации параметров работы электролизера было взято два параметра – концентрация NaClO и соотношение концентраций гипохлорита/хлората натрия. Необходимо отметить, что хлоритов в получаемых растворах не обнаружено. Это согласуется с данными для электролиза в непроточных электролизерах и объясняется способностью ClO₂⁻ легко окисляться на аноде до хлората, восстанавливаться на катоде до Cl⁻ и вступать в быструю реакцию с избытком гипохлорита [9,10,11]:



Таким образом, изменяя параметры электролиза и конфигурацию электролизера можно добиться максимальной концентрации NaClO при минимальной концентрации NaClO₃.

На рис. 3 приведена зависимость отношения концентраций ClO⁻/ClO₃⁻ от производительности электролизера при различном числе последовательно соединенных электрохимических ячеек. Как следует из рисунка, при любом числе ячеек объемная скорость потока электролита практически не оказывает влияние на соотношение концентраций ClO⁻/ClO₃⁻.

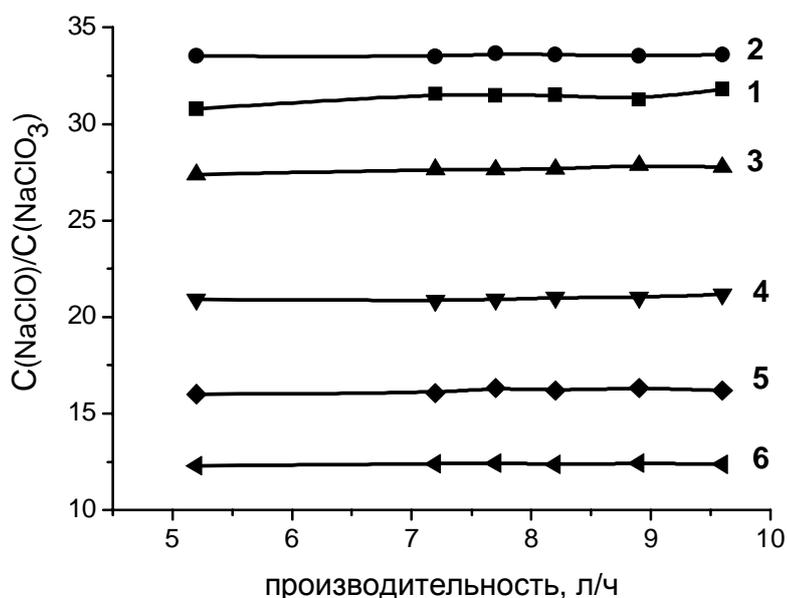


Рис. 3 – Влияние объемной скорости протока раствора 9 г/л NaCl через электролизер на отношение концентраций $C(\text{NaClO})/C(\text{NaClO}_3)$. Сила тока 3 А. Число ячеек в электролизере указано на рисунке.

При увеличении скорости подачи исходного раствора происходит пропорциональное уменьшение концентрации гипохлорита натрия. Например, при увеличении объемной скорости протока в 1,85 раза (с 5,2 до 9,6 л/ч) концентрация гипохлорита и хлората натрия уменьшается в 1,85 раза для любого числа последовательно соединенных ячеек. Несмотря на то, что увеличение скорости подачи электролита способствует уменьшению разогрева и газонаполнения межэлектродного пространства это практически не сказывается на кинетике образования гипохлорита и хлората – происходит просто разбавление получаемого раствора. Такая закономерность позволяет в широком диапазоне корректировать концентрацию гипохлорита натрия на выходе из электролизера при заданной его производительности по NaClO не изменяя при этом соотношение $\text{ClO}^-/\text{ClO}_3^-$. В некоторых случаях это может быть полезным, например, при автономной работе устройства вне технологической цепочки на месте потребления растворов.

Для фиксированной объемной производительности устройства и токовой нагрузке в таблице 1 приведены кинетические параметры работы электролизера укомплектованного различным числом ячеек. Увеличение числа ячеек, с одной стороны, приводит к увеличению концентрации гипохлорита натрия при одновременном уменьшении выхода его по току, а с другой стороны, к еще более существенному росту концентрации и выхода по току хлората натрия. При этом наблюдается некоторый рост pH и температуры рас-

твора получаемого раствора.

Таблица 1 – Зависимость параметров работы электролизера от числа ячеек при электролизе раствора 9 г/л NaCl с объемной скорости подачи 8,2 л/ч и начальной температурой электролита 20 °С; сила тока 3 А.

Число ячеек	C(NaClO), мг/л	ВП(NaClO), %	C(NaClO ₃), мг/л	ВП(NaClO ₃), %	pH	T, °С
1	416	81,8	13	5,4	8,35	20,3
2	776	76,3	23	4,7	8,5	21,5
3	1123	73,6	41	5,6	8,7	22,0
4	1282	63,0	66	6,8	8,75	22,8
5	1497	58,9	92	7,6	8,75	24,5
6	1594	52,2	129	8,9	8,8	25,0

Повышение исходной концентрации NaCl оказывает незначительное влияние на соотношение ClO⁻/ClO₃⁻ при числе ячеек более трех и более существенное при числе ячеек менее трех (рис. 4).

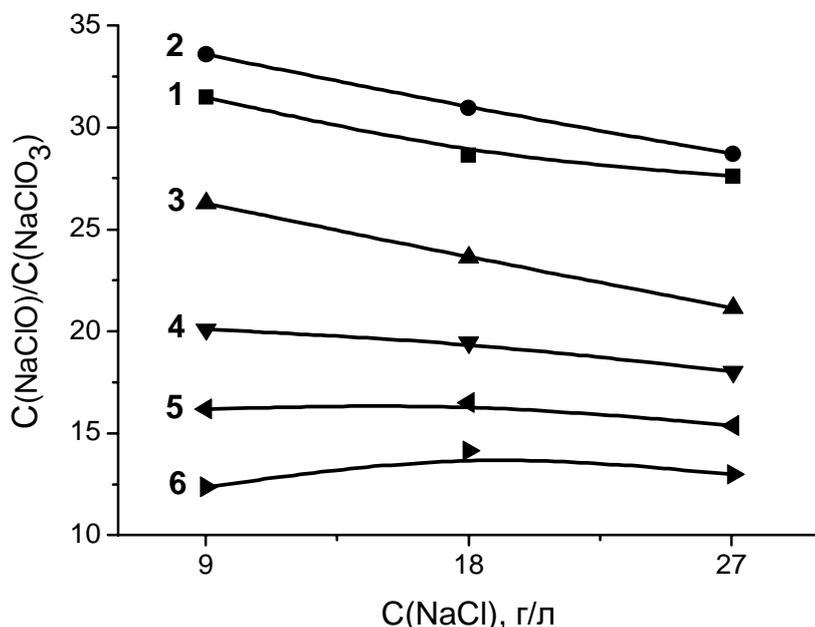


Рис. 4 – Влияние концентрации NaCl на отношение концентраций $C(\text{NaClO})/C(\text{NaClO}_3)$. Сила тока 3 А. Объемная скорости протока электролита 8,2 л/ч. Число ячеек в электролизере указано на рисунке.

Законность наблюдается и при электролизе в стационарном электролизере без диафрагмы: повышение концентрации NaCl в растворе оказывает незначительное влияние на концентрацию гипохлорита натрия, однако, оказывает

Анализ экспериментальных данных показывает, что для электролизера с тремя ячейками повышение концентрации NaCl с 9 до 27 г/л приводит к незначительному росту содержания гипохлорита с 1123 до 1175 г/л (в 1,05 раза), и более существенному хлората натрия с 41 до 61 г/л (в 1,5 раза) (табл. 1 и 2). Дальнейшее увеличение числа электрохимических ячеек нивелирует этот эффект. Подобная закономерность

более существенное влияние на концентрацию образующегося хлората [11]. Как следует из рис. 3 – 4, проведение электролиза раствора 9 г/л хлорида натрия в электролизере с двумя проточными ячейками позволяет получать растворы гипохлорита натрия с максимальным соотношением концентраций $\text{ClO}^-/\text{ClO}_3^-$.

Таблица 2 – Зависимость параметров работы электролизера от числа ячеек при электролизе раствора 27 г/л NaCl с объемной скорости подачи 8,2 л/ч и начальной температурой электролита 20 °С; сила тока 3 А.

Число ячеек	C(NaClO), мг/л	ВП(NaClO), %	C(NaClO ₃), мг/л	ВП(NaClO ₃), %	pH	T, °C
1	487	95,8	17	7,0	8,2	20,5
2	860	84,6	31	6,4	8,45	21,0
3	1175	77,0	61	8,4	8,6	21,5
4	1476	72,6	82	8,5	8,8	22,0
5	1720	67,6	116	9,6	8,85	22,7
6	1905	62,4	147	10,1	8,9	23,5

При увеличении сила тока электролиза наблюдается увеличение концентрации гипохлорита и еще более существенное хлората натрия. Зависимость содержания NaClO₃ от величины силы тока тем существеннее, чем меньше ячеек последовательно установлено в электролизере. Так, при использовании двух ячеек и изменении силы тока с 2 до 4 А концентрация гипохлорита увеличивается в 1,9 раза, а хлората в 10 раз; для 6-ти ячеек эти значения будут составлять соответственно 1,8 и 5. Такая сильная зависимость скорости образования NaClO₃ от плотности тока при электролизе в последовательно соединенных проточных ячейках играет положительную роль для получения растворов с минимальной концентрацией хлоратов.

Как следует из рис. 5 понижение силы тока электролиза приводит к значительному скачкообразному росту соотношения концентраций $\text{ClO}^-/\text{ClO}_3^-$. При токовой нагрузке 2 А и использовании двух проточных ячеек при объемной скорости протока 8,2 л/ч можно получить раствор, содержащий 540 мг/л NaClO и 3,2 мг/л NaClO₃ (pH = 8,5). Выход по току гипохлорита и хлората натрия будет составлять 79 % и 1 % соответственно (табл. 3). Согласно существующим методикам [2, 12], для детоксикации организма в крупные периферические вены целесообразно вводить раствор с концентрацией гипохлорита натрия не превышающей 300 мг/л. При разбавлении раствора 540 г/л NaClO до концентрации 300 мг/л концентрация NaClO₃ будет составлять не

более 2 мг/л. Если растворы гипохлорита натрия предназначены не для внутривенного применения, то допускается более высокое содержание хлората в растворе.

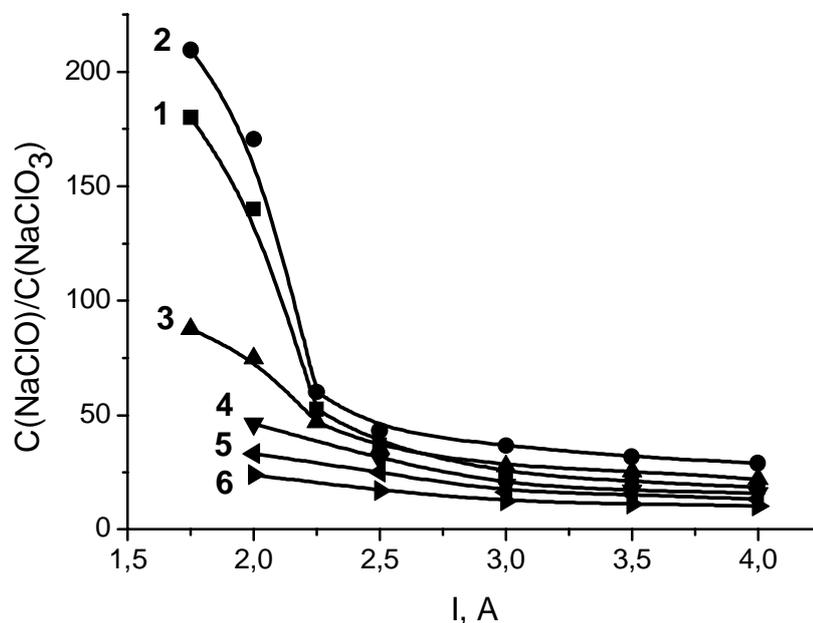


Рис. 5 – Влияние силы тока электролиза на отношение концентраций $C(\text{NaClO})/C(\text{NaClO}_3)$. Концентрация NaCl 9 г/л. Объемная скорости протока электролита 8,2 л/ч. Число ячеек в электролизере указано на рисунке.

Таблица 3 – Зависимость параметров работы электролизера от числа ячеек при электролизе раствора 9 г/л NaCl с объемной скорости подачи 8,2 л/ч и начальной температурой электролита 20 °С; сила тока 2 А.

Число ячеек	$C(\text{NaClO})$, мг/л	ВП(NaClO), %	$C(\text{NaClO}_3)$, мг/л	ВП(NaClO_3), %	pH	T, °С
1	263	77,6	1,6	0,99	8,2	20,2
2	535	78,9	3,2	1	8,5	20,5
3	742	73,0	9,9	2,04	8,55	21,0
4	963	71,0	23,1	3,57	8,65	21,6
5	1095	64,6	33,1	4,10	8,7	22,2
6	1241	61,1	42,9	4,43	8,8	22,8

При этом наиболее целесообразно применение в технологической цепочке электрохимических реакторов с тремя проточными ячейками настроенных на скорость протока 9 л/ч и ток электролиза 3 А. В этом случае электролизер будет производить раствор, содержащий 1000 мг/л NaClO и 30 мг/л NaClO_3 .

Выводы.

Сконструирован электрохимический реактор модульного типа с последовательно соединенными проточными электрохимическими ячейками коаксиального типа с неразделенным электродным пространством, который является основным элементом технологии получения высокочистых растворов натрия гипохлорита для медицины и ветеринарии. Управление устройством и контроль параметров его работы производится с помощью микроконтроллерной системы. Подача электролита осуществляется с постоянной скоростью при помощи насоса перистальтического типа.

При токовой нагрузке 2 А и использовании двух проточных ячеек одна установка позволяет получить 8,2 л/ч раствора, содержащего 540 мг/л NaClO и 3,2 мг/л NaClO₃ (рН = 8,5). Выход по току гипохлорита и хлората натрия при этом составляет 79 % и 1 % соответственно. Установка успешно прошла стадии лабораторных и опытных испытаний, доказав свою высокую рентабельность и эффективность. В настоящий момент зарегистрирован ветеринарный препарат Ветокс-1000, выпуск которого освоен на ООО "Бровафарма", Бровары.

Список литературы: 1. Арчаков А.И. Окисление чужеродных соединений и проблемы токсикологии / А.И. Арчаков, И.И. Карузина // Вестник АМН СССР. – 1988. – № 1. – С. 14 – 28. 2. Гостищев В.К. Непрямая электрохимическая детоксикация в комплексном лечении гнойных заболеваний в хирургии / В.К. Гостищев, Н.М. Федоровский // Хирургия. – 1994. – № 4. – С. 48 – 50. 3. Сергиенко В.И. Применение натрия гипохлорита, полученного электрохимически в качестве антимикробного и ранозаживляющего средства / В.И. Сергиенко // Эфферентная терапия. – 1996. – № 4. – С. 28 – 31. 4. Пат. 2110999 РФ, МПК А61К33/14, С25В1/14. Способ и устройство для получения высокочистых растворов гипохлорита натрия медицинского назначения / В.А. Гринберг, А.М. Скундин, Ю.Б. Хохряков; заявитель и патентообладатель ООО "МЕДЭК". – № 97102640/14; заявл. 21.02.97; опубл. 20.05.98, Бюл. №14. 5. Величенко А.Б. Химический состав и стабильность растворов, полученных в электролизерах СТЭЛ / А.Б. Величенко, Т.В. Лукьяненко, Д.В. Гиренко // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 6. – С. 150 – 155. 6. Величенко А.Б. Растворы гипохлорита натрия для медицины и ветеринарии / [А.Б. Величенко, Д.В. Гиренко, Т.В. Лукьяненко и др.] // Вопр. химии и химической технологии. – 2006. – № 6. – С. 160 – 164. 7. Feretti D. Evaluation of chlorite and chlorate genotoxicity using plant bioassays and in vitro DNA damage tests / [I. Zerbini, E. Ceretti, M. Villarini et al] // Water Research. – 2008. – № 42. – P. 4075 – 4082. 8. Величенко А.Б. Определение кислородсодержащих соединений хлора (I, III, V) в препаратах ветеринарного и медицинского назначения на основе гипохлорита натрия / [А.Б. Величенко, И.Л. Плаксиенко, Т.В. Лукьяненко и др.] // Вопр. химии и хим. технологии. – 2006. – № 6. – С. 14 – 18. 9. Siddiqui M.S. Chlorine-Ozone Interactions: Formation of Chlorate / M.S. Siddiqui // Water Research. – 2006. – Vol. 30, № 9. – P. 2160 – 2170. 10. Czarnetzki L.R. Formation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solutions at an RuO₂ – TiO₂ anode / L.R. Czarnetzki, L.J.J. Janssen // J. of Applied Electrochemistry. – 1992. – Vol. 22, № 4. – P. 315 – 324.

11. Гиренко Д.В. Электролиз низкоконцентрированных растворов хлорида натрия в электролизере с неразделенным электродным пространством. Влияние концентрации NaCl / Д.В. Гиренко, А.А. Пилецкая, А.Б. Величенко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 3. – С. 121 – 127.
12. Лопаткин Н.А. Эфферентные методы в медицине / Н.А. Лопаткин, Ю. М. Лопухин. – М.: Медицина, 2006. – 234 с.

Bibliography (transliterated): 1. Archakov A.I. Oxidation of foreign compounds and the problems of toxicology / A.I. Archakov, I.I. Karuzina // Bulletin of Academy of Medical Sciences of the USSR. – 1988. – № 1. – P. 14 – 28. 2. Gostishev V.K. Indirect electrochemical detoxication in the holiatry of festering diseases in surgery / V.K. Gostishev, N.M. Fedorovskiy // Surgery. – 1994. – № 4. – P. 48 – 50. 3. Sergienko V.I. The use of sodium hypochlorite produced electrochemically as wound healing and antimicrobial agents / V.I. Sergienko // The Efferent Therapy. – 1996. – № 4. – P. 28 – 31. 4. Pat. 2110999 RF, MPK A61K33/14, C25B1/14. Method and apparatus for producing high-purity sodium hypochlorite medical purpose / V.A. Grinberg, A. M. Skundin, Yu.B. Hohryakov; applicant and patent holder LLC "MEDEK". – № 97102640/14; declared 21.02.1997; published. 20.05.1998, Bul. № 14. 5. Velichenko A.B. Chemical composition and stability of solutions obtained in STEL electrolyzers / A.B. Velichenko, T.V. Lukyanenko, D.V. Girenko // Questions of chemistry and chemical engineering. – 2006. – № 6. – P. 150 – 155. 6. Velichenko A.B. Sodium hypochlorite solutions for human and veterinary medicine / [A.B. Velichenko, D.V. Girenko, T.V. Lukyanenko at all] // Questions of chemistry and chemical engineering. – 2006. – № 6. – P. 160 – 164. 7. Feretti D. Evaluation of chlorite and chlorate genotoxicity using plant bioassays and in vitro DNA damage tests / [Feretti D., I. Zerbini, E. Ceretti at all] // Water Research. – 2008. – No 42. – P. 4075–4082. 8. Velichenko A.B. Determination of chlorine oxygen compounds (I, III, V) in remedy based on sodium hypochlorite for veterinary and human medicine use / [A.B. Velichenko, I.L. Plaksienko, T.V. Lukyanenko at all] // Questions of chemistry and chemical engineering. – 2006. – № 6. – P. 14 – 18. 9. Siddiqui M.S. Chlorine-Ozone Interactions: Formation of Chlorate // Water Research. – 2006. – Vol. 30, № 9. – P. 2160 – 2170. 10. Czarnetzki, L.R. Formation of hypochlorite, chlorate and oxygen during NaCl electrolysis from alkaline solutions at an RuO₂-TiO₂ anode / L.R. Czarnetzki, L.J.J. Janssen // J. of Applied Electrochemistry. – 1992. – Vol. 22, № 4. – P. 315 – 324. 11. Girenko D.V. Electrolysis of a dilute solution of sodium chloride in an electrolytic cell with an electrode undivided space. Effect of concentration of NaCl / D.V. Girenko, A.A. Piletskaya, A.B. Velichenko // Questions of chemistry and chemical engineering. – 2013. – № 3. – P. 121– 127. 12. Lopatkin N.A The Efferent methods in medicine / N.A. Lopatkin, Yu.M. Lopuhin. – Moscow: «Medicine», 2006. – 234 p.

Поступила (Received) 24.05.14

М.А. ДОБРИЯН, ст. научн. сотр., НИИ химии ХНУ им. Каразина, Харьков,

В.И. ЛАРИН, д-р хим. наук, директор, НИИ химии ХНУ им. Каразина, Харьков,

Э.Б. ХОБОТОВА, д-р хим. наук, вед. научн. сотр., НИИ химии ХНУ им. Каразина, Харьков,

О.И. ЮРЧЕНКО, д-р хим. наук, зав. каф., ХНУ им. Каразина, Харьков,

Л.М. ЕГОРОВА, канд. хим. наук, научн. сотр., НИИ химии ХНУ им. Каразина, Харьков,

А.А. ПРАВДА, научн. сотр., НИИ химии ХНУ им. Каразина, Харьков,

В.В. ЛЯШЕНКО, студ., ХНУ им. Каразина, Харьков

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТРАВЛЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ КИСЛЫМИ И ЩЕЛОЧНЫМИ МЕДНОХЛОРИДНЫМИ РАСТВОРАМИ

Разработана технология травления печатных плат кислотными и щелочными меднохлоридными травильными растворами с использованием противотоком промывной воды, промывных и корректировочного растворов, с последующим получением из отработанных травильных растворов хлорокиси меди (фунгицида) и хлорида аммония, возвращаемого в технологический процесс. Внедрение технологии позволяет предотвратить сброс в сточные воды отработанных технологических растворов, содержащих хлорную медь и соли аммония, и использовать их в производственных процессах.

Ключевые слова: ресурсосберегающая технология, печатные платы, травление, технологические растворы, хлорная медь, хлорид аммония, хлорокись меди.

Введение. Использование печатных плат позволило автоматизировать производство радиоэлектронной аппаратуры, сделать её компактной, надёжной и дешевой. Однако технология травления печатных плат сопровождается сбросом токсичных высококонцентрированных отработанных травильных растворов (ОТР), промывных растворов и вод. Обычно они сливаются в кислотнo-щелочные стоки и направляются на обезвреживание на станцию нейтрализации, которая, как правило, заключается в нейтрализации растворами щелочей (едкий натр, известковое молоко и др.). При этом из растворов, содержащих тяжёлые и цветные металлы, осаждаются шлам, представляющий

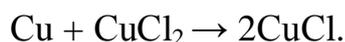
© М.А. Добриян, В.И. Ларин, Э.Б. Хоботова, О.И. Юрченко, Л.М. Егорова, А.А. Правда,
В.В. Ляшенко, 2014

собой многокомпонентную смесь нерастворимых в воде гидроксидов металлов с примесями солей, жировых и других загрязнений. При наличии в отработанных технологических растворах аммонийных соединений под действием щелочей они разлагаются с выделением аммиака, образующего со многими металлами стойкие водорастворимые комплексные соединения, в результате чего эффективность извлечения этих металлов значительно снижается, особенно при залповых сбросах. После отстаивания шлам обезвоживается при помощи вакуум-фильтра или фильтрпресса до влажности 70 – 80 %, а условно очищенные стоки, содержащие водорастворимые соединения, направляются на городские очистные сооружения. Так как в Украине практически нет надлежащим образом оборудованных полигонов для захоронения таких шламов, они попадают на полигоны для захоронения бытовых отходов, вследствие чего происходит загрязнение грунтов, грунтовых и подземных вод, а также водоёмов токсичными соединениями металлов. Ранее при НИИ химии Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина было создано специализированное экологическое Научно-производственное предприятие «МАТЭКО», которое на территории ГП «ХЭМЗ» организовало пункт сбора от предприятий-изготовителей печатных плат и предварительной переработки отработанных кислых и щелочных меднохлоридных травильных растворов, извлекаемых из них на некоторых предприятиях оксида меди, солей меди, а также образующейся при регенерации травильных растворов загрязненной хлоридами порошкообразной и фольгированной меди. После предварительной переработки полученный полупродукт направлялся на Первомайское ГП «Химпром» для производства фунгицидов на основе хлорокси меди.

Целью настоящей работы является разработка ресурсосберегающей экологически чистой технологии травления печатных плат кислыми и щелочными меднохлоридными травильными растворами с использованием противотоком промывных растворов и воды с последующей утилизацией высококонцентрированных ОТР.

Экспериментальная часть. Среди растворов травления печатных плат наиболее распространены кислые и щелочные меднохлоридные растворы [1 – 3].

Для приготовления кислых травильных растворов используются реактивы квалификации х.ч.: CuCl_2 , HCl , а кислых солевых еще и NaCl , NH_4Cl и др. В кислых меднохлоридных растворах травление меди идет по реакции:



Так как растворимость CuCl в воде мала, для образования водорастворимых купрахлоридных комплексов в травильный раствор добавляют хлорид-содержащие компоненты (HCl , NaCl , NH_4Cl и др.):



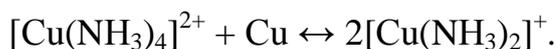
В процессе травления меди в растворе накапливаются продукты травления, а концентрация окислителя уменьшается. При повышении концентрации соединений меди (и плотности раствора) для стабилизации режима скорости травления часть отработанного кислого травильного раствора (OTP_κ) сливается в кислотнo-щелочные стоки, а в травильную ванну добавляется корректировочный раствор (чаще всего $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$), вследствие чего раствор разбавляется до исходной концентрации, а одновалентная медь окисляется и переходит в реакционно-активную форму:



Таким образом, отработанный кислый меднохлоридный раствор регенерируется в исходное состояние.

После окончания травления печатные платы отмываются от травильного раствора солянокислым промывным раствором, а затем водой. В промывных растворах накапливаются до определённой концентрации компоненты травильного раствора, после чего они также сливаются в кислотнo-щелочные стоки.

В состав щелочных меднохлоридных растворов травления меди входят чаще всего CuCl_2 , NH_4Cl , NH_4OH , иногда еще и углеаммонийные соли. Травление меди идет по реакции:



Ионы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ в медноаммиачных растворах быстро реагируют с кислородом воздуха по суммарному уравнению:



т.е. травильный раствор регенерируется кислородом воздуха. После накопления стравленной меди (повышения плотности раствора) часть отработанного щелочного травильного раствора ($\text{OTP}_\text{ш}$) сливается в кислотнo-щелочные сто-

ки, а в травильную ванну добавляется корректирующий раствор, в состав которого входят аммонийные компоненты травильного раствора (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , NH_4OH или газообразный аммиак) для приведения состава раствора до первоначальных концентраций.

После окончания травления печатные платы отмываются от травильного раствора аммонийно-аммиачным или аммиачным промывным раствором, а затем водой. В промывных растворах накапливаются до определённой концентрации компоненты травильного раствора, после чего они также сливаются в кислотно-щелочные стоки.

Состав исходных травильных растворов, а также отработанных кислых и щелочных меднохлоридных растворов травления печатных плат, поступающих на переработку от предприятий – изготовителей печатных плат, приведен в таблице 1. При заключении с каждым из предприятий – поставщиков договора о приеме на переработку ОТР составлялись и утверждались технические требования к этим ОТР и возвращаемому раствору хлорида аммония, а также оговаривались условия о том, что в случае изменения технологии травления ПП эти технические требования должны пересматриваться и двусторонне согласовываться.

Учитывая то, что травильные и промывные растворы контактируют не только со стравливаемой медью, но и с резистивными покрытиями обрабатываемых плат, технологическими ёмкостями, трубопроводами и насосами травильных машин, мы исследовали состав исходных, отработанных технологических растворов и используемой воды на содержание не только основных компонентов, но и посторонних примесей, которые могут в них накапливаться в процессе работы. Эта информация необходима не только для установления возможности их повторного использования в технологическом процессе травления печатных плат, но и возможности дальнейшей утилизации медьсодержащих отходов в производстве хлорокиси меди.

Результаты анализа отработанного щелочного травильного раствора, корректировочного раствора, исходных и отработанных промывных растворов и воды показали, что в каждую следующую технологическую ванну попадают компоненты технологического раствора из предыдущей ванны, а из посторонних примесей добавляются незначительные количества железа, никеля и свинца (так как резистивным покрытием при травлении щелочными меднохлоридными растворами является сплав олово-свинец), которые не влияют на технологические свойства растворов (табл. 2, 3).

Таблица 1 – Состав исходных и обработанных кислых и щелочных меднохлоридных растворов травления печатных плат, поступавших на переработку

№ п/п	Состав исходных травильных растворов, г/дм ³	Содержание Cu ⁺ и Cu ²⁺ в ОТР в пересчете на CuCl и CuCl ₂ , г/дм ³
Кислые травильные растворы		
1	CuCl ₂ – 230; HCl – 150	CuCl ₂ – 250 – 290; CuCl – 1.0 – 1.5
2	CuCl ₂ – 190 – 213; NaCl – 100 – 110; HCl – 40 – 50	CuCl ₂ – 238 – 270; CuCl – 0.8 – 1.2
3	CuCl ₂ – 12.5 – 15.7; NH ₄ Cl – 130 – 150; HCl – 3 – 20	CuCl ₂ – 16.3 – 20.4; CuCl – 0.1 – 0.3
4	CuCl ₂ – 276; NH ₄ Cl – 100	CuCl ₂ – 300 – 420; CuCl – 1.5 – 1.9
5	CuCl ₂ – 98.7; NH ₄ Cl – 150 – 200	CuCl ₂ – 126
6	CuCl ₂ – 39.5; NH ₄ Cl – 100; (NH ₄) ₂ CO ₃ – 100 – 220	CuCl ₂ – 45.8
7	CuCl ₂ – 47 – 55; NH ₄ Cl – 100 – 120; (NH ₄) ₂ CO ₃ – 210	CuCl ₂ – 60 – 71
Щелочные травильные растворы		
8	CuCl ₂ – 47.4–55.3; NH ₄ Cl – 100–110; NH ₄ OH – 145–160	CuCl ₂ – 60.5 – 72
9	CuCl ₂ – 79 – 87; NH ₄ OH – 400 – 500; NH ₄ Cl – 100; (NH ₄) ₂ CO ₃ – 20 – 30	CuCl ₂ – 110 – 125
10	CuCl ₂ – 71 – 87; NH ₄ Cl – 180 – 220; (NH ₄) ₂ CO ₃ – 18 – 22 ; NH ₄ OH – 200 – 250	CuCl ₂ – 110 – 125
11	CuCl ₂ – 118 – 126; NH ₄ Cl – 100 – 110; NH ₄ OH – 145 – 150	CuCl ₂ – 147 – 165
12	CuCl ₂ – 79; NH ₄ Cl – 200; (NH ₄) ₂ CO ₃ – 20; NH ₄ OH – 200	CuCl ₂ – 124
13	CuCl ₂ – 106 – 118; NH ₄ Cl – 25 – 30; (NH ₄) ₂ CO ₃ – 55 – 60; NH ₄ OH – 150 – 200; NH ₄ NO ₃ – 35 – 40	CuCl ₂ – 140 – 165
14	CuCl ₂ – 95 – 110; NH ₄ Cl – 25 – 30; (NH ₄) ₂ CO ₃ – 50 – 60; NH ₄ OH – 200 – 250; NH ₄ NO ₃ – 25 – 30; KJ – 0.8 – 1.2	CuCl ₂ – 123 – 140
15	CuCl ₂ – 95 – 110; NH ₄ Cl – 100 – 110; NH ₄ OH – 200 – 250; KJ – 0.8 – 1.2	CuCl ₂ – 111 – 135

По количеству основных компонентов технологических растворов, попадающих из предыдущей в следующую технологическую ванну (из травильной ванны в ванну предварительной аммиачной промывки, из нее – в ванну окончательной аммиачной промывки, из неё в камеру водной промывки) и обнаруженных посторонних примесей мы сделали заключение, что обработанные промывные растворы и вода могут использоваться противотоком: обработан-

ный раствор водной промывки для приготовления раствора окончательной аммиачной промывки, отработанный раствор окончательной аммиачной промывки для приготовления раствора предварительной аммиачной промывки, отработанный раствор предварительной аммиачной промывки для приготовления корректировочного раствора (табл. 4, 5).

Таблица 2 – Результаты анализа исходных и отработанных растворов предварительной и окончательной аммиачной промывки, корректировочного раствора, а также воды, применяемой для их приготовления, мг/дм³

Определяемое вещество	Вода	Корректир. раствор	Растворы аммиачной промывки			
			Предварительной		Окончательной	
			Исходн.	Отработ.	Исходн.	Отработ.
Bi	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Fe	0.08	0.37	0.23	0.29	0.17	0.21
Cd	0.0017	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018
Ca	1.50	1.87	1.86	1.89	1.61	1.87
Co	0.005	0.010	0.007	0.009	0.005	0.009
Mn	не обнар.	не обнар.	не обнар.	не обнар.	не обнар.	не обнар.
Cu	0.005	0.073	47.07	6700	18.02	47.03
Na	1.00	1.70	1.50	2.30	1.30	1.50
Ni	0.008	0.100	0.015	0.120	0.012	0.017
Pb	0.020	0.024	6.68	33.00	0.50	9.00
Cr	не обнар.	не обнар.	не обнар.	не обнар.	не обнар.	не обнар.
Zn	0.081	0.200	0.150	0.190	0.150	0.170
NH ₃	0.081	96590	81750	20000	82300	25800

Таблица 3 – Результаты анализа ОТР_щ

Определяемое вещество	ОТР	Технические требования к ОТР
Массовая доля CuCl ₂ , %	10.1	не менее 8
Массовая доля CuCl, %	0.02	не более 1
Массовая доля свободной щелочи, %	1.40	не более 1.50
Массовая доля свинца	0.03 %	не более 0.05 %
Массовая доля железа, %	0.02 %	не более 0.05 %
Наличие BF ₄ ⁻	не обнар.	отсутствие
Наличие хрома	не обнар.	отсутствие
Наличие CN ⁻	не обнар.	отсутствие

Отработанные кислые и щелочные травильные растворы использовать для получения фунгицидов на основе хлорокиси меди (табл. 6) [4 – 6].

Таблица 4 – Дозировка компонентов для приготовления корректировочного раствора

Объем сливаемого отработанного раствора предварительной аммиачной промывки	Количество вводимых компонентов для приготовления корректировочного раствора			Объем получаемого корректировочного раствора, л.	Частота слива ОТР и корректировки травильного раствора
	Масса солей, кг		Объем 25 % раствора аммиака, л		
	Углеаммонийные соли	NH ₄ Cl			
80	1.6 – 2.4	22.4 – 23.2	32 – 45	112 – 125	1 раз в смену
90	1.8 – 2.7	25.6 – 26.1	36 – 51	126 – 141	
100	2.0 – 3.0	28.0 – 29.0	40 – 57	140 – 157	
110	2.2 – 3.3	30.8 – 31.9	44 – 62	154 – 172	3 раза в 2 смены
120	2.4 – 3.6	33.6 – 34.8	48 – 68	168 – 183	
130	2.6 – 3.9	36.4 – 37.7	52 – 73	182 – 203	
140	2.8 – 4.2	39.2 – 40.6	56 – 79	196 – 219	
150	3.0 – 4.5	42.0 – 43.5	60 – 84	210 – 234	2 раза в смену

Таблица 5 – Количества компонентов для приготовления раствора предварительной аммиачной промывки

Объем отработанного раствора окончательной аммиачной промывки	Объем 25 % раствора аммиака, л	Общий объем получаемого раствора	Частота слива, раз/часов
110	41	151	1/8
120	44	164	1/7
130	48	178	1/7
140	52	192	1/6
150	55.5	205.5	1/6
160	59	219	1/5.5
170	63	233	1/5
180	67	247	1/5

Технологическая схема травления печатных плат щелочным меднохлоридным травильным раствором с противоточным использованием отработанных промывных растворов и воды и получением из кислых и щелочных ОТР хлорокиси меди и раствора хлорида аммония приведена на рис. 1.

Целесообразно перерабатывать отработанные травильные растворы на специализированных предприятиях.

Это позволит получать хлорокись меди путем взаимодействия кислых и

щелочных отработанных травильных растворов, в результате чего отпадает необходимость в применении посторонних реагентов.

Таблица 6 – Результаты анализа хлорокиси меди, полученной из отработанного щелочного меднохлоридного травильного раствора

Наименование показателя	Найдено	Норма для 1 сорта (по ГОСТ 13200-75)
Внешний вид	Порошок светло-зелёного цвета с голубым оттенком	Порошок светло-зелёного цвета с голубым оттенком
Массовая доля хлорокиси меди, %, не менее	89.3	88
Массовая доля водорастворимых хлоридов в пересчёте на ион хлора, %, не более	0.65	0.7
Массовая доля воды, %, не более	1.6	2.0
Стабильность 0,5 %-ной (по препарату) водной суспензии, %, не менее	87	80
Степень измельчения (остаток на сите с сеткой № 008), %, не более	0.3	0.5

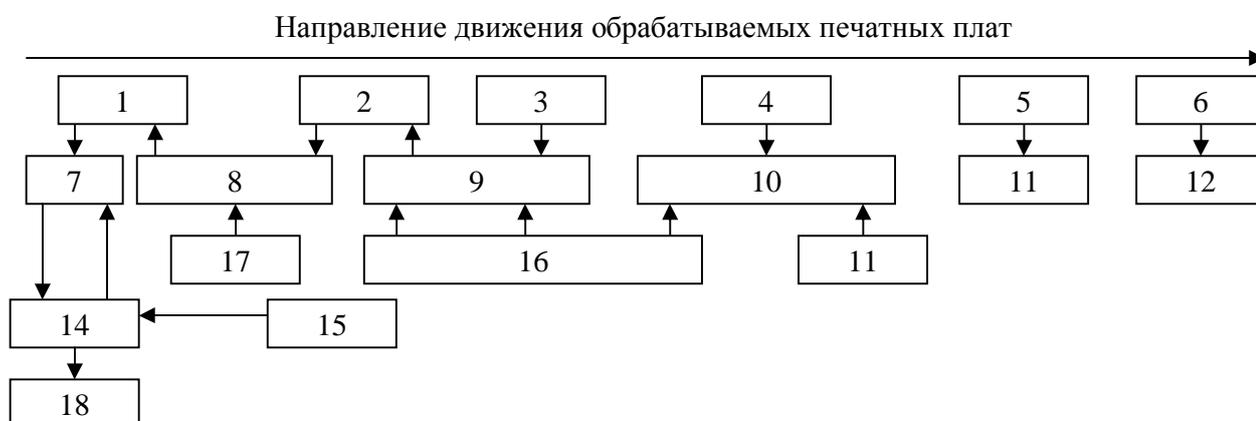


Рис. 1 – Технологическая схема травления печатных плат щелочным меднохлоридным травильным раствором с противоточным использованием отработанных промывных растворов и воды и получением из кислых и щелочных ОТР хлорокиси меди и раствора хлорида аммония: 1 – травильная камера; 2 – камера предварительной аммиачной промывки; 3 – камера окончательной аммиачной промывки; 4 – камера водной промывки; 5 – камера осветления; 6 – камера водной промывки; 7 – щелочной ОТР; 8 – емкость для приготовления корректировочного раствора; 9 – емкость для приготовления раствора предварительной аммиачной промывки; 10 – емкость для приготовления раствора окончательной аммиачной промывки; 11 – кислотно-щелочные стоки; 12 – промывные стоки; 13 – хлорид аммония; 14 – смеситель; 15 – кислый ОТР, или соляная кислота; 16 – водный раствор аммиака, или аммиак газообразный; 17 – вода дистиллированная; 18 – хлорокись меди.

После извлечения хлорокиси меди маточный раствор, содержащий аммонийные соли и незначительное количество хлорной меди, возвращается предприятию – поставщику для использования в технологическом процессе для приготовления травильного и корректировочного растворов. Результаты работы внедрены на ряде предприятий – изготовителей печатных плат.

Выводы. Вследствие внедрения разработанной технологии на одной травильной установке возвращается в производство травления печатных плат при односменной работе, а не сбрасывается в промсток, ежедневно 63,5 кг хлорида аммония, 6,6 кг углеаммонийных солей, 20,4 кг раствора аммиака, и около 100 л отработанного травильного раствора с содержанием меди 12 – 14 кг используется в качестве полупродукта для производства фунгицидов на основе хлорокиси меди.

Список литературы: 1. Ильин В.А. Химические и электрохимические процессы в производстве печатных плат / В.А. Ильин. – М.: ВИНТИ, 1994. – 142 с. 2. Флеров В.Н. Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей / В.Н. Флеров. – М.: Радио и связь, 1988. – 104 с. 3. Хоботова Э.Б. Физико-химические закономерности химического и электрохимического растворения меди и её сплавов в хлоридных растворах: дис. ... доктора хим. наук / Элина Борисовна Хоботова. – Х., 2003. – 439 с. 4. Самойлов Е.А. Физико-химическое исследование фазообразования в системе $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_4^+\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ и пути его регулирования: дис. ... кандидата хим. наук / Евгений Алексеевич Самойлов. – Х., 2003. – 121 с. 5. Пат. 20011 Украина, С 01 G 3/06. Способ получения хлороксида двухвалентной меди / Добриян М.А., Горобец С.Д., Ларин В.И.; заявитель и патентообладатель НПООО «МАТЭКО». – № 940333342; заявл. 28.03.94; опубл. 25.12.97, Бюл. № 6. 6. Самойлов Е.А. Кинетические закономерности разложения аммиакатных комплексов меди в хлоридсодержащих растворах / Е.А. Самойлов, В.И. Ларин, С.А. Шаповалов // Укр. хим. журнал. – 1998. – Т. 64, № 5-6. – С. 30 – 34.

Bibliography (transliterated): 1. Il'in V.A. Himicheskie i elektrohimicheskie protsessy v proizvodstve pechatnykh plat (Chemical and electrochemical processes in printed board production) / V.A. Il'in. – Moscow: VINITI, 1994. – 142 s. (in Russian). 2. Flerov V.N. Hi-micheskaya tehnologiya v proizvodstve radioelektronnykh detaley (Chemical technologies in radioelectronic detal production) / V.N. Flerov. – Moscow: Radio i svyaz', 1988. – 104 s. (in Russian). 3. Hobotova E.B. Fiziko-himicheskie zakonomernosti himicheskogo i elektrohimicheskogo rastvoreniya medi i eYo spлавov v hloridnykh rastvorah (Phisico-chemical regularities of chemical and electrochemical copper and it allois dissolving in chloride – containing solutions): dis. ... Dr. (Chem) / Elina Borisovna Hobotova. – Kharkov, 2003. – 439 s. (in Russian). 4. Samoylov E.A. Fiziko-himicheskoe issledovanie fazoobrazovaniya v sisteme $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_4^+\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ i puti ego regulirovaniya (Phisico-chemical investigation of phase formation in $\text{Cu}^{2+}\text{-NH}_4^+\text{-Cl}^-\text{-H}_2\text{O}$ system and means of it regulation): dis. ... PhD (Chem.) / Evgeniy Alekseevich Samoylov. – Kharkov, 2003. – 121 s. (in Russian). 5. Pat. 20011 Ukraina, S 01 G 3/06. Spособ polucheniya hloroksida dvuhvalentnoy medi (Method of divalent copper chloroxide preparation) / Dobriyan M.A., Gorobets S.D., Larin V.I.; zayavitel' i patentoobladatel' NPOOO «MATEKO». – № 940333342; zayavl. 28.03.94;

УДК 666.942.82 : 553.612

Н.О. ДОРОГАНЬ, асп., НТУУ «КПІ», Київ,

В.А. СВИДЕРСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф., НТУУ «КПІ», Київ,

Л.П. ЧЕРНЯК, д-р техн. наук, проф., НТУУ «КПІ», Київ

ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИЙ КЛІНКЕР З РІЗНОВИДАМИ КАОЛІНУ

Наведено дані про залежність характеристик портландцементного клінкеру від різновиду каоліну у складі сировинної суміші. Показано можливість оптимізації складу сировинної суміші і аналізу залежності фазового складу клінкеру при застосуванні нової комп'ютерної програми. Інтенсифікація утворення C_3S і C_2S у клінкері при застосуванні незбагаченого лужного каоліну пов'язується як із відносно більшою концентрацією кальциту і кварцу у сировинній суміші, так і з кристалізацією у присутності більш розвиненої за рахунок польового шпату рідкої фази.

Ключові слова: портландцемент, клінкер, каолін, склад, суміш сировинна, структура, фази.

Вступ. Склад сировинної суміші для отримання клінкеру є одним з головних факторів, що визначають особливості його структуроутворення при випалі і зрештою - властивості цементу [1 – 3].

Якість цементного клінкеру може бути характеризовано: хімічним складом; числами коефіцієнту насичення **КН**, кремнеземного **n** і глиноземного **p** модулів, що відображають кількісне співвідношення основних оксидів; якісним і кількісним вмістом кристалічних фаз і склофази.

Особливі вимоги щодо хімічного складу сировини висувуються для отримання білого портландцементного клінкеру, де як глинисту складову використовують каолін [4, 5], Зрозуміло, що відмінності хіміко-мінералогічного складу каоліну, що залежить від його генезису, способу і ступеню збагачення [6, 7], можуть суттєво впливати на технологічні параметри виготовлення клінкеру, процеси структуроутворення і властивості цементу як кінцевого продукту. Актуальність досліджень в цьому напрямку посилюється освоєнням нових родовищ каолінів, модернізацією способів їх збагачення і розширенням асортименту.

У свою чергу значне розширення різновидів потенційної сировини для отримання клінкеру з заданими характеристиками визначає актуальність вдосконалення методики визначення та оптимізації складу сировинних сумішей із застосуванням комп'ютерного обчислення.

Характеристика об'єктів дослідження. Об'єктами дослідження в представленій роботі стали системи бінарних сировинних сумішей крейди Волчярівського родовища Луганської обл. з незбагаченими каолінами Володимирського родовища Донецької обл. (КВ-3) і Глуховецького родовища Вінницької обл. (КССК) та збагаченим (КС-1) глуховецьким каоліном з однаковими добавками мінералізаторів (табл. 1).

Таблиця 1 – Склад бінарних сумішей на основі волчярівської крейди

Сировина	Вміст компонентів, мас. %		
	Є2	Є3	Є4
крейда волчярівська	80,0	79,5	82,0
каолін КВ-3	20,0	–	–
каолін КС-1	–	20,5	–
каолін КССК	–	–	18,0
Na ₂ SiF ₆ (понад 100 %)	0,5	0,5	0,5
CaCl ₂ (понад 100 %)	1,0	1,0	1,0

За хімічним складом досліджувані суміші характеризуються превалюючим вмістом СаО і відрізняються (табл. 2):

- вмістом та кількісним співвідношенні SiO₂ : Al₂O₃, за яким утворюють ряд: Є4 (3,9) > Є2 (2,0) > Є3 (1,5);

- вмістом барвних оксидів Fe₂O₃ + TiO₂, за яким утворюють ряд, мас. %: Є4 (0,18) < Є3 (1,39) < Є2 (2,48).

Таблиця 2 – Хімічний склад сировинних сумішей

Код суміші	Вміст оксидів, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	в.п.п.
Є2	12,35	6,30	0,32	0,16	42,78	0,26	0,03	0,08	0,78	37,99
Є3	11,34	7,53	0,13	0,26	42,52	0,09	0,05	0,13	0,10	37,94
Є4	13,99	3,57	0,12	0,06	43,84	0,31	0,03	0,11	0,64	37,32

За мінералогічним складом досліджувані суміші при приблизно однаковому вмісті кальциту характеризуються відносно більшим вмістом каолініту при застосуванні збагаченого каоліну КС-1 (Є3), кварцу і польового шпату при застосуванні незбагаченого каоліну КССК (Є4). Суміш Є4 також відзна-

частіше меншим вмістом гідроксидів заліза і рутилу (табл. 3).

Програма «КЛІНКЕР»

Найбільш розповсюдженим є спосіб розрахунку сировинної суміші за заданими значеннями $KH = 0,88 \div 0,95$, $n = 1,90 \div 3,0$, $p = 0,90 \div 2,0$ [8, 9].

Таблиця 3 – Мінералогічний склад бінарних сумішей

Сировина	Вміст породоутворюючих мінералів, мас. %							
	каолінит	кварц	польовий шпат	гідрослюда	кальцит	доломіт	гідроксиди заліза	рутил
Є2	15,0	5,0	0,6	0,7	76,0	0,9	0,4	0,2
Є3	18,1	2,5	0,6	0,8	75,5	0,9	0,2	0,3
Є4	7,1	8,5	3,6	0,3	77,8	0,9	0,2	0,1

При цьому кількість сировинних компонентів суміші повинна бути на одиницю більшою, ніж кількість заданих характеристик.

Прийнятий нами принцип оперативної оптимізації рішення задачі на комп'ютері зводиться до наступного:

1. Вводиться таблиця з хімічним складом нелімітованного числа ймовірних сировинних компонентів (≥ 4).

2. Задаються значення KH (для розрахунку двохкомпонентної суміші), KH і n (для розрахунку трикомпонентної суміші), KH , n і p (для розрахунку чотирьохкомпонентної суміші).

3. За прийнятими формулами розрахунку визначаються всі поєднання по два, три або чотири компоненти, які забезпечують задані характеристики клінкеру. Таким чином при будь-якій достатньо великій сировинній базі можна оперативно визначити раціональні співвідношення компонентів у вихідній сировинній суміші.

Рішення поставленої задачі здійснюється із застосуванням спеціально створеною програми «КЛІНКЕР» [10]. Програма написана на мові програмування C #. Вона може виконуватися на будь-якому ПК під управлінням операційної системи Windows, версії NT і пізніших.

Хімічний склад будь-якого числа потенційної сировини як вихідні дані розміщуються у файлі Components.txt, формату CSV. Він може бути сформований і відкоректований будь-яким текстовим редактором або із застосуванням Excel.

Програма виконує розрахунок в одному з варіантів: 2-х, 3-х або 4-х компонентної суміші.

У результаті розрахунку програма формує вихідний текстовий файл, що містить склад можливих сировинних сумішей (мас. % компонентів), хімічний склад суміші та клінкеру з неї (мас. % оксидів), відповідні числа **КН**, **n**, **p**. Назва файлу саме по собі інформує про те, результати якого розрахунку він містить. Встановлено, що за даною методикою за допомогою ПК вдається визначати 2-х, 3-х і 4-х компонентні варіанти сумішей для виготовлення клінкеру з рівними заданими характеристиками. При цьому час розрахунку практично не залежить від вихідного числа можливих сировинних матеріалів. Точність одержуваних результатів залежить виключно від величини похибки вихідних даних, що вводяться в ПК, тобто від точності визначення хімічного складу можливих сировинних матеріалів.

Практичне використання програми «КЛІНКЕР». Операційна швидкість розрахунків при застосуванні програми «КЛІНКЕР» дозволяє отримати значний обсяг аналітичної інформації.

В даній роботі проведено аналіз складів 2-х компонентних сумішей на основі досліджуваної сировини при заданих значеннях коефіцієнту насичення КН в інтервалі від 0,80 до 0,95 із варіюванням через 0,05. Отримані результати розрахунків сумішей на основі сировини, що застосовувались для виготовлення білого цементу в Україні на Єнакіївському цементному заводі свідчать, що задані значення КН досягаються при сполученні волчярівської крейди (77,9 – 80,2 мас. %) та володимирського каоліну КВ-3 (19,8 – 22,1 мас. %), проте при цьому має місце підвищення концентрація барвних оксидів $Fe_2O_3 + TiO_2 = 0,61 - 0,66$ мас. %, зменшуючих білизну (рис. 1).

Встановлено, що заміна в складі сировинної суміші володарського КВ-3 на деякі інші різновиди каоліну суттєво впливає на характеристики клінкеру. Так, при сполученні волчярівської крейди та каоліну КС-1 досягається зменшення вмісту барвних оксидів до рівня 0,47 – 0,49 проти 0,61 – 0,66 мас. %, зменшення значень кремнеземного та збільшення глиноземного модуля. При цьому показники кремнеземного модулю n значно поступаються рекомендованій нижній межі (1,43 – 1,45 проти 1,90), а числа глиноземного модулю знаходяться на рівні $p = 64,19 - 58,76$.

При сполученні волчярівської крейди з каоліном КССК досягається подальше зменшення концентрації барвних оксидів до рівня 0,27 мас. % та, відповідно, можливість підвищення білизни. Показники кремнеземного модулю n дещо перевищують рекомендовану верхню межу (3,75 – 3,78 проти 3,00). Показники глиноземного модулю при КН = 0,90 – 0,95 становлять

$p = 27,81 - 28,81$ і за числами займають проміжне місце між пробами з каолінами КВ-3 і КС-1.

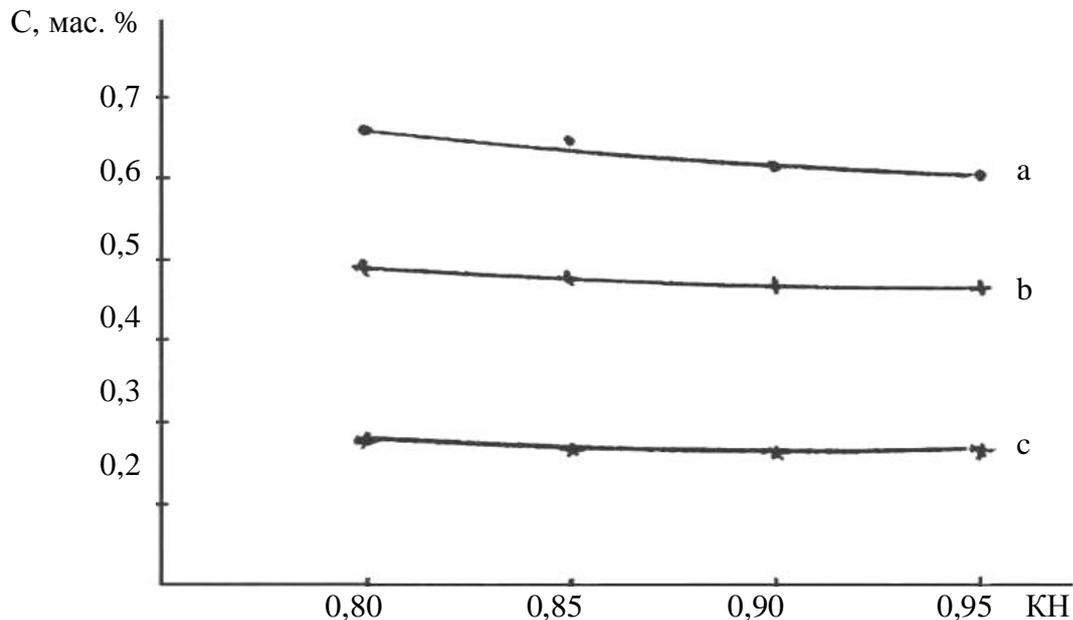


Рис. 1 – Залежність вмісту барвних оксидів (С) від коефіцієнту насичення клінкеру (КН) із бінарних сумішей з каолінами КВ-3 (а), КС-1 (б), КССК (с)

При вказаному варіюванні КН показники кремнеземного і глиноземного модулів змінюються незначно: $n = 1,85 - 1,87$; $p = 20,48 - 20,10$ (рис. 2).

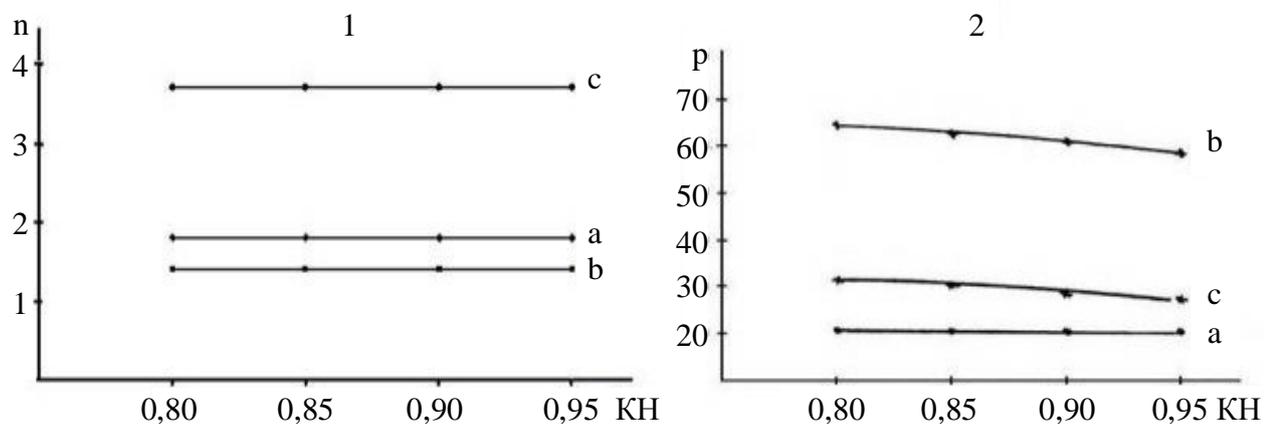


Рис. 2 – Залежність модулів: 1 – кремнеземного (n), 2 – глиноземного (p) від коефіцієнту насичення клінкеру (КН) із бінарних сумішей з каолінами: а – КВ-3, б – КС-1, с – КССК.

При застосуванні каоліну КС-1 клінкер характеризується відносно найбільшими (серед досліджуваних складів бінарних сумішей) числами глиноземного модулю, а при застосуванні КВ-3 – найменшими. Спостерігається майже лінійна залежність між числами коефіцієнту насичення та глинозем-

ного модулю, з деяким зменшенням якого при збільшенні заданого числа КН від 0,80 до 0,95. При застосуванні каоліну КССК клінкер характеризується відносно найбільшими (серед досліджуваних складів бінарних сумішей) числами кремнеземного модулю, а при застосуванні КС-1 – найменшими. Спостерігається майже лінійна залежність між числами коефіцієнту насичення та кремнеземного модулю, з незначним збільшенням якого при зростанні заданого числа КН від 0,80 до 0,95.

Фазовий склад клінкеру на основі бінарних сумішей. Проведені у відповідності з ДСТУ Б В.2.7-46:2010 розрахунки прогнозного фазового складу клінкеру з досліджуваних сировинних сумішей свідчать, що при аналогічному якісному складі кристалічних утворень вони суттєво відрізняються їх кількісним вмістом і співвідношенням. У випадку застосування каоліну КВ-3 при варіюванні КН від 0,80 до 0,95 прогнозується зростання C_3S від 32,59 до 63,73 або у 2 рази та зменшення C_2S з 36,88 до 8,48 або понад у 4 рази. Зміни утворення C_3A і C_4AF вірогідні у меншому ступені: від 28,39 до 25,78 або на 9,19 %, і з 1,64 до 1,52 або на 7,32 % (рис. 3).

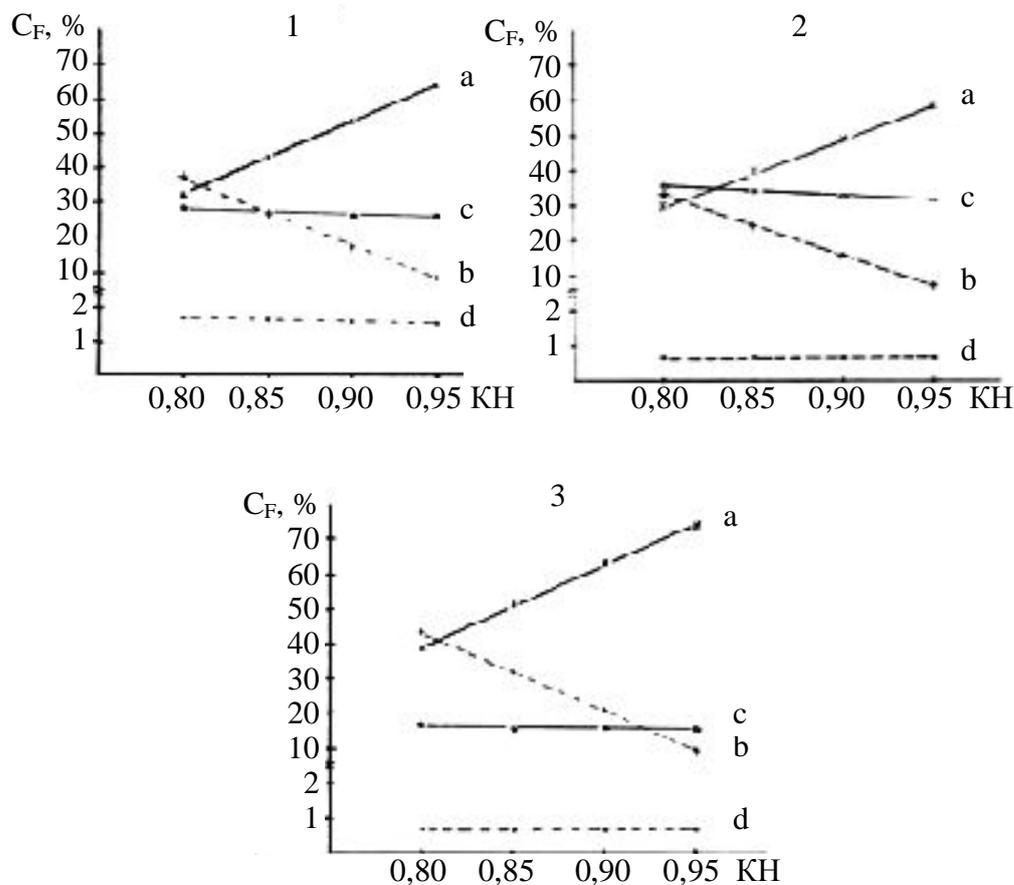


Рис. 3 – Залежність концентрації кристалічних фаз клінкеру від коефіцієнту насичення: а – C_3S , б – C_2S , в – C_3A , д – C_4AF (при застосуванні: 1 – КВ-3, 2 – КС-1, 3 – КССК).

При застосуванні каоліну КС-1 із зміною КН від 0,80 до 0,95 у фазовому складі клінкера прогнозується зростання C_3S з 29,81 до 58,72 або у 2 рази та зменшення C_2S з 33,73 до 7,82 або понад у 4 рази, C_3A з 35,37 до 32,34 або на 8,57 %. Вміст C_4AF стабілізується на рівні 0,64 мас. %. При порівнянні фазового складу з клінкером, що містить каолін КВ-3, можна відзначити певні відмінності. Так, при однаковій кінетиці змін кількості новоутворень C_3S і C_2S у вказаному інтервалі варіювання коефіцієнту насичення їх вірогідна кількість при застосуванні КС-1 відносно менша (29,8 – 58,7 проти 32,6 – 63,7 та 33,7 – 7,8 проти 36,8 – 8,5 %). Прогноз кількості новоутворень C_3A у випадку застосування КС-1 зростає до рівня 35,4 – 32,3 проти 28,4 – 25,8 %, а C_4AF зменшується понад у 2 рази (0,64 проти 1,64 – 1,52 %). За фазовим складом клінкер із застосуванням каоліну КССК у порівнянні з пробами, що містять КВ-3 і КС-1, характеризується відносно більшою прогнозованою кількістю новоутворень C_3S і C_2S та суттєво меншою кількістю C_3A . Вірогідний вміст новоутворень C_4AF аналогічно із випадком застосування КС-1 становить 0,64 %.

Висновки.

1. Застосування каолінів родовищ України, що відрізняються за генезисом, способом і ступенем збагачення та хіміко-мінералогічним складом, у сировинній суміші для виготовлення портландцементного клінкера є суттєвим фактором впливу на його характеристики, процеси фазових перетворень при випалі та властивості цементу як кінцевого продукту.

2. Аналіз розрахункових показників клінкера з двокомпонентних сумішей на основі волчярівської крейди свідчить про їх залежність від марки каоліну як глинистого компоненту. Менша концентрації барвних оксидів і відповідно більша білизна досягається при застосуванні каоліну типу КС-1 і КССК. При цьому спостерігається майже лінійна залежність між числами коефіцієнту насичення та концентрацією барвних оксидів із мінімізацією якої при збільшенні заданого числа КН від 0,80 до 0,95.

3. У вказаному інтервалі варіювання КН прогнозний вміст основних кристалічних фаз клінкера залежить від різновиду і складу застосованого каоліну. Більше утворення C_3S і C_2S у клінкері з КССК пов'язується як із відносно більшою концентрацією кальциту і кварцу у сировинній суміші, так і з інтенсифікацією кристалічних новоутворень у присутності більш розвиненої за рахунок польового шпату рідкої фази. Кількість C_4AF – найменша у клінкері

з КССК і найбільша у клінкері з КВ-3 відповідає вмісту оксиду заліза у сировинних сумішах.

Список літератури: 1. *Бутт Ю.М.* Химическая технология вяжущих материалов / *Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев.* – М.: Высшая школа, 1980. – 460 с. 2. *Duda W.H.* Cement Data Book: in 3 vol. / *W.H. Duda.* – Wiesbaden, Berlin: Bauverlag GmbH, 1988. – Vol. 3: Raw Material for Cement Production. – 1988. – 188 p. 3. *Taylor H.F.W.* Cement Chemistry / *H.F.W. Taylor.* – [2 ed.]. – London: Thomas Telford Publishing, 1997. – 459 p. 4. *Рояк С.М.* Специальные цементы / *С.М. Рояк, Г.С. Рояк.* – М.: Стройиздат, 1993. – 416 с. 5. *Зубехин А.П., Голованова С.П., Кирсанов П.В.* Белый портландцемент / *А.П. Зубехин, С.П. Голованова, П.В. Кирсанов.* – Ростов-на-Дону: Ростовский гос. ун-т, 2004. – 263 с. 6. *Куковский Е.Г.* Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов / *Е.Г. Куковский.* – К.: Наукова думка, 1966. – 132 с. 7. *Овчаренко Ф.Д.* Каолины Украины: справочник / [*Ф.Д. Овчаренко, Н.Н. Круглицкий, Ю.А. Русько и др.*]. – К.: Наукова думка, 1982. – 367 с. 8. *Брагіна Л.Л.* Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навч. посіб. у 2 ч. / [*Л.Л. Брагіна, А.М. Корогодська, О.Я. Пітак та ін.*]; за ред. *М.І. Рищенко.* – Х.: Підручник: НТУ «ХПІ», 2012. – Ч. 1: Технологічні розрахунки в хімічних технологіях тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів. – 2012. – 332 с. 9. *Зозуля П.В.* Проектирование цементных заводов / *П.В. Зозуля, Ю.А. Никифоров.* – С.-Пб.: Синтез, 1994. – 444 с. 10. Свідोцтво про реєстрацію авторського права на твір № 49371 Україна. Комп'ютерна програма «КЛІНКЕР» / *Свідерський В.А., Черняк Л.П., Дорогань Н.О.*; заявник та власник НТУ України «КПІ»; заявл. 30.05.13.

Bibliography (transliterated): 1. *Butt Yu.M.* Khimicheskaiia tekhnologiia viazhushchikh materialov (Chemical technology of binding materials) / *Yu.M. Butt, M.M. Sychov, V.V. Timashov.* – Moscow: Vysshaya shkola, 1980. – 460 p. (in Russian). 2. *Duda W.H.* Cement Data Book: in 3 vol. / *W.H. Duda.* – Wiesbaden, Berlin: Bauverlag GmbH, 1988. – Vol. 3: Raw Material for Cement Production. – 1988. – 188 p. 3. *Taylor H.F.W.* Cement Chemistry / *H.F.W. Taylor.* – [2 ed.]. – London: Thomas Telford Publishing, 1997. – 459 p. 4. *Roiak S.M.* Spetsialnye tsementy (Special cements) / *S.M. Roiak, Hh.S. Roiak.* – Moscow: Stroizdat, 1993. – 416 p. (in Russian). 5. *Zubekhin A.P.* Belyi portlandtsement (White portlandcement) / *A.P. Zubekhin, S.P. Holovanova, P.V. Kirsanov.* – Rostov-na-Donu: Rostovskii hozudarstvennyi univiersitet, 2004. – 263 p. 6. *Kukovskii Ye.H.* Osobennosti stroeniia i fiziko – khimicheskie svoistva hlinistykh mineralov (Features of structure and physical and chemical properties of clay minerals) / *Ye.H. Kukovskii.* – Kyiv: Naukova dumka, 1966. – 132 p. (in Russian). 7. *Ovcharenko F.D.* Kaoliny Ukraine. Spravochnik (Kaolines of Ukraine: reference book) / [*F.D. Ovcharenko, N.N. Kruglitskii, Yu.A. Rus'ko et all.*]. – Kyiv: Naukova dumka, 1982. – 367 p. (in Russian). 8. *Brahina L.L.* Khimichna tekhnologiia tugoplavkykh nemetalevykh i sylikatnykh materialiv u prykladakh i zadachakh: navchal'nyi posibnyk u 2 ch. (Chemical technology of refractory non-metal and silicate materials is in examples and tasks: train aid in 2 parts) / [*L.L. Brahina, A.M. Korohods'ka, O.Ya. Pitak et all.*]; za red. *M.I. Ryshchenka.* – Kharkiv: Pidrukhnyk: NTU «KhPI», 2012. – Ch. 1: Tekhnologichni rozrakhunky v khimichnii tekhnologii tugoplavkykh nemetalevykh i sylikatnykh materialiv. – (Part 1: Technological calculations in chemical technologies of refractory non-metal and silicate materials). – 332 p. (in Ukraine). 9. *Zozulia P.V.* Proektirovaniie tsementnykh zavodov (Planning of cement plants) / *P.V. Zozulia, Ya.A. Nikiforov.* – St.-Peterburg: Sintez, 1994. – 444 p. (in Russian). 10. Svidotstvo pro reiestratsiiu avtors'kogo prava na tvir № 49371 Ukraine. Kompiuterna programa "KLINKER" (Computer program "CLINKER") / *Svidersk'yy V.A., Cherniak L.P., Dorohan N.O.*; zaiavnyk NTU Ukraine "KPI"; reiestr. 30.05.13. (in Ukraine).

Поступила (Received) 26.08.14

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»,
Е.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

УРОВНЕМЕР ДЛЯ ЖИДКОСТИ

Модернизирован гидростатический уровнемер за счет одинаковой эффективной площади мембран и разной длины плеч П-образного коромысла. Созданы условия для равноценности реакции мембраны на изменение уровня жидкости, повышается чувствительность, уменьшается погрешность, обеспечивается возможность выбора оптимального порога чувствительности уровнемера за счет возможности перемещения и закрепления плунжера и катушки датчика, установленных соответственно на консоли внутри направляющей, расширяется область использования.

Ключевые слова: уровнемер, гидростатический, модернизированный, чувствительность, погрешность, консоль, плунжер, реакция, равноценность, плотность.

Введение. Применяемый в измерительной технике гидростатический уровнемер, содержит два устройства отбора давления мембранного типа, установленные на фиксированных высотах столба жидкости в контролируемом резервуаре, два преобразователя, электрическую измерительную схему, осуществляющую вычислительную операцию [1].

Недостатками применяемого уровнемера являются необходимость врезки в стенки объекта с жидкостью мембран, сложность настройки прибора на различные верхние предельные значения измеряемого уровня, зависимость результатов измерения при значительных изменениях плотности контролируемой жидкости.

Анализ литературы. Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является уровнемер для жидкости, содержащий камеру с двумя разновеликими мембранами, смонтированными в стенку камеры, установленными на П-образном равноплечном рычаге, закрепленном на поворотной оси, дифференциально-трансформаторный датчик, плунжер которого при помощи штока жестко соединен с поворотной осью, усилитель, реверсивный двигатель, редуктор с шестерней, рейку, шкалу с указателем и датчик выходного сигнала [2].

Достоинствами применяемого являются отсутствие необходимости врезки мембран в стенки емкости с контролируемой средой, простота конструкции

© А.Н. Дубовец, И.И. Литвиненко, М.А. Подустов, Е.И. Литвиненко, 2014

ции и исключение зависимости результатов измерения уровня от изменения плотности контролируемой жидкости в любых пределах.

Недостатками являются:

- недостаточная чувствительность уровнемера к изменению уровня вследствие того, что мембраны имеют разную эффективную площадь (меньшая мембрана обладает меньшей чувствительностью к изменению давления столба жидкости);

- неэффективный выбор зоны установки плунжера дифференциально-трансформаторного датчика (плунжер перемещается только за счет поворота оси), что существенно уменьшает чувствительность уровнемера к изменению уровня контролируемой жидкости;

- отсутствие возможности уменьшения порога чувствительности уровнемера и выбора его оптимальной чувствительности вследствие жесткой привязки плунжера к оси, на которой закреплен П-образный рычаг.

Для модернизации применяемого уровнемера при устранении недостатков обязательно сохранить его достоинства.

Постановка проблемы. Задача решается за счет того, что применяемый уровнемер содержит камеру с двумя разновеликими мембранами, смонтированными в стенку камеры, установленными на П-образном равноплечном рычаге, закрепленном на поворотной оси, дифференциально-трансформаторный датчик, плунжер которого при помощи штока жестко соединен с поворотной (как следует из чертежа) осью, усилитель, реверсивный двигатель, редуктор с шестерней, рейку, шкалу с указателем и датчик выходного сигнала, вследствие чего имеют место: недостаточная чувствительность к изменению уровня жидкости, неравноценная реакция мембран на изменение уровня контролируемой жидкости, отсутствие возможности уменьшения порога чувствительности и выбора оптимальной его величины, а в соответствии с полезной моделью мембраны имеют одинаковую эффективную площадь, плечи П-образного коромысла имеют разную длину l_1 и l_2 ($l_1 > l_2$), на конце большего плеча П-образного коромысла жестко установлена в вертикальном положении консоль, плунжер дифференциально-трансформаторного датчика и его катушка установлены соответственно на консоли и внутри желобообразной направляющей с прямыми бортами с возможностью перемещения и закрепления в заданном положении, а длины плеч коромысла соответственно l_1 и l_2 и консоли l_k в направлении снизу вверх связаны соотношением $1 : (1,5 - 2,0) : (1 - 2)$.

Схема модернизированного уровнемера для жидкости приведена на рис. 1.

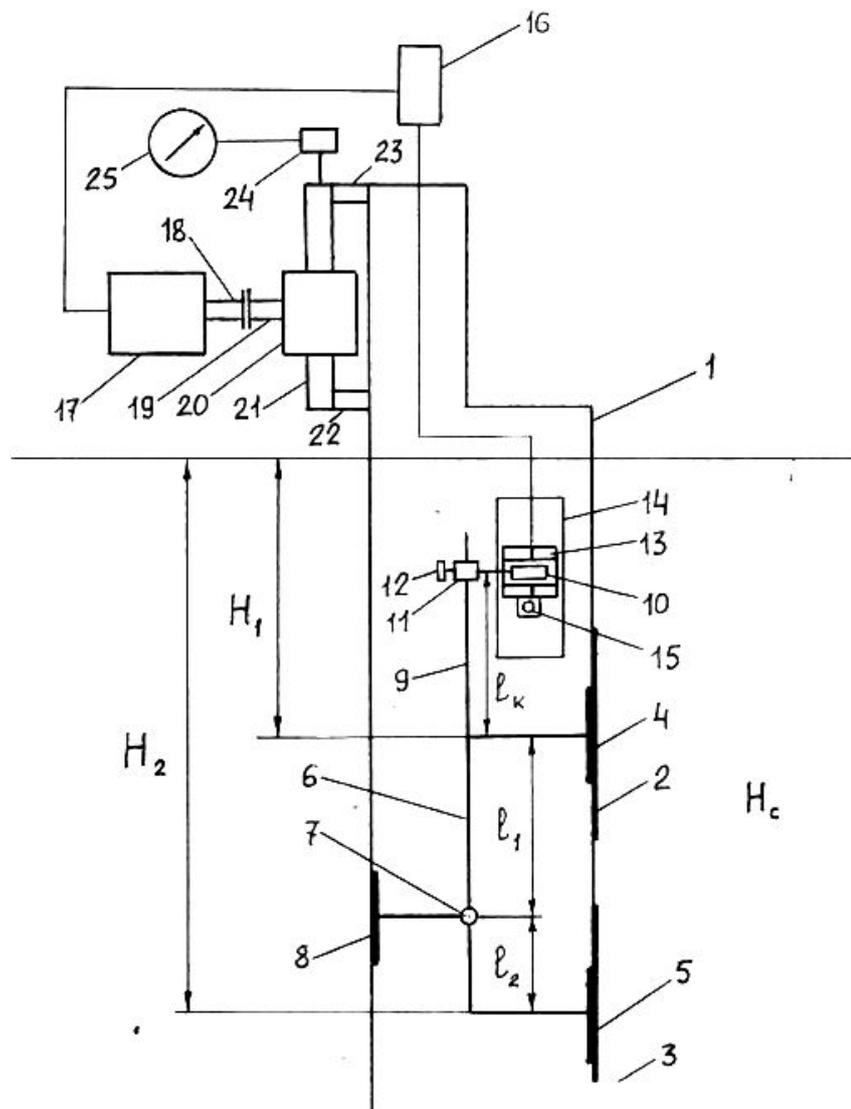


Рис. 1 – Уровнемер для жидкости

Модернизированный уровнемер для жидкости содержит корпус 1, мембраны 2, 3 вмонтированные в стенку корпуса 1, жесткие центры которых соответственно 4 и 5 соединены П-образным разноплечным коромыслом 6 с плечами l_1 и l_2 ($l_1 > l_2$), установленном на поворотной оси 7 при помощи фигурного кронштейна 8, консоль 9, закрепленную на верхнем конце большего плеча l_1 , дифференциально-трансформаторный датчик, состоящий из плунжера 10 и катушки 13, плунжер 10, которого установлен при помощи втулки 11 на консоли 9 с возможностью перемещения по консоли и закрепления на ней зажимным устройством 12, а катушка 13 установлена с возможностью перемещения в вертикальном направлении внутри желобообразной (с прямыми бортами) направляющей 14 и закрепления на нем стопором 15, микро-

процессорный блок 16, реверсивный двигатель 17, вал которого 18 соединен с валом 19 преобразовательного устройства 20 вращательного движения в поступательное, шток которого 21 перемещается в вертикальном направлении, монтажные пластины 22, 23, при помощи которых шток 21 крепится к корпусу камеры 1, преобразователь 24 линейного перемещения в унифицированный токовый сигнал и вторичный прибор 25 со шкалой, проградуированной в единицах измерения уровня со встроенными блоками сигнализации и регулирования.

Работа уровнемера осуществляется следующим образом.

Корпус 1 уровнемера погружается в контролируруемую жидкость (находящуюся в технологическом объекте) на глубину H_c , при которой верхняя мембрана 2 с жестким центром 4 погружена в жидкость на глубину H_1 , а нижняя мембрана 3 с жестким центром 5 погружена в жидкость на глубину H_2 . Так как жесткие центры 3 и 5 мембран соединены П-образным коромыслом 6, установленным на оси 7 при помощи фигурного кронштейна 8, а плечи верхнего и нижнего коромысла имеют соответственно длину l_1 и l_2 ($l_1 > l_2$), то П-образное коромысло 6 будет находиться в вертикальном положении (равновесное положение), когда действующие на мембраны 2 и 3 давления P_1 и P_2 равны. В рассматриваемом случае справедливо $P_1 = P_2$; $P_1 = S_1 H_1 l_1 \rho g$; $P_2 = S_2 H_2 l_2 \rho g$ и при $S_1 = S_2$ справедливо $H_1 l_1 = H_2 l_2$ или

$$H_1/H_2 = l_1/l_2. \quad (1)$$

При выполнении условия (1) плунжер 10 дифференциально-трансформаторного датчика, установленный на консоли 9 при помощи втулки 11 и зажимного устройства 12 будет находиться на нейтрали катушки 13, а выходной сигнал дифференциально-трансформаторного датчика равен 0.

Если уровень жидкости в технологическом объекте увеличится на ΔH , то будет иметь место $(H_1 + \Delta H)/(H_2 + \Delta H) \neq l_1/l_2$, так как $(H_1 + \Delta H)/(H_2 + \Delta H)$ и

$$(H_1 + \Delta H)/(H_2 + \Delta H) > H_1/H_2, \quad (2)$$

поэтому П-образный рычаг 6 повернется на оси 7 по часовой стрелке, плунжер 10 переместится в направлении справа налево, при этом его перемещение усиливается общей длиной плеча l_1 коромысла и расстоянием l_k консоли 9. В катушке 13 возникает сигнал разбаланса (с фазой, соответствующей

увеличению уровня жидкости на ΔH), который поступает на вход микропроцессорного блока 16, где усиливается и приводит в действие реверсивный двигатель 17, вал которого 18 соединен с валом 19 преобразовательного устройства 20 вращательного движения в поступательное. При этом перемещается в направлении снизу вверх шток 21 преобразовательного устройства 20, поднимая вверх корпус 1 уровнемера. Подъем происходит до тех пор, пока не установится равенство (1) $H_1/H_2 = l_1/l_2$. Перемещение штока определяется измерительным преобразователем линейного перемещения 24 в унифицированный токовый сигнал, который поступает на вход вторичного прибора 25 со шкалой, проградуированной в единицах измерения уровня.

При уменьшении уровня жидкости в объекте имеет место

$$(H_1 - \Delta H) / (H_2 - \Delta H) \neq l_1 / l_2 \quad (3)$$

и плунжер (10) отклонится в противоположную от нейтрали катушки сторону. В катушке возникнет сигнал разбаланса противоположной (по отношению к первому отклонению) фазы.

После усиления в микропроцессорном блоке 16 сигнал приводит в действие реверсивный двигатель 17, что обеспечивает перемещение штока 21 преобразовательного устройства 20 в направлении снизу вверх – к подъему корпуса 1 до обеспечения равенства $H_1/H_2 = l_1/l_2$, при достижении которого вторичный прибор 25 фиксирует уровень жидкой среды в объекте. При этом результаты измерения уровня жидкости в объекте не зависят от ее плотности, которая может изменяться в практически любых пределах. Наличие в корпусе вторичного прибора позволяет не только измерять, но и осуществлять сигнализацию предельного уровня и его регулирование - поддержания на заданном значении.

Выводы.

Модернизированный уровнемер для жидкости имеет следующие преимущества:

- обеспечивается возможность использования в конструкции уровнемера равновеликих мембран, что создает условия для равноценности их реакции на изменение уровня жидкости в технологическом объекте;

- уменьшается порог чувствительности, что обеспечивается установкой плунжера на консоли, закрепленной на конце большего плеча П-образного коромысла и приводит одновременно и к повышению его чувствительности и

к уменьшению погрешности измерения;

- обеспечивается возможность выбора оптимального порога чувствительности уровнемера за счет возможности перемещения и закрепления плунжера и катушки дифференциального датчика в вертикальном направлении, расширяется область его использования.

Список литературы: 1. Пат. України на корисну модель № 91430, кл. G 01F 23/00. Устройство для жидкости / *Дубовец А.Н., Литвиненко И.И., Подустов М.А.*; патентообладатель НТУ «ХПІ»; заявл. 18.11.13; опубл. 10.07.14, Бюл. № 3. 2. Пат. України на корисну модель № 84001, кл. G 01F 23/13. Пневматический уровнемер / *Дубовец А.Н., Литвиненко И.И., Подустов М.А., Беспалов К.И.*; патентообладатель НТУ «ХПІ»; заявл. 26.03.13; опубл. 10.10.13, Бюл. № 19.

Bibliography (transliterated): 1. Pat. № 91430 on Utility Model Ukraine, G 01F 23/00. Device for a liquid / *Dubovets A.N., Litvinenko I.I., Podustov M.A.*; applicant and patent owner NTU «KPI»; appl. 18.11.13; publ. 10.07.14, Bull. № 3 (in Russian). 2. Pat. № 84001 on Utility Model Ukraine, G 01F 23/13. Pneumatic measuring device of level / *Dubovets A.N., Litvinenko I.I., Podustov M.A., Bespalov K.I.*; applicant and patent owner NTU «KPI»; appl. 26.03.13, publ. 10.10.13, Bull. № 19 (in Russian).

Поступила (Received) 20.10.14

Р.И. ЗАХАРОВ, асс. ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,
А.Н.КАЛАШНИКОВА, канд. техн. наук, асс. ГВУЗ УГХТУ,
Днепропетровск,
А.А. ПИВОВАРОВ, д-р техн. наук, проф., ГВУЗ УГХТУ,
Днепропетровск,
Н.В. НИКОЛЕНКО, д-р хим. наук, проф., ГВУЗ УГХТУ,
Днепропетровск

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ НА ПРОЦЕСС ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Методом математического моделирования и экспериментально изучено влияние давления в плазмохимическом реакторе на процесс синтеза смесей H_2O_2 и ClO_2^- . В качестве параметров оптимизации рассматривали селективность процесса, его скорость и энергозатраты. Определено оптимальное давление и оптимальная продолжительность процесса плазменной обработки растворов NaCl. Для диапазона давлений от 0,1 до 1 атм экспериментально подтверждены рассчитанные величины оптимального времени, при которых достигается максимальная селективность процесса по хлорит-ионам.

Ключевые слова: плазма, давление, хлорит, реактор, пероксид водорода, хлорид натрия.

Введение. Достоверно установлено, что в процессе обработки водных растворов NaCl разрядом контактной неравновесной плазмы (КНП) протекает комплекс химических реакций с участием радикальных частиц и свободных электронов. Основными продуктами таких взаимодействий в конечном итоге являются кислород, водород, пероксид водорода, гипохлориты, хлориты и хлораты, которые придают растворам определенные окислительные и бактерицидные свойства [1 – 5]. Такие растворы востребованы, например, при отбеливании целлюлозы, дезинфицировании поверхностей аппаратов пищевых производств и т.п. [6].

Для промышленного использования плазмохимического способа синтеза окислителей необходимо проведение широкого ряда исследований, основной целью которых является определение оптимальной конструкции реактора и выбора оптимальных технологических параметров промышленной реализации плазмохимического процесса.

© Р.И.Захаров, А.Н.Калашникова, А.А. Пивоваров, Н.В. Николенко, 2014

Достоверно доказано, что оптимизирующими факторами плазмохимического способа синтеза окислителей являются сила и плотность тока плазменного разряда, давление в реакторе, продолжительность воздействия плазмы, концентрация растворов NaCl, температура и кислотность растворов.

В данной статье рассматриваются закономерности влияния давления в реакторе на состав растворов хлорида натрия после их обработки КНП.

Ранее нами было экспериментально показано, что с ростом давления в реакторе увеличивается содержание пероксида водорода и кислородных соединений хлора.

Также было установлено значимое влияние давления на константы скорости реакций окисления молекул воды и хлорид-ионов [3, 5].

Однако вопрос выбора оптимального давления в плазмохимическом реакторе остался нерешенным в связи с неопределенностью выбора доминирующего фактора оптимизации плазмохимического процесса.

Таким образом, целью настоящей работы являлось определение оптимального давления в реакторе и его влияния на составы получаемых смесей окислителей – пероксида водорода и кислородных соединений хлора.

На основании математической модели плазмохимического процесса рассчитаны кривые распределения содержания целевых продуктов синтеза и величины селективностей в зависимости от продолжительности воздействия КНП и давления в реакторе.

Обоснован выбор факторов оптимизации плазменной обработки растворов хлорида натрия и определены оптимальные величины давления и продолжительности процесса.

Результаты теоретических расчетов подтверждены экспериментальными исследованиями химического состава растворов.

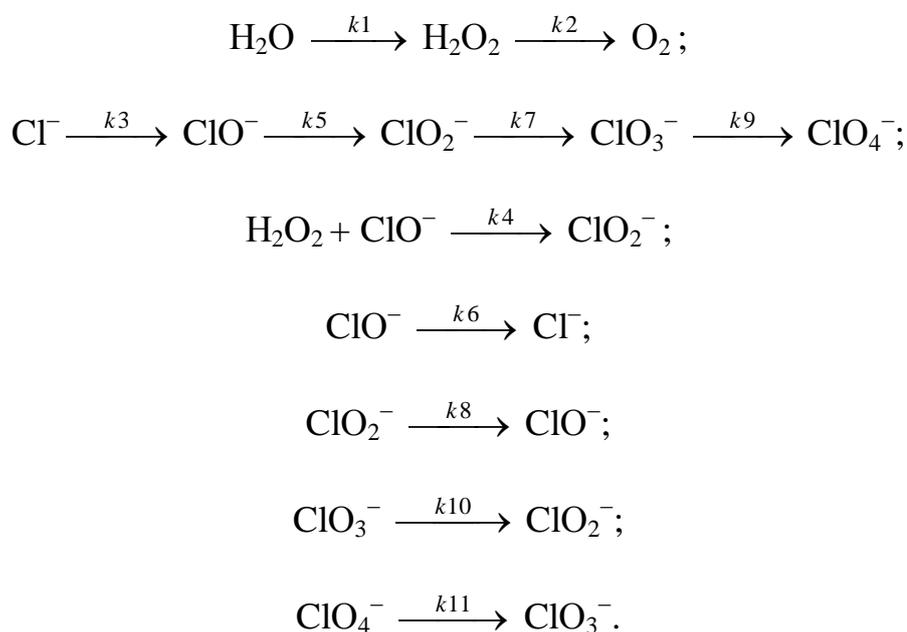
Показано, что полученные данные можно использовать для определения оптимальных технологических параметров промышленного синтеза окислителей способом плазменной обработки водных растворов хлорида натрия.

Методика экспериментов. Исследования проводили в модельном плазмохимическом газожидкостном реакторе периодического действия. Реактор выполнен из стекла и оснащен наружной рубашкой для водяного охлаждения. Электроды выполнены из нержавеющей стали, один из которых ($d = 4$ мм) расположен в нижней части реактора, а другой ($d = 2,4$ мм) размещали над поверхностью раствора на расстоянии 10 мм. Объем раствора в реакторе составлял 50 мл. Габаритные размеры реактора: диаметр 0,045 м и вы-

сота 0,085 м. Для получения плазменного разряда на электроды подавали напряжение 1000 В, исследования проводили в гальваностатических условиях при этом плотность тока составляла 250 мА/см². Давление в реакторе понижали с помощью вакуум-насоса пластинчато-роторного НВР-1,25Д. Время обработки варьировали в диапазоне от 2 до 20 мин.

Растворы хлорида натрия готовили растворением в мерных колбах навесок NaCl квалификации ч.д.а. в дистиллированной воде. Содержание окислителей определяли фотометрически с индикатором N,N-диэтил-*n*-фенилендиамином [7]. Метод основан на мгновенной реакции пероксида водорода и соединений хлора в степени окисления 0, +1 и +3 в нейтральной среде (рН = 6,9, среда фосфатного буферного раствора) с образованием соединения красного цвета. Градировочный график готовили по стандартным растворам пероксида водорода.

Математическая модель плазмохимического процесса. Согласно данным наших исследований [3], схема химических превращений в плазменно-растворных системах в упрощенном виде может быть рассмотрена как совокупность следующих окислительно-восстановительных реакций:



В приближении кинетики псевдопервого порядка представленные химические превращения возможно описать системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt} C_A = -k_1 C_A,$$

$$\frac{d}{dt}C_B = k_1C_A - k_2C_B - k_4C_B C_E,$$

$$\frac{d}{dt}C_C = k_2C_B,$$

$$\frac{d}{dt}C_D = k_6C_E - k_3C_D,$$

$$\frac{d}{dt}C_E = k_3C_D + k_8C_F - k_6C_E - k_5C_E - k_4C_B C_E,$$

$$\frac{d}{dt}C_F = k_5C_E + k_{10}C_G - k_8C_F - k_7C_F + k_4C_B C_E,$$

$$\frac{d}{dt}C_G = k_7C_F - k_9C_G - k_{10}C_G + k_{11}C_H,$$

$$\frac{d}{dt}C_H = k_9C_G - k_{11}C_H,$$

где $A - \text{H}_2\text{O}$, $B - \text{H}_2\text{O}_2$, $C - \text{O}_2$, $D - \text{Cl}^-$, $E - \text{ClO}^-$, $F - \text{ClO}_2^-$, $G - \text{ClO}_3^-$, $H - \text{ClO}_4^-$.

Граничные условия модели: $C_A^0 = 55,6$ моль/л, $C_D^0 = 0,051$ моль/л, $C_B^0 = C_C^0 = C_E^0 = C_F^0 = C_G^0 = C_H^0 = 0$. Решение системы дифференциальных уравнений проводили методом Рунге-Кутты с фиксированным шагом интегрирования.

Численные значения констант скорости рассматриваемых стадий химических превращений представлены в [3].

Они были определены на основании экспериментальных данных при $C(\text{NaCl}) = 0,05$ моль/л, $\text{pH} = 9 \div 11$, плотности тока – 250 mA/cm^2 , температуре 40°C и давлении в реакторе $19,6$ и $45,1$ кПа.

На рис.1 показаны результаты сопоставления констант скорости ряда стадий окисления пероксида водорода и кислородных соединений хлора с величинами давления в плазмохимическом реакторе.

Как следует из представленных данных, при условии аппроксимации зависимостей $k(p)$ линейной функцией все прямые проходят через начало ко-

ординат, т.е. $k = 0$ при $p = 0$. Этот результат хорошо объясняется тем, что при $p = 0$ (т.е. в условиях полного вакуума) в газовой фазе плазмохимического реактора не генерируются катион-радикальные частицы и поэтому невозможны процессы окисления, т.е. $k = 0$.

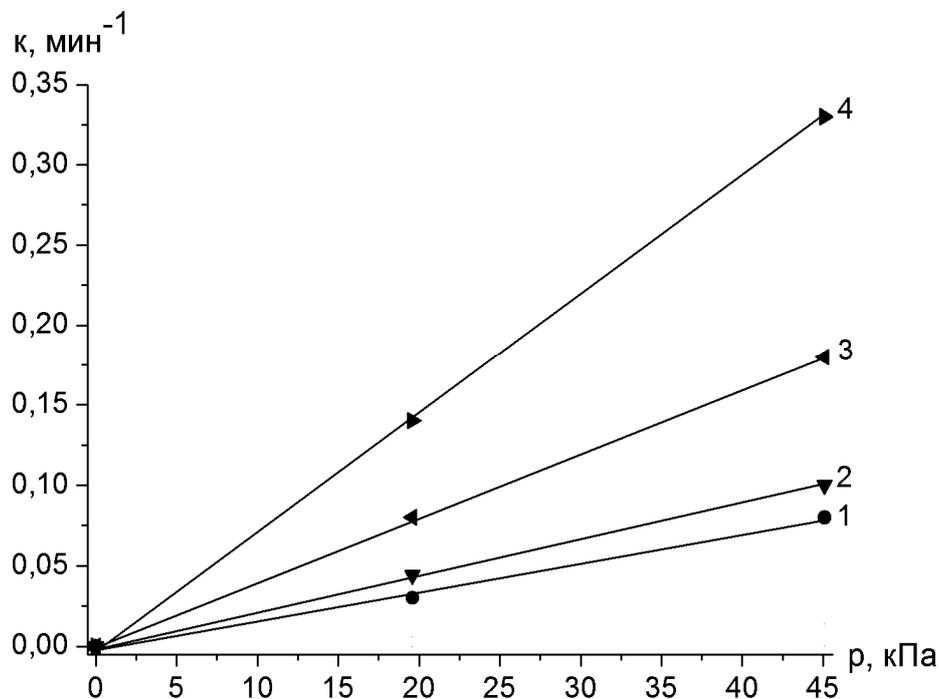


Рис. 1 – Сопоставление констант скорости стадий окисления: 1 – H_2O_2 , 2 – ClO^- , 3 – ClO_2^- и 4 – ClO_3^- при различных давлениях в плазмохимическом реакторе.

Линейные зависимости $k(p)$ использованы нами для аппроксимации значений констант скорости в широком диапазоне давлений для тех стадий плазмохимических превращений в солевом растворе, которые инициируются катион-радикальными частицами.

В таблице 1 представлены результаты таких аппроксимаций для давлений 0,1, 1, 1,5 и 2 атм.

Таблица 1 – Значения констант скорости стадий окисления в водных растворах NaCl при различных давлениях в реакторе

Давление в реакторе, кПа	Константы скорости, мин ⁻¹					
	k_1	k_2	k_3	k_5	k_7	k_9
10	$4,68 \times 10^{-6}$	0,016	0,003	0,024	0,041	0,080
101	$4,48 \times 10^{-5}$	0,173	0,032	0,225	0,397	0,736
152	$6,76 \times 10^{-5}$	0,250	0,047	0,335	0,593	1,108
203	$8,99 \times 10^{-5}$	0,348	0,063	0,447	0,792	1,469

Результаты и их обсуждение. Расчеты по предложенной математической модели проводили в широком интервале давлений в плазмохимическом реакторе – от 0,1 до 2 атм.

На рис. 2 представлен пример расчетных данных по содержанию суммы окислителей H_2O_2 и ClO_2^- в зависимости от времени воздействия плазмы и давления в реакторе.

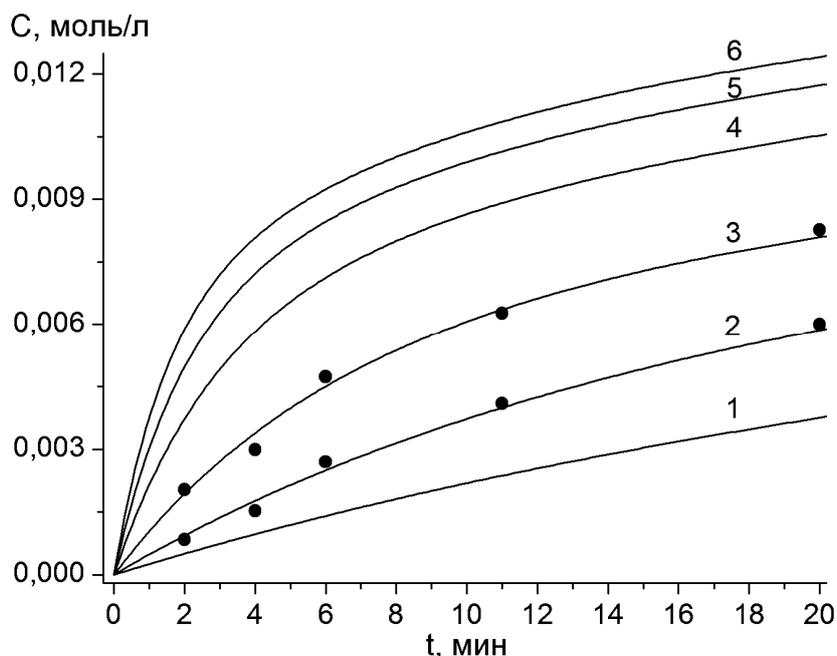


Рис. 2 – Содержание суммы H_2O_2 и ClO_2^- в жидкой фазе плазмохимического реактора в зависимости от времени воздействия плазмы и давления в реакторе: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 45, 4 – 101, 5 – 152, 6 – 203 кПа. (Точками показаны экспериментальные данные).

Перекись водорода и хлорит-ионы в рассматриваемых плазменно-растворных системах на основе растворов хлорида натрия являются целевыми продуктами синтеза, так как они характеризуются наиболее высокой окислительной способностью по сравнению с другими продуктами¹ плазмохимического процесса – хлоратами и перхлоратами [3].

Согласно данным рис. 2, содержание окислителей в растворе в процессе его плазменной обработки непрерывно возрастает как при увеличении продолжительности процесса, так и с ростом давления в реакторе. Наблюдаемые закономерности объясняются тем, что концентрация катион-радикальных частиц (C_{R+}) в плазменно-растворной системе прямо пропорциональна давлению газовой фазы [3]:

¹ Гипохлориты в исследуемых растворах практически отсутствуют по причине относительно быстрого взаимодействия с пероксидом водорода.

$$C_{R^+} = \frac{k_i k_p S}{k_m} p,$$

где k_i – константа скорости ионизации молекул газовой фазы под действием плазменного разряда; k_p – константа плазмохимического реактора, определяемая межэлектродным расстоянием и объемом раствора в реакторе; S – площадь катодного «пятна» плазмы на поверхности раствора; k_m – константа скорости миграции катион-радикальных частиц из газа в раствор.

В приближении кинетики псевдопервого порядка для реакции с участием катион-радикальных частиц ($A + R^+ \rightarrow B$) уравнение скорости для реагента A имеет вид:

$$\frac{d}{dt} C_A = -k C_{R^+} C_A = -k \frac{k_i k_p S}{k_m} p C_A = -k_1 p C_A.$$

где k – константа скорости реакции; k_1 – наблюдаемая константа скорости.

Очевидно, что с ростом давления должны увеличиваться скорости всех реакций, протекающих с участием катион-радикальных частиц. Справедливость этого уравнения хорошо подтверждается данными рис. 1.

Как известно, оптимальные условия для сложных реакций должны обеспечивать достижение заданной степени превращения реагентов с максимальной селективностью по целевому продукту при обязательном условии сохранения относительно высокой скорости процесса.

На рис. 3 и рис. 4 показаны расчеты величин селективности для пероксида водорода и хлорит-ионов в зависимости от продолжительности процесса и давления в реакторе.

Установлено, что зависимости $S(t)$ как для пероксида водорода, так и хлорит-ионов имеют экстремальный характер. Рост содержания пероксида водорода и хлоритов через небольшой промежуток времени сопровождается быстрым снижением величин селективностей, что обусловлено непрерывным расходом H_2O_2 и хлоритов в ряде последующих реакций [3].

На рис.3 максимумы на кривых $S(t)$ для пероксида водорода не видны по причине очень малых величин времени их достижения. Например, максимум селективности при давлении 10 кПа достигается уже через 0,19 сек с момента

начала процесса плазменного воздействия на растворы.

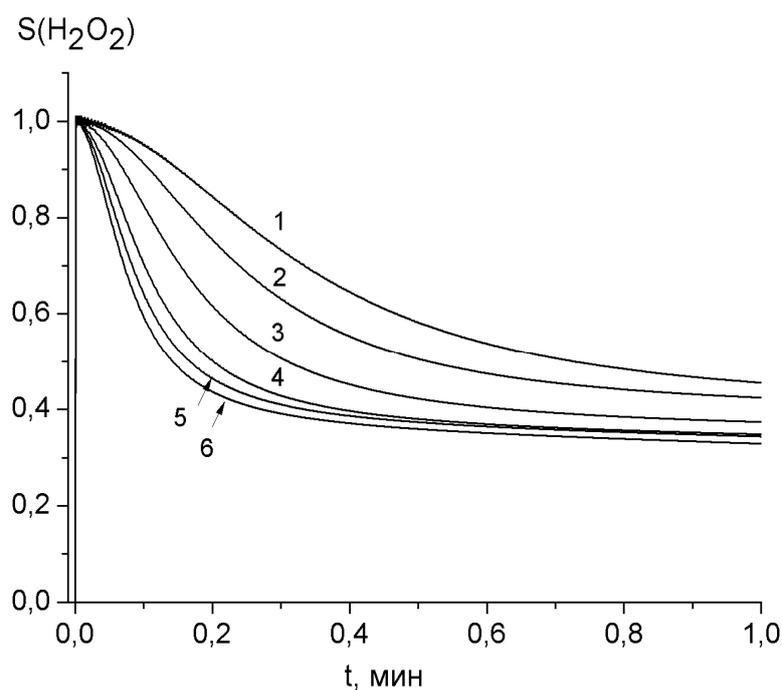


Рис. 3 – Изменение селективности образования H_2O_2 в зависимости от времени воздействия плазмы и давления в реакторе: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 45, 4 – 101, 5 – 152, 6 – 203 кПа.

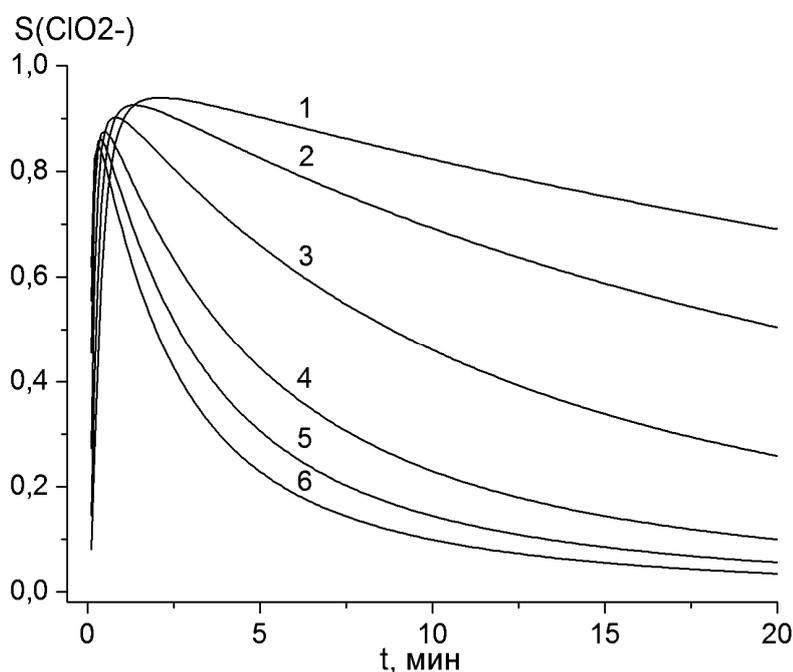


Рис. 4 – Изменение селективности образования ClO_2^- в зависимости от времени воздействия плазмы и давления в реакторе: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 45, 4 – 101, 5 – 152, 6 – 203 кПа.

Согласно данным рис. 3, в интервале 0,2 – 0,5 мин величины селективности быстро уменьшаются, но затем эта закономерность нарушается – на

кривых $S(t)$ наблюдаются линейные участки и величины селективности в течение длительного времени остаются на уровне 40 – 50 %.

Увеличение давления в реакторе ускоряет выход $S(t)$ -зависимостей на линейный участок, что можно объяснить интенсификацией процесса разложения пероксида водорода по мере роста концентрации катион-радикальных частиц: $H_2O_2 + R^+ \rightarrow O_2$.

В отличие от данных для пероксида водорода, максимальные значения величин селективностей для хлоритов достигаются в течение 0,5 – 2 мин.

Изменение давления в реакторе влияет как на положение максимумов на кривых $S(t)$, так и на их величины: чем ниже давление, тем больше величина селективности образования ионов ClO_2^- . Однако увеличение селективности в этом случае относительно невелико – с 85 до 95 %.

Подробный анализ данных рис. 3 и 4 показывает, что оптимизировать процесс плазмохимического синтеза окислителей на основе растворов хлорида натрия следует, прежде всего, по хлоритам. Дело в том, что если процесс проводить при условии достижения максимальной селективности по пероксиду водорода, то получаемые растворы будут содержать столь незначительное количество хлоритов, что их можно будет рассматривать только как примесь, поскольку они практически не будут влиять на окислительные свойства получаемых растворов.

Поэтому нами были изучены условия оптимизации процесса плазмохимического синтеза по максимальной величине селективности процесса по хлоритам.

На рис. 5 показан фрагмент данных рис. 2 в координатах $C(t)$ для суммарного содержания хлоритов и пероксида водорода, на котором также показаны расчетные данные для содержания суммы окислителей при условии проведения процесса плазменной обработки растворов хлорида натрия в течение времени t^* – времени, при котором выполняется условие $S = S_{max}$ для хлорит-ионов. Совокупность таких точек для разных давлений в реакторе представляет собой линию оптимального времени (ЛОВ) воздействия КНП на растворы NaCl при максимальной селективности процесса по ClO_2^- .

Для экспериментального подтверждения установленной закономерности были измерены суммарные концентрации пероксида водорода и хлорит-ионов, образуемых в плазмохимическом модельном реакторе при условии $t = t^*$ и постоянном давлении в реакторе. Эксперименты проводили с растворами хлорида натрия с концентрацией 3 г/л при плотности тока плазменного

разряда 250 mA/cm^2 и давлениях от 10 до 101 кПа. Каждую пробу раствора анализировали трижды с применением фотометрического метода. Доверительные интервалы и относительные стандартные отклонения экспериментальных измерений рассчитывали при $n = 3$ и $P = 90 \%$.

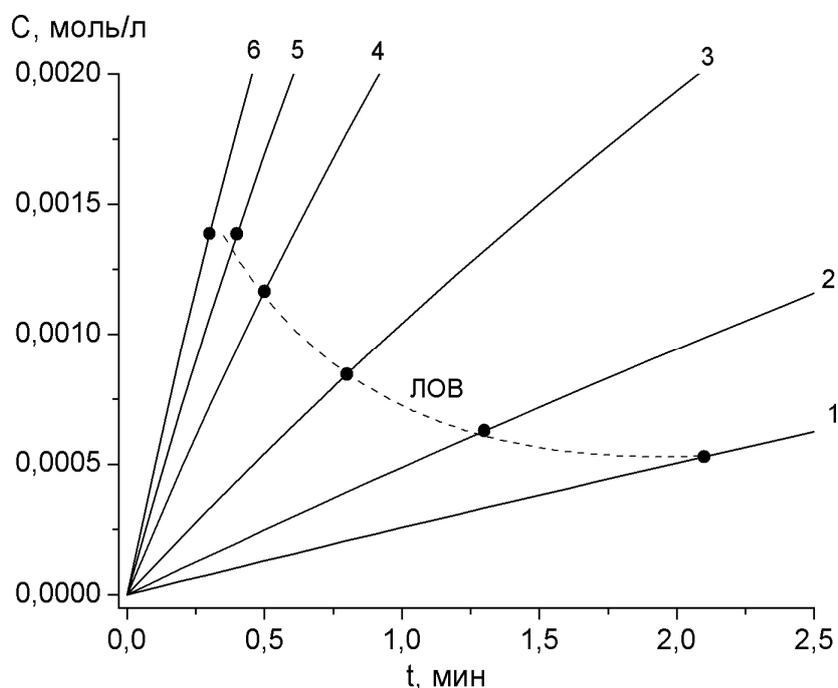


Рис. 5 – Содержание суммы H_2O_2 и ClO_2^- в жидкой фазе плазмохимического реактора в зависимости от времени воздействия плазмы и давления в реакторе 1 – 10, 2 – 20, 3 – 45, 4 – 101, 5 – 152, 6 – 203 кПа. (ЛОВ – линия оптимального времени воздействия КНП на растворы NaCl при условии достижения максимума селективности образования хлоритов.).

Результаты расчетов по математической модели концентрации H_2O_2 и ClO_2^- и данные экспериментального определения их суммы представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Сопоставление расчетных и экспериментальных данных по содержанию H_2O_2 и ClO_2^- , генерируемых в процессе обработки КНП растворов NaCl с концентрацией 3 г/л при различном давлении в реакторе за время t^*

Давление, кПа	t^* , мин	Содержание окислителей, ммоль/л				
		H_2O_2	ClO_2^-	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{ClO}_2^-$		
		Теор.	Теор.	Теор.	Эксп.	S_r
10	2,1	0,22	0,31	0,53	$0,53 \pm 0,12$	0,13
20	1,3	0,27	0,36	0,63	$0,63 \pm 0,12$	0,11
45	0,8	0,34	0,50	0,84	$0,84 \pm 0,14$	0,10
101	0,5	0,47	0,69	1,16	$1,16 \pm 0,19$	0,09

Установлено, что теоретические и экспериментальные данные практически полностью совпадают в пределах погрешности проведенных измерений.

Согласно данным рис. 5, увеличение давления в плазмохимическом реакторе будет одновременно обеспечивать уменьшение величины оптимального времени t^* для хлоритов и увеличение выхода целевых продуктов синтеза – H_2O_2 и ClO_2^- . При этом, величина давления в реакторе практически не влияет на селективность процесса по пероксиду водорода, которая выдерживается в данном случае на уровне 40 – 50 %.

График зависимости между оптимальным временем проведения синтеза окислителей (для $t = t^*$ при условии $S = S_{\max}$) и давлением в реакторе показана на рис. 6 (кривая 1). Согласно этим данным, с ростом давления в реакторе величина t^* быстро уменьшается.

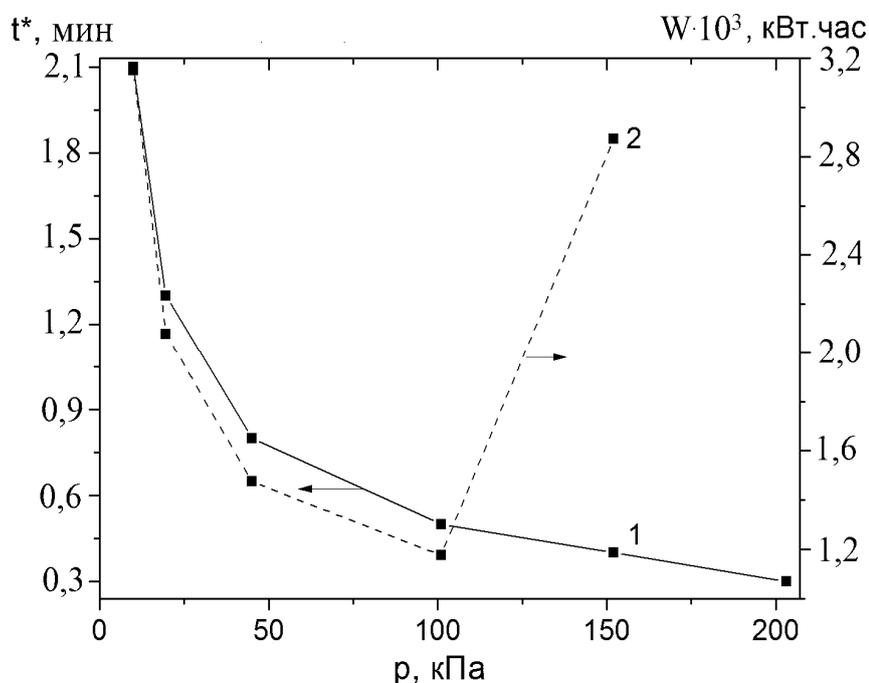


Рис. 6 – Зависимость времени t^* : 1 – количества потребляемой электроэнергии, 2 – давления в реакторе.

Следует отметить, что выбор любого оптимального параметра технологического процесса требует достижения определенного компромисса между его техническими и экономическими показателями. В нашем случае себестоимость целевых продуктов плазмохимического синтеза будет во многом определяться затратами электроэнергии.

На рис. 6 (кривая 2) показаны расчетные данные по затратам электроэнергии, которая необходима для создания плазменного разряда в течение

времени t^* , а также для работы электродвигателя насоса, используемого для поддержания требуемого давления в модельном реакторе. Как следует из этих данных, наименьшие затраты электроэнергии возможны при использовании атмосферного давления. Увеличение давления в реакторе, например, выше атмосферного в 2, 3 раза увеличивает затраты электроэнергии и, тем самым, повышает себестоимость производимого целевого продукта.

Таким образом, оптимизация процесса по его скорости также требует увеличения давления в плазмохимическом реакторе. Однако с учетом роста энергозатрат (рис. 6, кривая 2) и тех фактов, что при давлении выше 1 атм селективность процесса по хлоритам уменьшается, а время t^* практически остается тем же, следует сделать вывод, что оптимальным для плазмохимической обработки растворов NaCl является атмосферное давление.

Выводы.

Установлено, что давление в плазмохимическом реакторе является значимым фактором процесса синтеза смесей окислителей способом плазменной обработки растворов хлорида натрия.

Впервые определена функциональная зависимость оптимального времени плазменного воздействия на растворы от давления в реакторе по такому параметру, как селективность процесса по хлоритам.

Показано, что процесс синтеза окислителей оптимально проводить при атмосферном давлении, так как обеспечивается относительно высокий выход суммарной концентрации окислителей при наибольшей селективности процесса по хлориту натрия, как наиболее ценного продукта синтеза. При этом сохраняется относительно высокая скорость процесса при минимальных затратах электроэнергии.

Список литературы: 1. *Николенко Н.В.* Химические превращения в водных растворах хлорида натрия под действием контактной низкотемпературной плазмы тлеющего разряда / [Н.В. Николенко, А.А. Пивоваров, Р.И. Захаров, А.Н. Калашикова] // Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47, № 5. – С. 394 – 399. 2. *Пивоваров А.А.* Оптимизация условий обработки растворов хлорида натрия тлеющим разрядом: влияние силы тока на состав жидкой фазы / А.А. Пивоваров, Р.И. Захаров, Н.В. Николенко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 3. – С. 174 – 178. 3. *Николенко Н.В.* Кинетический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия / [Н.В. Николенко, Р.И. Захаров, А.Н. Калашикова, А.А. Пивоваров] // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 5. – С. 138 – 146. 4. *Пивоваров А.А.* Термодинамический анализ химических превращений в «активированных» плазмой водных растворах хлорида натрия / [А.А. Пивоваров, Н.В. Николенко, Р.И. Захаров и др.] // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С. 127 – 133. 5. *Захаров Р.И.* Оптимизация условий обработки раство-

ров хлорида натрия тлеющим разрядом: влияние давления в плазмохимическом реакторе на состав и свойства жидкой фазы / [P.I. Zakharov, A.A. Pivovarov, N.V. Nikolenko, G.V. Moleva] // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 6. – С. 104 – 108. **6.** Zakharov A. G. Физико-химические свойства плазменно-растворных систем и возможности их технологических применений / A.G. Zakharov, A.I. Maksimov, Yu.V. Titova // *Успехи химии.* – 2007. – Т. 76. – № 3. – С. 260 – 278. **7.** Фрумина Н. С. Хлор (Аналитическая химия элементов) / Н.С. Фрумина, Н.Ф. Лисенко, М.А. Чернова. – М.: Наука, 1982. – 200 с.

Bibliography (transliterated): **1.** *Nikolenko N.V.* Chemical transformations in aqueous solutions of sodium chloride by the action of the contact temperature plasma glow discharge / [N.V. Nikolenko, A.A. Pivovarov, R.I. Zakharov, A.N. Kalashnikova] // *High Energy Chemistry.* – 2013. – Vol. 47, № 5. – P. 394 – 399. **2.** *Pivovarov A. A.* Optimizacija uslovij obrabotki rastvorov hlorida natrija tlejushhim razrjadom: vlijanie sily toka na sostav zhidkoj fazy [Optimization of processing sodium chloride solutions glow discharge: effects of current strength on the composition of the liquid phase] / A.A. Pivovarov, R.I. Zakharov, N.V. Nikolenko // *Voprosi himii i himicheskoi tehnologii.* – 2013. – № 3. – P. 174 – 178 (in Russian). **3.** *Nikolenko N.V.* Kineticheskij analiz himicheskikh prevrashhenij v «aktivirovannyh» plazmoj vodnyh rastvorah hlorida natrija [Kinetic analysis of chemical reactions in the "activated" plasma aqueous solutions of sodium chloride] / [N.V. Nikolenko, R.I. Zakharov, A.N. Kalashnikova, A.A. Pivovarov] // *Voprosi himii i himicheskoi tehnologii.* – 2012. – № 5. – P. 138 – 146 (in Russian). **4.** *Pivovarov A.A.* Termodinamicheskij analiz himicheskikh prevrashhenij v «aktivirovannyh» plazmoj vodnyh rastvorah hlorida natrija [Thermodynamic analysis of chemical reactions in the "activation" of plasma, aqueous solutions of sodium chloride] / [A.A. Pivovarov, N.V. Nikolenko, R.I. Zakharov et al.] // *Voprosi himii i himicheskoi tehnologii.* – 2012. – № 3. – P. 127 – 133 (in Russian). **5.** *Zakharov R.I.* Optimizacija uslovij obrabotki rastvorov hlorida natrija tlejushhim razrjadom: vlijanie davlenija v plazmo-himicheskom reaktore na sostav i svoystva zhidkoj fazy [Optimization of the processing conditions of sodium chloride solutions glow discharge: the effect of pressure in the plasma-chemical reactor on the composition and properties of the liquid phase] / [R.I. Zakharov, A.A. Pivovarov, N.V. Nikolenko, G.V. Moleva] // *Voprosi himii i himicheskoi tehnologii.* – 2012. – № 6. – P. 104 – 108 (in Russian). **6.** *Zakharov A.G.* Physico-chemical properties of plasma-solution systems and their possible technological applications / A.G. Zakharov, A.I. Maksimov, Ju.V. Titova // [Russian Chemical Reviews](#). – 2007. – Vol. 76. – № 3. – P. 260 – 278. **7.** *Frumina N.S.* Hlor (Analiticheskaja himija jelementov) [Chlorine (Analytical chemistry of elements)] / N.S. Frumina, N.F. Lisenko, M.A. Chernova. – Moscow: Nauka, 1982. – 200 p. (in Russian).

Поступила (received) 08.09.14

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,
Н.С. ЦАПКО, канд. техн. наук, асс., УкрГАЖТ, Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ МОНОАЛЮМИНАТА И ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ

Исследованы процессы фазообразования барийсодержащих цементов на основе композиций системы $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$. В полученных образцах определили наличие свободного оксида бария, что дало возможность рассчитать степень превращения вещества и определить константу скорости реакции минералообразования для каждой температуры. С привлечением рентгенофазового анализа установлена последовательность образования фаз в сырьевой смеси. Полученные результаты позволяют осуществлять целенаправленный синтез фаз в системе $BaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ и дают возможность технологического регулирования соотношения фаз при синтезе барийсодержащих цементов на основе моноалюмината и гексаферрита бария.

Ключевые слова: цемент, механизм фазообразования, степень превращения, скорость реакции, моноалюминат бария, гексаферрита бария.

Введение. Исследование особенностей механизма минералообразования в сырьевых смесях, которые включают в себя углекислый барий, глинозем и оксид железа (III), и взятых в строго заданном стехиометрическом соотношении, представляет как теоретическую, так и практическую ценность в производстве специальных вяжущих материалов, а также позволяет количественно описать процессы, проходящие при синтезе специальных цементов. Так как необходимым условием получения качественного клинкера является отсутствие в нем в свободном состоянии оксидов щелочноземельных элементов, целью данной работы явилось определение скорости протекания твердофазных реакций, а также установление оптимального режима обжига цементного клинкера.

Экспериментальная часть. Для исследования процессов фазообразования в специальных цементах изготавливалась сырьевая смесь, состоящая из $BaCO_3$, Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Химический состав сырьевых компонентов представлен в табл. 1.

© М.Ю. Иващенко, Г.Н. Шабанова, М.И. Ворожбиян, О.В. Костыркин, Н.С. Цапко, 2014

Таблица 1 – Химический состав сырьевых компонентов

Наименование материала	Содержание вещества, масс. %						
	BaCO ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	R ₂ O	ППП
Углекислый барий, технический	77,10	–	0,02	–	–	0,40	22,48
Железа (III) оксид, ЧДА	–	99,56	–	–	0,12	0,02	0,3
Алюминия оксид, Ч	–	–	0,15	97,85	0,30	0,20	1,50

Расчет химического состава сырьевой смеси осуществлялся исходя из строго заданного состава клинкера, содержащего BaAl₂O₄ и BaFe₁₂O₁₉ в соотношении 20 : 80 масс. %. Помол сырьевых компонентов осуществлялся в лабораторной фарфоровой мельнице «мокрым» способом (влажность 50 %) до полного прохождения через сито № 008. Сушка сырьевой смеси осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 150 °С. Обжиг образцов осуществлялся в лабораторной муфельной печи в интервале температур 800 – 1000 °С с изотермической выдержкой 15, 30, 60 и 120 минут. В полученных спеках этил-глицератным методом определяли наличие свободного оксида бария [1]. Присутствие свободного оксида бария в полученных спеках говорит о том, синтез еще не завершен.

Степень превращения вещества рассчитывалась по формуле [2]:

$$G = \frac{BaO_{\text{общ.}} - BaO_{\text{своб.}}}{BaO_{\text{общ.}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Скорость взаимодействия оксида бария с другими компонентами сырьевой смеси рассчитывалась согласно уравнения Гинстлинга–Броунштейна [3]:

$$I = 1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{\frac{2}{3}}, \quad (2)$$

где I – скорость реакции; G – степень превращения компонентов.

Константа скорости реакции рассчитывалась в соответствии с законом Больцмана и выражается уравнением Аррениуса [3]:

$$K = A \cdot e^{\frac{-Q}{RT}}, \quad (3)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314 \cdot 10^3$ Дж/моль·К); T – температура, К; Q – энергия активации кристаллической решетки, кДж/моль.

Результаты исследования процессов фазообразования в исследуемых образцах представлены в табл. 2. Переменными факторами эксперимента являлись температура и изотермическая выдержка при соответствующей температуре.

Таблица 2 – Результаты исследования процессов фазообразования

Температура синтеза	Изотермическая выдержка, τ , мин.	BaO свободный, масс. %	Степень превращения вещества, G, масс. %	Скорость реакции, I	$tg \alpha \cdot 10^4$	$lg K$	$1000/T, K$
800 °C (1073 K)	15	20,3	79,7	0,123	3,904	-3,408	0,932
	30	18,8	81,2	0,131			
	60	16,5	83,5	0,143			
	120	15,0	85,0	0,151			
850 °C (1123 K)	15	21,0	79,0	0,120	4,380	-3,359	0,890
	30	17,6	82,4	0,137			
	60	14,5	85,5	0,154			
	120	12,0	88,0	0,170			
900 °C (1173 K)	15	22,6	77,4	0,113	4,761	-3,322	0,853
	30	18,1	81,9	0,134			
	60	11,3	88,7	0,175			
	120	10,5	89,5	0,181			
950 °C (1223 K)	15	15,0	85,0	0,151	3,619	-3,441	0,818
	30	11,3	88,7	0,175			
	60	8,7	91,3	0,195			
	120	7,5	92,5	0,206			
1000 °C (1273 K)	15	следы	~99,5	0,307	17,266	-2,763	0,786
	30	нет	100	0,333			

Из полученных результатов следует, что с увеличением температуры и времени выдержки усвоение оксида бария происходит более интенсивно, и к 30 минутам синтеза при температуре 1000 °C полностью заканчивается.

Графическая зависимость скорости реакции от времени выдержки при соответствующей температуре приведена на рис. 1.

Основываясь на вышеприведенных исследованиях, была определена константа скорости реакции минералообразования для каждой температуры. Числовое значение константы скорости реакции соответствует отношению разниц между числовыми значениями скорости реакции и времени выдержки для каждой температуры. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

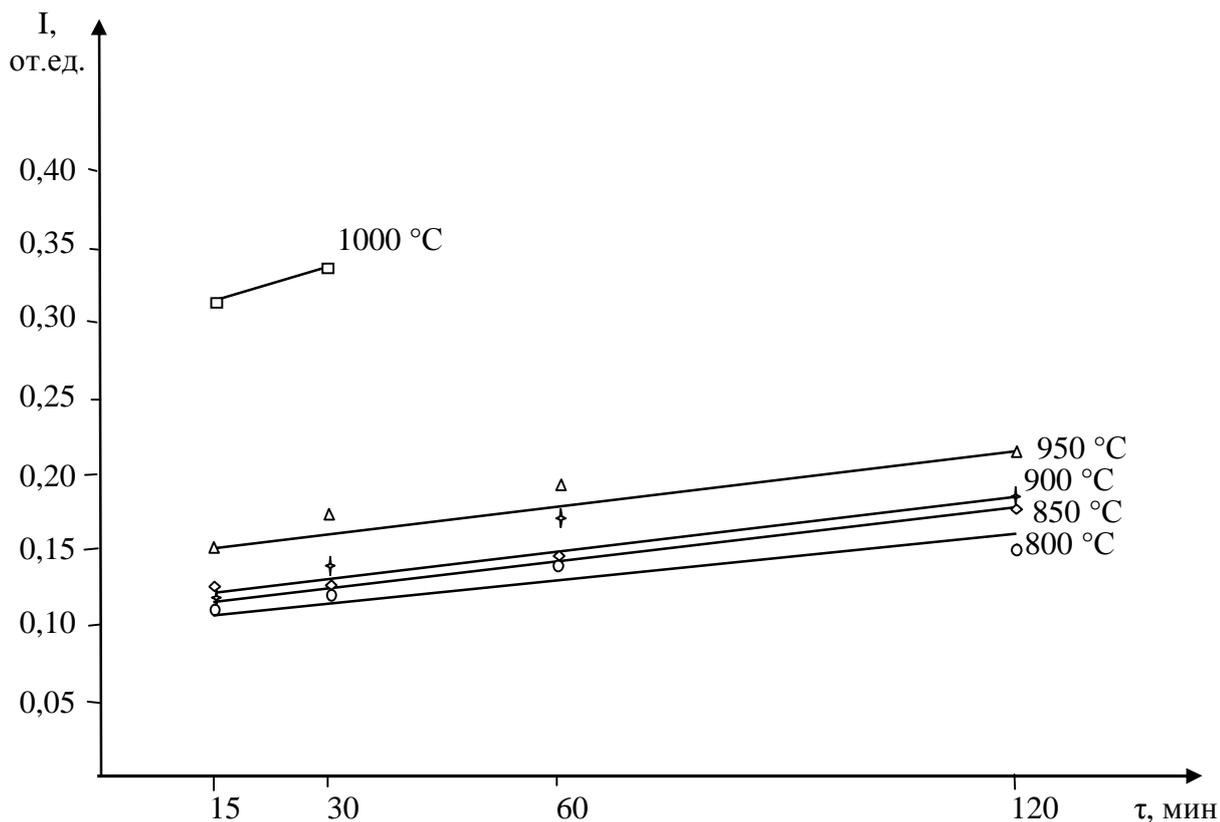


Рис. 1 – Зависимость скорости реакции фазообразования от температуры и времени выдержки

Уравнение (3) в логарифмическом выражении представлено формулой $\ln K = \ln A \cdot e^{\frac{-Q}{RT}}$ или $\lg K = b - \frac{a}{T}$, где $a = \frac{Q}{2,303 \cdot R}$; $b = \lg A$; отсюда $Q = a \cdot 4,575$; a – находится из графика зависимости $\lg K = f(T)$ (рис. 2) и численно равно отношению разниц между числовыми значениями координат линии; b – равно численному значению отрезка, отсекаемому прямой на оси ординат ($\lg K$); 4,575 – коэффициент перевода натурального логарифмического выражения в десятичное.

Вычисляем тангенс угла наклона:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{BC}{AB} = \frac{|3,1 - 2,5|}{(0,7 - 0,25)} = 1,333 \quad (4)$$

Вычисленное значение энергии активации составляет:

$$Q = 1,333 \cdot 4,575 = 25,52 \text{ кДж/моль} \quad (5)$$

Следовательно, константа скорости реакции выражается формулой:

$$K = 7,08 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{-25,52}{RT}} \quad (6)$$

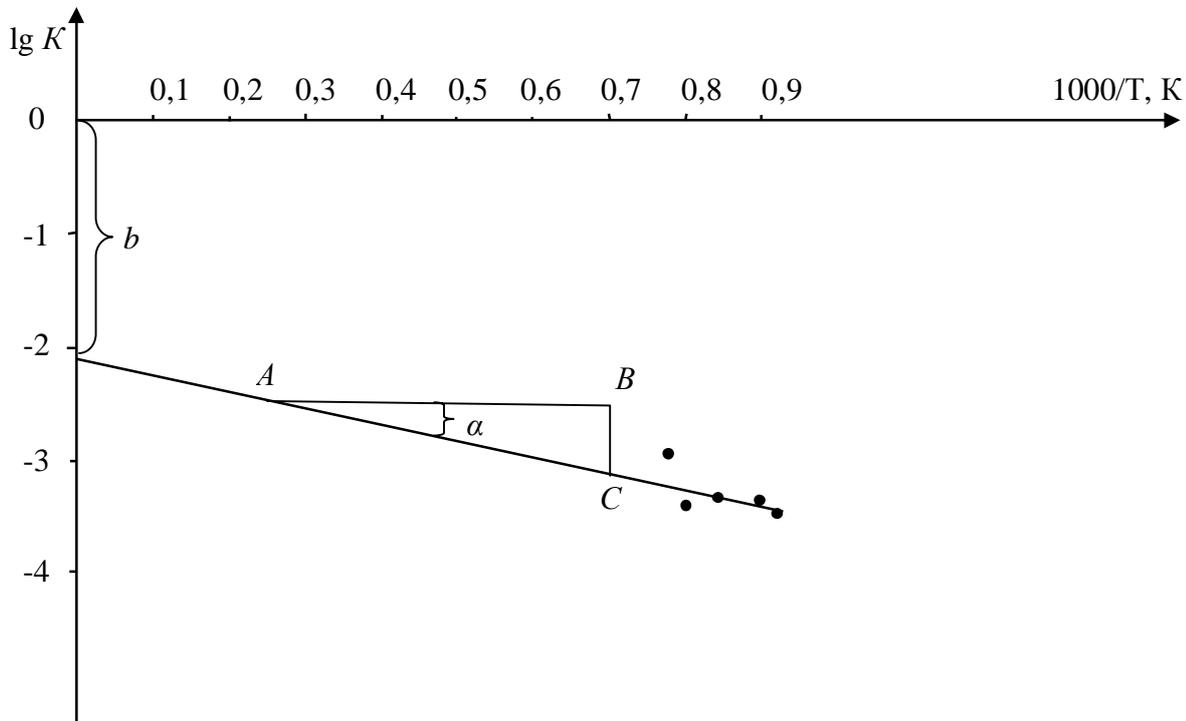


Рис. 2 – Зависимость $\lg K$ от температуры

Результаты экспериментальных исследований твердофазных процессов, происходящих в сырьевой смеси, содержащей карбонат бария, оксиды алюминия и железа, в интервале температур 800 – 1000 °С показывают, что взаимодействие оксида бария с оксидами алюминия и железа с заметной скоростью начинают протекать уже при 800 °С и заканчиваются при 1000 °С. Установлено, что для всех значений температур зависимость $I = f(\tau)$ является линейной, что свидетельствует о преобладании диффузионного характера взаимодействия оксидов. Прямые линии не выходят из начальной точки координат, а отсекают на оси ординат отрезки, это свидетельствует о том, что в начальный период протекания процесса скорость лимитируется химическим взаимодействием компонентов сырьевой смеси на границе раздела фаз и только после образования непрерывного слоя продуктов твердофазных реакций скорость процесса определяется диффузией компонентов взаимодействия.

Процессы фазообразования в барийсодержащем цементе происходят за счет реакций в твердой фазе, скорость которых удовлетворительно описывается уравнением Гинстлинга-Броунштейна.

С целью подтверждения проведенных исследований плавности усвоения оксида бария, и образования моноалюмината и гексаферрита бария при указанных температурах и изотермических выдержках, был проведен рентгенографический анализ спеков.

В соответствии с идентификацией рентгенограмм, полученных в результате изучения процессов фазообразования в барийсодержащем цементе, установлено, что при температуре 800 °С и изотермической выдержке 15 и 30 минут на рентгенограммах наблюдаются только дифракционные линии исходных компонентов сырьевой смеси: ВаСО₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,7; 3,23; 2,63; 2,6; 2,01; 1,937$ м), Al₂O₃ ($d \cdot 10^{-10} = 2,55; 2,086; 1,602$ м) и Fe₂O₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,7; 2,71; 2,52; 2,21; 1,845; 1,698; 1,488; 1,459; 1,312$ м). Твердофазные процессы взаимодействия между оксидами начинают протекать при этой же температуре только после 60 минут изотермической выдержки, о чем свидетельствует появление дифракционных максимумов малой интенсивности новообразованных фаз: ВаAl₂O₄ ($d \cdot 10^{-10} = 3,16$ м) и ВаFe₁₂O₁₉ ($d \cdot 10^{-10} = 2,76$ м).

На рентгенограммах спеков, обожженных при температуре 850 °С с различной изотермической выдержкой медленно возрастает интенсивность дифракционных максимумов относящихся к основным фазам ВаAl₂O₄ ($d \cdot 10^{-10} = 4,13; 3,15; 2,63; 2,04$ м) и ВаFe₁₂O₁₉ ($d \cdot 10^{-10} = 4,52; 2,79; 2,43; 2,13$ м). Одновременно происходит уменьшение дифракционных максимумов, характерных для исходных компонентов: ВаСО₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,7; 3,23; 2,63; 2,6; 2,01$ м), Al₂O₃ ($d \cdot 10^{-10} = 1,602$ м) и Fe₂O₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,7; 2,71; 2,52; 2,21; 1,845; 1,698; 1,459$ м).

При температурном режиме обработки 900 °С с ростом времени выдержки наблюдается увеличение интенсивности дифракционных линий основных фаз, особенно гексаферрита бария ВаFe₁₂O₁₉ ($d \cdot 10^{-10} = 3,86; 2,97; 2,79; 2,43; 2,13; 1,623; 1,486$ м).

Синтез моноалюмината бария ВаAl₂O₄ ($d \cdot 10^{-10} = 4,13; 3,15; 2,63; 2,23; 2,06$ м) протекает медленнее.

В свою очередь уменьшается интенсивность дифракционных линий, характерных для исходных компонентов: ВаСО₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,7; 3,21; 2,6; 1,941$ м); Fe₂O₃ ($d \cdot 10^{-10} = 3,7; 2,7; 2,52; 2,21; 1,845; 1,698$ м); Al₂O₃ полностью вступил в реакцию с образованием моноалюмината бария.

При температуре обжига 950 °С с увеличением изотермической выдержки образование основных фаз протекает интенсивнее, о чем свидетельствует увеличение интенсивности дифракционных максимумов:

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($d \cdot 10^{-10} = 3,86; 2,97; 2,79; 2,43; 2,13; 1,623; 1,388; 1,299$ м) и BaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10} = 4,12; 4,04; 3,15; 2,63; 2,23; 1,603$ м).

Интенсивность дифракционных линий, характерных для исходных компонентов BaCO_3 ($d \cdot 10^{-10} = 3,7$ м) и Fe_2O_3 ($d \cdot 10^{-10} = 2,7; 2,52; 1,698$ м), существенно уменьшается.

После обжига при температуре 1000 °С в течении 15 минут отмечаются только следы исходных компонентов, а в течении 30 минут отмечается отсутствие дифракционных максимумов (в пределах чувствительности рентгеновского дифрактометра ДРОН-1,5) исходных компонентов сырьевой смеси BaCO_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , которые, очевидно, полностью вступили в реакцию фазообразования. Одновременно с этим увеличивается интенсивность пиков, относящихся к дифракционным максимумам основных фаз в синтезированном клинкере: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($d \cdot 10^{-10} = 3,86; 2,97; 2,79; 2,43; 2,13; 1,824; 1,623; 1,388; 1,299$ м) и BaAl_2O_4 ($d \cdot 10^{-10} = 4,12; 4,04; 3,15; 2,63; 2,23; 1,603; 1,475$ м).

Выводы.

Таким образом, в результате исследования процессов фазообразования при синтезе барийсодержащих цементов на основе гексаферрита и моноалюмината бария установлена возможность их описания уравнением Гинстлинга-Броунштейна. Полученные результаты позволяют осуществлять целенаправленный синтез фаз в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ и дает возможность технологического регулирования соотношения фаз при синтезе специальных барийсодержащих цементов на основе гексаферрита и моноалюмината бария с заданными эксплуатационными характеристиками.

Список литературы: 1. *Бутт Ю.М.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов / *Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев.* – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с. 2. *Шабанова Г.Н.* Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе: монография / *Г.Н. Шабанова.* – Х.: НТУ «ХПИ», 2006. – 280 с. 3. *Будников П.П.* Реакции в смесях твердых веществ / *П.П. Будников, А.М. Гинстлинг.* – М.: Госстройиздат, 1961. – 432 с.

Bibliography (transliterated): 1. *Butt Y.M.* Praktikum po khimicheskoy tehnologii vjazhushchih materialov (Laboratory work on chemical engineering of binding materials) / *Y.M. Butt, V.V. Timashev.* – Moscow: Vysshaja shkola, 1973. – 504 p. (in Russian). 2. *Shabanova G.N.* Bariisoderzshashie oksidnye sistemy i vyazshushie materialy na ikh osnove (Barium containing oxide systems and based on them binding materials): monografiya. – Kharkov: NTU «KhPI», 2006. – 280 p. (in Russian). 3. *Budnikov P.P.* Reakcii v smesjah tverdyh veschestv (Reactions in solid substance blends) / *P.P. Budnikov, A.M. Ginstling.* – Moscow: Gosstroyizdat, 1961. – 432 p. (in Russian).

Поступила (Received) 10.11.14

С.А. КИСЕЛЬОВА, канд. техн. наук, доц., УДАЗТ, Харків

ВПЛИВ ДОБАВКИ РОЗЧИНУ АЛЮМІНІЙ (III) ХЛОРИДУ НА ГІДРАТАЦІЮ ВАПНЯНО – КРЕМНЕЗЕМНОЇ СУМІШІ ПРИ ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРАХ АВТОКЛАВУВАННЯ.

ЧАСТИНА 1. РОЗРОБКА ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ АВТОКЛАВУВАННЯ СИЛІКАТНОЇ ЦЕГЛИ З ДОБАВКОЮ АЛЮМІНІЙ(III) ХЛОРИДУ

Досліджено закономірності процесів гідратації в модифікованих вапняно-кремнеземних сумішах. У даній частині статті проаналізовано вплив комплексної добавки на основі відходу помольних тіл та розчину алюміній (III) хлориду на фізико-механічні властивості силікатного матеріалу. Показано, що розчин алюміній (III) хлориду впливає на процес гідратації в'яжучого ще на стадії гасіння. При енергозберігаючих технологічних параметрах автоклавної обробки отримано зразки силікатної цегли високої міцності. Показано, що введення комплексної добавки в вапняно-піщану сировинну суміш веде до економії енергоресурсів та сприяє зниженню екологічного навантаження на навколишнє природне середовище.

Ключові слова: силікатна цегла, автоклавна обробка, утилізація відходів, комплексна добавка, енергозбереження.

Вступ. Важливе місце в галузі виробництва будівельних матеріалів займають стінові матеріали, зокрема, силікатна цегла. В Україні доля силікатної, від загального виробництва цегли, складає близько 35 %. Сировиною для силікатної цегли є вапно, пісок та вода, процес формування міцності виробів відбувається при їх автоклавній обробці.

Заводи по виробництву силікатної цегли розміщуються по всій Україні, найбільші з них – у Херсоні, Дніпропетровську, Кривому розі, Харкові. Силікатна цегла має ряд переваг, до яких можна віднести екологічність (виготовляється з природної сировини), більшу щільність у порівнянні з керамічною цеглою, більш високі показники міцності та морозостійкості у порівнянні з легкими бетонами, надійність (гарантія на фасад із силікатної цегли становить більше 50 років) [1].

У галузі виробництва будівельних матеріалів як в країні так і в світі, існує ряд не до кінця вирішених проблем:

- високе споживання енергоресурсів;

- теплове забруднення атмосферного повітря від викидів продуктів згоряння та водяної пари, які утворюються при технологічних процесах;
- хімічне забруднення шкідливими речовинами, що містяться у викидах;
- утворення відходів, інгредієнти які можуть бути шкідливими для навколишнього середовища; до того ж, розміщення відходів вимагає вилучення з обігу земельних ресурсів.

Одночасно, широко відомо, що промисловість будівельних матеріалів є, фактично, єдиною, в якій широко використовуються відходи різних підприємств.

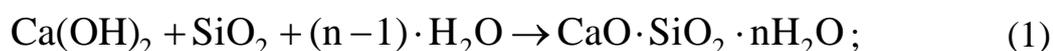
Аналіз попередніх досліджень показав, що галузь виробництва силікатної цегли споживає біля 12,5 % від загального обсягу спожитого в Україні енергоємного матеріалу – вапна (за даними на 2012 р.) [2]. Крім вапна в ході виготовлення цегли споживаються газ та електроенергія, питомі витрати на 1 тис. шт. умовної цегли складають: пари – 670 кг, електроенергії – 36 кВт · год; в ході загального циклу роботи автоклаву споживається 9,9 т пари [3, 4].

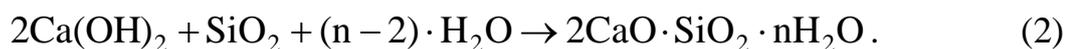
При виробництві силікатної цегли атмосферне повітря забруднюється викидами, які містять шкідливі речовини (оксиди карбону, нітрогену (IV), кальцію, сульфуру (IV), неорганічний пил, свинець, манган та їх сполуки) та парникові гази [4].

Частково вирішити вищенаведені проблеми в напрямку модернізації виробництва силікатної цегли можна, скоротивши обсяг споживання енергоносіїв. Цього можна досягти модифікацією сировини промисловими відходами та хімічними матеріалами, що буде сприяти вирішенню проблеми забруднення навколишнього природного середовища, підвищенню ефективності виробництва, економії при споживанні природного газу та електроенергії.

Загальноприйнятими технологічними параметрами обробки силікатної цегли-сирцю в автоклаві є тиск водяної пари в автоклаві в межах від 0,8 до 1,2 МПа, час витримки виробів під тиском – від 8 до 12 год. [5]. Від обраного режиму гідротермальної обробки залежить кількість, склад та структура гідросилікатів кальцію, які утворюються при хімічній взаємодії між вапном, кремнеземом піску та водою.

У залежності від співвідношення концентрацій CaO : SiO₂ в рідкій фазі, процес гідратації може перебігати з утворенням низькоосновних (формула 1) або високоосновних гідросилікатів кальцію (формула 2):





Міцність готових виробів забезпечують, в основному, низькоосновні гідросилікати кальцію, з яких CSH(B) та тоберморит (11,3 Å) $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ мають волокнисту структуру, ксонотліт $\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$ – голчасту. При використанні активного кремнезему може утворюватись й гіроліт $\text{C}_2\text{S}_3\text{H}_2$. [6].

Загалом, на процеси фазо- та структуроутворення при гідратації вапняно-піщаних сумішей може вплинути багато факторів: природа сировинних матеріалів, ступінь їхньої дисперсності, умови гідротермальної обробки, стехіометрія компонентів сировинної суміші, наявність добавок, що змінюють швидкість коагуляції новоутворень.

Метою дослідження є обґрунтування розробки енергозберігаючих технологічних параметрів автоклавування при виготовленні силікатної цегли за рахунок модифікації сировинної суміші комплексною добавкою відходу помольних тіл та розчину алюміній хлориду.

Основний матеріал дослідження. На основі попередніх досліджень, було встановлено, що процес гідратації вапна на стадії гасіння активізують розчини хлоридів металів з багатозарядними катіонами, зокрема, найбільший вплив на швидкість гідратації оказав розчин алюміній хлориду [7, 8]. Також було встановлено, що позитивний вплив на міцність силікатного матеріалу оказує введення у в'язуче відходу помольних тіл замість меленого піску [9].

У дослідженні застосовувались матеріали та реактиви: грудкове вапно (ТОВ «Завод ЗЖК» корпорації «Харківські будівельні матеріали»); пісок (с.м.т. Первухінка, Богодухівський район, Харківська обл.); відхід помольних тіл (м. Славянськ, Донецька обл.); розчин $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (концентрація розчину – 2 мас. %, у перерахунку на безводну сполуку).

Активність, температура гасіння та час гасіння вапна, встановлювались за стандартними методиками: активність вапна – від 81,0 до 91,0%, температура гасіння – від 71 до 96 °С, час гасіння – від 2 до 4 хв. Пісок дуже дрібний, з модулем крупності 1,263 [10]. Відхід помольних тіл (далі – SiO_2) з питомою площею поверхні 1709 м²/кг містить, в основному, кремній диоксид у модифікації β-кварцу [11].

Для формування зразків силікатної цегли розміром 0,024 × 0,024 × 0,024 м готували сировинні суміші, склад яких надано в табл. 1. Помел вапна, також як і піску, здійснювали в металевому кульовому млині до дисперсності, яка відповідає проходу крізь сито 900 отв/см². Помел в'язучого здійснювався до

проходу крізь сито № 008. Гідротермальну обробку зразків здійснювали у вертикальному лабораторному автоклаві.

Таблиця 1 – Характеристика в'язучого для сировинних сумішей силікатної цегли

Компоненти в'язучого, мас. %		Активність в'язучого	Рідина для зволоження	Температура гасіння в'язучого, °С	Час гасіння в'язучого, хв.
вапно, СаО	кремнеземвмісний компонент				
10,5	пісок	10,5	35,3	вода	–
10,5	відхід помольних тіл	10,5	35,8	вода	57
10,5	відхід помольних тіл	10,5	35,8	розчин AlCl ₃	77

Аналіз даних табл. 1 показав, що активність в'язучого на основі відходу помольних тіл декілька перевищує активність вапняно-піщаного в'язучого, що можна пояснити наявністю активного високодисперсного кремнезему, більш висока розчинність якого прискорює розчиннення вапна та збільшує його хімічну активність [6].

Зміна параметрів гасіння в'язучого на основі відходу помольних тіл при використанні розчину AlCl₃ (температура гасіння збільшилась с 57 до 77 °С, час гасіння скоротився з 3,5 до 1,0 хв.) пояснюється тим, що катіон Al³⁺ зв'язує гідроксид-іони в малорозчинний амфотерний Al(OH)₃, з подальшим додатковим зв'язуванням іонів OH⁻ в комплексний іон [Al(OH)₄]⁻, що зміщує рівновагу реакції в бік розчинення вапна. Хлорид-іон Cl⁻ утворює більш розчинні, порівняно з Ca(OH)₂, сполуки, що сприяє дифузії іонів Ca²⁺ крізь шар продуктів гідратації на поверхні зерен СаО в розчин [7, 8].

Сформовані зразки силікатної цегли оброблялися в автоклаві за різними технологічними режимами, після чого випробувались на границю міцності на стиск (табл. 2). Як видно з результатів, представлених в табл. 2, границя міцності на стиск зразків силікатного матеріалу, виготовленого на основі вапняно-кремнеземного в'язучого при параметрах гідротермальної обробки зменшених: за тиском – на 0,2 МПа (що відповідає зниженню температури на 11 К), а за часом обробки – на 2 год., становить 19 МПа, що на 42 % менше міцності вапняно-піщаних зразків. Але додавання 2 % розчину алюміній хлориду (що відповідає приблизно 0,4 мас. % відносно загальної маси сировинної суміші), веде до стрімкого зростання міцності до 38 МПа при знижених технологічних параметрах автоклавування.

Таблиця 2 – Вплив добавок на міцність зразків силікатної цегли

Склад сировинної суміші, мас. %			Рідина для зволоження, мас. %			Параметри автоклавної обробки			Границя міцності на стиск, МПа
склад в'язучого		пісок	вид	кількість	тиск, P , МПа	темпера- тура, T , К	час, год		
вапно, СаО	кремнеземвмісний компонент								
	вид	кількість							
10,5	пісок	10,5	79,0	H ₂ O	11	0,8	448	8,0	33,0
10,5	SiO ₂	10,5	79,0	H ₂ O	11	0,6	437	6,0	19,0
10,5	SiO ₂	10,5	79,0	розчин AlCl ₃	14	0,6	437	6,0	38,0

Зміна технологічних параметрів гідротермальної обробки (рис. 1) тягне за собою зменшення енергетичних витрат при виготовленні силікатної цегли, так як найбільш енергоємним є процес підняття тиску в автоклаві і досить енергоємним – процес витримки виробів під тиском.

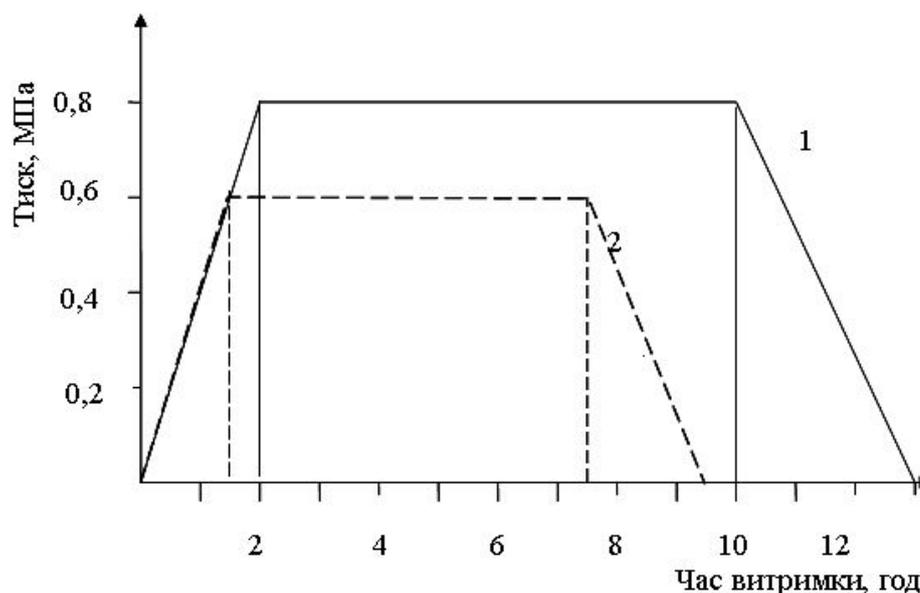


Рис. 1 – Діаграма технологічних режимів автоклавовання: 1 – загальноприйнятий, 2 – енергозберігаючий.

Цілком очевидно, що зростання міцності зразків силікатної цегли повинно бути пов'язаним зі змінами у фазовому складі та структурі новоутворень, для підтвердження чого необхідно провести комплекс фізико-хімічних досліджень.

Висновки.

При енергозберігаючому режимі автоклавування забезпечено зростання міцності на стиск (до 38 МПа) зразків силікатної цегли, виготовлених із сировинної суміші, яку модифіковано комплексною добавкою відходу помольних тіл та 2 % розчином $AlCl_3$.

Застосування комплексної добавки дозволяє знизити тиск пари в автоклаві на 0,2 МПа (з 0,8 до 0,6 МПа), час підняття тиску зменшено на 0,5 год., час витримки зразків під тиском зменшено на 2 год. (з 8 до 6 год.).

Зміна технологічних параметрів автоклавування веде до підвищення продуктивності автоклаву та економії обсягів спожитого природного газу.

Важливе значення має екологічний аспект від зниження навантаження на навколишнє природне середовище за рахунок утилізації відходів помольних тіл; від зменшення теплового забруднення навколишнього середовища за рахунок зменшення викидів продуктів згоряння із котла і викидів пари в атмосферу.

Необхідно враховувати також і зниження надходження в атмосферне повітря шкідливих сполук, що утворюються при спалюванні природного газу.

Список літератури: 1. Офіційний сайт ТОВ «Курязський завод силікатної цегли» [Електронний ресурс] / Режим доступу: <http://www.khsm.com.ua/kirpich-silikatny>. 2. Електронний ресурс / режим доступу: http://www.limeindustry.in.ua/content/pressrealise/6/press-realise_07.02.2013_lime_industry_review_ulia_uk.pdf. 3. *Хавкин Л.М.* Технология силикатного кирпича / *Л.М. Хавкин.* – М.: Стройиздат, 1982. – 384 с. 4. *Радченко М.І.* Підвищення екологічної безпеки та енергетичної ефективності виробництва силікатної цегли / *М.І. Радченко, О.А. Сирота, О.В. Макарова* // Наук. зап. НаУКМА. – 2005. – Т. 43. – (Серія: Біологія та екологія) – С. 71 – 76. 5. *Горчаков Г.И.* Строительные материалы: учебник [для студ. строит. специальн. высш. учебн. завед.] / *Г.И. Горчаков, Ю.М. Баженов.* – М.: Стройиздат, 1986. – 688 с. 6. *Бутт Ю.М.* Твердение вяжущих при повышенных температурах / *Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович.* – М.: Госстройиздат, 1969. – 232 с. 7. *Плугин А.Н.* Исследование особенностей процесса гидратации извести растворами электролитов / *А.Н. Плугин, Г.Н. Шабанова, С.А. Киселева* // Збірн. наук. праць УкрДАЗТ. – 2013. – Вип. 142. – С. 162 – 168. 8. *Кисельова С.О.* Дослідження механізму гідратації вапна під впливом розчинів електролітів / *Кисельова С.О.* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 45 – 52. 9. *Шабанова Г.Н.* Влияние времени автоклавной обработки на механическую прочность силикатных изделий / *Г.Н. Шабанова, А.В. Шапка, С.А. Киселева* // Збірн. наук. праць УкрДАЗТ. – 2006. – Вип. 72. – С. 180 – 184. 10. *Воробьев В.А.* Лабораторный практикум по общему курсу строительных материалов: учебн. пособ. для студ. вузов / *В.А. Воробьев.* – [4-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Высшая школа, 1978. – 248 с. 11. *Корогодская А.Н.* Использование отходов химического производства при изготовлении барийсодержащих цементов на их основе / [*А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, И.В. Гуренко и др.*] // Строительные материалы. – 2004. – № 3. – С. 14 – 15.

Bibliography (transliterated): 1. E-site TOV “Kuryazhskiy zavod silikatnoyi czegly [elektronniy resurs] (Official site LLC “Kuryazhsky silicate brick factory”) / access mode: <http://www.khsm.com.ua/kirpich-silikatny> (in Ukrainian). 2. Electronic resources / access mode: <http://www.limeindustry.in.ua/>

content/pressrealise/6/press-realise_07.02.2013_lime_industry_review_ulia_uk.pdf (in Ukrainian).

3. *Havkin L.M.* Teknologiya silicatnogo kirpicha (Silicate brick technology) / *L.M. Havkin*. – Moscow: Stroyizdat, 1982. – 384 p. (in Russian). **4.** *Radchenko M.I.* Pidvyschennia ekolohichnoi bezpeky ta enerhetychnoi efektyvnosti vyrobnytstva sylikatnoi tsehly (Increase of ecological safety and economical effectiveness of silicate brick production) / *M. Radchenko, O. Syrota, O. Makarova* // Naukovi zapysky NaUKMA. – 2005. – Vol. 43. – (Seria: Biolohiia ta ekolohiia). – P. 71 – 76. (in Ukrainian). **5.** *Horchakov H.Y.* Stroytelnyie materialy: uchebnik dlia stud. stroit. spetsyaln. vyssh uchebn. zaved (Material building) / *H.I. Horchakov, Yu.M. Bazhenov*. – Moscow: Stroyizdat, 1986. – 688 p. (in Russian). **6.** *Butt Yu.M.* Tverdenye viazhushchykh pry povyshennykh temperaturakh (Binding hardening at enhanceable temperatures) / *Yu.M. Butt, L.N. Rashkovich*. – Moscow: Hosstroizdat, 1969. – 232 p. (in Russian). **7.** *Pluhin A.N.* Issliedovaniie osobiennosti protsessa hidratatsyi izviesti rastvorami eliektrolitov (Investigation of the features of the hydration process of lime with electrolyte solutions) / *A.N. Pluhin, G.N. Shabanova, S.A. Kiseleva* // Zbirn. nauk. prats UkrDAZT. – 2013. – № 142. – P. 162 – 168 (in Ukrainian). **8.** *Kyseleva S.O.* Doslidzhennia mekhanizmu hidratatsii vapna pid vplyvom rozchyniv elektrolitiv (Investigation of lime hydratation under influence of electrolyte solutions) / *S.O. Kyseleva* // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – 28 (1071). – (Series: Chemia, chemical technology and ecology). – P. 45 – 52 (in Ukrainian). **9.** *Shabanova G.N.* Vliyanie vremeni avtoklavnoy obrabotki na mehanicheskuyu prochnost silikatnyih izdeliy (Influence of autoclave treatment time on the mechanical strength of silicate products) / *G.N. Shabanova, A.V. Shapka, S.A. Kiseleva* // Zbirn. nauk. prats UkrDAZT. – 2006. – № 72. – P. 180 – 184 (in Ukrainian). **10.** *Vorobev V.A.* Laboratornyiy praktikum po obschemu kursu stroitelnyih materialov: uchebn. posob. dlya stud. vuzov (Laboratory practical work at the building materials rate flat) / *V.A. Vorobev*. – [4-e izd., pererab. i dop.]. – Moscow: Vysshaya shkola, 1978. – 248 p. (in Ukrainian). **11.** *Korohodskaia A.N.* Yspolzovanye otkhodov khymycheskoho proyzvodstva pry yzghotovlenyy baryisoderzhashchykh tsementov na ykh osnove (Use of chemical wastes in the production of barium-containing cements based on them) / [*A.N. Korohodskaia, H.N. Shabanova, Y.V. Hurenko at all.*] // Stroitelnyie materialy. – 2004. – № 3. – P. 14 – 15 (in Ukrainian).

Поступила (Received) 18.10.14

С.П. КРИВИЛЕВА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
А.Н. РАССОХА, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

ГИБРИДНЫЙ ПОЛИМЕРКЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ПЛАСТИКИ ДЕФЕКТОВ СУСТАВНОГО ХРЯЩА

В статье проведен анализ возможности использования гибридных полимеркерамических композиционных материалов для пластики дефектов суставного хряща, проанализированы их недостатки. Разработан перспективный композит, представляющий собой полимерную матрицу на основе полиакриловой кислоты и полиэтиленоксида с равномерно распределенным в ней тонкодисперсным наполнителем на основе фосфатов кальция. Рассмотрен химизм взаимодействия наполнителя с жидкими средами. Изучено поведение материала в среде живого организма.

Ключевые слова: гибридный полимеркерамический композиционный материал, гидроксилapatит, трехкальциевый фосфат, гидратация.

Перспективным направлением в современном медицинском материаловедении является разработка органо-неорганических гибридных композиционных материалов на основе гидроксилapatита, фосфатов кальция, бистекол и биоситаллов. В композиционных материалах биоактивная (гидроксилapatит или фосфаты кальция) фаза – служит либо матрицей, в которой диспергирована вторая, небиоактивная (полимерная фаза), либо наполнителем, распределенным в полимерной матрице. И в том, и в другом случае в материале реализуются свойства обеих фаз: с одной стороны – способность срастаться с живой костью или хрящом (биоактивная фаза), с другой стороны – эластичность и остеопластичность. Использование в хирургии костно-суставной системы биокерамических материалов для пластики дефектов суставного хряща невозможно из-за наблюдающихся эффектов его продавливания и отсутствия эластичности.

Известные композиционные материалы на основе полиэтилена высокой плотности и гидроксилapatита и полиэтилена с полистиролом, на поверхность которых методом кристаллизации наносится слой керамического покрытия, требуют длительного и сложного процесса структурирования. Это делает невозможным их использование непосредственно на операционном столе [1 – 3].

Для пластики дефектов суставного хряща разработан композиционный материал, представляющий собой полимерную матрицу на основе полиакриловой

© С.П. Кривилева, А.Н. Рассоха, 2014

кислоты и полиэтиленоксида, с равномерно распределенным в ней дисперсным неорганическим наполнителем на основе фосфатов кальция ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и др.) [4 – 6].

Тонкодисперсные неорганические порошки фосфатов кальция получали “мокрым” способом из растворов или твердофазовым синтезом с последующим измельчением; в качестве исходного сырья использовали CaO , CaF_2 , ортофосфорную кислоту марок ч, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ марок чда. Идентичность, фазовая чистота и ориентация соединений подтверждались рентгенофазовым, рентгеноструктурным и электронно-микроскопическим анализами. В качестве отвердителя для безобжиговых композиций использовали полиакриловую кислоту средней молекулярной массы 2500 (45 % водный раствор) и полиэтиленоксид молекулярной массы 1400 – 1600.

Свежеосажденный аморфный $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, также как и его α -модификация, по своей природе является апатитным и его формула может быть записана как $\text{Ca}_9 \square (\text{PO}_4)_6 \square_2$, если \square – вакансия.

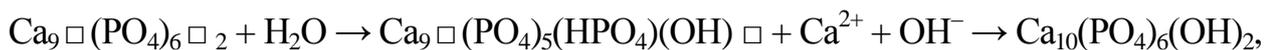
В присутствии воды происходит частичный гидролиз и вещество становится кристаллическим гидроксилapatитом нестехиометрического состава



Его каналы только на половину заполнены группами OH^- . В дальнейшем при длительном нахождении в физиологической среде организма, содержащий как воду, так и ионы Ca^{2+} нестехиометрический гидроксилapatит, поглощая ионы OH^- и Ca^{2+} , превращается в кристаллический гидроксилapatит стехиометрического состава:



Таким образом, образование гидроксилapatита из $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ может быть представлено следующей схемой:



или



Стехиометрия и нестехиометрия гидроксилapatита зависит от отношения Ca/P в его кристаллической решетке; стехиометрический гидроксилapa-

тит имеет отношение $\text{Ca/P} = 1,67$, а у нестехиометрического гидроксилатапата это отношение имеет отклонение от 1,67.

Макроскопическая структура тонкодисперсной частицы продукта твердофазного синтеза, состоящей во внутренней части из негидратируемой β -модификации трехкальциевого фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и внешней сферы из гидратируемой α -формы этого же соединения, позволяет формировать структуру композита на трех уровнях: в объеме полимерного связующего, в межфазном слое и в примыкающих к нему областях полимерной матрицы, а также внутри дисперсного наполнителя.

В результате гидратационных процессов на границе раздела фаз, в которых принимают участие α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, вода и часть кабротильных групп полиакриловой кислоты, формируется органоминеральная межфазная область, характеризующаяся высокой прочностью и стабильностью размеров (т.е. имеет место существенное снижение усадки при формировании композита) и свойств. При этом в гидратационных процессах участвует эквимолекулярное количество воды, имеющейся в системе, в результате чего полимерное связующее практически полностью освобождается от влаги.

Разработан метод стерилизации гибридного полимеркерамического композита. Возможность использования разработанного материала в качестве искусственного заменителя поврежденных хрящевых тканей сустава была исследована в условиях конкретных хирургических операций – при пластике травматических дефектов суставного хряща с последующим замещением патологических очагов разработанным биокompозитом. Для этой цели образцы материалов подсаживались животным (белым лабораторным крысам, кроликам) в суставный хрящ.

Оценка специфики перестройки и механизмов регенерации тканей в разные фазы репарационного процесса осуществлялась на основе клинкорентгенморфологических и биохимических анализов, выполненных на базе ЦНИЛ ХМИ, для чего животным в области коленного и тазобедренного суставов зубным бором диаметром 4 мм производили транскортикальные дефекты в виде цилиндрических отверстий заполняли их образцами гибридных полимеркерамических композитов. Кинетика биодеструкции изучалась с помощью электронно-микроскопических и гистологических исследований. Было установлено, что при имплантации разработанного композиционного материала происходит новообразование суставного хряща с восстановлением исходных гистологических структур (рис. 1).

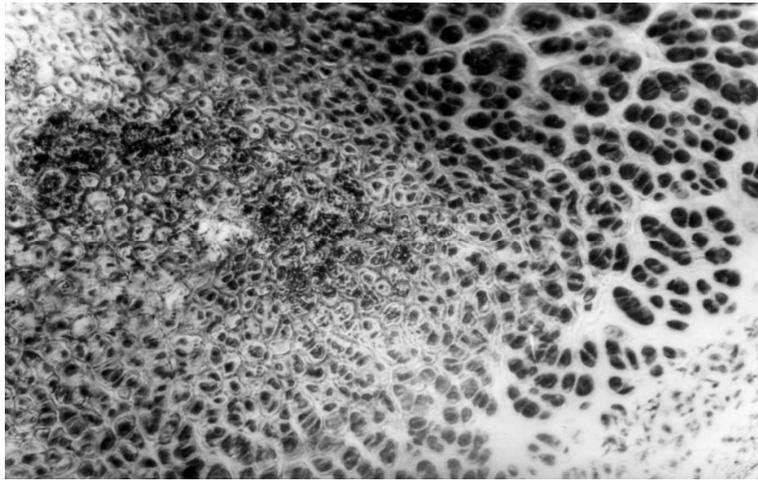


Рис. 1. Формирование регенерата при использовании в качестве материала керамики на основе трехкальциевого фосфата в композиции с полимерным связующим. Поля новообразованного хряща; хрящевые клетки различной степени зрелости – 14 сутки ($\times 80$).

Никаких признаков общей интоксикации при этом не обнаруживается, местное гистологическое действие не проявляется.

Разработанный материал прошел полный комплекс токсиколого-гигиенических испытаний: программа исследований предусматривала проведение острого, подострого и хронического опытов, оценку влияния разработанного материала на иммунобиологическую реактивность организма и определение способности вызывать отдаленные последствия – мутагенность, гонадотоксичность и эмбриотоксичность при его поступлении в организм, характеристику кумулятивных свойств, изучение его кожно-раздражающего, кожно-резорбтивного и сенсибилизирующего действия, а также хронического влияния на организм. Влияние исследуемого материала на организм изучалось на теплокровных животных (белых крысах, белых мышах, морских свинках и кроликах) при различных путях его поступления в организм, определялись параметры токсичности, класс опасности, видовая и тепловая чувствительности и клиническая картина отравления. Изучалось также влияние материала на гормональный статус и иммунобиологическую реактивность организма, изменение морфологической картины периферической крови и динамика окислительно-восстановительных процессов при его использовании. Определялось содержание микроэлементов – меди, цинка, железа, калия, натрия, кальция, магния и фосфора в органах и тканях – крови, печени, почках, сердце, селезенке, головном мозге, надпочечниках подопытных животных. Установлено, что разработанный материал относится к малотоксичным, малоопасным веществам со слабо выраженными кумулятивными свой-

ствами; он не обладает кожно-раздражающими, кожно-резорбтивными свойствами, а также гонадодотоксическими, эмбриотоксическим, цитотоксическим, мутагенным и тератогенным эффектами.

Выводы:

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование гибридного полимеркерамического композиционного материала на основе фосфатов кальция для восполнения дефектов суставного хряща обеспечивает замещение поврежденной и рост молодой хрящевой ткани с последующей биодеструкцией композита и восстановлением исходных структур хряща, не оказывая при этом токсического действия.

Имплантация композита достаточно благоприятна для организма, что позволит полностью восстановить утраченные функции сустава.

Список литературы: 1. Саркисов П.Д. Биоактивные неорганические материалы для костного эндопротезирования // Техника и технология силикатов / П.Д.Саркисов, Н.Ю. Михайленко, Е.Е. Строганова. – 1994. – № 2. – С. 5 – 10. 2. Hench L.L. Bioceramics: from Concept to Clinic / L.L. Hench // J. Am. Ceram. Soc. – 1991.– № 74. – P. 1487 – 1510. 3. Li P. In vitro and in vivo. Calcium Phosphate induction on Gel Oxides / P. Li. – Leiden: Offsetdrukkerij Haveka B.V., Alblasseerdam, 1993. – 159 p. 4. Kokubo T. Surface chemistry of bioactive glass-ceramics / T. Kokubo // J. Non-cryst. Solids. – 1990. – № 120. – P. 138 – 151. 5. Kokubo T. Bioactive glass-ceramics: properties and application / T. Kokubo // Biomaterials. – 1991. – № 12. – P. 156 – 163. 6. Пат. №17260 Україна, МПК⁷ C08L33/02. Полімерна композиція / Кривільова С.П., Рассоха О.М., Жуков В.І., заявник і потентувальник ТОВ “МЕНАТЕП-РЦБ”, заявл. 31.05.95; опубл. 01.04.97, Бюл. № 23.

Bibliography (transliterated): 1. Sarkisov P. D. Bioactive inorganic materials for bone endoprosthesis // Technique and Technology of Silicates / P.D. Sarkisov, N.Y. Mikhailenko, Ye.Ye. Stroganov. – 1994. – № 2. – P. 5 – 10. 2. Hench L.L. Bioceramics: from Concept to Clinic / L.L. Hench // J. Am. Ceram. Soc. – 1991.– № 74. – P. 1487 – 1510. 3. Li P. In vitro and in vivo. Calcium Phosphate induction on Gel Oxides / P. Li. – Leiden: Offsetdrukkerij Haveka B.V., Alblasseerdam, 1993. – 159 p. 4. Kokubo T. Surface chemistry of bioactive glass-ceramics / T. Kokubo // J. Non-cryst. Solids. – 1990. – № 120. – P. 138 – 151. 5. Kokubo T. Bioactive glass-ceramics: properties and application / T. Kokubo // Biomaterials. – 1991. – № 12. – P. 156 – 163. 6. Pat. № 17260 Ukraine, IPC⁷ C08L33/02. Polymer compositions / Krivilyova S.P., Rassoha O. M., Zhukov B.I., applicant for a patent and patenter Ltd. “MENATEP-SM”, pend. 31.05.95; publ. 01.04.97, Bul. №. 23.

Поступила (Received) 20.10.14

О.Й. МІХЕДЬКІНА, канд. хім. наук, проф., НТУ «ХП»,
А.О. ЗАПОРОЖЕЦЬ, асп., НТУ «ХП»,
Л.В. КРИЧКОВСЬКА, д-р біол. наук, проф., НТУ «ХП»,
Ю.І. БУРЯК, канд. сіль.-хоз. наук, ст. наук. співр.,
Інститут рослинництва ім. В.Я. Юр'єва НААН, Харків,
І.І. КЛИМЕНКО, канд. сіль.-хоз. наук, ст. наук. співр., Інститут
рослинництва ім. В.Я. Юр'єва НААН, Харків,
О.С. ПЕЛИПЕЦЬ, ас., НТУ «ХП»,
І.В. ПЕРЕТЯТЬКО, асп., НТУ «ХП»

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ РІСТРЕГУЛЮЮЧОЇ АКТИВНОСТІ ЗАМІЩЕНИХ ПРОЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ НА ЖИТІ СОРТУ «ДІХАР»

Синтезовано ряд нових заміщених піролкарбонівих кислот та запропоновані технологічні підходи до виробництва ефективних стимуляторів росту рослин на їх основі. Virішені питання щодо розчинності цих сполук для використання їх в якості препаратів агрохімічного призначення. Фізіологічну активність сполук дослідили за ступенем впливу водних розчинів їх солей на енергію проростання та схожість некондиційного насіння жита сорту «Діхар» 2009 року. На підставі результатів проведених лабораторних досліджень достовірно виявлена активність запропонованих сполук, яка залежить як від природи самої сполуки, так і від специфіки сорту насіння.

Ключові слова: пірол, карбонова кислота, розчинність, фізіологічна активність, жито, енергія проростання, схожість насіння, регулятори росту рослин.

Вступ. Застосування синтетичних регуляторів росту стало суттєвим елементом інтенсифікації сучасних технологій виробництва продукції рослинництва. Згідно сучасним уявленням регулювання росту рослин здійснюється комплексом гормонів. Фітогормональною системою визначається характер процесів обміну, перерозподіл поживних речовин, накопичення біомаси рослиною в цілому і його окремими органами. У зв'язку з цим вплив на регуляторну систему, що забезпечує певні зміни в балансі тих чи інших метаболічних процесів, – найбільш ефективний спосіб контролю за формуванням врожаю. Подібний ефект досягається введенням в рослину регуляторів росту, переважна більшість яких аналоги природних сполук [1].

Тому важливим завданням для вирішення даного аспекту проблеми є по-

© О.Й. Міхедькіна, А.О. Запорожець, Л.В. Кричковська, Ю.І. Буряк, І.І. Клименко,
О.С. Пелипець, І.В. Перетяцько, 2014

шук нових сполук, які були б аналогами природних, та розробка технології виробництва ефективних регуляторів росту на їх основі. З літературних джерел відомо [2, 3], що пірольний цикл входить до структур молекул багатьох біологічно активних сполук, в тому числі і до природних, таких як, наприклад, хлорофіл, який має вплив на зростання та розвиток всіх видів рослин. Тому сполуки з таким фармакофором як пірольний цикл знаходять своє застосування і в агрохімії [4].

Синтез сполук та дослідження фізіологічної активності. Зважаючи на високу біологічну дію похідних піролу, ми синтезували ряд піролкарбонових кислот 1 – 6 та дослідили їх рістстимулюючу активність на культурі жита озимого.

Слід відмітити, що раніше нами були проведені дослідження з використанням сполук 2 – 4 в якості стимуляторів проростання на кондиційному насінні ячменю сортів «Фенікс», «Джерело» та значно застарілому насінні колекційного зразка «IR 7019» з фондів Національного центру генетичних ресурсів рослин України. Результати досліджень показали перспективу роботи по пошуку нових синтетичних сполук з подібними структурами. За результатами досліджень був отриманий патент України на корисну модель. Тому дана робота є логічним продовженням досліджень в цьому напрямку.

Синтез сполук 2 – 6 здійснювали конденсацією 4-ацетил-3,5-диметил-1*H*-пірол-2-карбонової кислоти 1 з ароматичними альдегідами в присутності водного розчину гідроксиду натрію (схема 1) [5]:

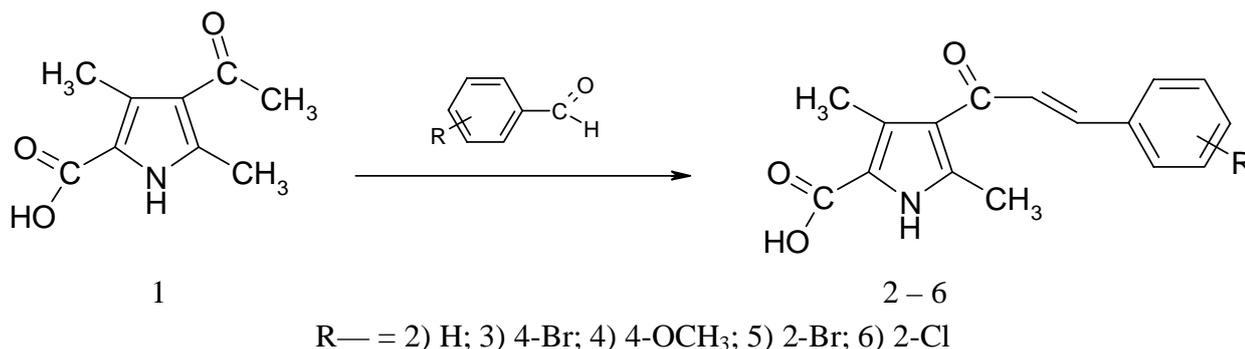


Схема 1 – Схема синтезу 4-арилакрилоїл-3,5-диметил-1*H*-пірол-2-карбонових кислот 2 – 6

Індивідуальність сполук 1 – 6 підтверджували методами тонкошарової хроматографії (ТШХ), склад – результатами елементного аналізу, а будову – методами ЯМР ¹H спектроскопії та маспектрометрії.

Сполуки 1 – 6 – кристалічні речовини, що мають добру розчинність в

багатьох органічних розчинниках і мало розчинні у воді.

Як відомо, для препаратів агрохімічного призначення важливою характеристикою є не тільки природа діючої речовини, але й розчинник, яким оброблюють рослини. Тому для подальших біологічних досліджень ми використовували водні розчини натрієвих солей цих сполук. Для обробки насіння готували розчини натрієвих солей карбонових кислот відповідних концентрацій шляхом розчинення еквівалентної кількості самих кислот та гідроксиду натрію у відповідній кількості води, що готувались безпосередньо перед дослідями.

Дослідження були проведені на дослідній базі Інституту рослинництва ім. В.Я. Юр'єва НААН в лабораторії насінництва та насіннезнавства.

Об'єктом дослідження було вибрано некондиційне насіння жита озимого 2009 року з вихідною схожістю 64 %. Ця культура на відміну від інших культур має високу морозостійкість і посухостійкість, відрізняється невибагливістю до попередників, може рости за підвищеної кислотності ґрунту, менш, ніж інші зернові культури, уражається хворобами, визначається значним вмістом в зерні білків (12,8 %) та вуглеводів (69,1 %), добре реагує на добриво та інші агротехнічні заходи [6]. Глибоко проникаюча в ґрунт коренева система і здатність до засвоєння поживних речовин, навіть у малодоступній формі, дозволяє вирощувати жито на ґрунтах з невисокою природною родючістю. Насіння жита озимого, поряд з іншими зерновими, при закритому зберіганні з низькою вологістю характеризується найменшим значенням періоду, упродовж якого зерно зберігає посівні, технологічні та продовольчі якості. Посівні властивості насіння визначаються енергією проростання та схожістю, які мають важливе значення в отриманні високих і сталих врожаїв [7]. Тому збереження цієї культури в генофонді ресурсів рослин є важливим, а дослідження щодо підвищення схожості насіння жита є актуальними.

Фізіологічну активність розчинів різних концентрацій сполук 1 – 6 визначали за ступенем їх впливу на енергію проростання та лабораторну схожість насіння жита озимого згідно з ДСТУ 4138-2002. Насіння низької життєздатності обробляли розчинами натрієвих солей сполук 1 – 6 в діапазоні кількості діючої речовини від N/128 до 4N, де N – теоретично обчислена оптимальна доза, що складає 0,09 г досліджуваної сполуки на 1 кг насіння, розчинених у 12 мл води.

Енергію проростання жита визначали на четвертий день досліду. Цей показник у значній мірі залежить від життєздатності насіння та визначає

швидкість його проростання. Значення енергії проростання впливає на врожайність цієї культури. Результати досліджень фізіологічної активності водних розчинів натрієвих солей сполук 1 – 6 на енергію проростання жита озимого наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Фізіологічна активність водних розчинів натрієвих солей сполук 1 – 6 на енергію проростання жита озимого, %

Сполука	1		2		3		4		5		6	
Контроль (вода)	55	100,0	55	100,0	55	100,0	55	100,0	55	100,0	55	100,0
4N	64	116,4	50	90,9	56	101,8	56	101,8	53	96,4	41	74,6
2N	62	112,7	47	85,5	59	107,3	64	116,4	56	101,8	51	92,7
N	61	111,0	49	89,1	57	103,6	64	116,4	47	85,5	57	103,6
N/2	58	105,5	49	89,1	60	109,1	61	111,0	57	103,6	58	105,5
N/4	66	120,0	49	89,1	55	100,0	66	120,0	52	94,5	61	111,0
N/8	62	112,7	50	90,9	55	100,0	63	114,5	58	105,5	57	103,6
N/16	62	112,7	52	94,5	49	89,1	66	120,0	57	103,6	55	100,0
N/32	62	112,7	52	94,5	49	89,1	67	121,8	63	114,5	58	105,5
N/64	57	103,6	54	98,2	59	107,3	69	125,4	52	94,5	55	100,0
N/128	59	107,3	48	87,3	57	103,6	67	121,8	61	111,0	54	98,2

Як видно з даних табл. 1, досліджувані речовини проявили різний стимулюючий ефект, як підвищуючи значення енергії проростання (3 – 25 %), так і зменшуючи ці показники (5 – 15 %) в порівнянні з контрольним зразком.

Схожість насіння жита визначали на сьомий день досліду. Це біологічна характеристика насіння, що означає здатність насіння за певний строк давати нормальні проростки в певних умовах пророщування. Цей показник здебільшого залежить від ступеня визрівання насіння тих чи інших культур. Результати досліджень фізіологічної активності водних розчинів натрієвих солей сполук 1 – 6 на схожість жита озимого наведені в табл. 2.

Статистичну обробку отриманих результатів проводили методом дисперсійного аналізу [8]. Результати досліджень достовірно на 3,5 %-ному рівні значимості. Точність досліду дорівнює 1,24 – 1,52 %. Значення найменшої істотної різниці (HP_{05}), що коливаються від 2,1 до 2,9 %, свідчать про істот-

ний вплив досліджуваних сполук на схожість насіння.

Таблиця 2 – Фізіологічна активність водних розчинів натрієвих солей сполук 1 – 6 на схожість жита озимого, %

Сполука	1		2		3		4		5		6	
Контроль (вода)	64	100,0	64	100,0	64	100,0	64	100,0	64	100,0	64	100,0
4N	74	115,6	60	94	68	106,3	61	95,3	66	103,1	50	78,2
2N	67	104,7	52	81,2	72	112,5	66	103,1	66	103,1	56	87,5
N	68	106,3	54	84,4	63	98,4	69	107,8	59	92,2	64	100,0
N/2	64	100,0	54	84,4	64	100,0	65	101,6	66	103,1	64	100,0
N/4	72	112,5	52	81,2	70	109,4	69	107,8	62	96,9	68	106,3
N/8	70	109,4	56	87,5	81	126,6	68	106,3	66	103,1	66	103,1
N/16	70	109,4	56	87,5	72	112,5	74	115,6	70	109,4	64	100,0
N/32	68	106,3	56	87,5	69	107,8	72	112,5	78	121,9	67	104,7
N/64	66	103,1	57	89	68	106,3	72	112,5	59	92,2	66	103,1
N/128	67	104,7	58	90,6	66	103,1	72	112,5	70	109,4	62	96,9
НІР ₀₅	2,9	–	2,1	–	2,8	–	2,7	–	2,3	–	2,5	–

За результатами проведених лабораторних дослідів достовірно виявлено фізіологічну активність сполук 1 – 6, яка залежить як від природи самої сполуки, так і від специфіки сорту насіння. Так, на некондиційному насінні жита озимого сорту «Діхар» з вихідною схожістю 64 % була виявлена їх сортоспецифічна реакція на передпосівну обробку насіння розчинами досліджуваних речовин 1 – 6 в діапазоні концентрацій від N/128 до 4N.

Як видно з даних табл. 2, досліджувані речовини проявили значний стимулюючий ефект при певних значеннях концентрацій. Вихідна піролкарбонова кислота 1 проявила біологічну активність в усіх варіантах дослідів, підвищуючи показник лабораторної схожості на 3 – 15 %.

Найбільш ефективно підвищували показники схожості насіння сполуки 3 та 5, які у фенольному радикалі містять атом бром у пара- та ортоположенні відповідно. Сполука 3 показала підвищення схожості насіння на 26 % при значенні концентрації діючої речовини N/8, а сполука 5 – при N/32. Інші досліджувані речовини (4 та 6) проявили різний діапазон значень лабораторної схожості, як підвищуючи її значення (на 1 – 15 %), так і зменшуючи цей

показник (на 3 – 22 %) в порівнянні з контрольним зразком. А сполука 2, що не містить у фенольному радикалі замісників, проявила більш інгібуючу дію, зменшуючи показники життєздатності насіння на 6 – 18 %.

Висновки.

Аналізуючи результати досліджень, слід відмітити, що вибрані речовини є перспективними для подальшої модифікації їх з ціллю пошуку водорозчинних та фізіологічно активніших синтетичних регуляторів росту рослин.

Запропоновано технологічні підходи до виробництва препаратів рістстимулюючої дії на основі заміщених піролкарбонових кислот. Проведені та проаналізовані результати досліджень рістрегулюючої активності всіх синтезованих сполук в умовах біологічної лабораторії. Найбільш перспективними є сполуки 3 та 5, які можуть бути рекомендовані для дослідження їх в польових умовах.

Висловлюємо подяку директору Інституту рослинництва ім. В.Я. Юр'єва НААН Кириченку Віктору Васильовичу за надану можливість проведення досліджень фізіологічної активності.

Список літератури: 1. *Блиновский И.К.* Разработка синергических смесей ретардантов на основе изучения механизма их действия / *И.К. Блиновский, Д.В. Калашиников, А.В. Кокурин* // Регуляторы роста растений. – 1990. – № 1. – С. 36 – 41. 2. *Chikhalia K.H.* Design, synthesis and evaluation of novel quinolyl chalcones as antibacterial agents / *K.H. Chikhalia, M.J. Patel, D.B. Vashi* // *Arkivoc.* – 2008. – № 13. – P. 189 – 197. 3. *Вовк М.В.* Синтез та рістрегулююча активність N-(1,3-тіазол-2-іл)-N'-(пірозол-4-іл) сечовини / [*М.В. Вовк, М.К. Братенко, В.О. Черноус та ін.*] // Журнал органічної та фармацевтичної хімії. – 2006. – Т. 4, № 4. – С. 63 – 66. 4. *Билина О.С.* Синтез пірольних аналогів халкону на основі 4-ацетил-3,5-диметил-1Н-пірол-2-карбонової кислоти та їх етилового естеру і дослідження їх активності як стимуляторів росту рослин / [*О.С. Билина, О.Й. Міхедькіна, О.В. Бібік та ін.*] // Журнал органічної та фармацевтичної хімії. – 2010. – Т. 8, № 3. – С. 76 – 80. 5. Патент № 40709 на корисну модель Україна, МПК 2009 C07C 45/00, A01N 37/42, A01N 43/34. 4-(3-арил-акрилоїл)-3,5-диметил-1Н-пірол-2-карбонової кислоти / *О.С. Билина, О.Й. Міхедькіна, О.В. Бібік, В.Г. Діндорого, Л.А. Луценко, Д.Т. Кожич*; заявник і патентовласник НТУ «ХП». – № u 2008 12624; заявл. 28.10.2008; опубл. 27.04.2009, Бюл. № 8. 6. *Єгоров Д.К.* Особливості селекції сортів та гібридів озимого жита / [*Д.К. Єгоров, В.А. Циганко, В.П. Дерев'янка та ін.*] // Збірник наукових праць Селекційно-генетичного інституту. – 2010. – Т. 16, № 56. – С. 104 – 109. 7. *Подпряттов Г.І.* Довговічність зерна озимого жита за різних режимів зберігання / *Г.І. Подпряттов, Н.О. Ящук* // Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. – 2010. – № 145. – С. 263 – 274. 8. *Доспехов Б.А.* Методика полевого опыта / *Б.А. Доспехов.* – М.: Агропромиздат, 1985. – 351 с.

Bibliography (transliterated): 1. *Blinovskiy I. K.* Razrabotka sinergiticheskikh smesey retardantov na osnove izucheniya mehanizma ih deystviya (Development of synergistic mixtures retardants based on the

study of the mechanism of their action) / *I.K. Blinovskii, D.V. Kalashnikov, A.V. Kokurin* // *Regulatori rosta rasteniy.* – 1990. – № 1. – P. 36 – 41 (in Russian). **2.** *Chikhalia K.H.* Design, synthesis and evaluation of novel quinolyl chalcones as antibacterial agents / *K.H. Chikhalia, M.J. Patel, D.B. Vashi* // *Arkivoc.* – 2008. – № 13. – P. 189 – 197. **3.** *Vovk M.V.* Sintez ta ristreguluycha aktivnist N-(1,3-tiazol-2-il)-N'-(piazol-4-il) sechovini (The synthesis and growth-regulating activity of N-(1,3-thiazol-2-il)-N'-(pyrazol-4-il) ureas) / [*M.V. Vovk, M.K. Bratenko, V.O. Chornous et. all*] // *Zhurnal organichnoy ta farmatsevtichnoy himiy.* – 2006. – Vol. 4, № 4. – P. 63 – 66 (in Ukrainian). **4.** *Bylina O.S.* Sintez pirolnih analogiv halkonu na osnovi 4-atsetil-3,5-dimetil-1H-pirol-2-karbonovoy kisloty i doslidzhennya yh aktivnosti yak stimulyatoriv rostu roslin (The synthesis of pyrrolic analogues chalcone on the basis of 4-acetyl-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carboxylic acid and its ethyl ester and investigation of their activity as plants growth stimulators) / [*O.S. Bylina, O.I. Mikhedkina, O.V. Bibik et. all.*] // *Zhurnal organichnoy ta farmatsevtichnoy himiy.* – 2010. – Vol. 8, № 3. – P. 76 – 80 (in Ukrainian). **5.** Patent № 40709 on Utility Model Ukraine, IPC 2009 S07S 45/00, A01N 37/42, A01N 43/34. 4-(3-aryl-akryloyil)-3,5-dimetil-1H-pyrrole-2-carboxylic acid / *O.S. Bylina, O.I. Mikhedkina, O.V. Bibik, V.G. Dindorogo, L.A. Lutsenko, D.T. Kozhich*; applicant and patent owner NTU «KPI». – № u 2008 12624; appl. 28.10.2008; publ. 27.04.2009, Bull. № 8. **6.** *Egorov D.K.* Osoblivosti selekcii sortiv ta gibridiv ozimogo zhita (Features selection varieties and hybrids of winter rye) / [*D.K. Egorov, V.A. Gypsy, V.P. Derevyanko et. all*] // *Zbirnic naukovih prats Seleksiyno-genetichnogo institutu.* – 2010. – Vol. 16 (56). – P. 104 – 109 (in Ukrainian). **7.** *Podpryatov G.I.* Dovgovichnist zerna ozimogo zhita za riznih rezhimiv zberigannya (Durability of winter rye grain under different storage modes) / *G.I. Podpryatov, N.A. Yashchuk* // *Naukoviy visnik Natsionalnogo universitetu bioresursiv i prirodokoristuvanya* – 2010. – № 145. – P. 263 – 274 (in Ukrainian). **8.** *Dospehov B.A.* Metodika polevogo opita (Technique of field experience) / *B.A. Dospehov* // *Moscow: Agropromizdat, 1985.* – 351 p. (in Russian).

Поступила (Received) 20.10.14

А.В. СУВОРИН, докт. техн. наук, доц., ТИ ВНУ им. В. Даля,
Северодонецк,

В.А. ЛОБОЙКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,

А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

А.Г. ШУТИНСКИЙ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,

В.А. СУВОРИН, ЧАО «Северодонецкий ОРГХИМ», Северодонецк

ВЛИЯНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ОТРАБОТАННЫМИ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Приведены результаты исследований влияния концентрации азотной кислоты на состав продуктов ее взаимодействия с металлическим кобальтом в интервале температур 20 – 25 °С. Установлены интервалы концентраций азотной кислоты, при которых в качестве побочных продуктов взаимодействия преимущественно образуются нитрат аммония, азот и оксиды азота (I, II, IV). Определена область концентраций азотной кислоты, в которой при взаимодействии с кобальтом наблюдаются минимальные потери связанного азота. Показано, что доля реакций, приводящих к образованию NO и NO₂ как побочных продуктов при концентрации азотной кислоты более 10 %, превышает 15 % и в условиях совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса в системе с кобальтсодержащим катализатором достижение такой концентрации азотной кислоты не целесообразно.

Ключевые слова: Металлический кобальт, азотная кислота, концентрация, продукты взаимодействия, доля реакции, оксиды азота, азот, нитрат аммония.

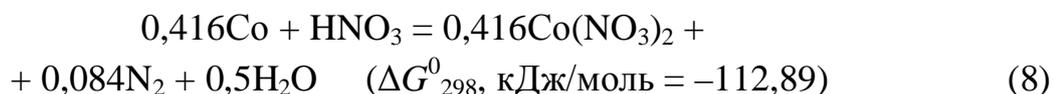
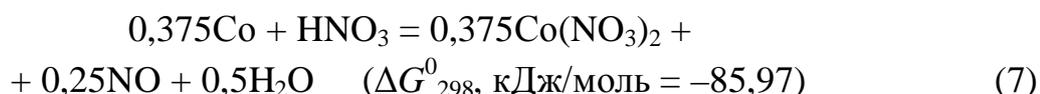
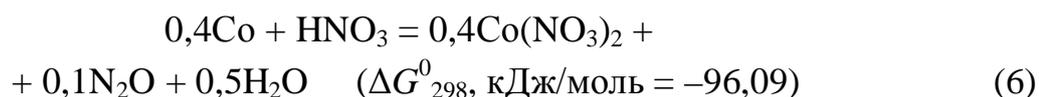
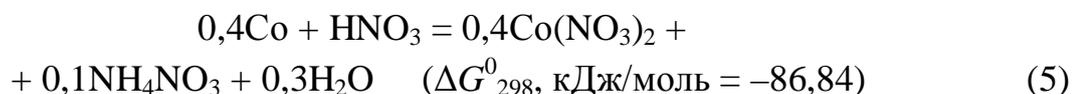
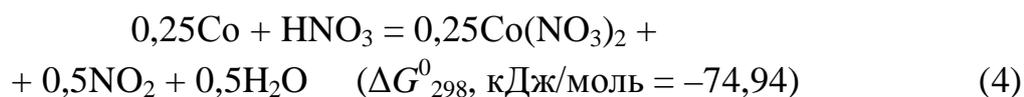
Введение. Совмещенный процесс хемосорбции оксидов азота NO и NO₂ из их смеси с воздухом и экстракции металлов из катализатора в водный раствор, находящийся в контакте с отработанным катализатором и являющийся одновременно хемосорбентом и экстрагентом, лежит в основе разрабатываемой ресурсосберегающей технологии утилизации отработанных катализаторов и отходящих нитрозных газов производств катализаторов [1]. Однако механизм этого совмещенного процесса остается до конца невыясненным.

Теоретическое обоснование. Предполагаем двухстадийный механизм процесса: первая стадия – образование азотной кислоты при хемосорбции NO и NO₂ водой и последующая – взаимодействие оксида кобальта (II) отработанного катализатора с образовавшейся кислотой, сопровождающееся экстракцией Co(NO₃)₂ в объем жидкой фазы по реакциям (ΔG^0_{298} , кДж/моль):

© А. В. Суворин, В.А. Лобойко, А.С. Савенков, А.Г. Шутинский, В.А.Суворин, 2014



Однако в отработанных катализаторах, например гидрирования адипонитрила Н2-90, кроме оксида присутствует и металлический кобальт. Доля металлического кобальта из всех кобальтсодержащих фаз, в зависимости от условий пассивации катализатора перед выгрузкой из реактора является переменной величиной и может достигать практически 100 %. Как показано термодинамическими расчетами [2], а также по аналогии с исследованными никель-содержащими системами [3], наличие металлического кобальта в катализаторе может привести к образованию побочных продуктов восстановления азотной кислоты, имеющих степень окисления азота от -3 до +4. В системе протекают следующие реакции:



В этой связи важно оценить фактический выход продуктов восстановления азотной кислоты металлическим кобальтом.

Результаты эксперимента. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Азот из баллона подавался в реактор-растворитель 1, снабженный полый самовсасывающей мешалкой и термостатом (на рисунке

не показан). Азот, пройдя через слой суспензии и содержащий газообразные продукты взаимодействия металлического кобальта с азотной кислотой, подавался последовательно в каплеуловитель 2, осушитель 3 (заполнен CaCl_2), проботборную колбу 4 и барботеры 5 и 6, заполненные 5%-ным раствором H_2O_2 и предназначенные для санитарной очистки газов. Расход газа контролировался по расходомеру 7.

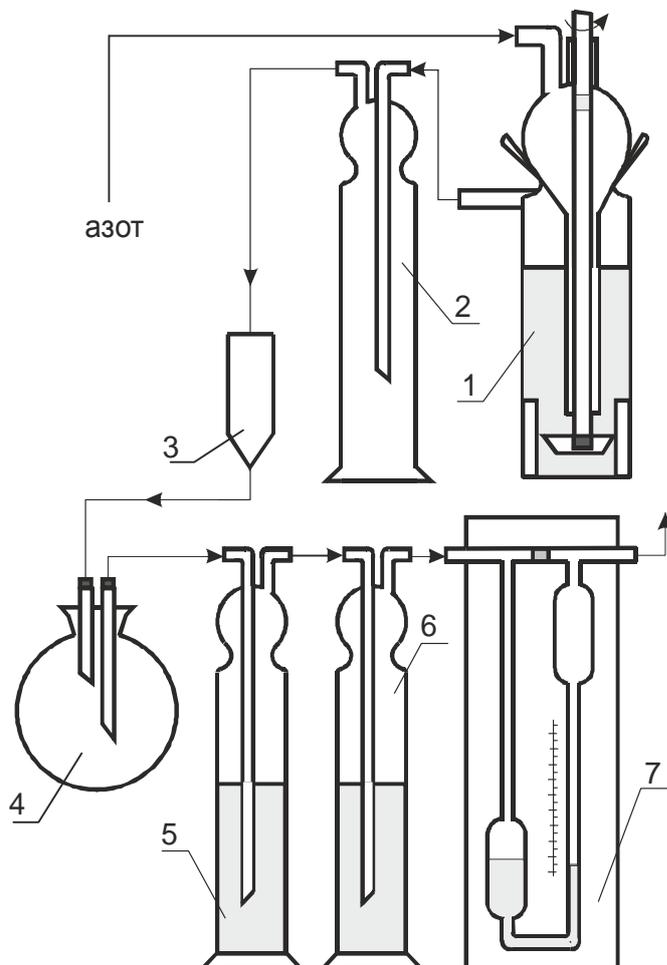


Рис. 1 – Схема экспериментальной установки: 1 – реактор-растворитель с полый самовсасывающей мешалкой; 2 – каплеуловитель; 3 – осушитель (хлоркальциевая трубка); 4 – проботборная колба; 5, 6 – емкости для санитарной очистки газа; 7 – расходомер.

Для экспериментов использовали порошкообразный металлический кобальт марки ПК1-у (по ГОСТ 9721-79) со средним размером частиц на уровне 5 мкм и растворы азотной кислоты с диапазоном значений концентрации 0,058 ÷ 26,1 масс. %. Эти растворы кислоты готовились из 65 %-ной азотной кислоты квалификации *чда* по ГОСТ 4467-77 разбавлением глубоко обессоленной водой с электропроводностью не более 300 мСм/м.

Суспензии были приготовлены из 0,4 дм³ кислоты соответствующей

концентрации и кобальта, количество которого рассчитывали исходя из не менее, чем 5-ти кратного избытка HNO_3 по реакции (4) выдерживали, перемешивая при температуре $23 \div 25$ °С, до момента замедления прироста концентрации Co^{2+} в растворе (8 ÷ 10 часов от начала эксперимента).

Эксперименты проводили при непрерывной продувке системы азотом с расходом $0,06 \div 0,6$ м³/час. Жидкую фазу периодически отбирали из реактора 1 и анализировали на содержание Co^{2+} и NH_4NO_3 с использованием известных методик [4]. Газовую фазу после осушки в осушителях (хлоркальциевые трубки) отбирали из пробоотборной колбы 4 в вакуумированные газовые пипетки и анализировали на содержание N_2O хроматографически по методике [5]. Содержание NO и NO_2 анализировали с помощью газоанализаторов ОКСИ-5М-4Н и Riken keiki (Model SC-7). Результаты анализа состава газовой и жидкой фаз трех параллельных групп опытов для каждой суспензии приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав газовой и жидкой фаз при растворении металлов в HNO_3

Концентрация HNO_3 , масс. %	Интервал времени $\Delta\tau$, час	ΔC в жидкой фазе, г/л		Газовая фаза, об. %		
		NH_4NO_3	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	N_2O	NO	NO_2
0,058	3 ÷ 5	0,00011	0,0001	отс.	отс.	отс.
0,58	2 ÷ 5	0,00178	0,0163	отс.	отс.	отс.
1,16	2 ÷ 4	0,0069	0,0661	отс.	отс.	отс.
5,8	1,2 ÷ 2,5	0,051	0,693	отс.	отс.	отс.
8,7	1,2 ÷ 2,5	0,109	1,637	0,0495	отс.	отс.
14,5	0,5 ÷ 2	0,302	6,377	0,00026	0,037	0,028
26,1	2 ÷ 4,5	0,116	6,273	отс.	0,0068	0,0245

В общем процессе образования $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в растворах, доли реакций, протекающих с образованием побочного продукта NH_4NO_3 (η_1) и побочных продуктов N_2O , NO и NO_2 (η_3 , η_4 и η_5 соответственно) рассчитывали по формулам:

$$\eta_1 = \frac{\Delta C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \cdot 182,9}{\Delta C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2} \cdot 20} \quad (9)$$

$$\eta_i = \frac{C_{\text{гi}} \cdot V_{\text{г}} \cdot \Delta\tau \cdot M_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}}{100 \cdot 22,4 \cdot \Delta C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2} \cdot V_{\text{п}} \cdot n_i}, \quad (10)$$

где $\Delta C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ и $\Delta C_{\text{Co}(\text{NO}_3)_2}$ – изменение концентрации нитрата аммония и нитрата кобальта в растворе за промежуток времени Δt , г/л; 182,9 – молекулярная масса $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; $20 = 80 \cdot 0,25$ – произведение молекулярной массы NH_4NO_3 и стехиометрического отношения $\text{NH}_4^+/\text{Co}^{2+}$ по реакции (5); C_{2i} – концентрация газа, об.%; V_2 – расход азота на продувку системы, м³/час; V_p – объем жидкой фазы, м³; n_i – стехиометрическое отношение $\text{NO}_x/\text{Co}^{2+}$ по реакциям (6), (7) и (4), соответственно: ($n_{\text{N}_2\text{O}} = 0,25$), ($n_{\text{NO}} = 0,667$) и ($n_{\text{NO}_2} = 2$).

В данных условиях доли реакций образования $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в растворе, протекающих с образованием побочного продукта N_2 по реакции (8) рассчитывались из балансового уравнения:

$$\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4 + \eta_5 = 1 \quad (11)$$

Результаты расчетов представлены зависимостями на рис. 2.

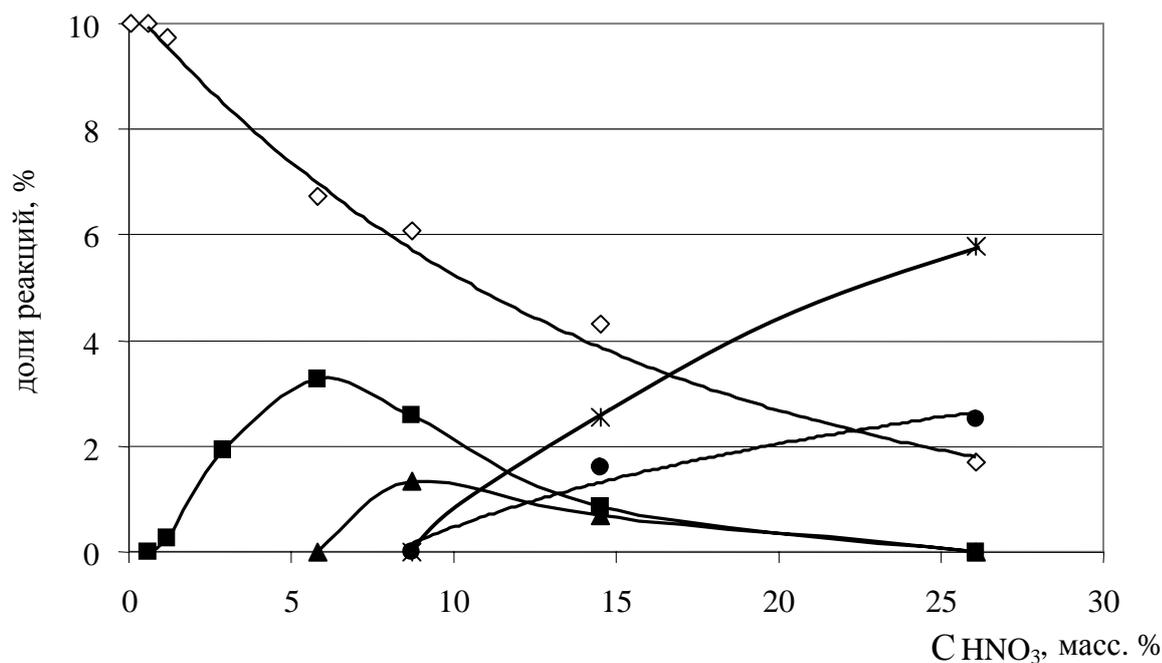


Рис. 2 – Зависимость доли реакций образования побочных продуктов взаимодействия Co с азотной кислотой от ее концентрации: побочные продукты: \diamond – NH_4NO_3 ; \blacksquare – N_2 ; \blacktriangle – N_2O ; \bullet – NO ; $*$ – NO_2 .

Выводы.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- процесс взаимодействия металлического кобальта с азотной кислотой в области $0,06 \div 0,1$ масс. % протекает по реакции, сопровождающейся обра-

зованием в качестве побочного продукта только NH_4NO_3 , а в области концентраций >1 масс. % – NH_4NO_3 и газообразных продуктов.

- в интервале концентраций HNO_3 $0,06 \div 26$ масс. %, характерном для совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса имеет место потеря исходного связанного азота в количестве $18 \div 35$ %;

- минимальные потери связанного азота наблюдаются в области концентраций HNO_3 $0,5 \div 1,6$ масс. %;

- в области концентраций $\text{HNO}_3 >10\%$ масс имеет место высокий выход NO и NO_2 , как продуктов восстановления кислоты, и поэтому в этой области нельзя ожидать большой степени хемосорбции NO_x в совмещенном хемосорбционно-экстракционном процессе.

Учет этих данных позволяет с одной стороны регулировать содержание NH_4NO_3 в растворе азотнокислого кобальта, а с другой – воздействовать на потерю связанного азота в совмещенном процессе хемосорбции NO_x и экстракции Co^{2+} из отработанных кобальт-содержащих катализаторов.

Список литературы: 1. Суворин А.В. Промышленный круговорот катализаторов / А.В. Суворин, В.А. Суворин // Вісник східноукраїнського державного університету. – 2000. – № 4. – С. 209 – 215. 2. Суворин А.В. Термодинамическая оценка совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота и экстракции металлов из отработанных катализаторов / [А.В. Суворин, М.В. Суворина, А.Д. Доценко, А.С. Савенков] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2006. – № 11. – С. 86 – 90. 3. Дорофеева Н.М. Исследование процесса получения нитрата никеля [Н.М. Дорофеева, И.И. Калиниченко, А.Н. Мунькин и др.] // Химическая промышленность. – 1974. – № 8. – С. 43 – 46. 4. Клещев Н.Ф. Аналитический контроль в основной химической промышленности / [Н.Ф. Клещев, Т.Д. Костыркина, Г.С. Бескова, Е.Т. Моргунова]. – М.: Химия, 1992. – 272 с. 5. Методика определения объемной доли закиси азота хроматографическим методом. – Северодонецк: ЗАО «Северодонецкое объединение азот», 2005. – 18 с.

Bibliography (transliterated): 1. Suvorin A.V. Promyshlennyy krugovorot katalizatorov (Industrial catalysts cycle) / A.V. Suvorin, V.A. Suvorin // Visnyk skhidnoukrajinskoho derzhavnoho universytetu. – 2000. – № 4. – P. 209 – 215. (in Russian) 2. Suvorin A.V. Termodinamicheskaya ocenka sovmeshchonnogo processa hkemosorbicii oksidov azota i ekstrakcii metallov iz otrabotannykh katalizatorov (Thermodynamic evaluation of the combined process of chemisorption of nitrogen oxides and the extraction of metals from spent catalysts) / [A.V. Suvorin, M.V. Suvorina, A.D. Docenko, A.S. Savenkov] // Visnyk NTU “KhPI”. – 2006. – № 11. – P. 86 – 90. (in Russian) 3. Doropheyeva N.M. Issledovaniye processa polucheniya nitrata nikelia (Investigation of the process of obtaining nickel nitrate) / [N.M. Doropheyeva, I.I. Kalinichenko, A.N. Munkin i dr.] // Khimicheskaiya promyshlennost – 1974. – № 8. – P. 43 – 46. (in Russian). 4. Kleshev N.Ph. Analiticheskyy kontrol v osnovnoy khimicheskoy promyshlennosti (Analytical control of the basic chemical industry) / [N.Ph. Kleshev, T.D. Kostyrkina, G.S. Beskova, E.T. Morgunova]. – Moskow: Khimiya, 1992. – 272 p. (in Russian). 5. Metodika opredeleniya ob'yomnoy doli zakisi azota khromatographicheskim metodom (Method of determining the volume fraction of nitrous oxide by chromatographic method) – Severodonetck: ZAO «Severodonetckoye ob'jedineniye azot», 2005. – 18 p. (in Russian).

А.В. СУВОРИН, д-р техн. наук, доц.,
ТИ ВНУ им. В. Даля, Северодонецк

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОВМЕЩЕННОГО ПРОЦЕССА ХЕМОСОРБЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА (II, IV) И ЭКСТРАКЦИИ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В статье, на основании известных закономерностей химико-технологических процессов, представлен вывод математической модели совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота (II, IV) и экстракции металлов в водный раствор из орошаемого абсорбентом стационарного слоя отработанного механически высокопрочного катализатора. Модель учитывает процессы взаимодействия оксидов азота и воды с образованием азотной кислоты, а также ее последующее взаимодействие с реакционно-способными компонентами отработанных катализаторов и экстракцию образовавшихся нитратов металлов в водный раствор.

Ключевые слова: отходящие газы, оксиды азота, отработанные катализаторы, хемосорбция, экстракция, совмещенный процесс, математическая модель.

Введение. Анализ способов получения традиционного катализаторного сырья показывает [1], что совместная утилизация отходящих нитрозных газов и отработанных катализаторов с получением товарных растворов нитратов металлов, позволяет до 87 % увеличить степень использования сырья и до 30 % снизить себестоимость катализаторов. Для проведения технологических расчетов совмещенных процессов подобного рода необходима математическая модель, позволяющая рассчитать изменение во времени компонентного состава трехфазной системы, подходы к разработке которой рассмотрены в данной статье.

Вывод математической модели. Для вывода математической модели совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса рассмотрим с использованием основных закономерностей, изложенных, например, в [2 – 4] колонный барботажный аппарат с орошаемой насадкой, часть компонентов которой химически взаимодействуют с жидкой фазой. Схема процесса для вывода математической модели представлена на рис. 1.

Площадь сечения F постоянна по высоте. Порозность слоя насадки – ε , газосодержание свободного от насадки объема – φ . Таким образом, площадь для прохода газа составит $F \cdot \varepsilon \cdot \varphi$, а площадь для прохода жидкости – $F \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varphi)$. За начало координат выбран верх колонны.

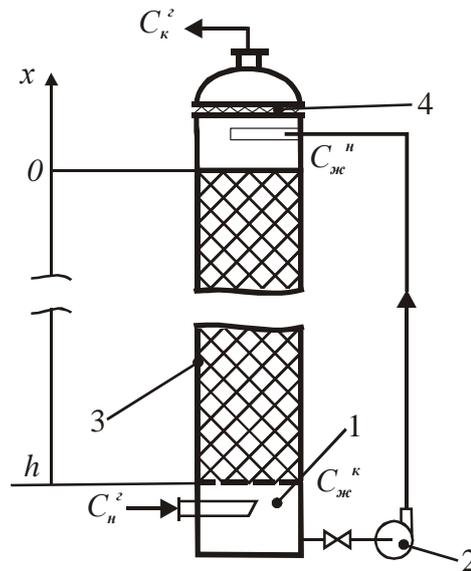


Рис. 1 – Схема установки к выводу математической модели: 1 – куб колонны; 2 – циркуляционный насос; 3 – орошаемая насадка, представленная гранулами отработанного катализатора; 4 – верх колонны с каплеотбойником.

При расходе жидкости $V_{ж}$ [м³/час] плотность орошения составит $U_{жс} = \frac{V_{ж}}{F \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varphi)}$ [м/час], при расходе газа $V_{г}$ [м³/час], соответственно, $U_{гс} = \frac{V_{г}}{F \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varphi)}$ [м/час]. В элементарном участке колонны, расположенном на расстоянии от ℓ до $\Delta\ell$ от верха содержание i -компонента среды составит:

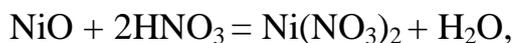
- в жидкой фазе – $F \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varphi) \cdot \Delta\ell \cdot C_i^ж$ [моль];
- в газовой фазе – $F \cdot \varepsilon \cdot \varphi \cdot \Delta\ell \cdot C_i^г$ [моль];
- в твердой фазе – $F \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varphi) \cdot \rho_n \cdot \Delta\ell \cdot x_i$ [кг];

где: $C_i^ж$ и $C_i^г$ – концентрации компонента, соответственно, в жидкой и газовой фазе [моль/м³]; x_i – концентрации компонента в твердой фазе [масс. доли]; ρ_n – плотность монолита насадки [кг/м³].

За время $\Delta\tau$ изменение содержания компонента m в рассматриваемом участке за счет всех происходящих процессов составит:

$$m = \left[F \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varphi) \cdot D_{жс} \cdot \frac{\partial C_i^ж}{\partial \ell} + F \cdot \varepsilon \cdot \varphi \cdot D_{гс} \cdot \frac{\partial C_i^{г\text{аз}}}{\partial \ell} + \frac{F \cdot \varepsilon \cdot (1 - \varphi) \cdot \Delta\ell}{M_i} \cdot \rho_n \cdot \frac{\partial x_i}{\partial \tau} \right] \cdot \Delta\tau$$

Это общее математическое описание конкретизируется в данном случае к экстракции $Ni(II)$ из отработанного катализатора типа ГИАП-3-6Н. Скорость взаимодействия, например, оксида никеля в твердой фазе с азотной кислотой по реакции



определяется кинетическим уравнением, выведенном [5] для случая растворения твердых тел по принципу "сжимающейся сферы" при наличии химической реакции 1-го порядка:

$$\omega_1 = \frac{d\alpha}{d\tau} = 3k'(1-\alpha)^{2/3}, \quad (1)$$

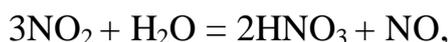
где α – степень извлечения $Ni(II)$, [доли единицу]; k' – константа скорости, зависящая от начального размера гранул и концентрации HNO_3 в растворе.

При постоянной по высоте и во времени концентрации HNO_3 уравнение (1) интегрируется:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k'\tau, \quad (2)$$

что позволяет рассчитать время τ , необходимое для достижения требуемой степени извлечения. В соответствии с проведенными исследованиями, при $T = 20 \div 45$ °С, $C_{NOx}^{нач} = 0,1 \div 1$ об. % и размере гранул катализатора 16×16 мм (ГИАП-3-6Н), $k' = 0,016$ час⁻¹.

Относительное постоянство концентрации HNO_3 в рассматриваемой модели, может быть обеспечено только по высоте за счет интенсивной циркуляции орошаемой жидкости, а по времени эта концентрация будет непрерывно нарастать. Азотная кислота образуется при взаимодействии NO_2 с водой по реакции:



скорость которой $\left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{час}} \right]$, отнесенная к единице поверхности раздела газ-жидкость определяется уравнением [6]:

$$U_{\text{NO}_2} = b \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_4} = b \cdot K \cdot C_{\text{NO}_2}^2, \quad (3)$$

где K – константа равновесия, равная отношению $C_{\text{N}_2\text{O}_4} : C_{\text{NO}_2}^2$; b – коэффициент, составляющий $1,2 \div 4,8$ м/час при 25 °С и $6 \div 9$ м/час при 45 °С и числе Рейнольдса в пределах $1200 \div 3000$ для газа и $100 \div 600$ для жидкости [6].

Распределение концентрации кислоты по высоте определяется из балансового уравнения:

$$\frac{\partial C_{\text{HNO}_3}}{\partial \tau} + U_{\text{ж}} \frac{\partial C_{\text{HNO}_3}}{\partial h} + 2\omega_1 \cdot \frac{\gamma_1}{1 - \varepsilon} - 2\omega_2 \cdot S_{\text{уд.}} = 0 \quad (4)$$

где $U_{\text{ж}} = \frac{V_{\text{ж}}}{F}$ – плотность орошения насадки за счет циркуляции жидкости с расходом $V_{\text{ж}}$ при площади сечения аппарата F ; γ_1 – насыпная плотность насадки $\left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right]$; ε – порозность засыпки насадки; $S_{\text{уд.}}$ – удельная поверхность раздела фаз газ-жидкость, отнесенная к единице объема аппарата $\left[\frac{\text{м}^2}{\text{м}^3} \right]$.

Начальное условие уравнения (5) $\tau = 0$; $C_{\text{HNO}_3} = C_0$. Граничное условие определяется из условия циркуляции:

$$C_{\text{HNO}_3}^0(\tau) = C_{\text{HNO}_3}^{\text{H}}(\tau - \Delta\tau), \quad (5)$$

где $\Delta\tau$ – время задержки жидкости в колонне; $\Delta\tau = \frac{V_{\text{апп}}}{V_{\text{ж}}}$, "0" и "H" – верхние индексы, относящиеся к верху и низу колонны.

Скорость образования азотной кислоты по уравнению (3) зависит от парциального давления NO_2 , которое определяется из балансового уравнения:

$$\frac{\partial P_{\text{NO}_2}}{\partial \tau} - U_{\text{г}} \cdot \frac{\partial P_{\text{NO}_2}}{\partial h} + (\omega_2 - \omega_3) \cdot S_{\text{уд.}} \cdot R \cdot T = 0 \quad (6)$$

где ω_3 – скорость реакции $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{NO}_2$, определяющаяся уравнением:

$$-\frac{dC_{\text{NO}}}{d\tau} = \frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

Аналогично, парциальное давление NO определяется из уравнения:

$$\frac{\partial P_{\text{NO}}}{\partial \tau} - U_{\text{газ}} \cdot \frac{\partial P_{\text{NO}}}{\partial h} + (\omega_3 - \omega_2) \cdot S_{\text{уд.}} \cdot R \cdot T = 0 \quad (7)$$

Парциальное давление кислорода можно считать постоянным, поскольку $C_{\text{NO}_x}^{\text{нач}} = 0,1 \div 1$ об. %. Знак " - " перед произведением $U_{\text{г}} \cdot \frac{\partial P_{\text{NO}_2}}{\partial h}$ в уравнении (6) обусловлен режимом противотока в рассматриваемой системе, а также выбором за начало координат верха колонны. Начальные условия для уравнений (4) и (6): $\tau = 0$; $P_{\text{NO}_2} = P_{\text{NO}_2}^0$; $P_{\text{NO}} = P_{\text{NO}}^0$. Граничное условие: $h = H$; $P_{\text{NO}_2} = P_{\text{NO}_2}^0$; $P_{\text{NO}} = P_{\text{NO}}^0$ ($P_{\text{NO}_2}^0$ и P_{NO}^0 – концентрация оксидов азота во входном газе). Принципиально, в качестве критерия для оценки граничного условия по конечной концентрации оксидов азота, может быть использовано уравнение:

$$C_{\text{вых.}} = C_{\text{вх.}} \left(0,156 + 1,173 \cdot 10^{-3} C_{\text{Ni}} \right),$$

выведенное по результатам испытаний опытно-промышленной установки и отражающее зависимость конечной концентрации оксидов азота от их начальной концентрации и концентрации нитрата никеля в абсорбенте [7].

В составлении уравнений теплового баланса нет необходимости, поскольку, исходя из результатов испытаний на укрупненной лабораторной установке, за 80 часов непрерывного проведения процесса и достижения степени извлечения никеля из катализатора ≈ 87 масс. %, превышение температуры циркулирующего абсорбента составило всего $\Delta T = 10 \div 12$ °C, следовательно, процесс можно считать изотермическим.

Выводы.

Таким образом, предложенное математическое описание совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота (II, IV) и экстракции металлов в водный раствор позволяет рассчитать концентрации компонентов системы в

любой момент времени или время, необходимое для достижения заданной степени превращения веществ.

В настоящее время для решения математической модели процесса, представленной системой уравнений (2) ÷ (7) разрабатывается специальное программное обеспечение.

Список литературы: 1. *Суворин А.В.* Катализаторные производства с позиции безотходности и комплексного использования сырья / *А.В. Суворин* // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – № 4. – С. 12 – 16. 2. *Кафаров В.В.* Математическое моделирование основных процессов химических производств: учебное пособие для вузов / *В.В. Кафаров, М.Б. Глебов*. – М.: Высшая школа, 1991. – 400 с. 3. *Бондарь А.Г.* Математическое моделирование в химической технологии / *А.Г. Бондарь*. – М.: Высшая школа, 1973. – 280 с. 4. *Холодов В.А.* Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов. / [*В.А. Холодов, В.П. Дьяконов, Е.Н. Иванова, А.С. Кирьянова*]. – Л.: Химия, 2005. – 480 с. 5. *Видгорчик Е.М.* Математическое моделирование непрерывных процессов растворения / *Е.М. Видгорчик, А.Б. Шейнин*. – Л.: Химия, 1971. – 248 с. 6. *Атрощенко В.И.* Технология азотной кислоты / *В.И. Атрощенко, С.И. Каргин*. – [3-е изд., доп. и перераб.]. – М.: Химия, 1970. – 496 с. 7. *Суворин А.В.* Хемосорбционно-экстракционный процесс. Влияние накопления нитрата никеля в сорбенте на степень улавливания оксидов азота / *А.В. Суворин, А.Д. Доценко, В.М. Закотьянский* // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2007. – № 11 (117). – Ч. 2. – 2007. – С. 211 – 215.

Bibliography (transliterated): 1. *Suvorin A.V.* Katalizatornye proizvodstva s pozicii bezotходnosti i kompleksnogo ispol'zovanija syr'ja (Catalyst production from the position of non-waste and complex use of raw materials) / *A.V. Suvorin* // Ecotechnologii i resursosberezhenie – 2003. – № 4. – P. 12 – 16. (in Russian). 2. *Kafarov V.V.* Matematicheskoe modelirovanie osnovnyh processov himicheskikh proizvodstv: uchebnoe posobie dlja vuzov (Mathematical design of basic processes of chemical productions: train aid for the institutes of higher) / *V.V. Kafarov, M.B. Glebov*. – Moscow: Vyschaya Shkola, 1991. – 400 p. (in Russian). 3. *Bondar' A.G.* Matematicheskoe modelirovanie v himicheskoi tehnologii (Mathematical design is in chemical technology) / *A.G. Bondar'*. – Moscow: Vyschaya Shkola, 1973. – 280 p. (in Russian). 4. *Holodov V.A.* Matematicheskoe modelirovanie i optimizacija himiko-tehnologicheskikh processov (Mathematical design and optimization of chemical-technological processes) / [*V.A. Holodov, V.P. D'jakonov, E.N. Ivanova, A.S. Kir'janova*]. – Leningrad: Himija, 2005. – 480 p. (in Russian). 5. *Vidgorchik E.M.* Matematicheskoe modelirovanie nepreryvnyh processov rastvorenija (Mathematical design of continuous processes of dissolution) / *E.M. Vidgorchik, A.B. Shejnin*. – Leningrad: Himija, 1971. – 248 p. (in Russian). 6. *Atroshhenko V.I.* Tehnologija azotnoj kisloty (Technology of nitric acid) / *V.I. Atroshhenko, S.I. Kargin*. – Moscow: Himija, 1970. – 496 p. (in Russian). 7. *Suvorin A.V.* Hemosorbcionno-jekstrakcionnyj process. Vlijanie nakoplenija nitrata nikelja v absorbente na steepen' ulavlivanija oksidov azota (Chemisorbtion-extraction process. Vlijanie nakoplenija nitrata nikelja v absorbente na steepen' ulavlivanija oksidov azota) / *A.V. Suvorin, A.D. Docenko, V.M. Zakotjanskij* // Visnik Shidnoukraїns'kogo nacional'nogo universitetu imeni Volodimira Dalja. – Lugans'k: SNU im. V. Dalja. – 2007. – № 11(117). – Ch. 2. – 2007. – P. 211 – 215. (in Russian).

Надійшла (Received) 08.10.14

В.П. УЛЬЯНОВ, канд. хим. наук, ст. научн. сотр., НТУ «ХПИ»,

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

А.В. КРАМАРЕНКО, ст. преп., НТУ «ХПИ»,

И.В. УЛЬЯНОВА, инж., НТУ «ХПИ»,

Ю.В. ПЕРМЯКОВ, доц., НТУ «ХПИ»

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ НЕКОНДИЦИОННЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПЫЛЕЙ И ШЛАМОВ ОСНОВНЫХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПЕРЕДЕЛОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАЛЛИЗОВАННОГО ПРОДУКТА

В статье описана технологическая схема, обеспечивающая новую технологию восстановительной термообработки некондиционных железосодержащих пылей и шламов основных металлургических переделов ОАО «ММК» (Россия) с получением металлизированных окатышей. Приведены оптимальные технологические параметры переработки, ориентировочные показатели эффективности вложения инвестиций на внедрение технологии переработки и результаты расчета годового (ожидаемого) экономического эффекта от внедрения технологии переработки. Сделан ориентировочный прогноз себестоимости получения 1 тонны металлизированных окатышей.

Ключевые слова: технологическая схема, некондиционные железосодержащие пыли и шламы, металлизированные окатыши, переработка, накопительные емкости, трубчатая вращающаяся печь, циклонная печь, шахтный холодильник.

Введение. Нами разработана, испытана в опытно-промышленных условиях ОАО «НМЛК» новая эффективная технология переработки различных видов железосодержащих отходов водогазоочисток металлургических предприятий [1]. В основу технологии положен принцип: получение сырьевой смеси с высокой степенью однородности, ее окомкование и восстановительная термообработка. Основные компоненты – железосодержащие пыли и шламы (ЖПШ); вспомогательные – пылевые отходы обжига доломита, отходы производства извести, маслоотходы прокатного производства, общезаводские отработанные нефтепродукты, отходы КХП.

Термическую обработку сырьевой смеси производят во вращающейся печи, обеспечивающей противоточный восстановительный обжиг сырьевой смеси продуктами сжигания топлива в циклонной печи. Нефтепродукты, входящие в состав маслоокалиносодержащих отходов и общезаводские отработанные нефтепродукты обеспечивают возможность замены традиционного

© В.П. Ульянов, В.И. Булавин, А.В. Крамаренко, И.В. Ульянова, Ю.В. Пермяков, 2014

твёрдого восстановителя (кокс, уголь).

С учетом опыта применения разработанной технологии на ОАО «НЛМК» (Россия) и МК им. Ильича (Украина) нами выбран оптимальный вариант утилизации ЖПШ на ОАО «ММК» (Россия) – переработка их в металлизованный продукт с использованием вышеописанной технологии [1] и на её основе разработано технологическое задание (ТЛЗ) для выполнения проектной организацией рабочего проекта и проектно-сметной документации на строительные-монтажные работы установки подготовки и комплексной переработки некондиционных ЖПШ.

Изложение основного материала. При разработке ТЛЗ нами проведены исследования [2] по подготовке и комплексной переработке следующих типов некондиционных ЖПШ (данные по количеству и составу их представлены ТУ ОАО «ММК»):

1. Шламы после очистки доменного газа мокрым способом – кека после фильтрации шламов на дисковых вакуум-фильтрах в количестве 238 тыс. тонн в год. Фазовый состав кека следующий (масс. %): жидкая фаза (вода) – 16,00; твёрдая фаза (по сухой массе) – 84,00. Химический состав твёрдой фазы характеризуется следующими данными (здесь и ниже приведены средневзвешенные значения определений нескольких проб), (масс. %): FeO – 8,2; Fe₂O₃ – 59,7; SiO₂ – 6,8; Al₂O₃ – 1,45; CaO – 7,7; MgO – 0,89; P – 0,022; MnO – 0,17; S – 0,38; TiO₂ – 0,27; Cr₂O₃ – 0,011; K₂O – 0,19; Na₂O – 0,16; Zn – до 1,0; Pb – до 0,3.

2. Шламы после очистки конвертерного газа мокрым способом – шламовая пульпа (суспензия) перекачивается по временной схеме из шламосборника в гидрозолопородотвал ЦЭС (у г. Мохнатой).

В настоящее время на комбинате планируется введение системы фильтрации шламовой пульпы с получением кека в количестве 132 тыс. тонн в год с фазовым составом, (масс. %): жидкая фаза (вода) – до 30; твёрдая фаза (по сухой массе) – до 70. Химический состав твёрдой фазы следующий, (масс. %): FeO – 50,3; Fe₂O₃ – 21,6; SiO₂ – 2,3; CaO – 16,8; MnO – 0,48; P – 0,62; S – 0,19; Zn – до 1,5; K₂O – 0,14; Na₂O – 0,17; C – 0,25; Pb – до 0,2.

3. Во вторичных очистных сооружениях цеха водоснабжения комбината выпадает мелкодисперсная окалина (водомаглококалиносодержащий шлак) прокатных цехов, в количестве 23,786 тыс. тонн в год.

Выполненный нами химический анализ показал, что замасленный шлак представляет собой сложную гетерогенную систему, которая характеризуется

следующим фазовым составом, (масс. %):

- содержание нефтепродуктов – $8,3 \div 30,2$;
- содержание твердой фазы – $40,3 \div 71,7$;
- содержание воды – $15,0 \div 20,0$.

В твердой фазе замасленного шлама присутствуют $0,06 \div 0,09$ (масс. %), редко до 1,5 (масс. %), оксиды кальция, магния, алюминия, кремния. Появление их обязано разрушением огнеупорных футеровок, попаданию пылей из атмосферного воздуха.

Вторичная обмасленная прокатная окалина практически на 100 % состоит из класса минус 160 – минус 74 мкм.

По химическому составу твердая часть шламов прокатного производства представляет собой практически чистый магнетит.

4. Пыль колошниковая (влажность до 10 %), уловленная при очистке доменного газа сухим способом, в количестве 152,32 тыс. тонн в год. Химический состав пыли следующий, (масс. %): FeO – 18,0; Fe₂O₃ – 52,0; SiO₂ – 7,8; Al₂O₃ – 2,5; CaO – 10,2; MgO – 2,4; Zn – 0,34; S – 0,5; Pb – до 0,04.

5. Пыль от очистки технологического газа ДСП (уловленная в процессе производства стали в электропечах), в количестве 77,8 тыс. тонн в год. Химический состав пыли следующий, % (масс.): Fe_{общ} – 57,8; SiO₂ – 8,4; Al₂O₃ – 1,2; CaO – 10,2; MgO – 2,2; Mn – 2,0; Cr – 0,25; Zn – 1,43; Pb – до 0,7.

Создаваемая установка предназначена для переработки основного сырья (состав и количество его приведены выше) и вспомогательного – пыли известковой (отход производства извести) или доломитной (отход обжига доломита) с целью получения основного (металлизированного) продукта и попутного – цинкового концентрата – включает в себя две самостоятельные технологические линии. Технологическая схема, (рис. 1) обеспечивающая технологию переработки, состоит из трех основных узлов: первый связан с приемкой и хранением основного и вспомогательного сырья, их смешением и окомкованием сырьевой смеси, второй – с термообработкой окомкованного продукта, охлаждением металлизированного продукта и его отгрузкой потребителю.

На схеме приняты следующие условные обозначения: 1 – грейферный кран; 2 – накопительная емкость железосодержащих пылей; 3 – накопительная емкость железосодержащих шламов; 4 – накопительная емкость шламов прокатного производства; 5 – накопительная емкость бентонитовой глины; 6, 7, 8, 9, 10 – загрузочная воронка бункера; 11 – расходный бункер железосодержащих пылей; 12 – расходный бункер железосодержащих шламов;

13 – расходный бункер шламов прокатного производства; 14 – осадитель известкосодержащей пыли; 15 – расходный бункер отходов КХП; 16 – дозирующее устройство; 17, 18, 19 – смеситель; 20 – окомкователь; 21, 29 – элеватор ковшевой; 22 – конвейер ленточный; 23 – трубчатая вращающаяся печь; 24 – циклонная печь; 25 – холодильник; 26 – бункер – накопитель шлака; 27, 33 – воздуходувка; 28, 32, 44 – конвейер винтовой; 30 – бункер – накопитель металлизированного продукта; 31, 38 – циклон; 34 – шламовый насос; 35 – сборник жидких маслоотходов; 36 – дожигающее устройство циклонного типа; 37 – котел – утилизатор; 39 – рукавный фильтр; 40 – дымосос; 41 – загрузочная воронка; 42 – накопитель пыли; 43 – смеситель – микроокомкователь; 45 – питатель дисковый.

Поставка основного и вспомогательного сырья к установке осуществляется, соответственно, автосамосвалами и автоцементовозами. Выгрузка ЖПШ производится в соответствующие накопительные емкости, откуда грейферным краном 1 подаются к бункерам смесительных агрегатов.

Накопительные емкости рассчитываются на суточный запас каждого вида ЖПШ и вспомогательного сырья.

Пыль известковая подается в расходный бункер – осадитель 14 пневмотранспортом. Железосодержащие пыли из накопительной емкости 2 подаются через загрузочную воронку 6 в расходный бункер 11, а железосодержащие шламы (кроме шлама прокатного) из накопительной емкости 3 через загрузочную воронку 7 – в расходный бункер 12. Доменный и конвертерный шламы перед поставкой на установку переработки должны быть обезвожены до соответствующей влажности.

В настоящее время технологическая схема подготовки шламов, поступающих от мокрой газоочистки доменных печей, включает в себя радиальные отстойники и вакуум – фильтрационные установки (ВФУ).

Последовательность поступления шламовой суспензии следующая.

Шламы в количестве $900 \text{ м}^3/\text{ч}$ с содержанием взвешенных частиц $30 \div 40$ г/л насосами марки ГРАТ 450/67 перекачиваются по двум трубопроводам $\varnothing 300$ мм из радиальных отстойников в приемную камеру ВФУ.

Из приемной камеры суспензия самотеком поступает в сгустители, основным условием работы которых является непрерывность и равномерность процесса сгущения.

Сгущенный шлам с содержанием твердой фазы не менее 200 г/л перекачивается насосами ГРК 160/31,5 в пульпоотделитель отделения фильтрации.

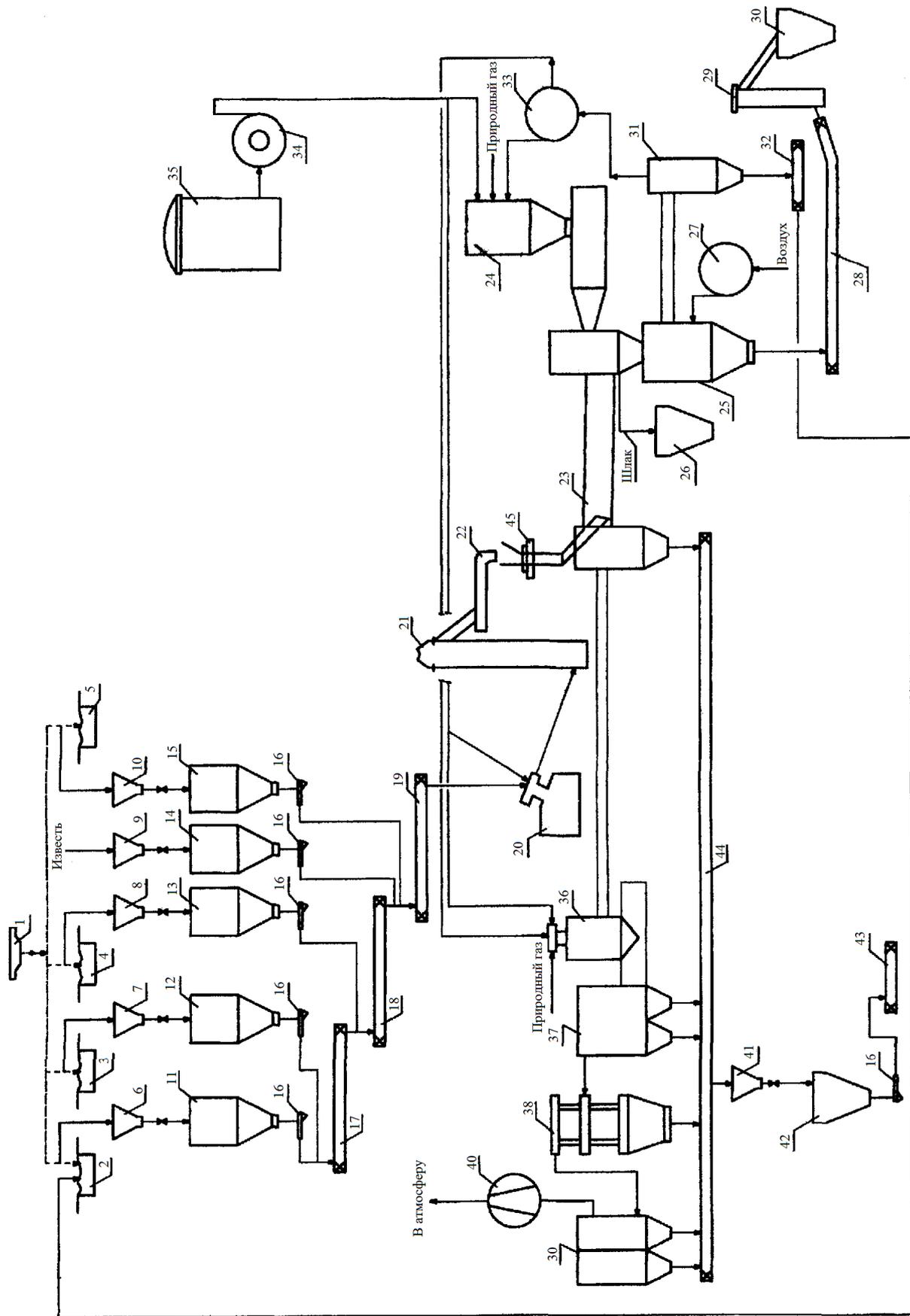


Рис. 1 – Технологическая схема переработки некондиционных ЖПШ основных металлургических переделов

Из пульпоотделения сгущенный шлам, с содержанием твердой фазы $400 \div 800$ г/л, самотеком поступает на дисковые вакуум – фильтры Ду-100/2,5.

Установлено три технологические линии, в каждой из которых находится по четыре вакуум – фильтра.

Образующийся после фильтрации шлама кек (с влажностью $15 \div 17$ %) сбрасывается на конвейер и подается в сушильное отделение, состоящее из технологических линий, каждая из которых оборудована сушильным барабаном.

Высушенный шлам, с влажностью $6 \div 8$ %, направляется на аглофабрику.

Шламодовая суспензия мокрых газоочисток ККЦ самотеком по шламопроводам поступает в бункеры улавливания крупных фракций, после чего подается через камеру дегазации в радиальные отстойники, а оттуда периодически выпускается в общий шламовый резервуар.

Из шламособорника шламовая пульпа перекачивается через повысительную насосную станцию (ПНС-1) в гидрозолопородоотвал ЦЭС (у г. Мохнатой).

С целью утилизации конвертерных шламов на комбинате предусматривается введение системы их обезвоживания и фильтрации с получением кека с влажностью не более 30 (масс. %).

Следует подчеркнуть, что по предлагаемой нами технологической схеме переработки ЖПШ сушка доменного и конвертерного кеков не требуется.

Железосодержащие пыли и шламы, соответственно, из расходных бункеров 11 и 12 с помощью дозирующих устройств 16 подаются вначале в смеситель 17, а оттуда – в смеситель 18, куда также дозируется из расходного бункера 13 прокатный шлам.

Смесь ЖПШ из смесителя 18 поступает в смеситель 19 для смешения с известьсодержащей пылью и отходами КХП или с порошком бентонита.

Из смесителя 19 сырьевая смесь подается в окомкователь 20, в который из сборника 35 (участок приема и подготовки жидких маслоотходов) форсункой, через расходомер, впрыскиваются маслоотходы (или отработанные масла).

Окомкованный продукт ковшевым элеватором 21 и ленточным конвейером 22 направляется дисковым питателем 45, через загрузочный бункер, во вращающуюся трубчатую печь 23 для термообработки.

Термообработка производится в противотоке с продуктами сжигания в

циклонной печи 24 природного газа (вначале) и маслоотходов, поступающих с помощью насоса 34 из сборника 35.

Образующиеся в результате термообработки основной (металлизированные окатыши) продукт и шлак на откатной головке печи разделяются: металлизированный продукт поступает для охлаждения в шахтный холодильник 25, после чего направляется транспортирующими устройствами 28 и 29 в бункер – накопитель 30 для последующей отправки потребителю, а шлак – в бункер – накопитель 26.

Отходящий от холодильника 25 нагретый воздух с помощью дутьевого вентилятора 27 направляется через циклон 31 в циклонную печь 24.

Отходящие от вращающейся печи 23 газы поступают в дожигающее устройство 36 циклонного типа, в котором обеспечивается окисление возгонов цинка и свинца, оксида углерода, за счет подачи природного газа и маслоотходов, поступающих из сборника 35, в пилотные горелки и дополнительного нагретого воздуха, отбираемого из шахтного холодильника 25.

Отходящие газы от дожигающего устройства 36 вначале подступают в котел – утилизатор 37, а из него – на газоочистку, состоящую из циклона 38 и двухступенчатого рукавного фильтра 39 с импульсной регенерацией и обеспечивающую очистку газов до остаточной концентрации пыли не более 10 мг/м^3 (запыленность перед котлом – утилизатором составляет $4,0 \text{ г/м}^3$, перед циклоном – $1,3 \text{ г/м}^3$, перед рукавным фильтром $0,50 \text{ г/м}^3$).

Пылевидный продукт распределяется по крупности в котле – утилизаторе (фракция $150 \div 100 \text{ мкм}$ – 8 %), в циклонах (фракция $100 \div 80 \text{ мкм}$ – 46,5 %), в рукавном фильтре (фракция $80 \div 20 \text{ мкм}$ – 43,5 %), перед дымососом (фракция $20,0 \div 0,5 \text{ мкм}$ – 2 %).

Пыль котла – утилизатора и газоочистки винтовым конвейером 44 подается в накопительный бункер 42, после чего микроокомковывается в смесителе 43, затаривается и отправляется потребителю.

В соответствии с технологической схемой (рис. 1) к элементам основного оборудования подготовки и переработки относятся: 1) нестандартное оборудование: накопительные емкости основного и вспомогательного сырья, трубчатая вращающаяся печь (две печи), циклонная печь (две печи), шахтный холодильник (в количестве двух), циркуляционная установка подготовки маслоотходов, бункера – накопители продуктов переработки ЖПШ, дожигающее устройство (в количестве двух); стандартное оборудование – расходные бункера основного и вспомогательного сырья (в количестве двенадцати), грей-

ферный кран, дозирующие устройства, смесители (в количестве 6), окомкователи (в количестве двух), котел – утилизатор (в количестве двух), элеваторы, ленточные и винтовые конвейера.

Выбор оборудования произведен по результатам исследований по комплексной переработке ЖПШ.

Трубчатая вращающаяся печь представляет собой барабан, выполненный из стали 3 толщиной $25 \div 35$ мм, располагающейся под углом $2 \div 3^\circ$ к горизонту, чтобы шихта могла передвигаться при вращении барабана от верхнего загрузочного конца к нижнему.

Расчетная скорость вращения составляет $0,65 \div 1,30$ об/мин.

По всей длине печь должна быть зафутерована огнеупорным кирпичом. Зона высоких температур и места (зоны восстановления и формирования структуры металлизированного продукта, примерно 0,7 длины печи от разгрузочного конца), подверженные химическому разъеданию шлаковым расплавом, должны быть выложены хромомагнезитовым огнеупором на подкладке из шамотного кирпича, толщиной 65 мм, марки ШБ-22 (или ШБ-23) выполняющего роль теплоизолирующего слоя во избежание перегрева кожуха печи.

Менее ответственный участок печи – зону сушки (протяженность этой зоны составляет $25 \div 30$ % от общей длины печи) шихты футеруют шамотным кирпичом, толщиной 230 мм.

Печь должна быть помещена на катки, установленные на две опоры. Одну из них совмещают с приводом печи от электродвигателя АО 94-8-6-6-4 мощностью 40 кВт через редуктор и венцовую шестерню, укрепленную на барабане печи.

Топка циклонной печи представляет собой вертикально установленный цилиндр диаметром 2,26 м и высотой – 4,46 м с рабочим объемом пространства $3,5 \text{ м}^3$. Внутренняя поверхность топки имеет огнеупорную кладку, состоящую из рабочего слоя – хромомагнезита и теплоизоляционного, динасового легковеса ДЛ-1,2. Толщина кладки топки составляет 0,47 м.

В верхней части цилиндра топки в горизонтальной плоскости тангенциально расположены четыре газовые горелки предварительного смешения к которым подведены трубопроводы газа и воздуха.

В том же ярусе под газовыми горелками под углом 90° к ним радиально установлены четыре центробежные форсунки низкого давления ЗК6 (конструкция НИИХиммаша, Россия) для распыления и сжигания жидких маслоотходов. Расстояние между поясом газогорелочных устройств и форсунок

должно составлять 0,5 м. Подача маслоотходов осуществляется с помощью ротационно – поршневого насоса НУЖ-150 по трубопроводу из участка приема и подготовки маслоотходов.

Сжигание жидких маслоотходов в циклонных печах предъявляет высокие требования к организации циклонного процесса, которые заключаются в тонком распыливании маслоотходов, хорошем смесеобразовании, обеспечивающих их интенсивное и высокоэффективное сгорание.

Такой режим сгорания обеспечивается, прежде всего, тщательной подготовкой маслоотходов перед их подачей в циклонную топку. Сжигание в циклонной топке неподготовленных (сильно обводненных) маслоотходов приводит к ее неустойчивой работе, нарушению теплового режима и снижению температуры в топке (с 1000 ÷ 1250 до 300 °С), что требует для компенсации тепла большого (в 3 – 5 раз) расхода природного газа.

К тому же резкое колебание температур оказывает отрицательное влияние на состояние футеровки в печи (появление трещин, разрушение связывающего материала, выпадение кирпичей).

Для самостоятельного сжигания маслоотходов (без расхода основного топлива) их подготавливают таким образом, чтобы содержание горючих компонентов составляло 60 ÷ 80 (масс. %) (теплотворная способность таких маслоотходов составляет до 17 тыс. кДж/кг).

С этой целью маслоотходы из вторичных отстойников прокатных станов закачиваются насосом в приемные маслосборники (баки с мешалкой и устройством для подогрева) циркуляционной установки подготовки, где они отстаиваются и разделяются на масла и воду.

Вода из сборников с содержанием масел до 50 мг/л и механических примесей до 55 мг/л сливается и направляется в прокатные цехи на повторное использование – промывку клетьевых станов и маслоподвалов.

Частично обезвоженные маслоотходы с содержанием масел 60 ÷ 80 % тщательно перемешивают в баках для получения однородной системы и равномерного распределения механических примесей.

С целью надежной работы насосов и нормального распыла маслоотходов форсунками их вязкость должна быть не выше 5 ВУ (38 Сст), а размер частиц механических примесей не должен превышать 20 мкм.

Для этого маслоотходы подогревают в баках оснащенных мешалкой и обогреваемым змеевиком, расположенным по периметру внутренней стенки, паром до температуры 60 ÷ 80 °С и фильтруют их перед подачей в циклонную

топку (фильтры устанавливаются в горловине приемной емкости).

Шахтный холодильник металлизированных окатышей выполняется из литых жаростойких колосников с наклонными рабочими поверхностями, образующими воздухопроницаемую жалюзийную решетку, удерживающую слой охлаждаемой продукции.

Воздух подается в слой через перфорированные воздушные балки, равномерно расположенные по высоте.

Охлаждаемый материал поступает из печи в холодильник из откатной головки.

Для предотвращения попадания в холодильник крупных фракций и спеков (в основном, шлаков солей: сульфатов натрия, калия, кальция, силиката и фосфата кальция) на откатной головке вращающейся печи предусмотрены колосники.

Внутренние элементы холодильника заключены в металлический футерованный кожух. В печь из холодильника воздух поступает в верхней части через жалюзийные решетки. Избыточный воздух отбирается через патрубки в боковых стенках.

Для подачи воздуха в балки холодильника предусматривается вентилятор ВОН-9 с электродвигателем 4А-1608-4, N = 15 кВт, n = 1500 об/мин.

Для отбора горячего воздуха из холодильника и подачи его в фурмы и горелки дожигающего устройства и циклонной печи устанавливается дымосос ДН-10 с электродвигателем 4Н-180М-4, N = 30 кВт, n = 1500 об/мин.

В установке переработки ЖПШ предусмотрено использование тепла отходящих от дожигающего устройства дымовых газов в серийно выпускаемом котле – утилизаторе с получением перегретого пара.

Основными параметрами, обеспечивающими работу котла – утилизатора, являются количество и температура дымовых газов, поступающих в котел.

Для соблюдения определенной температуры газов перед котлом дымовые газы после дожигающего устройства разбавляют атмосферным воздухом в специальном устройстве котла.

Для предупреждения зарастания котел должен быть оборудован импульсной очисткой.

Газоходы, предназначенные для отвода газов от вращающейся печи на дожигающее устройство, от него на котел – утилизатор, и, далее – на газоочистку, представляют собой цилиндры диаметром 1,73 м, внутренняя поверхность которых имеет огнеупорную кладку из легковесного шамота.

В установке предусмотрена двухступенчатая очистка дымовых газов от котла – утилизатора:

- первая ступень предварительной очистки газов в одиночном циклоне (типовом) типа ЦН-15У (конструкции НИИГаз),

- вторая ступень тонкой очистки в рукавных фильтрах с импульсной регенерацией типа ФРИР конструкции УкрГНТЦ «ЭНЕРГОСТАЛЬ».

Рукава фильтров изготавливаются из плотного материала типа полиэфирного фетра с каркасом из филаментных нитей, что обеспечивает высокую степень пылеулавливания и снижение остаточной концентрации (не более 10 мг/м^3) пыли после очистки. Фильтры размещаются на открытом воздухе с укрытием только верхней части.

В них предусмотрено одностороннее верхнее крепление рукавов, что упрощает эксплуатацию фильтров; замена рукавов с верхним креплением проста, нетрудоемка и проводится с крыши фильтра через камеру чистого газа, без входа внутрь фильтра и контакта с запыленной и загазованной средой.

Основные узлы и детали фильтра унифицированы и взаимозаменяемы, что позволяет комплектовать различные типоразмеры фильтров в широком диапазоне производительности и исполнения.

Расходные бункеры, смесители, окомкователи, элеваторы, ленточные и винтовые конвейера, насосы подачи, дозаторы выбираются по каталогу в соответствии с технологическими параметрами (табл. 1).

Значения оптимальных параметров комплексной переработки ЖПШ с получением металлизированных окатышей и утилизацией тепла отходящих газов приведены в табл. 1. Техничко-экономические показатели, характеризующие новую технологию переработки ЖПШ с получением товарной продукции приведены в табл. 2.

Принимаются следующие данные: количество технологических линий переработки – 2; производительность 1-й технологической линии по сырьевой смеси ЖПШ – 311953 т/год; производительность 1-й технологической линии по металлизированным окатышам – 178332 т/год; количество получаемых металлизированных окатышей – 356663 т/год; численность персонала, обслуживающего корпус переработки – 47 человек; средняя заработная плата в месяц – 20000 руб; капитальные затраты – 243068000 руб.

На основании приведенных выше технико-экономических показателей была произведена оценка [3] необходимости внедрения новой технологии переработки ЖПШ с точки зрения экономической целесообразности и, прежде

Таблица 1 – Оптимальные технологические параметры комплексной переработки некондиционных железосодержащих пылей и шламов ОАО «ММК»

Наименование параметров	Единицы измерений	Количество
1	2	3
Количество технологических линий переработки	–	2
Производительность одной технологической линии по сырьевой смеси ЖПШ	т/ч т/год	35,61 311953
Производительность одной технологической линии по металлизованным окатышам	т/ч т/год	20,36 178331,50
Расход бентонитовой глины (в порошкообразном виде) для приготовления сырых окатышей	кг/ч т/год	264,6 2318
Расход пылевидных отходов производства извести или обжига доломита	кг/ч т/год	407,5 ÷ 679,0 3570 ÷ 5949
Соотношение (массовое) в смеси шлама прокатного и смеси других типов ЖПШ	–	(0,04 ÷ 1,0) : 1
Соотношение (массовое) пылевидных отходов производства извести или обжига доломита и смеси ЖПШ (с влажностью 9 ÷ 15 %), необходимое для приготовления сырых окатышей	–	(0,006 ÷ 0,0095) : 1
Расход отработанных масел на окомкование сырьевой смеси	л/т смеси	4,5 ÷ 5,0
Расход сырых (окомкованных) окатышей на восстановительный обжиг в одной вращающейся печи	т/час	36,0
Удельная нагрузка циклонной топки по маслоотходам	т/м ³ ч	0,4 ÷ 0,6
Оптимальная тонина распыла (средний диаметр капель) маслоотходов	мкм	175 ÷ 400
Содержание масел в подготовленных маслоотходах (теплотворная способность – до 17 тыс. кДж/кг)	масс. %	60 ÷ 80
Удельная тепловая нагрузка рабочего объема циклонной топки	кДж/м ³ ч	(6,3 ÷ 8,4)·10 ⁶
Температура маслоотходов, подаваемых в циклонную топку	°С	60 ÷ 90
Давление маслоотходов на входе в циклонную топку	МПа	1,96 ÷ 2,46
Расход природного газа (теплотворная способность $Q^H_p = 8100$ ккал/м ³):		
– в циклонную печь	м ³ /ч	50
– в дожигающее устройство	м ³ /ч	50
Расход питательной (химически очищенной) воды	м ³ /ч	11,9
Давление питательной воды на входе в котел – утилизатор	кПа	0,25

Продолжение табл. 1.

1	2	3
Расход охлаждающей воды на горелки циклонных топок	м ³ /ч	18
Общий расход сжатого воздуха	нм ³ /ч	250
Давление сжатого воздуха	МПа	0,6
Общий расход вентиляторного воздуха, поступающего в холодильник:		> 6,6
– отбор в циклонную топку	нм ³	1,6 – 4,8
– отбор в дожигающее устройство	нм ³	4,8 – 5,0
Давление вентиляторного воздуха	кПа	4,9
Коэффициент расхода воздуха на сжигание топлива в циклонной топке	–	0,7 – 0,95
Температура теплоносителя на входе во вращающуюся печь	°С	1200 – 1250
Температура отходящих от вращающейся печи продуктов обработки сырых окатышей	°С	450 – 500
Коэффициент расхода воздуха на сжигание в дожигающем устройстве	–	1,1 – 1,2
Температура в дожигающем устройстве	°С	950 – 1000
Температура газов перед котлом – утилизатором	°С	800 – 850
Температура газов на входе в циклон	°С	Не более 250
Температура газов на входе в рукавный фильтр	°С	Не более 150
Температура металлизированных окатышей после охлаждения в шахтном холодильнике	°С	Не более 50
Выход пара (P = 2,4 МПа, t = 370 °С) из котла – утилизатора	т/ч	7
Распределение разрежений (остаточных давлений) по тракту от циклонной топки до газоочистки:	Па	
– в циклонной топке		20 ÷ 30
– в газоходе после циклонной топки		50 ÷ 60
– в откатной головке		80 ÷ 100
– на входе во вращающуюся печь		140 ÷ 160
– в газоходе после дожигающего устройства		450 ÷ 550

всего, с оценки эффективности вложения инвестиций и расчета годового ожидаемого экономического эффекта от внедрения новой техники. Результаты оценки (табл. 3 и 4) показали положительную тенденцию внедрения новой технологии переработки ЖПШ.

Основной продукт, – металлизированный продукт, – характеризуется [2] прочностью на раздавливание 218 кг/окатыш, незначительной истираемостью

(выход фракции 0,5 ÷ 0 мм – до 0,3 %), степенью металлизации 98 %, содержанием цинка – не более 0,01 (масс. %).

Таблица 2 – Ориентировочный прогноз себестоимости получения 1 т металлизированных окатышей путем термической переработки обезвоженных ЖПШ ОАО «ММК» с использованием новой технологии

Наименование статей затрат	Расход ЖПШ и материалов для приготовления сырьевой смеси; энергоносителей		Эксплуатационные затраты на производство металлизированных окатышей			
	Всего, т/год	Удельный, кг/т мет. ок	Единица измерений	Цена ^{*)} за единицу измерения, руб.	Общие затраты, тыс. руб/год	Удельные затраты, руб/т мет. ок.
1	2	3	4	5	6	7
ЖПШ, т:						
– пыль колошниковая (влажн. до 10 %)	152320	427,0	–	–	–	–
– пыль от очистки технологического газа ДСП (влажн. 0 %)	77800	218,1	–	–	–	–
– шлам мокрой очистки доменного газа (влажн. до 9,4 %)	238000	667,3	–	–	–	–
– шлам от очистки технологического газа конвертерного производства (влажн. до 30 %)	132000	370,1	–	–	–	–
– замасленный шлам прокатного производства (нефтепродукты шламовосстановитель)	23786	66,7	–	–	–	–
ИТОГО ЖПШ	623906	1749,2	–	–	–	–
ФЛЮСЫ, т:						
Пылевидные отходы производства извести или обжига доломита	5172	14,50	–	–	–	–

Продолжение табл. 2.

1	2	3	4	5	6	7
БЕНТОНИТ, т	2318	6,50	т	1563,00	3623,03	10,16
ЭНЕРГОНОСИТЕЛИ:						
– маслоотходы (восстановитель)	3504	9,82	–	–	–	–
– природный газ, тыс. м ³	1752	4,91 м ³ /т	тыс. м ³	1207,79	2116,05	5,93
– электроэнергия, тыс. кВт·ч	10000	28 кВт·ч/т	тыс. кВт·ч/т	1292	12920,00	36,22
ВОДА (на охлаждение горелок)	78466	0,22 м ³ /т	тыс. м ³	389,26	30,54	0,09
Питательная (химочищенная) вода для котла – утилизатора	104000	0,29 м ³ /т	м ³	15,80	1643,20	4,61
Сжатый воздух, м ³ /час	219000	0,61 м ³ /т	–	–	32,97	0,09
АМОРТИЗАЦИЯ вводимых фондов	–	–	–	–	22362,26	62,70
Текущий ремонт и содержание вводимых основных средств	–	–	–	–	17889,81	50,16
ФОТ	–	–	–	–	11280,00	31,63
Побочная продукция:	66500	0,186	–	–	-14879,4	-41,72
– производство пара (18 атм) за счет утилизации тепла отходящих газов, тыс. Гкал.		Гкал/т				
Производственная себестоимость 1 т металлизированных окатышей					159,87	

*) Данные по стоимости представлены ОАО «ММК».

По физико-механическим и металлургическим свойствам, химическому и гранулометрическому составу продукт удовлетворяет современным требованиям (ТУ 14-1-3736-84), предъявляемым к товарному железосодержащему сырью, используемому в доменном и сталеплавильном производствах [4].

Попутный продукт, – цинковый концентрат (содержание цинка – не менее 46,0 (масс. %) [2]) рекомендуется, в соответствии с техническими требованиями (содержание цинка – не менее 10 (масс. %), содержание железа – не более 30 (масс. %)) ВНИИЦветмета (г. Усть-Каменогорск, Россия), использовать в цветной металлургии в качестве исходного сырья для производства цинка, а также в качестве добавки к шихте при производстве стекла.

Таблица 3 – Ориентировочные показатели эффективности вложения инвестиций на внедрение технологической комплексной переработки ЖПС ОАО «ММК» с получением металлизированных окатышей

Наименование показателей	Единицы измерения	Количество	Примечание
Срок окупаемости (Т) инвестиций	Год	0,3	В расчетах других показателей принимается срок окупаемости 1 год
Общая денежная масса (П) от реализации получаемой продукции (металлизированных окатышей)	Руб/год	1134188340	Реализация по цене (3180 руб/т) металлизированных окатышей ОАО «ОЭМК»
Чистая прибыль (Пч)	Руб/год	793931838	–
Показатель финансовой реализуемости (ФРИ) вложения инвестиций	Руб	301020900	ФРИ > 0
Потребность в дополнительном финансировании (ПФ)	Руб	–573226098	Потребность в дополнительном финансировании не требуется, т.к. ПФ = –573226098 руб
Индекс доходности инвестиций (ИД)	–	3,36	–
Индекс доходности затрат (ИДЗ)	–	1,98	–
Точка безубыточности (уровень доходности) (Тб)	т	17930,7	При производстве 356663 т/год металлизированных окатышей уровень безубыточности наступит после реализации 17930,7 т продукции
Индекс рентабельности (JR)	–	4,67	Вложение инвестиций эффективно, т.к. 4,67 > 1

Выводы.

Для утилизации железо- и цинкосодержащих отходов основных металлургических переделов ОАО «ММК» разработана технологическая схема, обеспечивающая новую технологию комплексной переработки отходов с получением товарной металлизированной продукции.

Технология соответствует научному и техническому уровню лучших зарубежных аналогов, но имеет преимущество в том, что в ней используется не

твердый, а жидкий восстановитель, что обеспечивает получение металлizedованного продукта с высокой степенью металлизации и не содержащего вредных примесей; является ресурсо- и энергосберегающей, исключает угрозу окружающей среде и может быть использована для переработки всех видов железосодержащих пылей и шламов черной металлургии как в текущем выходе, так и в накопленном состоянии.

Таблица 4 – Результаты расчета годового (ожидаемого) экономического эффекта от внедрения технологии комплексной переработки ЖПС ОАО «ММК» с получением металлizedованных окатышей

Наименование показателей	Обозначение	Единицы измерения	Показатели базового варианта	Показатели после внедрения предлагаемой технологии
Количество получаемых металлizedованных окатышей	A_1, A_2	т/год	192308	356663
Капитальные затраты на создание установки (без НДС)	K_1, K_2	Руб	1406329700	247268000
Производственная себестоимость единицы металлizedованной продукции	C_1, C_2	Руб/т	2066,95	159,87
Удельные капитальные затраты на создание установки	$У_1, У_2$	Руб/т	7312,9	693,3
Оптовая цена единицы массы получаемой продукции ОАО «ММК»	$Ц$	Руб/т	3180	3180
Планируемая прибыль от реализации металлizedованной продукции	$П$	Руб/т	–	1077168626
Годовой (ожидаемый) экономический эффект	$Э_1, Э_2$	Млн. руб/год	–	1034,3 (1040,0)

Список литературы: 1. Ульянов В.П. Переработка некондиционных железосодержащих пылей и шламов металлургических переделов / [В.П. Ульянов, В.И. Булавин, В.Я. Дмитриев и др.] // Сталь. – 2002. – № 12. – С. 69 – 75. 2. Пат. 2404271 Российская Федерация. МПК⁷ С 22 В 7/00, С 22 В 19/30. Способ переработки некондиционных железосодержащих отходов металлургического производства / Ульянов В.П., Дьяченко В.Ф., Артамонов А.П., Гибадулин М.Ф., Ульянова И.В., Смирнов А.С.; заявитель и патентообладатель ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат». – № 2009107657/02; заявл. 03.03.09; опублик. 20.10.10, Бюл. № 32. 3. Ульянов В.П. Экономический эффект от внедрения технологии комплексной переработки ЖПС ОАО «ММК» с получением металлizedованных окатышей. – ISSN2079-0821. Вісник НТУ «ХПІ». 2014. № 51 (1093)

ская оценка технологического процесса комплексной переработки железосодержащих пылей и шламов металлургических переделов с получением металлизированных окатышей / [В.П. Ульянов, В.И. Булавин, И.В. Ульянова и др.] // Интегровані технології та енергозбереження. – 2013. – № 1. – С. 91 – 95. **4.** Ульянов В.П. Углетермическое восстановление оксидов железа пылей и шламов основных металлургических переделов с получением металлизированных окатышей / [В.П. Ульянов, В.И. Булавин, А.В. Крамаренко и др.] // Интегровані технології та енергозбереження. – 2014. – № 1. – С. 84 – 89.

Bibliography (transliterated): **1.** Ul'yanov V.P. Recycling substandard ferrous dusts and sludges metallurgical processes / [V.P. Ul'yanov, V.I. Bulavin, V.Ya. Dmitriev et all.] // Steel. – 2002. – № 12. – P. 69 – 75. **2.** Pat. 2404271 Russian Federation. UPK⁷ С 22 В 7/00, С 22 В 19/30. Method for processing substandard iron- and zinc-containing metallurgical wastes / Ul'yanov V.P., D'yachenko V.F., Artamonov A.P., Hibadulin M.F., Ul'yanova I.V., Smirnov A.S.; applicant and patent owner OJSC «Magnitogorsk Iron and Steel Works». – № 2009107657/02; stat. 03.03.09; publ. 20.10.10, Bull. № 32. **3.** Ul'yanov V.P. Ekonomicheskaya otsenka tehnologicheskogo protsessa kompleksnoj pererabotki zhelezosoderzhashih pylej i shlamov metallurgicheskikh peredelov s polucheniem metallizovannyh okatyshej (Economic evaluation of the technological process of complex processing of iron dusts and sludges metallurgical processes to obtain metallized pellets) / [V.P. Ul'yanov, V.I. Bulavin, I.V. Ul'yanova et all.] // Integrated Processes and Energy Saving. – 2013. – № 1. – P. 91 – 95. (in Russian). **4.** Ul'yanov V.P. Ugletermicheskoe vosstanovlenie oksidov zheleza pylej i shlamov metallurgicheskikh peredelov s polucheniem metallizovannyh okatyshej (Carbothermic recovery of iron oxide dusts and sludges basic metallurgical processes to obtain metallized pellets) / [V.P. Ul'yanov, V.I. Bulavin, A.V. Kramarenko et all.] // Integrated Processes and Energy Saving. – 2014. – № 1. – P. 84 – 89. (in Russian).

Поступила (Received) 03.10.14

Н.С. ЦАПКО, канд. техн. наук, доц., ХНЭУ им. С. Кузнеця, Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОГО КАЛЬЦИЙБАРИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО ЦЕМЕНТА

Статья посвящена проблеме разработки отечественного рентгеноконтрастного цемента для нужд стоматологии. Рассмотрена возможность получения такого цемента на основе алюмината кальция и дисиликата бария. Представлены основные этапы синтеза кальцийбарийалюмосиликатного цемента. Подобран рациональный режим помола стеклокристаллического клинкера, для чего было проведено измерение микротвердости по отпечатку алмазной пирамидки на образце – шлифе клинкера. Представлены основные физико-механические и технические свойства разработанного цемента, а также приведены данные специфических стоматологических испытаний. Установлено, что полученный кальцийбарийалюмосиликатный цемент полностью соответствует требованиям, предъявляемым к стоматологическим пломбирочным эндодонтическим материалам.

Ключевые слова: цемент, стоматология, пломбирочные материалы, клинкер, структура, свойства, рентгеноконтрастность.

Введение. До недавнего времени единственным материалом, который удовлетворял требованиям защитного покрытия пульпы, был цемент из гидроксида кальция, который впервые был использован для этой цели в 30-х годах. В начале 60-х годов был создан цемент гидроксида кальция, способный отверждаться до твердого состояния [1].

В настоящее время в клинической практике для заполнения корневых каналов используется большое количество материалов, включая:

- цинк-оксид-эвгенольные цементы (например, Tubliseal, Kerr);
- полимерные цементы (AH Plus, Dentsply; Diaket, ESPE);
- цементы, содержащие гидроксид кальция (Apexit, Ivoclar; Sealapex, Kerr);
- стеклоиономерные цементы (Ketac Endo, ESPE; Endion, Voco);
- полидиметилсилоксаны (RCA RoekoSeal, Roeko).

Существует много цементов на основе оксида цинка, используемых с эвгенолом, которые модифицируют различными добавками, чтобы придать свойства, необходимые для герметизации корневых каналов [2]. Существуют три основных причины для введения добавок в герметики или уплотнители для корневых каналов, а именно:

- усилить бактерицидные свойства;

- увеличить рентгеноконтрастность;
- улучшить адгезию к стенке канала.

Подобно цинк-оксид-эвгенольному цементу, используемому в качестве прокладок в пломбируемых полостях зубов и временных пломб, многие герметики состоят из порошка, который смешивают с жидкостью. Порошок, в основном, состоит из оксида цинка, к которому добавлено серебро для увеличения рентгеноконтрастности. Смола действует как пластификатор, а соединение йода (соль йодистоводородной кислоты) в качестве антисептика. Отрицательное качество этого состава состоит в том, что серебро способно вызывать окрашивание дентина, что приводит к изменению цвета коронки зуба. Поэтому к герметизирующему цементу или герметику вместо серебра целесообразно добавлять соединения бария или висмута [3].

Как видно из вышеизложенного, все материалы, используемые в качестве стоматологических цементов, имеют свои достоинства и недостатки. По всей видимости, нет универсального материала, одновременно отвечающего всем требованиям, предъявляемым к таким цементам. В связи с этим, целесообразным является создание отечественных материалов, обладающих комплексом наиболее важных свойств.

Основная часть. Подробное изучение сведений о системе $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ и материалах на ее основе [4 – 5], позволило предположить, что актуальным направлением применения барийсодержащих материалов может служить стоматология. Одним из основных требований к материалу является ограничение содержания оксида бария не выше 30 масс. % и отсутствие растворимости в воде через 10 мин. после затворения.

Ограниченное содержание оксида бария сделало невозможным применение только лишь соединений системы $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$, т.к. вяжущими свойствами обладают соединения высокобариевой области, и при получении материала на их основе количество BaO будет значительно превышать допустимые границы.

В связи с вышесказанным было предложено часть оксида бария заменить на химически аналогичный оксид кальция. Такой заменой можно добиться требуемого ограничения содержания оксида бария не выше 30 масс. %, а также повысить водостойкость материала.

В рамках проведения исследовательской работы был определен рациональный состав специального рентгеноконтрастного цемента на основе алюмината кальция и дисиликата бария. Так как оптимальный состав содержит

большое количество алюмината кальция, то в процессе обжига при температуре 1300 – 1350 °С образец рационального состава полностью расплавляется. Поэтому специальный рентгеноконтрастный цемент подобно высокоглиноземистому решено было получать методом плавления.

В тиглях на основе высокоглиноземистого цемента марки «GORCAL-70» была произведена плавка экспериментальной партии цемента. Химический состав клинкера, масс. %: CaO – 24,84, BaO – 25,08, Al₂O₃ – 45,16, SiO₂ – 4,92.

Подготовленная сырьевая смесь помещалась в тигли для плавки. Обжиг проводили в электрической печи с карбидкремниевыми нагревателями при температуре 1350 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре в течение 1,5 часов, охлаждение не регулировалось и осуществлялось вместе с печью. Тигли после обжига не претерпели каких-либо видимых механических изменений, а фазовые превращения, произошедшие в обожженном материале, можно было отметить уже при визуальном осмотре: при плавлении материал изменил цвет и значительно уменьшился в объеме. Зеленоватый цвет косвенно свидетельствовал об образовании в материале силиката бария.

Полученный барийсодержащий клинкер был изучен с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА-102.

Установлено, что структура материала представляет собой застывшую расплавленную массу без четко выделяющихся кристаллов отдельных минералов (рис. 1). Выделяются более крупные угловатые участки неправильной формы и более тонкозернистая связующая масса.

Исследования образцов полученного барийсодержащего клинкера с привлечением электронного микроскопа Axiovert 40 MAT показывают (рис. 2), что в результате обжига образуется большое количество стеклофазы.

Из стеклофазы выкристаллизовываются бесцветные призматические кристаллы моноалюмината кальция в виде сросшихся псевдогексагональных двойников и тройников. Зерна двухбариевого силиката неправильной формы неравномерно распределяются в объеме стеклофазы. В промежутках между крупными кристаллами моноалюмината кальция и двухбариевого силиката располагаются бесцветные бруски триклинного анортита.

Наличие большого количества стеклофазы упрочняет структуру барийсодержащего клинкера, что в свою очередь, затрудняет его помол. Для подбора рационального режима помола стеклокристаллического клинкера было

проведено измерение микротвердости по отпечатку алмазной пирамидки на образце – шлифе клинкера.

Результаты измерений приведены на рис. 3

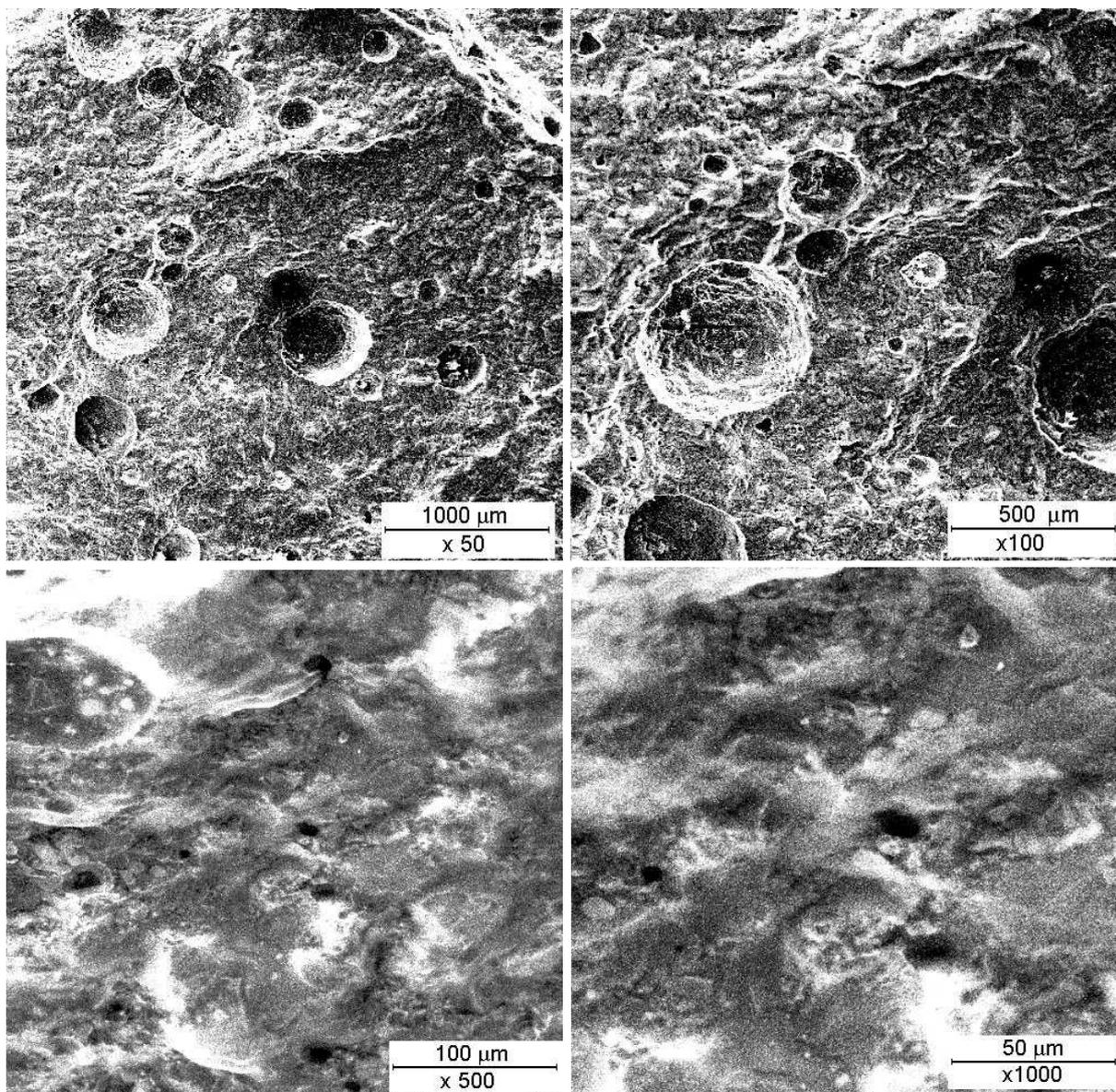


Рис. 1 – Микроструктура барийсодержащего клинкера при различном увеличении растрового микроскопа

В результате проведенных измерений установлено, что образец клинкера имеет достаточно высокое значение микротвердости: среднее значение по шкале Виккерса – 651, по шкале Роквелла – 57,8.

Этот факт обуславливает необходимость проведения более длительного помола (не менее 30 часов в лабораторной шаровой мельнице) для достижения требуемой тонины помола, характеризующейся остатком на сите № 008 до 1 %.

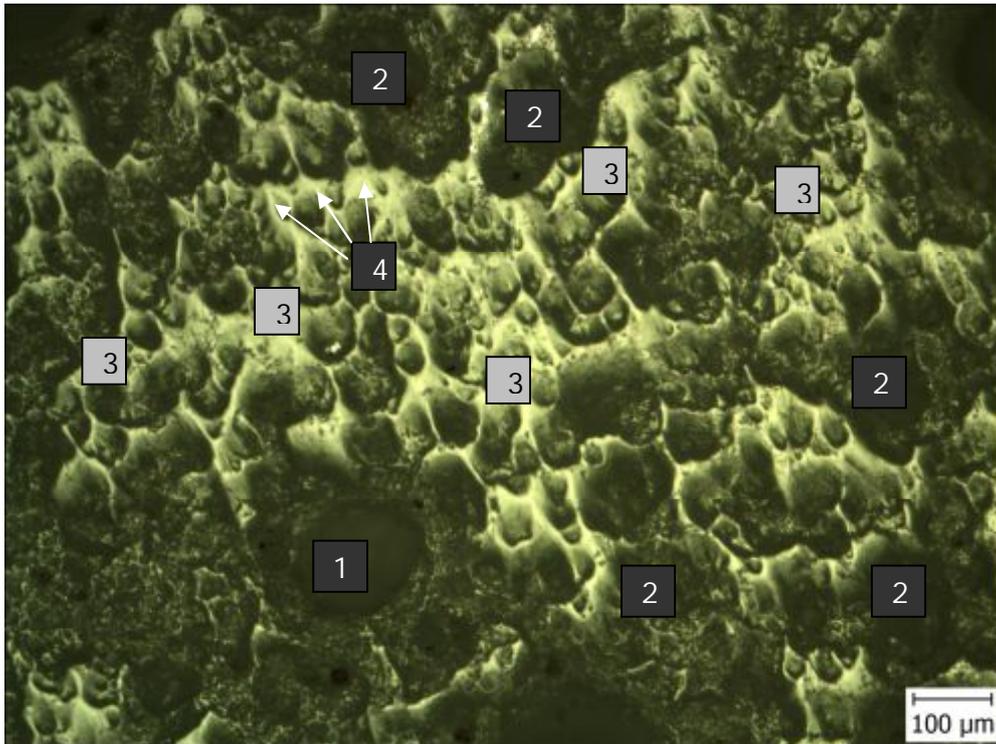


Рис. 2 – Электронная микрофотография исследуемого барийсодержащего клинкера:
 1 – поры; 2 – двухбариевый силикат; 3 – моноалюминат кальция; 4 – триклинный анортит.



Рис. 3 – Результаты измерения микротвердости по отпечатку алмазной пирамидки на образце представленного клинкера

Изготовленный цемент был испытан в соответствии с ГОСТ 310.1-96, 310.3-96, 310.4-96.

Основные физико-механические и технические свойства разработанного цемента:

- равномерность изменения объема – равномерное;
- тонкость помола – полный проход через сито № 008;
- водоцементное отношение – 0,34;
- сроки схватывания: начало – 25 мин., конец – 55 мин.;
- предел прочности при сжатии через:
 - 1 сутки – 44 МПа;
 - 3 суток – 48 МПа;
 - 7 суток – 59 МПа;
 - 28 суток – 54 МПа.

Образцы оптимального состава рентгеноконтрастного цемента были переданы в ООО «Лаборатория «Стома-технология»», где подвергались специфическим испытаниям с целью определения возможности применения барийсодержащих клинкеров в стоматологии, как полуфабриката для пломбирочных эндодантических материалов.

Проверяемыми показателями переданных образцов цементов были замешивание и пластичность массы, начало и конец схватывания, рентгеноконтрастность и рН водной вытяжки.

В результате проведенных исследований ООО «Лаборатория «Стома-технология»» было установлено, что представленные образцы имеет следующие характеристики – начало схватывания образцов 4,5 мин., конец схватывания – 30 мин.; рентгеноконтрастность образцов (по алюминиевой пластине) – 550 %; рН водной вытяжки образцов составляет не менее 12.

Выводы.

Проведенные исследования физико-механических и специфических стоматологических свойств рентгеноконтрастного кальцийбарийалюмосиликатного цемента позволили установить, что полученный материал является: высокопрочным – прочность на сжатие к 28 суткам твердения достигает 54 МПа, быстросхватывающимся – начало схватывания 25 мин., конец схватывания – 55 мин.; быстротвердеющим – прочность на сжатие через 3 суток твердения достигает 48 МПа; вяжущим воздушного твердения с водоцементным отношением 0,34; рентгеноконтрастность и рН водной вытяжки мате-

риала удовлетворительны и тонкомолотый барийсодержащий цемент полностью соответствует требованиям, предъявляемым к стоматологическим пломбировочным эндодонтическим материалам.

Список литературы: 1. Cox C.F. Biocomposition and reaction of pulp tissues to restorative treatments / C.F. Cox, A. A. Hafez // Dent Clin North Am. – 2001. – № 45. – P. 31 – 48. 2. Pitt-Ford T.R. A new root canal sealer based on calcium hydroxide / T.R Pitt-Ford, A.H.R. Rowe // Int. Endod. – 1989. – № J 15. – P. 286 – 289. 3. Spangberg L.S.W. Endodontic filling materials / [L.S.W. Spangberg, D.C. Smith, D.F. Williams et all.] // Biocompatibility of dental materials. – 1982. – Vol. III, Iss. 8. – P. 368 – 384. 4. Цанко Н.С. Фазовое равновесие высокобариевой области системы BaO – Al₂O₃ – SiO₂ / [Н.С. Цанко, Г.Н Шабанова, С.М Логвинков и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 218 – 221. 5. Цанко Н.С. Продукты гидратации кальцийбарийсиликатного цемента / Н.С. Цанко, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 1. – С. 31 – 33.

Bibliography (transliterated): 1. Cox C.F. Biocomposition and reaction of pulp tissues to restorative treatments / C.F. Cox, A. A. Hafez // Dent Clin North Am. – 2001. – № 45. – P. 31 – 48. 2. Pitt-Ford T.R. A new root canal sealer based on calcium hydroxide / T.R Pitt-Ford, A.H.R. Rowe // Int. Endod. – 1989. – № J 15. – P. 286 – 289. 3. Spangberg L.S.W. Endodontic filling materials / [L.S.W. Spangberg, D.C. Smith, D.F. Williams et all.] // Biocompatibility of dental materials. – 1982. – Vol. III, Iss. 8. – P. 368 – 384. 4. Tsapko N.S. Fazovoe ravnovesie vysokobarievoj oblasti sistemy BaO – Al₂O₃ – SiO₂ (Phase equilibrium of high barium area of BaO – Al₂O₃ – SiO₂ system) / [N.S. Tsapko, G.N. Shabanova, S.M. Logvinkov et all.] // Voprosy khimii i khimicheskoy tehnolohii. – 2009. – № 4. – С. 218 – 221. (in Russian). 5. Tsapko N.S. Produkty gidratacii kal'cijbarijsilikatnogo cementa (The products of hydration of calcium- barium-silica cement) / N.S. Tsapko, A.N. Korogodskaja, G.N. Shabanova // Voprosy khimii i khimicheskoy tehnolohii.. – 2007. – № 1. – С. 31 – 33 (in Russian).

Поступила (Received) 10.10.14

Ю.К. ГАПОН, асп., НТУ «ХПИ»,

Н.Д. САХНЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

М.В. ВЕДЬ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

Т.А. НЕНАСТИНА, канд. техн. наук, доц., ХНАДУ, Харьков

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II)

Потенциометрическим методом изучено комплексообразование Co(II) с цитратом натрия, дифосфатом калия, динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). Установлен состав монолигандных комплексов кобальта (II) при различных соотношениях концентраций комплексообразователя и лигандов. Рассчитаны значения констант нестойкости комплексов. Показана перспективность их использования при разработке электролитов для нанесения покрытий кобальтом, а также бинарными и тернарными сплавами кобальта с тугоплавкими металлами.

Ключевые слова: потенциометрия, координационное число, константа нестойкости, комплексообразование, кобальт, ЭДТА, цитрат-ион, монолигандный комплекс.

Введение. В последние годы электрохимическое осаждение сплавов кобальта стремительно развивается, что обусловлено их высокими противокоррозионными, прочностными, каталитическими и магнитными свойствами таких покрытий [1, 2]. Среди сплавов на основе кобальта на данный момент известно большое количество бинарных (Co-Mo , Co-Ni , Co-Cr и др.) и тройных (Fe-Co-Ni , Co-Mo-P , Ni-Co-V и др.), свойства и области промышленного применения которых существенно различаются. Особый интерес представляют сплавы с металлами, которые почти невозможно осадить из водных растворов в чистом виде - вольфрамом, молибденом, цирконием, ниобием и др., но при определенных условиях можно соосадить с кобальтом и другими металлами подгруппы железа [3].

Для осаждения бинарных и тернарных сплавов кобальта с вольфрамом и молибденом чаще используют электролиты на основе цитратных, хлоридно-цитратных, дифосфатных и дифосфатно-цитратных комплексов. Так же известно, что добавление в состав электролитической ванны ЭДТА способствует увеличению содержания в сплаве тугоплавких компонентов [4].

Установление констант нестойкости комплексов играет важную роль в обосновании выбора лиганда, а также определении состава электролита и со-

© Ю.К. Гапон, Н.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.А. Ненастина, 2014

отношения компонентов при нанесении покрытий сплавами. Целенаправленное сочетание лигандов может способствовать в одних случаях упрочнению всех связей и образованию смешанных комплексов, превосходящих монолигандные по прочности, в других – образованию интермедиатов, диссоциация которых протекает с заметным торможением, в-третьих – отсутствию совместной координации молекул вообще.

Таким образом, наличие информации об ионных равновесиях в растворах электролитов, а также их количественных характеристиках является непременным условием гибкого управления процессом формирования покрытий с заданного состава и структуры.

Несмотря на многочисленные исследования, химия кобальта по-прежнему представляет самостоятельный теоретический интерес в области координационных соединений, а к комплексным соединениям он поддерживается их практической значимостью. Поэтому несомненный интерес представляют моно- и полилигандные комплексы кобальта, перспективные для использования в гальванотехнике, сведения о константах нестойкости которых либо разноречивы, либо отсутствуют вообще.

Методика эксперимента. Состав цитратных (Cit^{3-}), дифосфатных ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) и ЭДТА ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) комплексов кобальта исследовали потенциометрическим методом [5]. Растворы готовили из реактивов квалификации «ч.д.а.». Значения констант нестойкости комплексов K_n определяли по результатам потенциометрии растворов, в которых концентрация Co(II) составляла $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а концентрацию лигандов варьировали в пределах $5 \cdot 10^{-3} \dots 10^{-1}$ моль/л. Постоянную ионную силу ($I_c=1$) раствора поддерживали введением Na_2SO_4 .

Значения равновесных потенциалов E_p регистрировали высокоомным вольтметром В7-35. Электролитический контакт между отделениями ячейки осуществляли при помощи солевого мостика, заполненного насыщенным раствором хлорида калия.

Кислотность растворов контролировали рН-метром-милливольтметром рН-673М со стеклянным электродом ЭСЛ-63-07.

Использовали средние значения потенциалов, которые находили по данным пяти параллельных измерений. Все измерения выполнялись при температуре (25 ± 1) °С.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Константу нестойкости моноядерного комплекса кобальта рассчитывали как:

$$K_H = \frac{[Co^{2+}] \cdot [L]^n}{[CoL_n]} \quad (1)$$

где $[Co^{2+}]$, $[L]^n$, $[CoL_n]$ – равновесные концентрации свободных ионов кобальта (II), частиц лиганда и комплекса соответственно, моль/л; n – число координированных лигандов.

Из анализа зависимостей равновесного потенциала кобальта от концентрации лигандов в растворе (рисунок) следует, что при увеличении $C(P_2O_7^{4-})$, $C(Cit^{3-})$ и $C(H_2Y^{2-})$ электрод облагораживается, т.е. концентрация ионов $Co(II)$ уменьшается за счет связывания их в комплекс.

Отметим, что при соотношении концентраций $C(P_2O_7^{4-})/C(Co^{2+}) \geq 10$ на зависимости $E - \lg C(P_2O_7^{4-})$ наблюдается перегиб, указывающий на изменение состава комплексного соединения.

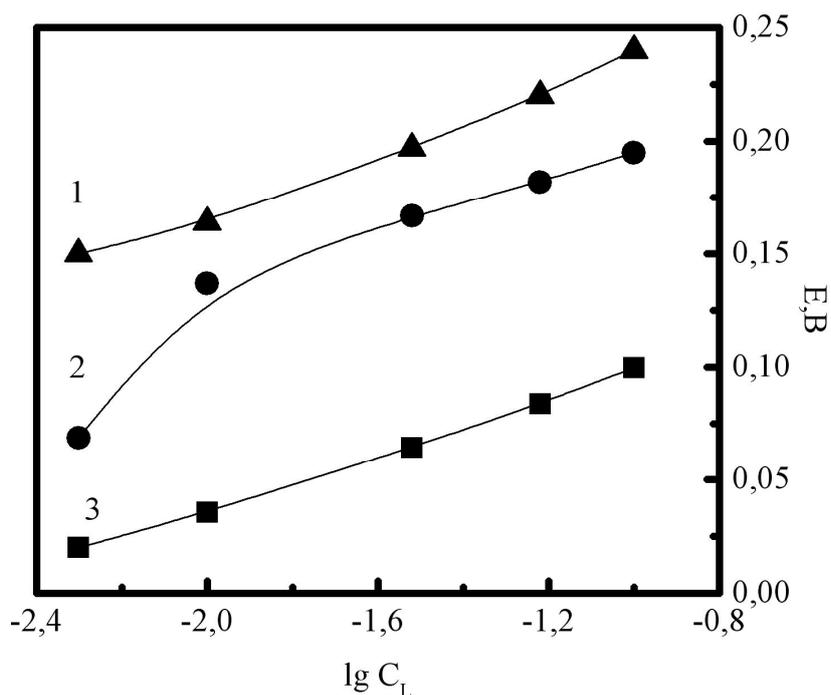


Рис. 1 – Зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от концентрации H_2Y^{2-} (1), $P_2O_7^{4-}$ (2) и Cit^{3-} -ионов (3).

При избытке в растворе лиганда неизвестными величинами в уравнении (1) являются n и $[Co^{2+}]$. Равновесную концентрацию свободных ионов комплексообразователя можно рассчитать по уравнению Нернста [6] с использованием экспериментально измеренных значений E_p .

Комплексон натриевой соли ЭДТА-кислоты ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) вследствие удачного сочетания и взаимного расположения в молекуле донорных центров является одним из наиболее эффективно действующих хелатов, нашедших широкое применение в гальванотехнике.

По результатам расчета ионных равновесий в растворах динатриевой соли ЭДТА-кислоты ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$) с использованием ступенчатых констант диссоциации [7] следует, что в нейтральной среде преобладают анионы H_2Y^{2-} .

По мере увеличения рН раствора образуются моно- и депротонированные ионы HY^{3-} и Y^{4-} , причем последние доминируют в сильно щелочной среде при $\text{pH} > 11$. По этой причине в слабокислой среде при $\text{pH} = 4 \div 5$ в присутствии избытка лиганда следует ожидать формирования комплекса кобальта вида $\text{Co}(\text{H}_2\text{Y}^{2-})_n^{2-2n}$.

Значения констант нестойкости (табл. 1), рассчитанные по изменению равновесного потенциала электрода при варьировании концентрации лиганда, находятся в хорошем соответствии с литературными данными [8, 9], что свидетельствует о корректности предложенных подходов. В источнике [8] значения $\text{pK}_n = \lg \beta$ приведены для растворов с ионной силой 0,1.

Таблица 1 – Константы нестойкости комплексных соединений кобальта

Лиганд	Состав комплекса	рН	K_n (эксп)	pK_n	Литература
Cit^{3-}	$\text{Co}(\text{Cit})_2^{4-}$	6,5 ÷ 7,5	$5 \cdot 10^{-6}$	5	[8]
				1,2 ÷ 8	[9]
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{Co}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$	7,5 ÷ 9,3	$1,8 \cdot 10^{-9}$	7,2	[8]
				4,05 ÷ 7,2	[9]
H_2Y^{2-}	$\text{Co}(\text{H}_2\text{Y}^{2-})_2^{2-}$	4,2 ÷ 5,4	$2,14 \cdot 10^{-10}$	16,31	[8]
				9,15 ÷ 16,5	[9]

Таким образом, по результатам изучения комплексообразования в системах $\text{Co}^{2+} - \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{Co}^{2+} - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3^{3-}$, $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{Y}^{2-}$ рассчитаны значения констант нестойкости монолигандных комплексов кобальта, которые представляются наиболее перспективными для практического применения.. Полученные результаты создают предпосылки к разработке электролитов для нанесения покрытий кобальтом и его сплавами, а отработанная методика может быть использована для установления констант нестойкости смешанных полилигандных комплексов.

Список литературы: 1. Цынцару Н.И. Состав, структура и коррозионные свойства покрытий сплавов Co-W, полученных электроосаждением при использовании постоянного тока / [Н.И. Цын-

цару, С.С. Белевский, Г.Ф. Володина, В.С. Кублановский] // Электронная обработка материалов. – 2007. – № 5. – С. 9 – 15. **2.** Gomez E. Electrodeposited Cobalt – Molybdenum Magnetic Materials / E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles // J. Electroanal. Chem. – 2001. – Vol. 517. – P. 109 – 116. **3.** Гапон Ю.К. Особливості електроосадження потрійних сплавів кобальту / [Ю.К. Гапон, М.О. Козяр, М.В. Ведь, М.Д. Сахненко] // Хімічні проблеми сьогодення: VII Всеукраїнської наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю, 17-20 бер. 2014 р.: тези доп. – Донецьк, 2014. – С. 111. **4.** Сидельникова С.П. Электрохимическое получение Со-Мо покрытий из цитратных растворов, содержащих ЭДТА: состав, структура, микромеханические свойства / [С.П. Сидельникова, Г.Ф. Володина, Д.З. Грабко, А.И. Дукусар] // Электронная обработка материалов. – 2007. – № 6. – С. 4 – 9. **5.** Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов / В.И. Кравцов. – Л.: Химия, 1985. – 208 с. **6.** Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с. **7.** Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я.Темкина, К.И. Попов. – М.: Химия, 1988.– 544 с. **8.** Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1971. – 228 с. **9.** Sillen L.G. Stability constants of Metal ion Complexes / L.G. Sillen, A.E. Martell. – London.: Chem. Soc., 1964. – 865 p.

Bibliography (transliterated): **1.** Synkaru N.I. Sostav, struktura i korrozionnye svojstva pokrytij splavov Co-W, poluchennyh elektroosazhdeniem pri ispol'zovanii postojannogo toka (The composition, structure and properties of coatings corrosive alloys Co-W, obtained by electrodeposition using a DC) / [N.I. Synkaru, S.S. Belevskij, G.F. Volodina, V.S. Kublanovskij] // Elektronnaja obrabotka materialov. – 2007. – № 5. – S. 9 – 15. (in Russian). **2.** Gomez E. Electrodeposited Cobalt – Molybdenum Magnetic Materials / E. Gomez, E. Pellicer, E. Valles // J. Electro-anal. Chem. – 2001. – Vol. 517. – P. 109 – 116. **3.** Gapon Ju.K. Osoblivosti elektroosazhdennja potrijnih splaviv kobal'tu (Features electrodeposition of cobalt ternary alloys) / [Ju.K. Gapon, M.O. Kozjar, M.V. Ved', M.D.Sahnenko] // Himichni problemi s'ogodennja: VII Vseukraïns'koï nauk. konf. studentiv, aspirantiv i molodih uchenih z mizhnarodnoju uchastju, 17-20 ber. 2014 r.: tezy dop. – Doneck, 2014. – S. 111.(in Ukrainian). **4.** Sidel'nikova S.P. Elektrohimicheskoe poluchenie Co-Mo pokrytij iz citratnyh rastvorov, sodержashhih EDTA: sostav, struktura, mikromehanicheskie svojstva (Electrochemical preparation of Co-Mo coatings from citrate solutions containing EDTA: composition, structure, micromechanical properties) / [S.P. Sidel'nikova, G.F. Volodina, D.Z. Grabko, A.I. Dikusar] // Jelektronnaja obrabotka materialov. – 2007. – № 6. – S. 4 – 9. (in Russian). **5.** Kravcov V.I. Ravnovesie i kinetika jelektrodnyh reakcij kompleksov metallov (Equilibrium and kinetics of electrode reactions of metal complexes) / V.I. Kravcov. – Leningrad.: Himija, 1985. – 208 s. (in Russian). **6.** Vasil'ev V.P. Analiticheskaja himija. Fiziko-himicheskie metody analiza (Analytical Chemistry. Physico-chemical methods of analysis) / V.P. Vasil'ev. – Moscow: Drofa, 2002. – 384 s. (in Russian). **7.** Djatlova N.M. Kompleksony i kompleksonaty metallov (Chelators and metal complexonates) / N.M. Djatlova, V.Ja.Temkina, K.I. Popov. – Moscow: Himija, 1988. – 544 s. (in Russian). **8.** Lur'e Ju.Ju. Spravochnik po analiticheskoi himii (Handbook of analytical chemistry) / Ju.Ju. Lur'e. – Moscow: Himija, 1971. – 228 s. (in Russian). **9.** Sillen L.G. Stability constants of Metal ion Complexes / L.G. Sillen, A.E. Martell. – London.: Chem. Soc., 1964. – 865 p.

Поступила (Received) 20.10.14

Л.В. ЛЯШОК, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

А.А. ТЕРЕЩЕНКО, магистрант, НТУ «ХПИ»

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ОКСИДА НИОБИЯ

Исследованы особенности электрохимического синтеза анодных оксидов ниобия, сформированных в кислых электролитах с различным содержанием фторид-иона. Проанализированы физико-химические процессы, которые протекают при анодировании ниобия. Установлено, что морфология пленки связана с изменением условий электролиза. При определенных условиях анодирования образуется наноструктурированное оксидное покрытие, которое имеет самоорганизованный пористый слой Nb_2O_5 .

Ключевые слова: ниобий, формирование, анодирование, синтез наноструктур, пористый слой, морфология пленки.

Введение. Самоорганизация наноразмерных структур при электрохимической обработке наиболее ярко проявляется при формировании пористых анодных оксидов металлов (алюминия, титана, ниобия, тантала). Эти оксиды содержат массивы ориентированных перпендикулярно подложке пор. Отличительным фактором этих пленок является высокая степень упорядоченности в расположении пор и возможность управляемого варьирования диаметром пор в широком диапазоне (от 10 до 50 нм). Это позволяет использовать как функциональные свойства самих оксидов в различных приборах и конструкциях, так и создавать на их основе наноструктуры, характеризующиеся рядом принципиально новых свойств.

Интенсивно проводятся исследования и разработка эффективных методов синтеза пористых анодных оксидов металлов, однако, до сих пор не созданы единые подходы к объяснению механизмов образования упорядоченных массивов пор в ходе анодного окисления, что значительно сдерживает создание промышленных технологий формирования пористых оксидов металлов и наноструктур на их основе.

Целью данной работы является исследование самоорганизации пористого оксида ниобия при его анодном окислении, учитывающее соотношение скоростей окисления металла и растворения оксида, а также эволюцию во времени геометрических размеров пор в анодном оксиде ниобия.

© Л.В. Ляшок, А.А. Терещенко, 2014

Методика экспериментов. В качестве исходного материала для синтеза пористого анодного оксида ниобия использовали ниобиевую фольгу (толщина 0,1 мм; чистота 99,99 %). Анодное окисление проводили во фторопластиковой ячейке с применением источника постоянного тока Б5-50.

Рабочий электрод (анод) – пластинка ниобия, вспомогательный электрод (катод) – свинцовая сетка.

Перед каждым опытом ниобий химически полировали до зеркального блеска в растворе следующего состава: $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{HF} = 5 : 2 : 2$. После чего образцы промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Для синтеза анодных пленок применяли раствор 1 М H_2SO_4 с добавлением различной концентрации HF (0,1 М – 0,5 М).

Микроструктуру синтезированных пленок ПОН исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JSM 7001F.

Результаты и их обсуждение. Настоящая работа посвящена исследованию особенностей формирования пористого оксида ниобия, которые определяют геометрические размеры его наноструктуры.

Известно, что рост пористых оксидов обусловлен одновременным протеканием электрохимических процессов окисления металла на границе оксид-металл (1) и растворением оксида на границе с электролитом (2):



Рассматривая реальную структуру ниобия как дефектную, а естественную оксидную пленку как поверхность, наследующую эти дефекты, можно утверждать, что скорости процессов растворения в зависимости от степени дефектности поверхности на разных участках будут различны и будут также определяться концентрацией активатора. Проведенные исследования показали, что на образование пористой структуры оксида ниобия влияют режимы анодирования (гальваностатический или потенциостатический). Наиболее предпочтительным является потенциостатический режим анодирования, обеспечивающий формирование пористой структуры в более широком диапазоне размеров пор.

На рисунке 1 приведены хроноамперограммы ниобиевого электрода в 1 М H_2SO_4 с увеличением концентрации активатора при $U = 40$ В. При этом

по мере утолщения оксида ниобия уменьшается средняя напряженность поля, действующая в оксиде, и соответственно уменьшается ток, протекающий через систему, т.е. по существу этот режим является процессом нестационарным. Далее ток остается практически неизменным во времени. На этом заканчивается нестационарная стадия роста пористого оксида.

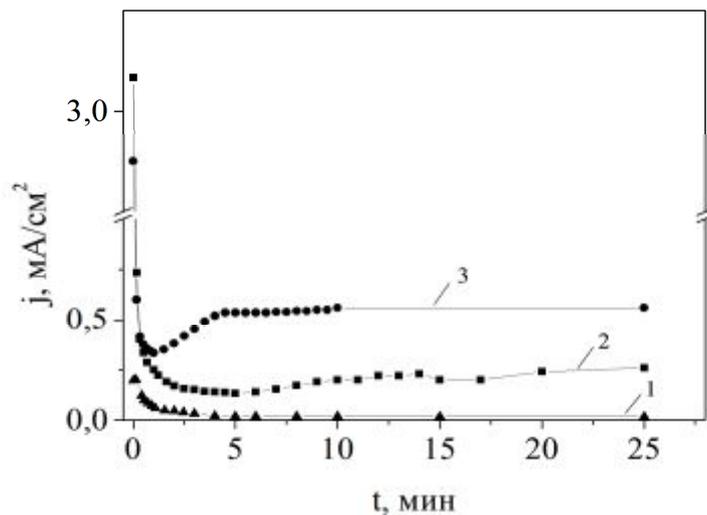


Рис. 1 – Зависимость плотности тока от времени анодирования при 40 В: 1 – 1 М H₂SO₄, 2 – 1 М H₂SO₄ + 0,25 М HF, 3 – 1 М H₂SO₄ + 0,5 М HF.

Увеличение концентрации HF сопровождается ростом остаточного тока при постоянном напряжении, свидетельствующем о формировании оксидного покрытия с более развитой (пористой) поверхностью.

Существует большое количество работ по экспериментальному установлению взаимосвязи между размерами пор пористого оксида ниобия и условиями его формирования [1 – 3]. Однако в этих работах упускается весьма важный аспект, связанный с установлением взаимосвязи между количеством электричества, расходуемого на формирование пористого оксида, и размерами его пор.

В связи с этим были проведены исследования и расчеты [3], базирующиеся на законе Фарадея.

Учитывая, что в процессе формирования пористого оксида общее количество электричества будет затрачиваться на образование оксида и его растворение, можно записать:

$$Q = Q_o + Q_p$$

где: Q_o и Q_p – количество электричества, расходуемое на образование и растворение оксида.

Количественная оценка составляющая Q_o и Q_p проводилась на основании экспериментальных данных при: $U = 40$ В, электролиты – 1 М H_2SO_4 ; 1 М $H_2SO_4 + 0,25$ М HF; 1 М $H_2SO_4 + 0,5$ М HF.

Плотность оксида $\rho(Nb_2O_5) = 4,36$ г/см³, электрохимический эквивалент $K(Nb_2O_5) = 0,992$ г/А·ч. Размер пор был определен по микрофотографиям сделанным методом сканирующей электронной микроскопии.

Полученные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры АОП на ниобии

C(HF), М	$Q_{общ.}$, А·с	Q_p , А·с	Q_o , А·с	$m_{общ.} \cdot 10^{-6}$, г	$m_p \cdot 10^{-6}$, г	$m_o \cdot 10^{-6}$, г	$\delta_{общ.}$, нм	$d_{пор}$, нм
0	0,062	0	0,062	17,5	0	17,5	23,8	0
0,25	0,361	0,029	0,332	101,0	8,1	92,9	110,7	6 – 20
0,5	0,816	0,098	0,718	228,4	27,4	201	477,3	15 – 36

Результаты СЭМ подтверждают наличие самоорганизованной пористой оксидной пленки, синтезированной на ниобии в растворах, содержащих F⁻. Следует отметить, что структура оксидного покрытия зависит от концентрации HF. При концентрации 0,25 М HF по всей поверхности образца образуются поры круглой формы диаметром от 8 до 20 нм (рис. 2 а).

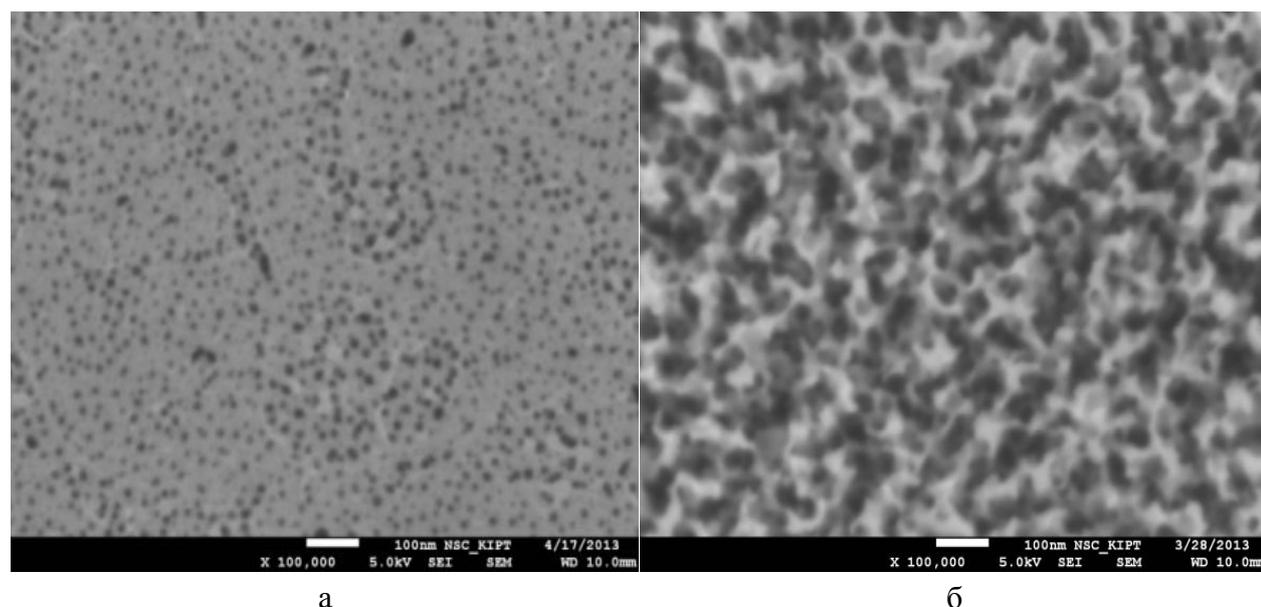


Рис. 2 – Микрофотографии поверхности анодного оксида ниобия, синтезированного на протяжении 1 часа в растворах: а – 1 М $H_2SO_4 + 0,25$ М HF, б – 1 М $H_2SO_4 + 0,5$ М HF.

С повышением концентрации HF агрессивность электролита возрастает, что в свою очередь способствует увеличению диаметра пор, а при концентрации 0,5 М HF процесс растворения оксида, по видимому, доминирует над процессом его формирования, в результате чего нарушается структура АОП за счет растравливания стенок пор (рис. 2 б).

Выводы.

Таким образом, основным фактором, определяющим кинетику процессов образования и дальнейшего роста пор, является соотношение скоростей и процессов образования и растворения оксида, связанных с активностью электролита.

Список литературы: 1. Сокол В.А. Особенности роста пористого оксида алюминия / В.А. Сокол // Материалы. – 2003. – Т. 1, № 1. – С. 75 – 82. 2. Щербаков А.И. Формирование нанопористых анодных пленок на чистом алюминии в серной кислоте / [А.И. Щербаков, Е.К. Оше, И.Б. Скворцова и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 176 – 180. 3. Tanabe K. Catalytic application of niobium compounds / K. Tanabe // Catalysis Today. – 2003. – № 78. – P. 65 – 77.

Bibliography (transliterated): 1. Sokol V.A. Osobennosti rosta poristogo oksida alyuminiya (Features of growth of porous alumina) / V.A. Sokol // Proceedings. – 2003. – Vol. 1, № 1. – P. 75 – 82 (in Russian). 2. Shcherbakov A.I. Formirovanie nanoporistyih anodnyih plenok na chistom alyuminiy v sernoy kislote (Formation of nanoporous anodic films on pure aluminum in sulfuric acid) / [A.I. Shcherbakov, E.K. Osh, I.B. Skvortsov et all.] // Physical Chemistry of Surfaces and protection materials. – 2011. – Vol. 47, № 2. – P. 176 – 180 (in Russian). 3. Tanabe K. Catalytic application of niobium compounds / K. Tanabe // Catalysis Today. – 2003.– № 78.– P. 65 – 77.

Поступила (Received) 19.10.14

Л.В. ЛЯШОК, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
Ю.В. МИРОШНИЧЕНКО, магистрант, НТУ «ХПИ»

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ АНОДНОГО ОКСИДА НИОБИЯ

Методом электрохимической импедансной спектроскопии определены эквивалентные схемы, элементы которых характеризуют основные свойства синтезированных АОП. Выявлена взаимосвязь условий формирования оксида ниобия с его морфологическими особенностями и полупроводниковыми свойствами для осуществления направленного синтеза анодных оксидных пленок с заданными характеристиками и управляемой геометрией пор. Определены факторы, влияющие на морфологию поверхности синтезированных оксидных пленок и исследованы их свойства.

Ключевые слова: ниобий, анодная оксидная пленка, электрохимическая импедансная спектроскопия, пористый оксид ниобия, мост переменного тока, импедансный спектр.

Введение. В настоящее время проводятся интенсивные исследования по созданию пористых наноструктурированных оксидов переходных материалов, среди которых особый интерес представляет оксид ниобия. Это обусловлено рядом его функциональных свойств, таких как биологическая совместимость, фотокаталитическая активность, которые открывают перспективу практического использования наноструктурированного оксида ниобия в качестве электродного материала газоселективных сенсоров, катализаторов органического синтеза и др. Методом электрохимического оксидирования возможно сформировать анодную пленку на ниобии, представляющую собой массив нанотрубок, ориентированных перпендикулярно подложке, имеющих аморфное строение или кристаллическое, обладающее поверхностной пористостью [1]. Данная работа посвящена исследованию взаимосвязи условий формирования Nb_2O_5 с его морфологическими особенностями для осуществления направленного синтеза анодных оксидных пленок (АОП) с заданными характеристиками и управляемой геометрией пор.

Методика экспериментов. В качестве рабочего электрода использовали ниобиевую фольгу толщиной 0,1 мм, чистотой 99,99 %. Образцы химически полировали в растворе $H_2SO_4 : HNO_3 : HF = 5 : 2 : 2$ [2] перед каждым опытом. Для АОП использовали растворы 1 М H_2SO_4 и 1 М H_2SO_4 с добавлением различной концентрации HF (0,25 М; 0,5 М). Все электролиты готовили

© Л.В. Ляшок, Ю.В. Мирошниченко, 2014

из реактивов марки «х.ч.» и «ч.д.а.» на дистиллированной воде. Импедансные измерения выполняли с помощью моста переменного тока Р-5083 в диапазоне частот 0,021 – 100 кГц. В качестве рабочего раствора использовали 1 М H_2SO_4 . Микроструктуру полученных образцов изучали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов JSM-7001F и JSM-6390LV.

Результаты и их обсуждения. На рисунке 1 в форме диаграмм Боде – зависимостей модуля импеданса $|z|$ и фазового угла Q от частоты f – представлены результаты импедансных исследований системы, состоящей из оксида ниобия и электролита. По экспериментальным значениям $|z|$ производился расчет параметров оксидных слоев, а по характеру временных констант на зависимости $Q(f)$ оценивались изменения в процессе переноса заряда на границе раздела Nb_2O_5 / электролит, что в целом позволило разделить вклады морфологического фактора беспористого и пористого слоев в суммарный отклик.

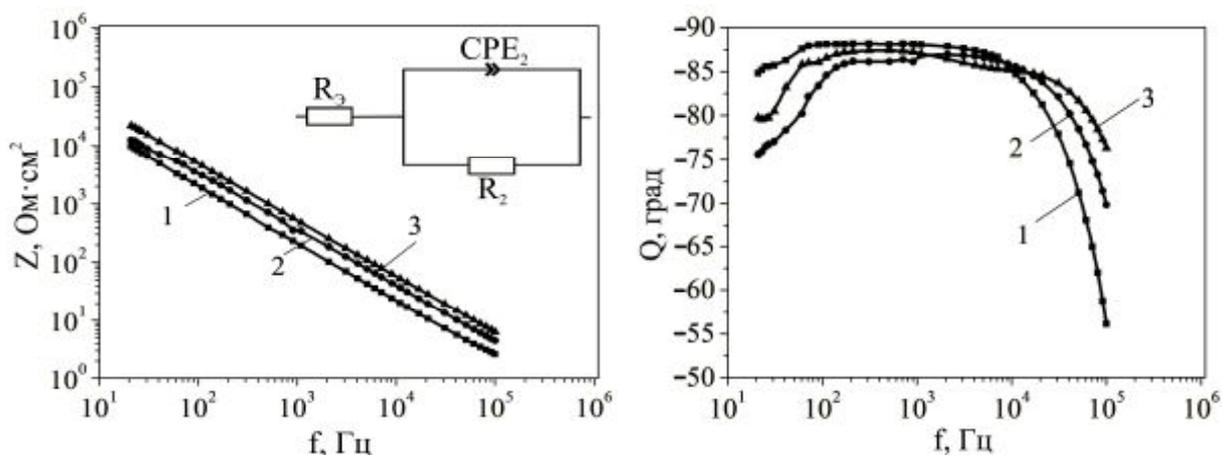


Рис. 1 – Импедансные спектры АОП на ниобии, синтезированных на протяжении 1 часа в растворе 1 М H_2SO_4 : 1 – 10 В, 2 – 20 В, 3 – 30 В.

Полученные зависимости показывают, что исследуемая система может быть охарактеризована не менее чем двумя временными постоянными, т.к. слой оксида ниобия имеет сложное строение и состоит из двух частей – внутреннего тонкого барьерного слоя и внешнего пористого. Из анализа литературы известно [3], что диапазон высоких частот отображает наличие на поверхности пористого слоя, а низкие частоты характеризуют свойства барьерного слоя.

Беспористый оксид ниобия обладает высокой сплошностью, поэтому в электрической эквивалентной схеме (ЭЭС) отсутствует цепочка R_1 — CPE_1 ,

моделирующая такие морфологические особенности, как пористость и развитость поверхности. Импедансный спектр образца с беспористым оксидом (рис. 1) подтверждает существование одного однородного слоя, поэтому в качестве модели используется ЭЭС, состоящая из сопротивления электролита R_3 и параллельной цепочки R_2 — CPE_2 , характеризующей параметры плотной пассивной пленки оксида ниобия. Для описания резистивно-емкостных свойств системы в ЭЭС использовали элемент постоянной фазы (CPE) [4]. Применение CPE целесообразно в случае, когда состав и поверхность электрода негомогенны.

Высокое значение максимума фазового угла ($Q = -83^\circ$) свидетельствует о незначительном отклонении от беспористого оксида ($Q = -90^\circ$) и отражает низкую степень шероховатости поверхности и высокую гомогенность исследуемого оксида.

В импедансном спектре оксида ниобия, полученного в растворе 1 М $H_2SO_4 + 0,25$ М HF, наблюдаются две временные константы. В этом случае (рис. 2) высокочастотный отклик системы, описываемый элементами R_1 — CPE_1 , относится к внешнему пористому слою покрытия, а низкочастотный, описываемый элементами R_2 — CPE_2 – к внутреннему беспористому барьерному слою.

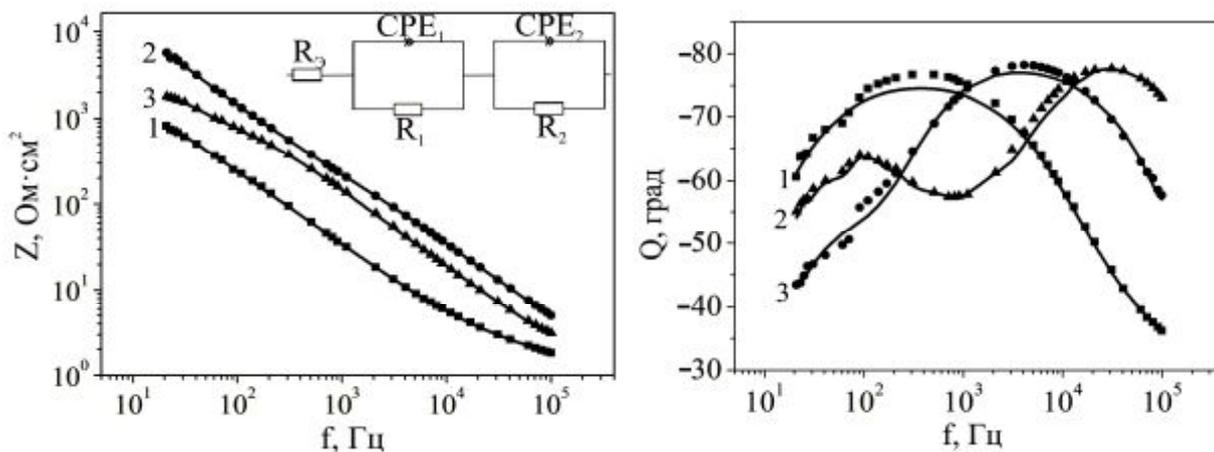


Рис. 2 – Импедансные спектры АОП на ниобии, синтезированных на протяжении 1 часа в растворе 1 М $H_2SO_4 + 0,25$ М HF: 1 – 10 В, 2 – 20 В, 3 – 30 В.

Меньшие значения максимума фазового угла, в том числе высокочастотного пика ($Q = -72^\circ$), по сравнению с беспористым оксидом, представляют более развитую морфологически поверхность.

Зависимость сопротивления пленок от напряжения их формирования имеет тенденцию к увеличению, а емкость, наоборот, с ростом напряжения

уменьшается. Это свидетельствует о том, что формируется беспористый слой и с увеличением напряжения его толщина растет (рис. 3).

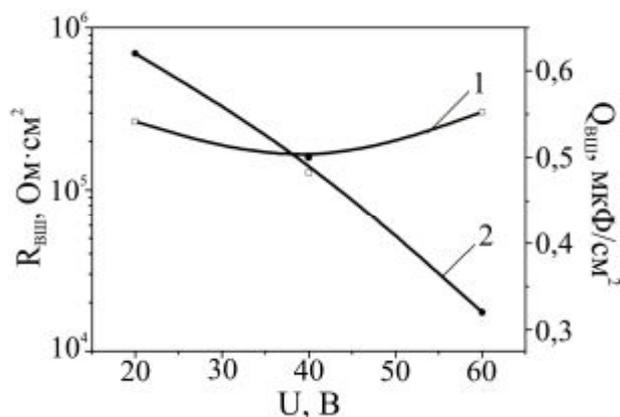


Рис. 3 – Зависимости: 1 – сопротивления, 2 – емкости беспористой оксидной пленки ниобия от напряжения формирования.

Полученные результаты моделирования электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) анодного оксида ниобия (рис. 4) показали, что сопротивление внутреннего барьерного слоя выше сопротивления внешнего слоя оксида.

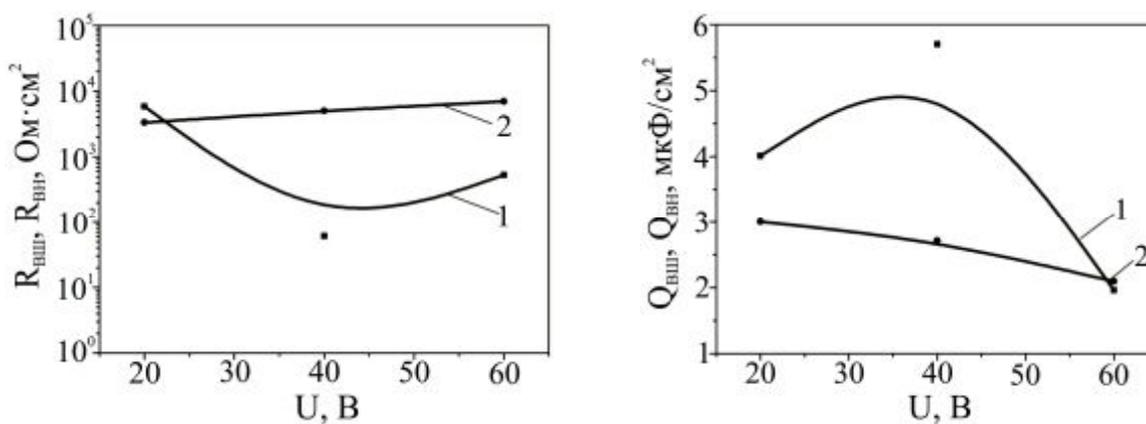


Рис. 4 – Зависимость сопротивления и емкости пористого оксида ниобия от напряжения формирования в растворе 1 М H_2SO_4 + 0,25 М HF : 1 – внешний слой оксида, 2 – внутренний слой оксида.

Такое поведение синтезированных оксидных систем свидетельствует о формировании пор во внешнем слое покрытия. Значение емкости барьерного слоя с повышением напряжения незначительно уменьшается, что говорит о незначительном росте толщины беспористого оксида.

Формирование оксидных слоев в растворе серной кислоты с добавлением фторид-иона приводит к образованию пленок с меньшим сопротивлением,

которые обладают при этом большей электрической емкостью. С увеличением концентрации фторида, сопротивление оксидного слоя резко уменьшается, а емкость наоборот растет. Это вызвано увеличением поверхности пористого оксида, которая с ростом концентрации активатора становится более развитой (рис. 5).

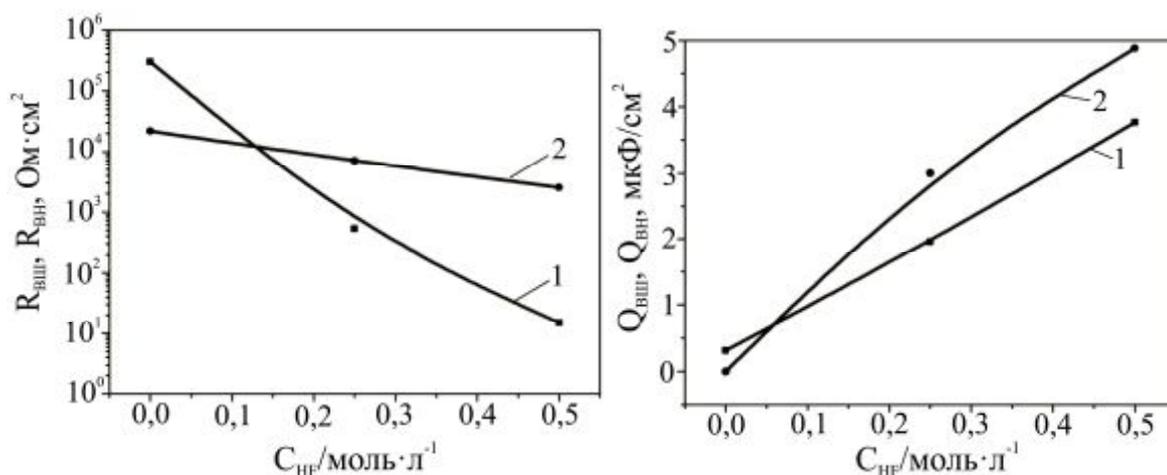


Рис. 5 – Зависимость сопротивления и емкости пористого оксида ниобия от напряжения формирования в растворе 1 М H_2SO_4 + 0,5 М HF : 1 – внешний слой оксида, 2 – внутренний слой оксида.

Выводы. Таким образом, использование электрохимического моделирования позволило выделить и рассчитать в исследуемых анодных оксидах ниобия электрические параметры, соответствующие различным слоям покрытия, изучить особенности структуры и морфологии синтезированных оксидных пленок ниобия.

Список литературы: 1. *Mingliang Wang* A unified thermodynamic theory for the formation of anodized metal oxide structures / *Mingliang Wang, Yinong Liu, Hong Yang* // *Electrochimica Acta*. – 2012. – № 62. – Р. 424 – 432. 2. Справочник химика: в 6 т. / [сост. *О.Н. Григоров, М.Е. Позин*; под ред. *Б.П. Никольский*]. – М.: Химия, 1963. – Т. 5: Сырье и продукты промышленности неорганических веществ. Процессы и аппараты. Коррозия. Гальванотехника. Химические источники тока. – 1966. – 974 с. 3. *Егоркин В.С.* Морфология и электрохимические свойства гетерогенных слоев на поверхности металлов и сплавов: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: спец. 02.00.04 „Физическая химия” / *В.С. Егоркин*. – Владивосток, 2007. – 24 с. 4. *Гнеденков С.В.* Электрохимическое импедансное моделирование фазовой границы металлооксидная гетероструктура-электролит / *С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, В.И. Сергиенко* // *Электрохимия*. – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 235 – 250.

Bibliography (transliterated): 1. *Mingliang Wang* A unified thermodynamic theory for the formation of anodized metal oxide structures / *Mingliang Wang, Yinong Liu, Hong Yang* // *Electrochimica Acta*. – 2012. – № 62. – Р. 424 – 432. 2. *Spravochnik khimika* (Directory chemist): in 6 Vol. / [*O.N. Grigorov, M.E. Pozin*; ed. *B.P. Nikolskiy*]. – M.: Khimiya, 1963. – Vol. 5: Raw materials and products of inorganic industry. Processes and apparatus. Corrosion. Electroplating. Chemical power sources. – 1966. – 974 p. 3. *Egorokin V.S.* Morphology and electrochemical properties of heterogeneous layers on the surface of metals and alloys: author's abstract of a dissertation for the degree of Candidate of Chemical Sciences: specialty 02.00.04 „Physical Chemistry” / *V.S. Egorokin*. – Vladivostok, 2007. – 24 p. 4. *Gnedenkov S.V.* Electrochemical impedance modeling of the phase boundary metal-oxide heterostructure-electrolyte / *S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V.I. Sergiyenko* // *Electrochimica*. – 2006. – Vol. 42, No. 3. – P. 235 – 250.

M.E. Pozin; by ed. *B.P. Nikolsky*]. – Moscow.: Khimiya, 1963. – Vol. 5: Syire i produkty promyishlennosti neorganicheskikh veshchestv. Protsesy i aparaty. Korroziya. Galvanotekhnika. Himicheskie istochniki toka (Raw materials and products industry inorganic substances. Processes and devices. Corrosion. Galvanotechnics. Chemical current sources). – 1966. – 974 p. (in Russian). **3.** *Egorkin V.S.* Morfologiya i elektrohimicheskie svoystva geterogennyih sloev na poverhnosti metallov i splavov (The morphology and electrochemical properties of heterogeneous layers on the surface of metals and alloys): author. dis. for the degree of cand. chem. sciences: spec. 02.00.04 „Fizicheskaya himiya” / *V.S. Egorkin*. – Vladivostok, 2007. – 24 p. (in Russian). **4.** *Gnedenkov S.V.* Electrochemical impedance simulation of a metal oxide heterostructure–electrolyte interface / *S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V. I. Sergienko* // A Review Russian Journal of Electrochemistry. – 2006. – Vol. 42, № 3. – P. 235 – 250.

Поступила (Received) 19.10.14

УДК 666.941

В.И. ВИННИЧЕНКО, д-р техн. наук, проф., ХНУСиА, Харьков,
А.Н. РЯЗАНОВ, канд. техн. наук, проф., НУБиПУ, Киев

ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КЛИНКЕРА ИЗ ОТХОДОВ ДОЛОМИТА

В статье изложены данные, полученные в результате обжига доломитового щебня в муфельной печи и отсева во вращающейся печи. Приведены данные физико-механических испытаний цементов, полученных затворением молотого клинкера бишофитом и водным раствором хлорида магния. По результатам экспериментальных исследований установлено, что прочностные показатели цемента при использовании бишофита в качестве затворителя превышают аналогичные показатели при использовании водного раствора хлористого магния. Выполнена оценка возможности получения доломитового клинкера и цемента на основе отсева доломита, т.е. той фракции, которая является отходом производства огнеупорных материалов для металлургической промышленности. В результате из отходов доломита можно получить цемент марки 300 и более. Показано, что на обжиг доломитового клинкера расходуется почти в два раза меньше тепловой энергии, чем на обжиг портландцементного клинкера.

Ключевые слова: доломит, отсев, клинкер, энергия, обжиг, прочность на сжатие, физико-механические исследования, экология.

Введение. Основным направлением развития отечественной промышленности является снижение энергозатрат на производство продукции путем применения в том числе и отходов. В связи с этим, актуальное значение приобретает проблема комплексного использования минеральных ресурсов и охраны природной среды. Подходы к ее решению при получении строительных материалов тражены во многих работах отечественных и зарубежных уче-

© В.И. Винниченко, А.Н. Рязанов, 2014

ных. Несмотря на большой объем и достигнутые [1 – 7] успехи исследований, проблема остается актуальной, особенно для производства строительных материалов. Доломитовые породы — одна из распространенных и недостаточно освоенных строительной промышленностью разновидностей минерального сырья. Они могут применяться для производства различных типов вяжущих веществ и строительных материалов на их основе [2 – 3]. Однако в настоящее время такие материалы практически не выпускаются отечественной промышленностью, хотя из-за рубежа уже поставляется в Украину большое количество строительных материалов и изделий на основе карбоната магния (магнезитов) и двойных карбонатов кальция и магния (доломитов). С использованием таких вяжущих веществ изготавливаются различные виды отделочных и теплоизоляционных материалов [2, 6].

Одним из преимуществ магнезиальных вяжущих веществ является значительно меньшие энергетические затраты на их производство, по сравнению с производством извести и портландцемента. Основными достоинствами магнезиальных вяжущих веществ являются: высокая механическая прочность при быстром её нарастании в начальный период твердения, повышенные, по сравнению с другими вяжущими, показатели пределов прочности при изгибе, плотная структура затвердевшего магнезиального камня при невысокой истинной и средней плотности, низкая теплопроводность, высокая прочность сцепления с заполнителями при изготовлении магнезиальных бетонов и растворов, а также достаточно высокая коррозионная стойкость. Известно, что продукты твердения некоторых магнезиальных вяжущих веществ имеют чрезвычайно высокую стойкость к действию морской воды, минерализованных подземных вод, растворов солей и щелочей, намного превышающую стойкость продуктов твердения специальных видов портландцемента [3 – 5]. Среди многих строительных материалов и изделий магнезиальные отличаются тем, что наряду с их высокой экологичностью они обладают также резко выраженным оздоровительным эффектом (полы, штукатурки и многие изделия, используемые внутри помещений). Эффект обусловлен тем, что в качестве затворителя применяется раствор бишофита, выделяющий в окружающую среду микроэлементы и вещества, типичные для морской воды. Это делает целесообразной постановку вопроса о разработке технологий производства таких вяжущих и материалов на их основе [9].

Постановка проблемы. В Украине имеются в наличии месторождения доломитов, сырье которых используется для производства материалов, по-

требуемых металлургической промышленностью. Исторически так сложилось, что за время работы предприятий накоплено большое количество «отходов» – мелких фракций доломитов, которые находятся в отвалах. Так, например, площадь земель, занимаемая всеми отвалами Докучаевского флюсо-доломитового комбината, перерабатывающего доломит в огнеупорные материалы для металлургической промышленности, составляет 1183,3 га, в том числе под отвалами вскрышных пород – 1083 га. Всего по состоянию на 01.01.2000 г. в отвалах комбината накоплено 515749 тысяч тонн отходов [8]. Как показали наши исследования, такие отходы представляют собой ценное сырье для производства доломитовых вяжущих – извести и цемента. Использование отходов, т.е. отсева фракции ≤ 10 мм, создает значительные преимущества по сравнению с технологиями, основанными на применении природного сырья. К ним относятся: уменьшение энергетических затрат за счет исключения операции дробления исходного сырья; отсутствие необходимости применения дорогостоящего дробильного оборудования; высвобождение земельных площадей, отводимых для размещения отвалов; улучшение санитарно-гигиенических условий труда. Преимуществами получения доломитового клинкера по сравнению с портландцементным являются: снижение расхода энергетических ресурсов, уменьшение выбросов парниковообразующих газов в атмосферу, уменьшение эксплуатационных затрат за счет того, что сырьевая смесь является однокомпонентной.

Цель работы – теоретическое определение энергетических затрат на обжиг доломитового клинкера и получение клинкера из доломитового отсева и щебня в лабораторных и полупромышленных условиях.

Энергетические затраты на тепловую обработку. Теоретические затраты тепловой энергии образования доломитового клинкера представляют собой затраты тепла на диссоциацию $MgCO_3$, некоторого количества $CaCO_3$, а также дегидратацию примесей:

$$q_{kl} = G_{CaCO_3}^C \cdot (\Delta H_t)_1 + G_{MgCO_3}^C \cdot (\Delta H_t)_2 + G_{AS_2H_2}^C \cdot (\Delta H_t)_3$$

где: $G_{CaCO_3}^C$, $G_{MgCO_3}^C$, $G_{AS_2H_2}^C$ – соответственно содержание карбоната кальция, карбоната магния и алюмосиликатов в доломите на 1 кг клинкера, $(\Delta H_t)_1$, $(\Delta H_t)_2$, $(\Delta H_t)_3$ – энтальпия реакций декарбонизации карбоната кальция, карбоната магния, алюмосиликатной примеси.

Вычисленная по этой формуле величина теоретических затрат тепловой энергии для обжига доломита, состав которого представлен в таблице 1, составляет 225 ккал/ кг клинкера.

Таблица 1 – Химический состав исходного доломита

Вид материала	ППП	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Σ
Фракция 10-20	45,92	2,15	0,60	0,52	29,83	20,53	99,55

Для сравнения – теоретический расход тепла на обжиг портландцементного клинкера Краматорского цементного завода составляет 425 ккал/ кг клинкера. Фактический расход топлива на обжиг зависит от влажности сырьевого материала и коэффициента полезного действия теплового агрегата. Иными словами, при равенстве исходной влажности сырьевой смеси и коэффициента полезного действия печи, расход топлива на обжиг доломитового клинкера ниже по сравнению с портландцементным на 47%, т.е. почти в два раза.

Проведены исследования получения доломитового клинкера и цемента на его основе в лабораторных и полупромышленных условиях.

Характеристика исходного материала. Для исследований использован доломит фракции 10-20 и отсев доломита фракции меньше 10.

Исходную влажность сырьевых материалов определяли в соответствии с СТУ МВИ 23908222.015-04 «Методика выполнения измерений влажности сырьевых материалов, сырьевой смеси, гипса, активных минеральных добавок».

Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влажность исходного доломита

Наименование сырьевых материалов	Влажность (W), % по массе
Фракция 10-20	7,8

Отбор представительной средней пробы осуществляли по общепринятой методике, основанной на последовательном квартовании с одновременным дроблением материала и сокращении массы пробы до 50 г, которую после измельчения до полного прохождения через сито № 008, использовали для химического анализа.

Измерения химического состава материалов выполняли по ДСТУ Б В.2.7-202:2009 «Будівельні матеріали. Цементи та матеріали цементного виробництва. Методи хімічного аналізу».

При химическом анализе материалов проводили определение массовой доли:

потерь при прокаливании, оксидов – кремния, алюминия, железа, кальция, магния. Химический состав доломита представлен в таблице 1.

При изготовлении образцов для физико-механических испытаний использовали: песок стандартный для испытаний цементов – ГОСТ 6139-2003; вода водопроводная техническая соответствующая ГОСТ 23732-79; магний хлористый шестиводный, по качеству соответствующий ГОСТ 4209, классификации «ч».

Влияние температуры обжига на содержание активного оксида кальция. На первом этапе исследований осуществляли обжиг доломитового щебня в муфельной печи с контролем активного оксида кальция и потерь при прокаливании. Изменение содержания активного оксида кальция представлено на рисунке 1.

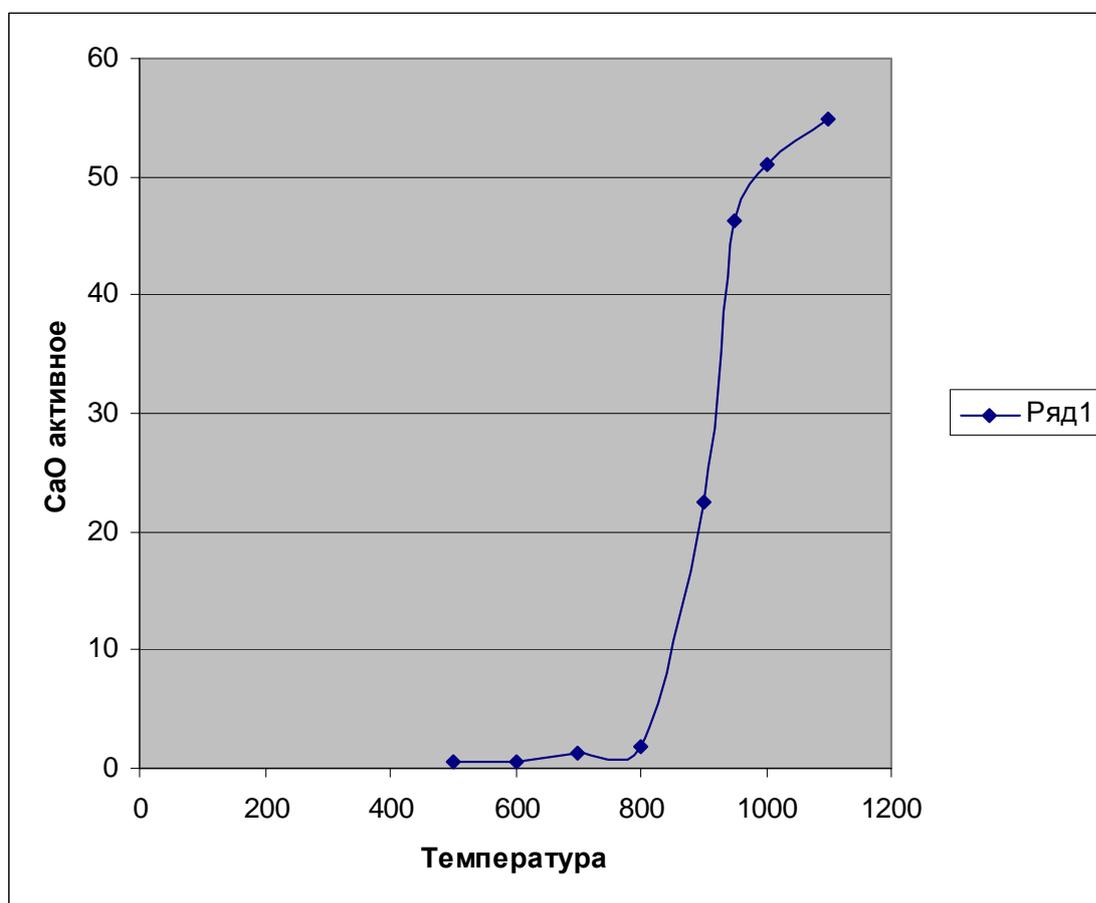


Рис. 1 – Влияние температуры на содержание активного оксида кальция в обожженном материале

Анализируя результаты обжига фракционированного доломита можно сказать, что разложение карбоната кальция начинается при температуре около 700 – 780 °С и продолжается до температуры 1150 °С.

Влияние температуры обжига на величину потерь при прокаливании. Судя по химическому составу и близким значениям содержания экспериментальных значений потерь при прокаливании (ППП – в результатах химического анализа), а также идентичности значений теоретической величины содержания диоксида углерода, можно предполагать, что величина PPP ориентировочно соответствует процентному содержанию ухода углекислого газа из карбонатов кальция и магния.

На рисунке 2 представлены экспериментальные данные по определению PPP в фракционированном доломите в зависимости от температуры обжига в муфельной печи.

Ниже даны сравнительные показатели величины основных оксидов теоретические и полученные путем замеров при обжиге в муфельной печи фракционированного доломита.

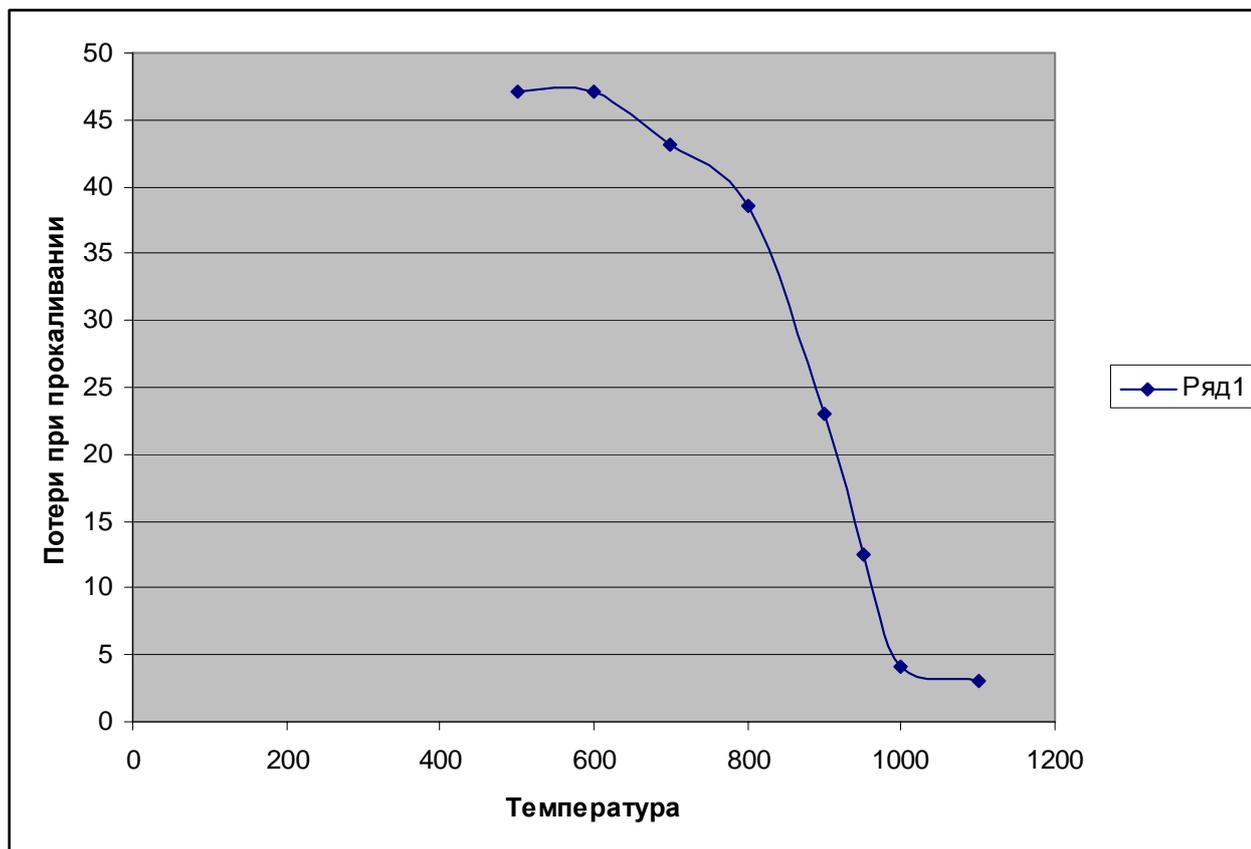


Рис. 2 – Изменение PPP материала в зависимости от температуры обжига

Показатели доломитового цемента, полученного обжигом в муфельной печи. Для ориентации в оценке показателей состава сырого доломита и продуктов его обжига подсчитаны теоретически возможное количество окси-

дов и представлены результаты фактически выполненного химического анализа составов, которые приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты химического анализа

Наименование	CaO/CaO _a , %	MgO/MgO _a , %	ППП, %
Сырье			
теоретически (по реакции)	30,41	21,86	47,73
по данным заказчика	30,02	20,50	46,39
химический анализ пробы щебня	29,83	19,02	45,92
Доломитовый клинкер			
теоретически (по реакции)	39,94/0	28,72/28,72	31,34
химический анализ пробы клинкера из щебня	36,69/0,61	25,25/25,22	33,63

Как видно из таблицы содержание активных оксидов в клинкере составляет: CaO_a – 0,61 %, MgO_a – 25,22 %. Химический анализ полученного клинкера выполняли по ДСТУ Б В.2.7-202:2009 «Будівельні матеріали. Цементи та матеріали цементного виробництва. Методи хімічного аналізу». Результаты фактического химического анализа клинкера, полученного при обжиге в муфельной печи фракционированного доломита, представлены в таблице 4.

Таблица 4 Химический состав

Доломитовый клинкер	ППП	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO _a	Σ	CaO _a
Фракция 10-20	33,63	2,64	0,74	0,64	36,69	25,25	99,29	0,61

Полученный клинкер исследовали по качественным характеристикам. Для определения прочностных показателей формовали образцы двумя способами – с добавлением песка в соотношении 1 : 3 и в тесте. Затворение осуществляли раствором хлористого магния шестиводного (порошок) разбавленного водой до плотности 1,2 г/см³. Результаты физико-механических испытаний представлены в таблице 5.

Как видно по результатам испытаний, прочность на сжатие образцов, полученных при формовании в тесте, выше образцов, сформованных с песком, более, чем в два раза во все сроки твердения и составляет соответственно в 28 суток 225 и 595 кгс/см².

Обжиг отсева доломита. Далее осуществлен обжиг отсева доломита во вращающейся печи длиной 7 м. В период обжига в установившемся режиме работы печи через каждый час отбирались пробы обожженного доломита для контроля свободного оксида кальция и потерь при прокаливании.

Таблица 5 – Результаты физико-механических испытаний

Наименование пробы	Остаток на сите № 008	Способ формо- вания	В/Ц	Сроки схватывания час-мин.		Предел прочности при сжатии (кгс/см ²) в возрасте			
				начало	конец	1 суток	3 суток	7 суток	28 суток
СаО _а – 0,61	9,3	1 : 3 с песком	0,42			65	110	135	225
СаО _а – 0,61	9,3	тесто	0,30	0-45	2-35	188	-	438	595

Содержание свободного оксида кальция определяли по СТУ МВИ 23908222.024-04 «Методика выполнения измерений массовой доли свободного оксида кальция в цементах и клинкерах цементного производства».

Продукты, полученные в результате обжига, усреднялись и от них отбирались пробы для дальнейшего проведения исследований. Химический состав клинкера, полученного из отсева, представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Химический состав доломитового клинкера

Вид материала	ППП	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	CaO _{акт}	MgO _{акт}
Клинкер из доломитового отсева	34,37	6,96	0,97	1,31	31,42	1,51	21,54

Физико-механические исследования. Особенностью доломитового вяжущего (каустический доломит) является то, что для его затворения используются растворы солей магния. В наших исследованиях применяли: водный раствор порошкообразного MgCl₂·6H₂O плотностью 1,2 г/см³, – жидкий раствор минерала бишофит (Полтава).

Проводились испытания: в тесте пластической консистенции – без добавок и заполнителей; в растворе с заполнителем – песком. Каждый из клинкеров были тщательно усреднены и отобраны для исследования их физико-механических свойств.

Результаты испытаний применения бишофита в качестве затворителя показали, что плотность затворителя влияет: на сроки схватывания: при увеличении плотности ускоряются сроки схватывания; на прочность при сжатии и изгибе: при увеличении плотности увеличивается прочность на сжатие и изгиб. Показатели прочности на сжатие образцов в тесте выше, чем соответствующие показатели образцов с песком.

Наилучшие результаты, удовлетворяющие требования стандартов по срокам схватывания (начало схватывания не ранее, чем через 20 минут, а конец не позднее, чем через 6 часов – ГОСТ 1216) получены при использовании бишофита плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$ в тесте, при этом прочность на сжатие составляет $31,3 \text{ МПа}$.

При затворении раствором бишофита плотностью $1,27 \text{ г/см}^3$ прочность образцов на сжатие соответствует марке 400, но сроки схватывания очень короткие: начало схватывания всего 15 минут. Хотя для получения в дальнейшем быстротсхватывающихся цементов полученные результаты могут представлять интерес с точки зрения возможности регулирования сроков схватывания при помощи изменения плотности затворителя.

На рисунке 3 показано сравнение кинетики нарастания прочности для цементов, которые затворены раствором порошкообразного магнезистого шестиводного и бишофита с одинаковой плотностью – $1,2 \text{ г/см}^3$.

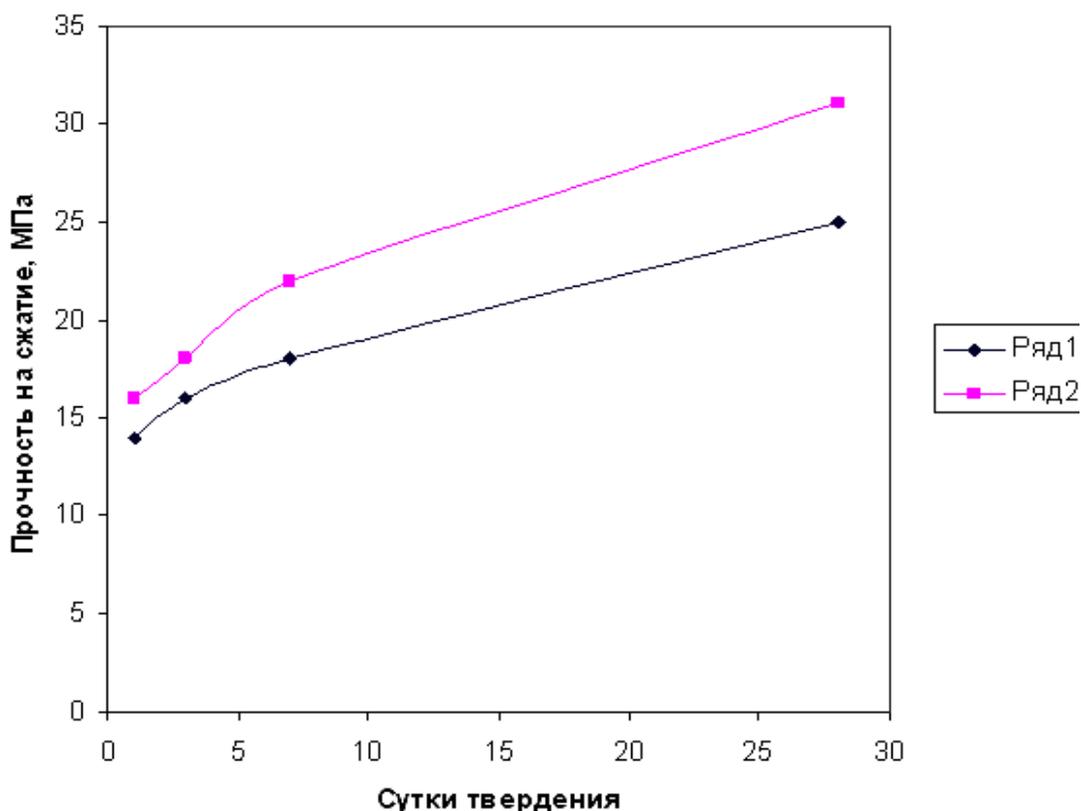


Рис. 3 – Кинетика нарастания прочности на сжатие доломитового цемента при затворении: 1 – водным раствором порошкообразного шестиводного хлористого магнезистого, 2 – раствором бишофита.

Следовательно, по результатам проведения физико-механических исследований лучшие результаты, удовлетворяющие требованиям существ-

вующих стандартов, показали образцы, затворенные бишофитом, плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$.

Выводы.

1. Показано, что снижение энергетических затрат на обжиг доломитового клинкера по сравнению с портландцементным составляет более 45 %.

2. Проведен обжиг доломитового щебня фракции 10 – 20 мм в муфельной печи в интервале температур (450 – 1200) °С. Установлена оптимальная температура обжига для получения доломитового клинкера – 720 °С. Осуществлены физико-механические испытания полученного цемента. Образцы были изготовлены с песком (соотношение клинкера и строительного песка 1 : 3) и в тесте. Затворитель – порошкообразный хлористый магний шестиводный (водный раствор с плотностью $1,2 \text{ кг/см}^3$). Полученный продукт обжига имеет показатели: с песком: водоцементное отношение 0,42; предел прочности на сжатие – в возрасте 1 суток – 65 кг/см^2 , в возрасте 28 суток – 225 кг/см^2 ; в тесте: сроки схватывания: начало – 40 минут, конец – 2 часа 24 минут; водоцементное отношение 0,30; предел прочности на сжатие – в возрасте 1 суток – 188 кг/см^2 , в возрасте 28 суток – 595 кг/см^2 .

3. Установлено, что отсев доломита фракции менее 10 мм пригоден для получения доломитового клинкера. Предел прочности на сжатие в возрасте 28 суток достигает 300 кг/см^2 .

Список литературы: 1. Козлова В.К. Комплексное использование доломитов Таензинского месторождения / [В.К. Козлова, Т.Ф. Свит, А.М. Душевина и др.] // Строительные материалы. – 2004. – № 1. – С. 29 – 31. 2. Зырянова В.Н. Магнезиальное вяжущее из шламов магнийхлоридных рассолов / В.Н. Зырянова, Г.И. Бердов, В.И. Верещагин // Известия вузов. Строительство. – 2009. – № 8. – С. 21– 25. 3. Августиник А.И. Физико-химические процессы при обжиге доломит-серпентинитовой шихты для получения водоустойчивого доломитового клинкера // Огнеупоры. – 1956. – № 7. – С. 322 – 326. 4. Крамар Л.Я. Особенности твердения магнезиального вяжущего / Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, Б.Я. Трофимов // Цемент и его применение. – 2006. – № 5-6. – С. 21 – 24. 5. Mazuranić S. Magnesium oxychloride cement obtained from partially calcined dolomite / С. Mazuranić, Н. Bilinski, В. Matcovic // J. Amer. Ceram. Soc. – 1982. – Vol. 65, № 10. – P. 523 – 526. 6. Бирюлева Д.К. Доломитовый цемент повышенной прочности и водостойкости: дис. ... кандидата техн. наук: 05.23.05 / Бирюлева Диляра Камилловна. – Казань, 2000. – 169 с. 7. Patent 53/092 US. Improved composition to be used as a Cement and as a Plastic Material for Molding Various Articles / Sorel S.; decl. 06.03.1866. 8. Ермакова Е.В. Оценка состояния окружающей природной среды в районе размещения Докучаевского флюсо-доломитного комбината и возможные пути ее улучшения // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів: I Міжнар. наук. конф. аспірантів та студентів, 16-18 квіт. 2002р.: тези доп. – Донецьк, 2002. – Т. 2. – 2002. – С. 180 – 181. 9. Боже-

нов П.И. Комплексное использование минерального сырья и экология. – М.: Из-во Ассоциации строительных вузов, 1994. – 266 с.

Bibliography (transliterated): 1. *Kozlova V.K.* Complex use of dolomites of Taenzinskogo deposits / *V.K. Kozlova, T.F. Svit, A.M. Dushevina* // *Building materials*. – 2004. – № 1. – P. 29 – 31. 2. *Zyryanova V.N.* Magnesia astringent of sludge magniyhloridnyh brines / *V.N. Zyryanova, G.I. Berdov, V.I. Vereshchagin* // *Proceedings of the universities. Building*. – 2009. – № 8. – P. 21– 25. 3. *Avgustinik A.I.* Physical and chemical processes during firing dolomite-serpentinite charge for waterproof dolomite clinker // *Refractories*. – 1956. – № 7. – P. 322 – 326. 4. *Kramar L.Y.* Features hardening of mag-nesia binder / *L.Y. Kramar, T.N. Black, B.J. Trofimov* // *Cement and its Applications*. – 2006. – № 5-6. – P. 21 – 24. 5. *Mazuranic C.* Magnesium oxychloride cement obtained from partially calcined dolomite / *C. Mazuranic, H. Biliuski, B. Matcovic* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1982. -- Vol. 65. – № 10. – P. 523 – 526. 6. *Biryuleva D.K.* Dolomitovyy tsement povyishennoy prochnosti i vodostoykosti (Dolomite cement increased strength and water resistance): dis. cand. tehn. sciences: 05.23.05 / *Biryuleva Dilyara Kamilovna*. – Kazan, 2000. – 179 s. (in Russian) 7. Patent 53/092 US. Improved composition to be used as a Cement and as a Plastic Material for Molding Various Articles / *Sorel S.*; decl. 06.03.1866. 8. *Ermakova E.V.* Otsenka sostoyaniya okruzhayushey prirodnoy sredy v rayone razmescheniya Dokuchaevskogo flyuso-dolomitnogo kombinata i vozmozhnyie puti ee uluchsheniya (Assessment of the state of the environment in the area of accommodation Dokuchaev flux-dolomite plant and possible ways to improve it) / *E.V. Ermakova* // *Ohorona navkolishnogo seredovischa ta ratsionalne vikoristannya prirodnih resursiv: I Mizhnar. nauk. konf. aspirantiv ta studentiv, 16-18 kvit. 2002 r.: tezi dop.* – Donetsk, 2000. – S. 1 – 11. 9. *Bozhenov P.I.* Kompleksnoe ispolzovanie mineralnogo syrya i ekologiya (Comprehensive utilization of mineral resources and the environment) / *P.I. Bozhenov*. – Moscow: Association building universities, 1994. – 266 p.

Поступила (Received) 13.10.14

РЕФЕРАТИ

УДК 643.336547.128

Експериментальний стенд для вимірювання реологічних характеристик не ньютонівських рідин / Е.В. БІЛЕЦЬКИЙ // Вісник НТУ «ХП». – 2014. № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 3 – 10. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті розглянуто перспективний спосіб досліджень реологічних характеристик течії не ньютонівських рідин таких, як витрата, в'язкість і граничне напруження зрушення, що є важливими параметрами з точки зору ефективної організації протікання технологічних процесів переробної, харчової і хімічної промисловості.. За допомогою експериментального стенду та на підставі розв'язання системи математичних рівнянь дається адекватна оцінка реологічних характеристик широкої номенклатури речовин без використання складного та коштовного експериментального обладнання. Наведені порівняльні дані вірогідності теоретичних рішень, які добре погоджуються з результатами експериментальних досліджень.

Ключові слова: неньютонівські рідини, реологічні характеристики, в'язкість, напруження зрушення, течія, пристрій, тиск.

УДК 681.5:661.333.3.

Оцінка деяких параметрів об'єктів виробництва соди рекурсивними методами / А. О. БОБУХ, Д. О. КОВАЛЬОВ, М. О. ПОДУСТОВ, А. М. ПЕРЕВЕРЗЄВА // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія і екологія). – С. 11 – 16. Бібліогр.: 4 назв. - ISSN 2079-0821.

Проаналізовано різні методи фільтрації вимірюваних значень параметрів технологічних процесів, які використовуються при розробці комп'ютерно-інтегрованих систем керування для ряду об'єктів виробництва кальцинованої соди за аміачним способом. При порівнянні розглянутих методів отримано, що метод рекурсивної регресії дозволяє отримати більш високу точність ідентифікації, чим метод стохастичної апроксимації. Для вибраного методу – рекурсивної регресії виконано прогнозування змін параметрів цих процесів з метою оперативного управління ними.

Ключові слова: комп'ютерно-інтегрована система керування, методи фільтрації, виробництво кальцинованої соди, відділення фільтрування, відділення карбонізації, мікропроцесорний контролер.

УДК 621.35

Електрохімічне відновлення заліза з електролітів на основі Fe(III) / М.В. ВЕДЬ, Г.В. КАРАКУРКЧІ, Т.О. ІЛ'ЯШЕНКО, І.Ю. ЄРМОЛЕНКО // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 16 – 24. – Бібліогр.:14 назв. – ISSN 2079-0821.

Досліджено обмінні реакції і рівноваги у розчинах варійованого рН та визначено співвідно-

шення іонних форм Fe (III). Методом лінійної вольтамперометрії вивчені особливості катодного відновлення заліза з означених електролітів. Показано, що в ході катодної реакції відбувається одночасний розряд іонів Fe^{3+} , $FeOH^{2+}$ і FeO^+ , причому співвідношення їх концентрацій визначається ступенем гідролізу заліза і рН розчину. Встановлено кінетичні закономірності катодної реакції, визначені характеристичні параметри окремих стадій і запропоновано механізм процесу відновлення Fe^{3+} .

Ключові слова: адсорбція, гідроліз, залізо, кінетика, катодне відновлення, механізм процесу, електроліт.

УДК 661.43+544.65

Електрохімічний реактор для отримання низькоконцентрованих розчинів гіпохлориту натрію високої чистоти / Д.В. ГИРЕНКО, А.Б. ВЕЛИЧЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія).– С. 25 – 36. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.

Основним елементом технології отримання розчинів натрію гіпохлориту є електрохімічний реактор, в якому синтез розчинів гіпохлориту натрію здійснюється в послідовно з'єднаних електрохімічних комірках проточного типу без розділеного електродного простору з титановим катодом і оксидним композиційним анодом на базі SnO_2 . Пристрій забезпечений мікропроцесорною системою контролю параметрів його роботи та автономним модулем подачі вихідного розчину, виконаним на базі перистальтичного насоса. Вивчено вплив різних факторів на закономірності одержання розчинів гіпохлориту натрію. При струмового навантаженні 2,0 А і вихідної концентрації хлориду натрію 9 г/л одна установка, яка містить дві послідовно включені комірки, дозволяє отримати 8,2 л/год розчину з рН = 8,5, що містить 540 мг/л $NaClO$ і 3,2 мг/л $NaClO_3$.

Ключові слова: натрію гіпохлорит, електроліз, медицина, ветеринарія

УДК 628.34:546.56

Ресурсозберігаюча екологічно чиста технологія травлення друкованих плат кислотами та лужними міднохлоридними розчинами / М.О. ДОБРІЯН, В.І. ЛАРІН, Е.Б. ХОБОТОВА, О.І. ЮРЧЕНКО, Л.М. ЄГОРОВА, А.О. ПРАВДА, В.В. ЛЯШЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 37 – 46. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Розроблено технологію травлення друкованих плат кислотами та лужними міднохлоридними травильними розчинами з використанням протитоком промивної води, промивних і коригуючого розчинів, з наступним одержанням з відпрацьованих травильних розчинів хлорокису міді (фунгіциду) і хлориду амонію, який повертається в технологічний процес. Впровадження технології дозволяє запобігти скидання в стічні води відпрацьованих технологічних розчинів, що містять хлорну мідь та солі амонію, та використовувати їх у виробничих процесах.

Ключові слова: ресурсозберігаюча технологія, друковані плати, травлення, технологічні розчини, хлорна мідь, хлорид амонію, хлорокис міді.

Портландцементний клінкер з різновидами каоліну / Н.О. ДОРОГАНЬ, В.А. СВИДЕРСЬКИЙ, Л.П. ЧЕРНЯК // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 46 – 53. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Наведено дані про залежність характеристик портландцементного клінкеру від різновиду каоліну у складі сировинної суміші. Показано можливість оптимізації складу сировинної суміші і аналізу залежності фазового складу клінкеру при застосуванні нової комп'ютерної програми. Інтенсифікація утворення C_3S і C_2S у клінкері при застосуванні незбагаченого лужного каоліну пов'язується як із відносно більшою концентрацією кальциту і кварцу у сировинній суміші, так і з кристалізацією у присутності більш розвиненої за рахунок польового шпату рідкої фази.

Ключові слова: портландцемент, клінкер, каолін, склад, суміш сировинна, структура, фази.

Рівнемір для рідини / А.М. ДУБОВЕЦЬ, І.І. ЛИТВИНЕНКО, М.О. ПОДУСТОВ, Є.І. ЛИТВИНЕНКО // Вісник НТУ "ХП". – 2014. № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 54 – 59. – Бібліогр.: 2 назв.

Модернізований гідростатичний рівнемір за рахунок однакової ефективній площі мембран і різної довжини плечей П-образного коромисла. Створені умови для рівноцінності реакції мембрани на зміну рівня рідини, підвищується чутливість, зменшується похибка, забезпечується можливість вибору оптимального порогу чутливості рівнеміра за рахунок можливості переміщення і закріплення плунжера і котушки датчика, встановлених відповідно на консолі всередині направляючої, розширюється область використання.

Ключові слова: рівнемір, гідростатичний, модернізований, чутливість, похибка, консоль, плунжер, реакція, рівноцінність, щільність.

Вплив тиску в плазмохімічному реакторі на процес плазмової обробки розчинів хлориду натрію / Р.І. ЗАХАРОВ, А.М. КАЛАШНИКОВА, О.А. ПИВОВАРОВ, М.В. НІКОЛЕНКО // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 60 – 72. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Методом математичного моделювання та експериментально вивчено вплив тиску в плазмохімічному реакторі на процес синтезу сумішей H_2O_2 і ClO_2^- . Як параметри оптимізації розглядали селективність процесу, його швидкість і енерговитрати. Визначено оптимальний тиск і оптимальна тривалість процесу плазмової обробки розчинів $NaCl$. Для діапазону тисків від 0,1 до 1 атм експериментально підтверджені розраховані величини оптимального часу, при яких досягається максимальна селективність процесу по хлорит-іонам.

Ключові слова: плазма, тиск, хлорит, реактор, перекис водню, хлорид натрію.

Дослідження процесів мінералоутворення барійвмісних цементів на основі моноалюміната та гексаферита барію / М.Ю. ІВАЩЕНКО, Г.М. ШАБАНОВА, М.І. ВОРОЖБІЯН, .В. КОСТИРКІН, Н.С. ЦАПКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 73 – 79. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Досліджено процеси фазоутворення барійвмісних цементів на основі композицій системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. В отриманих зразках визначали наявність вільного оксиду барія, що надало можливість розрахувати ступінь перетворення речовини та визначити константу швидкості реакції мінералоутворення для кожної температури. За допомогою рентгенофазового аналізу встановлена послідовність утворення фаз в сировинній суміші. Отримані результати дозволяють здійснити цілеспрямований синтез фаз в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ та надають можливість технологічного регулювання співвідношення фаз при синтезі барійвмісних цементів на основі моноалюмінату та гексафериту барія.

Ключові слова: цемент, механізм фазоутворення, ступінь перетворення, швидкість реакції, моноалюмінат барію, гексаферит барію.

УДК 666.9.015.42:666.971.3

Вплив добавки розчину алюміній (III) хлориду на гідратацію вапняно – кремнеземної суміші при енергозберігаючих технологічних параметрах автоклавування. Частина 1. Розробка енергозберігаючих технологічних параметрів автоклавування силікатної цегли з добавкою алюміній (III) хлориду / С. А. КИСЕЛЬОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 80 – 86. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.

Досліджено закономірності процесів гідратації в модифікованих вапняно-кремнеземних сумішах. У даній частині статті проаналізовано вплив комплексної добавки на основі відходу помольних тіл та розчину алюміній (III) хлориду на фізико-механічні властивості силікатного матеріалу. Показано, що розчин алюміній (III) хлориду впливає на процес гідратації в'язучого ще на стадії гасіння. При енергозберігаючих технологічних параметрах автоклавної обробки отримано зразки силікатної цегли високої міцності. Показано, що введення комплексної добавки в вапняно-піщану сировинну суміш веде до економії енергоресурсів та сприяє зниженню екологічного навантаження на навколишнє природне середовище.

Ключові слова: силікатна цегла, автоклавна обробка, утилізація відходів, комплексна добавка, енергозбереження.

УДК 661.842: 678.5

Гібридний полімеркерамічний композиційний матеріал на основі фосфатів кальцію для пластики дефектів суглобового хряща / С.П. КРИВІЛЬОВА, О.М. РАССОХА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія і екологія). – С. 87 – 91. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті проведено аналіз можливості використання гібридних полімеркерамічних композиційних матеріалів для пластики дефектів суглобового хряща, проаналізовано їх недоліки. Розроб-

лено перспективний композит, що являє собою полімерну матрицю на основі поліакрилової кислоти і поліетиленоксиду з рівномірно розподіленим в ній тонкодисперсним наповнювачем на основі фосфатів кальцію. Розглянуто хімізм взаємодії наповнювача з рідкими середовищами. Вивчено поведінку матеріалу в середовищі живого організму.

Ключові слова: гібридний полімеркерамічний композиційний матеріал, гідроксилапатит, трехкальцієвий фосфат, гідратація.

УДК 547.746:631.811.98

Технологічні аспекти дослідження рістрегулюючої активності заміщених піролкарбонових кислот на житі сорту «Діхар» / О.Й. МІХЕДЬКІНА, А.О. ЗАПОРОЖЕЦЬ, Л.В. КРИЧКОВСЬКА, Ю.І. БУРЯК, І.І. КЛИМЕНКО, О.С. ПЕЛИПЕЦЬ, І.В. ПЕРЕТЯТЬКО // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 92 – 98. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

Синтезовано ряд нових заміщених піролкарбонових кислот та запропоновані технологічні підходи до виробництва ефективних стимуляторів росту рослин на їх основі. Вирішені питання щодо розчинності цих сполук для використання їх в якості препаратів агрохімічного призначення. Фізіологічну активність сполук дослідили за ступенем впливу водних розчинів їх солей на енергію проростання та схожість некондиційного насіння озимого жита сорту «Діхар» 2009 року. На підставі результатів проведених лабораторних досліджень достовірно виявлена активність запропонованих сполук, яка залежить як від природи самої сполуки, так і від специфіки сорту насіння.

Ключові слова: пірол, карбонова кислота, розчинність, фізіологічна активність, жито, енергія проростання, схожість насіння, регулятори росту рослин.

УДК 546.74+661.874

Вплив азотної кислоти на склад продуктів взаємодії з відпрацьованими кобальтовмісними каталізаторами / О.В. СУВОРІН, В.О. ЛОБОЙКО, А.С. САВЕНКОВ, О.Г. ШУТИНСЬКИЙ, В.О. СУВОРІН // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 99 – 104. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Наведено результати досліджень впливу концентрації азотної кислоти на склад продуктів її взаємодії з металевим кобальтом в інтервалі температур 20 – 25 °С. Встановлені інтервали концентрацій азотної кислоти, при яких в якості побічних продуктів взаємодій наслідком переважно утворюються нітрат амонію, азот і оксиди азоту (I, II, IV). Визначена область концентрацій азотної кислоти, в якій при взаємодії з кобальтом спостерігаються мінімальні втрати зв'язаного азоту. Показано, що частка реакцій, що призводять до утворення NO і NO₂ як побічних продуктів при концентрації азотної кислоти більше 10 % перевищує 15 % і в умовах об'єднаного хемосорбційно-екстракційного процесу в системі з кобальтовмісним каталізатором досягнення такої концентрації азотної кислоти не доцільно.

Ключові слова: Металевий кобальт, азотна кислота, концентрація, продукти взаємодії, частка реакції, оксиди азоту, азот, нітрат амонію.

Математична модель суміщеного процесу хемосорбції оксидів нітрогену (II, IV) та екстракції металів з відпрацьованих каталізаторів / О.В. СУВОРИН // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 105 – 110. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті, на основі відомих закономірностей хіміко-технологічних процесів, запропонована математична модель суміщеного процесу хемосорбції оксидів нітрогену (II, IV) та екстракції металів у водний розчин зі стаціонарного шару відпрацьованого каталізатора, який зрошується абсорбентом. Модель враховує процеси взаємодії оксидів нітрогену та води з утворенням нітратної кислоти, а також її наступну взаємодію з реакційно-здатними компонентами відпрацьованих каталізаторів та екстракцію нітратів металів, що утворилися, у водний розчин.

Ключові слова: відхідні гази, оксиди нітрогену, відпрацьовані каталізатори, хемосорбція, екстракція, суміщений процес, математична модель.

Технологічна схема переробки некондиційних залізовмісних пилів та шламів основних металургійних переділів з отриманням металізованого продукту / В.П. УЛЬЯНОВ, В.І. БУЛАВІН, А.В. КРАМАРЕНКО, І.В. УЛЬЯНОВА, Ю.В. ПЕРМЯКОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 111 – 128. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

В статті описано технологічну схему, яка забезпечує нову технологію відновної термообробки некондиційних залізовмісних пилів і шламів основних металургійних переділів ВАТ «ММК» (Росія) з отриманням металізованих окатишів. Приведено оптимальні технологічні параметри переробки, орієнтовні показники ефективності вкладення інвестицій на впровадження технології переробки та результати розрахунку річного (очікуваного) економічного ефекту від впровадження технології переробки. Виконано орієнтовний прогноз собівартості отримання 1 тони металізованих окатишів.

Ключові слова: технологічна схема, некондиційні залізовмісні пили та шлами, металізовані окатиші, переробка, накопичувальні ємності, трубчаста обертова піч, циклонна піч, шахтний холодильник.

Дослідження властивостей рентгеноконтрасного кальційбарійалюмосилікатного цементу / Н.С. ЦАПКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 129 – 135. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Стаття присвячена проблемі розробки вітчизняного рентгеноконтрастного цементу для потреб стоматології. Розглянуто можливість отримання такого цементу на основі алюмінату кальцію та дисилікату барію. Наведені основні етапи синтезу кальційбарійалюмосилікатного цементу. Пі-

дібрано раціональний режим помелу склокристалічного клінкеру, для чого було проведено вимірювання мікротвердості по відбитку алмазної пірамідки на зразці – шліфі клінкеру. Приведені основні фізико-механічні та технічні властивості розробленого цементу, а також наведені дані специфічних стоматологічних випробувань. Встановлено, що отриманий кальційбарійалюмосилікатний цемент повністю відповідає вимогам, що висуваються до стоматологічних пломбуєчих ендодонтичних матеріалів.

Ключеві слова: цемент, стоматологія, пломбуєчі матеріали, клінкер, структура, властивості, рентгеноконтрасність.

УДК 621.35:541.183

Закономірності утворення комплексів кобальту (II) / Ю.К. ГАПОН, Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ, Т.О. НЕНАСТИНА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 136 – 140. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Потенціометричним методом вивчено комплексоутворення Со (II) з цитратом натрію, дифосфатом калію, динатрієвої сіллю етилендіамінтетраоцтової кислоти ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). Встановлено склад монолігандних комплексів кобальту (II) при різних співвідношеннях концентрацій комплексоутворювача і лігандів. Розраховані значення констант нестійкості комплексів. Показана перспективність їх використання при розробці електролітів для нанесення покриттів кобальтом, а також бінарними і тернарними сплавами кобальту з тугоплавкими металами.

Ключові слова: потенціометрія, координаційне число, константа нестійкості, комплексоутворення, кобальт, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, цитрат-іон, монолігандний комплекс.

УДК 621.35

Формування наноструктур на основі пористого оксиду ніобію / Л.В. ЛЯШОК, А.А. ТЕРЕЩЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 141 – 145. – Бібліогр. : 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Досліджено особливості електрохімічного синтезу анодних оксидів ніобію, сформованих в кислих електролітах з різним вмістом фторид-іона. Проаналізовано фізико-хімічні процеси, які протікають при анодуванні ніобію. Встановлено, що морфологія плівки пов'язана зі зміною умов електролізу. За певних умов анодування утворюється наноструктуроване оксидне покриття, яке має самоорганізований поруватий шар Nb_2O_5 .

Ключові слова: ніобій, формування, анодування, синтез наноструктур, пористий шар, морфологія плівки.

Імпедансна спектроскопія в дослідженні властивостей анодного оксиду ніобію / Л.В. ЛЯШОК, Ю.В. МИРОШНИЧЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 146 – 151. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії визначено еквівалентні схеми, елементи яких характеризують основні властивості синтезованих АОП. Виявлено взаємозв'язок умов формування оксиду ніобію з його морфологічними особливостями і напівпровідниковими властивостями для здійснення спрямованого синтезу анодних оксидних плівок із заданими характеристиками і керованою геометрією пор. Визначені фактори, що впливають на морфологію поверхні синтезованих оксидних плівок і досліджені їх властивості.

Ключові слова: ніобій, анодна оксидна плівка, електрохімічна імпедансна спектроскопія, пористий оксид ніобію, міст змінного струму, імпедансний спектр.

Вивчення можливості отримання клінкеру з відходів доломіту / В.И. ВИННИЧЕНКО, А.Н. РЯЗАНОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. Бібліогр: 9 назв.. – ISSN 2079-0821.

У статті викладені дані, отримані в результаті випалення доломітового щебеню в муфельній печі і відсівання в печі, що обертається. Приведені дані фізико-механічних випробувань цементів, отриманих затворенням меленого клінкеру бішофітом і водним розчином хлориду магнію. За результатами експериментальних досліджень встановлено, що міцнісні показники цементу при використанні бішофіту як затворювача перевищують аналогічні показники при використанні водного розчину хлористого магнію. Виконана оцінка можливості отримання доломітового клінкеру і цементу на основі відсівання доломіту, тобто тій фракції, яка є відходом виробництва вогнетривких матеріалів для металургійної промисловості. В результаті з відходів доломіту можна отримати цемент марки 300 і більше. Показано, що на випалення доломітового клінкеру витрачається майже в два рази менше теплової енергії, чим на випалення портландцементного клінкеру.

Ключові слова: доломіт, відсів, клінкер, енергія, випал, міцність при стисканні, фізико-механічні дослідження, екологія.

РЕФЕРАТЫ

УДК 643.336547.128

Экспериментальный стенд для измерения реологических характеристик не ньютоновских жидкостей / Э.В. БЕЛЕЦКИЙ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 3 – 10. – Библиогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

В статье рассмотрено перспективный способ исследований реологических характеристик течения неньютоновских жидкостей таких, как затраты, вязкость и предельное напряжение сдвига, которые являются важными параметрами с точки зрения организации эффективного протекания технологических процессов перерабатывающей, пищевой и химической промышленности. При помощи экспериментального стенда и на основании решения математических уравнений дана адекватная оценка реологических характеристик широкой номенклатуры веществ не используя при этом сложного и дорогостоящего экспериментального оборудования. Приведены сравнительные данные достоверности теоретических решений, которые хорошо согласовываются с результатами экспериментальных исследований.

Ключевые слова: не ньютоновские жидкости, реологические характеристики, вязкость, напряжение сдвига, течение, устройство, давление.

УДК 681.5:661.333.3.

Оценка некоторых параметров объектов производства соды рекурсивными методами / А. А. БОБУХ, Д. А. КОВАЛЁВ, М. А. ПОДУСТОВ, А. Н. ПЕРЕВЕРЗЕВА // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 11 – 16. Библиогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Проанализированы различные методы фильтрации измеряемых значений параметров технологических процессов, используемые при разработке компьютерно-интегрированных систем управления для ряда объектов производства кальцинированной соды по аммиачному способу. При сравнении рассмотренных методов получено, что метод рекурсивной регрессии позволяет получить более высокую точность идентификации, чем метод стохастической аппроксимации. Для выбранного метода – рекурсивной регрессии выполнено прогнозирование изменений параметров этих процессов с целью оперативного управления ими.

Ключевые слова: компьютерно-интегрированная система управления, методы фильтрации, производство кальцинированной соды, отделение фильтрования, отделение карбонизации, микропроцессорный контроллер.

УДК 621.35

Электрохимическое восстановление железа из электролитов на основе железа Fe (III) / М.В. ВЕДЬ, А.В. КАРАКУРКЧИ, Т.А. ИЛЬЯШЕНКО, И.Ю. ЕРМОЛЕНКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 16 – 24. – Библиогр.: 14 назв. – ISSN 2079-0821.

Исследованы обменные реакции и равновесия в растворах с варьируемым рН и определены соотношения ионных форм Fe (III). Методом линейной вольтамперометрии изучены особенности катодного восстановления железа из указанных электролитов. Показано, что в ходе катодной реакции происходит одновременный разряд ионов Fe^{3+} , $FeOH^{2+}$ и FeO^+ , причем соотношение их концентраций определяется степенью гидролиза железа и рН раствора. Установлены кинетические закономерности катодной реакции, определены характеристические параметры отдельных стадий и предложен механизм процесса восстановления Fe^{3+} .

Ключевые слова: адсорбция, гидролиз, железо, кинетика, катодное восстановление, механизм процесса, электролит.

УДК 661.43+544.65

Электрохимический реактор для получения низкоконцентрированных растворов гипохлорита натрия высокой чистоты / Д.В. ГИРЕНКО, А.Б. ВЕЛИЧЕНКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 25 – 36. – Библиогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.

Основным элементом технологии получения растворов гипохлорита натрия высокой чистоты является электрохимический реактор, в котором синтез растворов гипохлорита натрия осуществляется в последовательно соединенных электрохимических ячейках проточного типа с титановым катодом и оксидным композиционным анодом без разделенного электродного пространства. Устройство снабжено микропроцессорной системой контроля параметров его работы и автономным модулем подачи исходного раствора, выполненным на базе перистальтического насоса. При токовой нагрузке 2,0 А и исходной концентрации хлорида натрия 9 г/л одна установка, которая содержит две последовательно включенные ячейки, позволяет получить 8,2 л/ч раствора с рН = 8,5, содержащего 540 мг/л $NaClO$ и 3,2 мг/л $NaClO_3$.

Ключевые слова: гипохлорит натрия, электролиз, медицина, ветеринария.

УДК 628.34:546.56

Ресурсосберегающая экологически чистая технология травления печатных плат кислотами и щелочными меднохлоридными растворами / М.А. ДОБРИЯН, В.И. ЛАРИН, Э.Б. ХОБОТОВА, О.И. ЮРЧЕНКО, Л.М. ЕГОРОВА, А.А. ПРАВДА, В.В. ЛЯШЕНКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 37 – 46. – Библиогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Разработана технология травления печатных плат кислотами и щелочными меднохлоридными травильными растворами с использованием противотоком промывной воды, промывных и корректировочных растворов, с последующим получением из отработанных травильных растворов хлороксида меди (фунгицида) и хлорида аммония, возвращаемого в технологический процесс. Внедрение технологии позволяет предотвратить сброс в сточные воды отработанных технологических растворов, содержащих хлорную медь и соли аммония, и использовать их в производственных процессах.

Ключевые слова: ресурсосберегающая технология, печатные платы, травление, технологические растворы, хлорная медь, хлорид аммония, хлорокись меди.

Портландцементный клинкер с разновидностями каолина / Н.А. ДОРОГАНЬ, В.А. СВИДЕРСКИЙ, Л.П. ЧЕРНЯК // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 46 – 53. – Библиогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Приведены данные о зависимости характеристик портландцементного клинкера от разновидности каолина в составе сырьевой смеси. Показана возможность оптимизации состава сырьевой смеси и анализа зависимости фазового состава клинкера при использовании новой компьютерной программы. Интенсификация образования C_3S и C_2S в клинкере при использовании необогащенного щелочного каолина связывается как с относительно большей концентрацией кальцита и кварца в сырьевой смеси, так и с кристаллизацией в присутствии более развитой за счет полевого шпата жидкой фазы.

Ключевые слова: портландцемент, клинкер, каолин, состав, смесь сырьевая, структура, фазы.

УДК 66.2:66

Уровнемер для жидкости / А.Н. ДУБОВЕЦ, И.И. ЛИТВИНЕНКО, М.А. ПОДУСТОВ, Е.И. ЛИТВИНЕНКО // Вестник НТУ "ХПИ". – 2014. № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 54 – 59. – Библиогр.: 2 назв.

Модернизирован гидростатический уровнемер за счет одинаковой эффективной площади мембран и разной длины плеч П-образного коромысла. Созданы условия для равноценности реакции мембраны на изменение уровня жидкости, повышается чувствительность, уменьшается погрешность, обеспечивается возможность выбора оптимального порога чувствительности уровнемера за счет возможности перемещения и закрепления плунжера и катушки датчика, установленных соответственно на консоли внутри направляющей, расширяется область использования.

Ключевые слова: уровнемер, гидростатический, модернизированный, чувствительность, погрешность, консоль, плунжер, реакция, равноценность, плотность.

УДК 661.43+66.088

Влияние давления в плазмохимическом реакторе на процесс плазменной обработки растворов хлорида натрия / Р.И. ЗАХАРОВ, А.Н. КАЛАШНИКОВА, А.А. ПИВОВАРОВ, Н.В. НИКОЛЕНКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 60 – 72. – Библиогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Методом математического моделирования и экспериментально изучено влияние давления в плазмохимическом реакторе на процесс синтеза смесей H_2O_2 и ClO_2^- . В качестве параметров оптимизации рассматривали селективность процесса, его скорость и энергозатраты. Определено оптимальное давление и оптимальная продолжительность процесса плазменной обработки растворов NaCl. Для диапазона давлений от 0,1 до 1 атм экспериментально подтверждены рассчитанные величины оптимального времени, при которых достигается максимальная селективность процесса по хлорит-ионам.

Ключевые слова: плазма, давление, хлорит, реактор, пероксид водорода, хлорид натрия.

УДК 666.946

Исследование процессов минералообразования барийсодержащих цементов на основе моноалюмината и гексаферрита бария / М.Ю. ИВАЩЕНКО, Г.Н. ШАБАНОВА, М.И. ВОРОЖБИЯН, О.В. КОСТЫРКИН, Н.С. ЦАПКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 73 – 79. – Библиогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Исследованы процессы фазообразования барийсодержащих цементов на основе композиций системы BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃. В полученных образцах определили наличие свободного оксида бария, что дало возможность рассчитать степень превращения вещества и определить константу скорости реакции минералообразования для каждой температуры. С привлечением рентгенофазового анализа установлена последовательность образования фаз в сырьевой смеси. Полученные результаты позволяют осуществлять целенаправленный синтез фаз в системе BaO – Al₂O₃ – Fe₂O₃ и дают возможность технологического регулирования соотношения фаз при синтезе барийсодержащих цементов на основе моноалюмината и гексаферрита бария.

Ключевые слова: цемент, механизм фазообразования, степень превращения, скорость реакции, моноалюминат бария, гексаферрита бария.

УДК 666.9.015.42:666.971.3

Влияние добавки раствора хлорида алюминия (III) на гидратацию известково-кремнеземной смеси при энергосберегающих технологических параметрах автоклавирования. Часть 1. Разработка энергосберегающих технологических параметров автоклавирования силикатного кирпича с добавкой хлорида алюминия (III) / С.А. КИСЕЛЕВА // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 80 – 86. – Библиогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.

Исследованы процессы гидратации в модифицированных известково-песчаных смесях. В данной части статьи проанализировано влияние комплексной добавки на основе отхода мелющих тел для шаровых мельниц и раствора алюминия (III) хлорида на физико-механические свойства силикатного материала. Показано, что раствор алюминия (III) хлорида влияет на процесс гидратации вяжущего уже на стадии гашения. Применение комплексной добавки позволяет снизить как давление автоклавной обработки, так и время выдержки изделий под давлением. При энергосберегающих технологических параметрах автоклавной обработки изготовлены образцы силикатного кирпича высокой прочности. Показано, что введение комплексной добавки в известково-песчаную сырьевую смесь позволяет снизить расход энергоносителей и уменьшить экологическую нагрузку на окружающую природную среду.

УДК 661.842: 678.5

Гибридный полимеркерамический композиционный материал на основе фосфатов кальция для пластики дефектов суставного хряща / С.П. КРИВИЛЕВА, А.Н. РАССОХА // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология).

– С. 87 – 91. – Библиогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

В статье проведен анализ возможности использования гибридных полимеркерамических композиционных материалов для пластики дефектов суставного хряща, проанализированы их недостатки. Разработан перспективный композит, представляющий собой полимерную матрицу на основе полиакриловой кислоты и полиэтиленоксида с равномерно распределенным в ней тонкодисперсным наполнителем на основе фосфатов кальция. Рассмотрен химизм взаимодействия наполнителя с жидкими средами. Изучено поведение материала в среде живого организма.

Ключевые слова: гибридный полимеркерамический композиционный материал, гидроксипапатит, трехкальциевый фосфат, гидратация.

УДК 547.746:631.811.98

Технологические аспекты исследования рострегулирующей активности замещенных пирролкарбоновых кислот на ржи сорта «Дихар» / Е.И. МИХЕДЬКИНА, А.О. ЗАПОРОЖЕЦ, Л.В. КРИЧКОВСКАЯ, Ю.И. БУРЯК, И.И. КЛИМЕНКО, О.С. ПЕЛИПЕЦ, И.В. ПЕРЕТЯТЬКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 92 – 98. – Библиогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

Синтезирован ряд новых замещенных пирролкарбоновых кислот и предложены технологические подходы к производству эффективных стимуляторов роста растений на их основе. Решены вопросы растворимости этих соединений для использования их в качестве препаратов агрохимического назначения. Физиологическую активность соединений исследовали по степени влияния водных растворов их солей на энергию прорастания и всхожесть некондиционных семян озимой ржи сорта «Дихар» 2009 года. На основании результатов проведенных лабораторных исследований достоверно обнаружена активность предложенных соединений, которая зависит как от природы самого соединения, так и от специфики сорта семян.

Ключевые слова: пиррол, карбоновая кислота, растворимость, физиологическая активность, рожь, энергия прорастания, всхожесть семян, регуляторы роста растений.

УДК 546.74+661.874

Влияние азотной кислоты на состав продуктов взаимодействия с отработанными кобальтсодержащими катализаторами / А.В. СУВОРИН, В.А. ЛОБОЙКО, А.С. САВЕНКОВ, А.Г. ШУТИНСКИЙ, В.А. СУВОРИН // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 99 – 104. – Библиогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Приведены результаты исследований влияния концентрации азотной кислоты на состав продуктов ее взаимодействия с металлическим кобальтом в интервале температур 20 – 25 °С. Установлены интервалы концентраций азотной кислоты, при которых в качестве побочных продуктов взаимодействия преимущественно образуются нитрат аммония, азот и оксиды азота (I, II, IV). Определена область концентраций азотной кислоты, в которой при взаимодействии с кобальтом наблюдаются минимальные потери связанного азота. Показано, что доля реакций, приводящих к образованию NO и NO₂ как побочных продуктов при концентрации азотной кислоты более 10 %

превышает 15 % и в условиях совмещенного хемосорбционно-экстракционного процесса в системе с кобальтсодержащим катализатором достижение такой концентрации азотной кислоты не целесообразно.

Ключевые слова: Металлический кобальт, азотная кислота, концентрация, продукты взаимодействия, доля реакции, оксиды азота, азот, нитрат аммония.

УДК 66.011.097.38+546.74

Математическая модель совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота (II, IV) и экстракции металлов из отработанных катализаторов / А.В. СУВОРИН // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 105 – 110. – Библиогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

В статье, на основании известных закономерностей химико-технологических процессов, представлен вывод математической модели совмещенного процесса хемосорбции оксидов азота (II, IV) и экстракции металлов в водный раствор из орошаемого абсорбентом стационарного слоя отработанного механически высокопрочного катализатора. Модель учитывает процессы взаимодействия оксидов азота и воды с образованием азотной кислоты, а также ее последующее взаимодействие с реакционно-способными компонентами отработанных катализаторов и экстракцию образовавшихся нитратов металлов в водный раствор.

Ключевые слова: отходящие газы, оксиды азота, отработанные катализаторы, хемосорбция, экстракция, совмещенный процесс, математическая модель.

УДК 669.184.288: 669.5.004.82

Технологическая схема переработки некондиционных железосодержащих пылей и шламов основных металлургических переделов с получением металлизированного продукта / В.П. УЛЬЯНОВ, В.И. БУЛАВИН, А.В. КРАМАРЕНКО, И.В. УЛЬЯНОВА, Ю.В. ПЕРМЯКОВ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 111 – 128. – Библиогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

В статье описана технологическая схема, обеспечивающая новую технологию восстановительной термообработки некондиционных железосодержащих пылей и шламов основных металлургических переделов ОАО «ММК» (Россия) с получением металлизированных окатышей. Приведены оптимальные технологические параметры переработки, ориентировочные показатели эффективности вложения инвестиций на внедрение технологии переработки и результаты расчета годового (ожидаемого) экономического эффекта от внедрения технологии переработки. Сделан ориентировочный прогноз себестоимости получения 1 тонны металлизированных окатышей.

Ключевые слова: технологическая схема, некондиционные железосодержащие пыли и шламы, металлизированные окатыши, переработка, накопительные емкости, трубчатая вращающаяся печь, циклонная печь, шахтный холодильник.

Исследование свойств рентгеноконтрастного кальцийбарийалюмосиликатного цемента / Н.С. ЦАПКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 129 – 135. – Библиогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Статья посвящена проблеме разработки отечественного рентгеноконтрастного цемента для нужд стоматологии. Рассмотрена возможность получения такого цемента на основе алюмината кальция и дисиликата бария. Представлены основные этапы синтеза кальцийбарийалюмосиликатного цемента. Подобран рациональный режим помола стеклокристаллического клинкера, для чего было проведено измерение микротвердости по отпечатку алмазной пирамидки на образце – шлифе клинкера. Представлены основные физико-механические и технические свойства разработанного цемента, а также приведены данные специфических стоматологических испытаний. Установлено, что полученный кальцийбарийалюмосиликатный цемент полностью соответствует требованиям, предъявляемым к стоматологическим пломбирочным эндодонтическим материалам.

Ключевые слова: цемент, стоматология, пломбирочные материалы, клинкер, структура, свойства, рентгеноконтрастность.

Закономерности образования комплексов кобальта (II) / Ю.К. ГАПОН, Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ, Т.А. НЕНАСТИНА // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 136 – 140. – Библиогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Потенциометрическим методом изучено комплексообразование Co(II) с цитратом натрия, дифосфатом калия, динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). Установлен состав монолигандных комплексов кобальта (II) при различных соотношениях концентраций комплексообразователя и лигандов. Рассчитаны значения констант нестойкости комплексов. Показана перспективность их использования при разработке электролитов для нанесения покрытий кобальтом, а также бинарными и тернарными сплавами кобальта с тугоплавкими металлами.

Ключевые слова: потенциометрия, координационное число, константа нестойкости, комплексообразование, кобальт, ЭДТА, цитрат-ион, монолигандный комплекс.

Формирование наноструктур на основе пористого оксида ниобия / Л.В. ЛЯШОК, А.А. ТЕРЕЩЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 141 – 145. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Исследованы особенности электрохимического синтеза анодных оксидов ниобия, сформированных в кислых электролитах с различным содержанием фторид-иона. Проанализированы физико-химические процессы, которые протекают при анодировании ниобия. Установлено, что морфология пленки связана с изменением условий электролиза. При определенных условиях анодирования образуется наноструктурированное оксидное покрытие, которое имеет самоорганизован-

ный пористый слой Nb_2O_5 .

Ключевые слова: ниобий, формирование, анодирование, синтез наноструктур, пористый слой, морфология пленки.

УДК 621.35

Импедансная спектроскопия в исследовании свойств анодного оксида ниобия / Л.В. ЛЯШОК, Ю.В. МИРОШНИЧЕНКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 146 – 151. – Библиогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Методом электрохимической импедансной спектроскопии определены эквивалентные схемы, элементы которых характеризуют основные свойства синтезированных АОП. Выявлена взаимосвязь условий формирования оксида ниобия с его морфологическими особенностями и полупроводниковыми свойствами для осуществления направленного синтеза анодных оксидных пленок с заданными характеристиками и управляемой геометрией пор. Определены факторы, влияющие на морфологию поверхности синтезированных оксидных пленок и исследованы их свойства.

Ключевые слова: ниобий, анодная оксидная пленка, электрохимическая импедансная спектроскопия, пористый оксид ниобия, мост переменного тока, импедансный спектр.

УДК 666.941

Исследование возможности получения клинкера из отходов доломита / В.И. ВИННИЧЕНКО, А.Н. РЯЗАНОВ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 51 (1093). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. XXX – XXX. – Библиогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

В статье изложены данные, полученные в результате обжига доломитового щебня в муфельной печи и отсева во вращающейся печи. Приведены данные физико-механических испытаний цементов, полученных затворением молотого клинкера бишофитом и водным раствором хлорида магния. По результатам экспериментальных исследований установлено, что прочностные показатели цемента при использовании бишофита в качестве затворителя превышают аналогичные показатели при использовании водного раствора хлористого магния. Выполнена оценка возможности получения доломитового клинкера и цемента на основе отсева доломита, т.е. той фракции, которая является отходом производства огнеупорных материалов для металлургической промышленности. В результате из отходов доломита можно получить цемент марки 300 и более. Показано, что на обжиг доломитового клинкера расходуется почти в два раза меньше тепловой энергии, чем на обжиг портландцементного клинкера.

Ключевые слова: доломит, отсев, клинкер, энергия, обжиг, прочность на сжатие, физико-механические исследования, экология.

ABSTRACTS

UDC 643.336547.128

Experimental stand for measuring flow characteristics non-Newtonian fluid / E.V. BILETSKIY // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 3 – 10. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The article considers a promising way to study the rheological characteristics of non-Newtonian fluid flows such as cost, viscosity and yield stress, which is important from the point of view of efficiency of the percolation process of food in chemical industries. There are comparative results of theoretical and experimental data in the article.

The use of the experimental stand and resolved mathematical equations made it possible to evaluate rheological characteristics of a wide range of materials without complicated and costly experimental equipment. The article presents comparative data of expected theoretical solutions, which agree well with the experimental results.

While processing the experimental data, methods of variational statistics of the regression and dispersion analysis as well as experimental data results were used. The obtained values of the Fisher's test showed that the average discrepancy between theoretical curves and experimental data was not over 5%, which confirms the obtained results.

Keywords: non-Newtonian fluids, rheological characteristics, viscosity, yield stress, flow, device, pressure.

UDC 681.5:661.333.3.

Estimation of some parameters of objects of production of soda the recursive methods / A. A. BOBUKH, D. A. KOVALYOV, M. A. PODUSTOV, A. N. PEREVERZIEVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 11 – 16. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

One of major tasks arising up at development of computer-integrated control system for the row of objects of production of the calcinated soda on an ammoniac method with the use of microprocessor-based controllers are authentication of mathematical models of control objects and their periodic adjustment on the well-known entry and output parameters of objects. For the decision of tasks of authentication on the well-known entry and output parameters of objects in the article possibility of application of methods of stochastic approximation and recursive regression is investigated at comparing of them to the least-squares method. In the article the different methods of filtration of measureable values of parameters of technological processes are analyzed used for development of computer-integrated control system for the row of objects of production of the calcinated soda on an ammoniac method. It is got at comparison of the considered methods, that the method of recursive regression allows to get higher exactness of authentication, what method of stochastic approximation. For the chosen method - prognostication of changes of parameters of these processes is executed recursive regression with the purpose of operative control by them.

Keywords: computer-integrated control system, methods of filtration, production of the calcinated soda, separation of filtration, separation of carbonating, microprocessor-based controller.

Electrochemical reduction of iron from Fe (III) based electrolyts / M.V. VED', A.V. KARAKURKCHI, T.A. IL`YASHENKO, I.YU. YERMOLENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 16 – 24. – Bibliogr.: 14 names. – ISSN 2079-0821.

The paper presents analysis voltammetric studies of the iron cathodic reduction from the Fe^{3+} based electrolytes. The metabolic reaction and equilibrium in solutions with variable pH is investigated. The ratio of ionic forms Fe (III) is defined. It is shown that under cathodic polarization simultaneous discharge of Fe^{3+} , FeOH^{2+} and FeO^+ ions occurs. The concentration ratio of active particles in the solution, as the pH of the electrolyte is determined by the initial concentration of Fe^{3+} ions and the hydrolysis degree. Characteristic parameters of the electrochemical reaction Semerano criterion $X_s = 0,5$ and concentration criterion $X_c = 1$ indicates irreversibility of the cathode process. Using the algorithm analysis of polarization dependency set staging and mechanism of the process. It is shown that the electrochemical reduction of iron (III) is limited by the charge transfer stage and by the adsorption of FeOH^{2+} ions on the electrode surface with future dissociation of FeOH^+ ions. These results create a theoretical basis for the development of a stable iron (III) based electrolyte for the iron alloy plating.

Keywords: adsorption, hydrolysis, iron, kinetics, cathodic reduction, mechanism of the process, electrolyte.

The electrochemical reactor for the synthesis of high-pure low-concentrated sodium hypochlorite solutions. / D.V. GIRENKO, A.B. VELICHENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 25 – 36. – Bibliogr.: 12 names. – ISSN 2079-0821.

Aqueous solutions of sodium hypochlorite show high biological activity and are widely used in medicine and veterinary medicine. Such drugs must meet the requirements of high purity (absence of impurities of organic and inorganic substances that are toxic to humans and animals). The main obstacle to the active use of such drugs is the lack of effective production technology of pure and stable sodium hypochlorite solutions. The technology of production of sodium hypochlorite solutions of high purity was developed. The basic element of a manufacturing scheme is the electrochemical reactor, where the synthesis of sodium hypochlorite is carried out in the connected flow-type electrochemical cells without separating the electrode spaces with a titanium cathode and composite SnO_2 -base oxide anode. The device is equipped with a microprocessor control system of its operation and with self-unit module of initial solution supply, fulfilled on the basis of a peristaltic pump. The influence of various factors on the synthesis of sodium hypochlorite was studied. Under the current load of 2.0 A and the initial concentration of sodium chloride of 9 g/liter one plant, which comprises two series-connected cells, allows to obtain 8.2 liter/h of the solution with pH 8.5, containing 540 mg/liter NaClO and 2 mg/liter NaClO_3 .

Keywords: sodium hypochlorite, electrolysis, medicine, veterinary.

Appropriate Resource-saving Technology of Printed Board Etching with the use of an Acidic and Alkaline Copper Chloride Solutions / M.A. DOBRIYAN, V.I. LARIN, E.B. KHOBOTOVA, O.I. YURCHENKO, L.M. YEGOROVA, A.A. PRAVDA, V.V. LYASHENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 37 – 46. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

The compositions of initial and waste acidic and alkaline printed board etching solutions well as of the adjusting solutions, washing water and water used for the preparation of these solutions and finish printed board rinsing, are investigated on basic components and impurities. Foreign impurities arising during technological solutions usage has been established to influence not the printed board etching process, therefore the quality of printed boards. Waste technological solutions has been shown to be useful as counterflow-aluate water could be useful for the preparation of finishing ammoniac rinsing solution. Waste solution of finishing ammoniac rinsing could be useful for the initial ammoniac rinsing aluate preparation.

Waste solution of the initial ammoniac rinsing could be useful for the adjusting etching solution preparation. Methods of regeneration of copper oxychloride (fungicide) as well as ammonium chloride recycling into technological process of printed board etching have been elaborated and supported with certificates of authorship and patents. Copper oxychloride regenerated from waste etching solutions corresponds to the first quality according to GOST 13200-73 “Copper oxychloride 90 % wettable powder. Specifications”. The technology elaborated is proved with industrial tests and implemented into production.

Key words: appropriate technology, printed board, etching, technological solutions, copper chloride, ammonium chloride, copper oxychloride.

Portland cement clinker with the varieties of kaolin / N.O. DOROGAN, V.A. SVIDERSKYI, L.P. CHERNIAK // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 46 – 53. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The data are given on the dependence of portlandcement clinker properties on the kaolin variety in the composition of raw mixture. It is shown that the use of kaolines of Ukraine in the raw mixture, which are different by genesis, degree of enrichment, and chemical and mineralogical composition is an important factor influencing the clinker properties and the processes of phase transformations during firing. It is shown a possibility of optimizing the composition of raw mixture and the analysis of dependence of the clinker phase composition using a new computer program. Intensification of C_3S and C_2S formation in the clinker using unenriched alkaline kaolin is associated both with the relatively higher concentration of calcite and quartz in the raw mixture, and with crystallization in the presence of more developed liquid phase due to feldspar. The achieved minimization of formation of iron-containing crystalline phases determines the possibility of increasing the clinker and cement whiteness on its basis.

Key words: portland cement, clinker, kaolin, composition, raw mixture, structure, phases.

Level transmitter for liquid / *A.N. DUBOVETS, I.I. LITVINENKO, M.A. PODUSTOV, E.I. LITVINENKO* // *Visnyk NTU «KhPI»*. – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 54 – 59. Bibliogr.: 2 names. – ISSN 2079-0821.

Upgraded hydrostatic level transmitter due to the same effective surface area of the membranes and different lengths of the shoulders is a U-shaped rocker. The conditions for the equivalence of the reaction membrane to the change in the liquid level, increased sensitivity, reduced error, provided the choice of the optimal threshold level due to the possibility of moving and fixing the plunger and ka-carcass sensor installed respectively on the console inside the guide, and expanding the range of use.

Is the possibility of using the design of the sensor is equal membranes, which creates conditions for the equivalence of their reaction-tion on the change in the liquid level in the technological object.

Decreases the sensitivity threshold, which is set-ment of the plunger on the console attached to the larger end of the shoulder is a U-shaped rocker arm and leads at the same time and increase the feeling of reality and to reduce measurement error.

Possibility of choosing the optimal threshold level due to the ability to move and perform the function-ing of the plunger and coil differential sensor in the vertical direction, expanding the scope of its use.

Keywords: gauge, hydrostatic, upgraded sensitivity, error-ness, console, plunger, reaction, equivalence, density.

The effect of pressure in the plasma-chemical reactor for process of plasma treatment solutions of sodium chloride / *R.I. ZAKHAROV, A.N. KALASHNIKOVA, A.A. PIVOVAROV, N.V. NIKOLENKO* // *Visnyk NTU «KhPI»*. – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 60 – 72. – Bibliogr.: 7 names. – ISSN 2079-0821.

The method of mathematical modeling and experimentally was studied the effect of pressure in the plasma-chemical reactor for the synthesis of mixtures of H_2O_2 and ClO_2^- . The parameters optimization process was considered the selectivity, speed and power consumption. The optimal pressure and the optimal duration the process of plasma treatment of NaCl solution were determined. For the pressure range from 0.1 to 1 atm experimentally was confirmed the calculated values of the optimal time at which is achieved the maximum selectivity by the process of chlorite ions. It has been shown that the synthesis method of oxidizing plasma treatment solutions of sodium chloride are optimally carried out at atmospheric pressure, this ensures a sufficiently high yield of the total oxidant concentration at the greatest amount of sodium chlorite as the most valuable product of the synthesis. While is maintaining a relatively high rate of the process at the lowest cost of electricity.

Keywords: plasma, pressure, chlorite, reactor, hydrogen peroxide, sodium chloride.

The study of the processes of barium-containing cement mineral formation based on monoaluminat and barium hexaferrite / M.Y. IVASHCHENKO, G.N. SHABANOVA, M.I. VOROZHBIAN, O.V. KOSTYRKIN, N.S. TSAPKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 73 – 79. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

The processes of barium containing cements based on $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ system compositions have been studied. The availability of free baryta has been determined in the obtained samples, that allowed us to calculate the degree of transubstantiation and to determine the constant of mineral formation reaction speed for each temperature. In order to prove the conducted research concerning the smoothness of baryta fixation and the formation of mono-aluminate and hexaferrite of barium under the specified temperatures and isothermic soakings, X-ray analysis of cakes has been conducted. The phase formation processes in barium containing cement take place at the expense of the reactions in a solid phase, the speed of which is described satisfactorily by Ginstling-Brounshtein equation. The technological parameters of barium containing cement synthesis on the base of $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ system compositions have been determined. The obtained results allow performing purposeful phase synthesis in $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ system and make it possible to regulate technologically phase relation under the synthesis of barium containing cements based on mono-aluminate and hexaferrite of barium.

Key words: cement, phase formation mechanism, degree of transubstantiation, reaction speed, mono-aluminate of barium, hexaferrite of barium.

The lime-silica mixture hydration under aluminium (III) chloride influence at the energy-saving technological parameters of autoclaving. Part I. Development of energy-saving technological parameters autoclaving of silica brick with the addition of aluminum (III) chloride / S. KISELEVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, chimichna tekhnologiya ta ecolohiya). – P. 80 – 86. – Bibliogr.: 11 names. – ISSN 2079-0821.

The processes of hydration in modified lime-sand mixtures have been studied. The influence of a complex additive based on waste substances of grinding bodies for ball mills and the solution of aluminium (III) chloride on physics-mechanical properties of silicate material has been analyzed in this part of the article. The solution of aluminium (III) chloride, as it has been shown, influences the process of hydration of binding at the stage of slaking. The use of a complex additive allows both reducing the pressure of autoclave procession and the time of product soaking under pressure. The samples of a high-strength silicate brick have been produced under energy-saving process-dependent parameters of autoclave processing. It has been shown that the introduction of a complex additive into a lime-sand raw mixture allows reducing power consumption. Ecological aspect concerning the reduction of environmental impacts is of great importance. It is connected with the utilization of waste substances of grinding bodies, the decreasing of thermal pollution and the reduction of hazardous pollutant emission into the atmosphere. The results of hydration products study in modified lime-silica mixture for silicate brick production have been analyzed in the second part of the article.

Keywords: silicate brick, autoclaving, wastes utilization, complex additive, energy-saving.

Krivilyova S.P. Hybrid polymerceramic composite material on the basis of calcium phosphate for a plasticity of defects of an articulate cartilage / S.P. KRIVILYOVA, O.M. RASSOHA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 87 – 91. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

In article the analysis of possibility of use hybrid polymerceramic composite materials for a plasticity of defects of an articulate cartilage is carried out, their disadvantages are analysed. Developed perspective composite is a polymer matrix based on polyacrylic acid and polyethylene oxide with a uniformly distributed therein an inorganic filler – fine-grained powder based on calcium phosphates ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and others). The raw materials used CaO , CaF_2 , H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, polyacrylic acid and polyethylene oxide. Studied the properties and behavior in a physiological environment of an organism. We considered the chemistry of the interaction with the filler of liquid medium. Specifically, in the presence of water the partial hydrolysis takes place and being inherently apatite $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ is transformed into hydroxyapatite of nonstoichiometric composition $\text{Ca}_9 \square (\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})\square$, channels which only half-filled with water. In the sequel with a long stay in the physiological environment of the organism containing ions Ca^{2+} and OH^- , it consumes ions OH^- and Ca^{2+} :



and transformed into hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ stoichiometric composition ($\text{Ca}/\text{P} = 1,67$).

Keywords: hybrid polymerceramic composite material, hydroxyapatite, tricalcium phosphate, hydration.

Technological aspects of the research growth-regulatory activity of substituted pyrrolecarboxylic acids on rye variety «Dihar» / O.I. MIKHEDKINA, A.O. ZAPOROZHETS, L.V. KRICHKOVSKAYA, U.I. BURIK, I.I. KLIMENKO, O.S. PELIPETS, I.V. PERETYATKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 92 – 98. Bibliogr.: 8 names. – ISSN 2079-0821.

A series of novel substituted pyrrolecarboxylic acids and proposed technological approaches to the production of effective growth of plants based on them. These compounds are used for presowing treatment of seeds or for the treatment of above-ground plant organs for the purpose of process control growth and development, and to improve product quality and increase productivity. At the same time the natural compounds are safe, and synthetic are cheap. An important factor in this process is the high solubility of synthetic preparations in water. The issues of solubility of these compounds for use as drugs agrochemical use. Therefore the relevance of the chosen topic is the search of chemical plant growth regulators, who have a high biological assets and adequately are soluble in water. Physiological activity of the compounds was investigated according to the degree of influence of aqueous solutions of salts on germination energy and germination of substandard seeds of winter rye variety "Dihar" 2009. Based on the results of laboratory tests reliably detected activity of the compounds, which depends on the nature of the compound and the specifics of seed varieties.

Keywords: pyrrole, carboxylic acid, solubility, physiological activity, rye, germination energy, germination, plant growth regulators.

The effect of nitric acid on the composition of the products of interaction with waste cobalt-containing catalyst / O.V. SUVORIN, V.O. LOBOIKO, A.S. SAVENKOV, O.H. SHUTINSKYI, V.O. SUVORIN // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 99 – 104. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Combined process of chemisorption of nitrogen oxides NO and NO₂ from their mixtures with air and extraction of metals from the catalyst in the aqueous solution in contact with the spent catalyst and being simultaneously chemisorbents and extractant is the basis of resource utilization technology developed spent catalysts and exhaust nitrous gases production of catalysts.

Study results on the effect of concentration of nitric acid in the product composition of its interaction with the metallic cobalt in the temperature range 20 – 25 °C were presented. Intervals of concentrations of nitric acid, in which as byproducts of the interaction mainly formed ammonium nitrate, nitrogen and nitrogen oxides (I, II, IV) were installed. The region of nitric acid concentrations, in which the interaction of cobalt observed minimal loss of fixed nitrogen, was determined. It was shown that the proportion of reactions leading to the formation of NO and NO₂ as by-products of nitric acid concentration of more than 10 % greater than 15 % and in a combined chemisorptions-extraction process in the system with-holding cobalt-containing catalyst to achieve a concentration of nitric acid was not advisable.

The consideration of these data allows one side to regulate of NH₄NO₃-containing solution of nitrate of cobalt, and the other – to influence the loss of fixed nitrogen in the combined process of chemisorption of NO_x and extraction of Co²⁺ cobalt from spent catalysts.

Keywords: metal cobalt, nitric acid, concentration, products of interaction, the proportion of the reaction, nitrogen oxides, nitrogen, ammonium nitrate.

A mathematical model of the combined process of nitrogen oxides (II, IV) chemisorption and the extraction of metals from spent catalysts / A.V. SUVORIN // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 105 – 110. – Bibliogr.: 7 names. – ISSN 2079-0821.

In the article, on the basis of the known laws of chemical and technological processes, presents a mathematical model output combined process of nitrogen oxides (II, IV) chemisorption and extraction of metals from aqueous absorbent irrigated fixed bed of spent catalyst. A model takes into account the processes of oxidization of nitrogen oxide (II) to the nitrogen oxide (IV), interaction between nitrogen oxides (IV) and water with formation of nitric aside, and also it subsequent interaction with reactionary-capable components of spent catalysts and extraction of appearing nitrates of metals in water solution. As reactionary-capable part of spent aluminum-nickel catalyst the oxide of nickel is considered. The offered model allows expecting either the concentrations of components of the system at any moment to time or time, necessary for achievement of the set degree of transformation of matters. For the estimation of border condition on the eventual concentration of nitrogen oxides equalization, got on the basis of experimental data, is offered. Also, it is rotined on the basis of experimental information, that the developed model equalizations of thermal balance does not need.

Keywords: nitrogen oxides, spent catalysts, chemisorption, extraction, combined process, mathematical model

Technological scheme of sub-standard processing of iron dusts and sludges basic metallurgical processes to obtain metallized product / V.P. UL'YANOV, V.I. BULAVIN, A.V. KRAMARENKO, I.V. UL'YANOVA, Y.V. PERMYAKOV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 111 – 128. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

The article describes a process flow diagram that provides a new technology reducing heat treatment of iron-containing dusts and unconditioned sludges basic metallurgical processes OJSC «MISW» (Russia) to obtain metallized pellets. Technology appropriate scientific and technical level of the best foreign analogues, but has the advantage that it uses no solid and liquid reductant that provides metallized product with a high degree of metallization and not contain harmful impurities; is a resource and energy saving, eliminates the threat environment and can be used for processing all kinds of iron dusts and sludges in the steel industry as the current output, and the accumulated state. The optimal technological parameters of processing benchmarks efficiency investments on the introduction of technology and the processing results of the calculation of the annual (expected) economic effect from the introduction of processing technologies. It is an outlook cost producing 1 ton of metallized pellets. Co-product – zinc concentrate is recommended in accordance with the technical requirements of All-Russian Research Institute of Nonferrous Metallurgy (Ust-Kamenogorsk, Russia), used in non-ferrous metallurgy as feedstock for the production of zinc, as well as an additive in the manufacture of glass batch.

Keywords: flow chart substandard iron dust and sludge, metallized pellets, processing, storage tanks, tubular rotary kiln, cyclone furnace, shaft cooler.

UDC 666.9

The research of the qualities of radiopaque calcium-barium-silica-alumina cement / N.S. TSAPKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 129 – 135. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The article is dedicated to the problem of the development of domestic radiopaque cement for dentistry needs. The possibility to obtain such cement on the basis of potassium aluminate and barium disilicate has been considered. The main stages of calcium-barium-silica-alumina cement synthesis have been presented. The data as to the clinker structure, obtained with the help of electronic microscopy have been given. It was determined that the obtained clinker consists of a great amount of glass phase which produces crystals of main phases. The efficient mode of grinding has been chosen. For this purpose measurement of microhardness by the dent of a diamond pyramid on the sample - clinker slice - has been conducted. The main physics- mechanical and technical qualities of the developed cement have been presented as well as the data of specific stomatological tests have been given. It was determined that the obtained calcium-barium-silica-alumina cement meets the demands of stomatological filling endodontic materials.

Keywords: cement, stomatology, filling materials, clinker, structure, qualities, radiopacity.

Regularities the formation of complexes cobalt (II) / Yu.K. HAPON, N.D. SAKHNENKO, M.V. VED, T.A. NENASTINA // Visnyk NTU "KhPI" – 2014. – № 51 (1093). – – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 136 – 140. – Bibliogr.: 9 titles. – ISSN 2079-0821.

In this work method potentiometrically was studied complexation Co (II) with sodium citrate, potassium diphosphate, disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). The composition monoligand complexes of cobalt (II) at different values and concentrations of complexing ligands was defined. According to the analysis of experimental data, it was found that in systems, $\text{Co}^{2+} - \text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3^{3-}$, $\text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{Y}^{2-}$ with increasing concentration of the ligand complexes have a constant composition, and $\text{Co}^{2+} - \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ tend to change the composition of the complex. The calculated values of the instability constants of complexes create the preconditions for the development of electrolytes for galvanic deposition cobalt coatings, as well as binary and ternary alloys, cobalt with refractory metals, which have higher physical and chemical characteristics, compared with the individual metals. The spent methodology for conducting experiments in the future, is applicable for the determination of mixed complexes cobalt, as well as mono and poliligand complexes of tungsten and molybdenum.

Keywords: potentiometry, coordination number, the instability constant, complex, cobalt, EDTA, citrate ion, monoligandny complex.

UDK 621.35

Formation of nanostructures based on porous niobium oxide / L.V. LYASHOK, A.A. TERESCHENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 141 – 145. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

Self-organization of nanoscale structures in electrochemical processing is most evident in the formation of porous anodic oxides of metals (aluminum, titanium, niobium, tantalum). These oxides contain arrays oriented perpendicular to the substrate pores. The distinguishing factor of these films is a high degree of order in the arrangement of the pores and the ability to manage varying pore diameter in a wide range.

Intensively carried out research and development of efficient methods for the synthesis of porous anodic oxides of metals, however, has not yet established a common approach to the explanation of the mechanisms of formation of ordered arrays of pores in the anodic oxidation, which greatly hinders the creation of industrial technologies of forming porous metal oxide nanostructures and on their basis.

The features of the electrochemical synthesis of anodic niobium oxides formed in acidic electrolytes with different content of fluoride ion. The physicochemical processes that occur during anodization of niobium. Found that the morphology of the film is associated with changes in the conditions of electrolysis. Under certain conditions, the anodizing nanostructured oxide coating is formed which has a porous layer of self-organized Nb_2O_5 .

Keywords: niobium, forming, anodizing synthesis nanostructures, porous layer, the morphology of the film.

Impedance spectroscopy in the study of the properties of anodic niobium oxide / L.V LYASHOK, Y.V. MIROSHNICHENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 146 – 151. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

Intensive researches are presently conducted on creation of the porous nanostructured oxides of transitional materials among that particular interest presents the oxide of niobium. This is due to several of its functional properties, such as biocompatibility, photocatalytic activity, which hold the promise of practical use of nano-structured niobium oxide in many areas. By electrochemical impedance spectroscopy to determine the equivalent circuit elements which characterize the basic properties of the synthesized anodic oxide films. It maybe to form anodic tape on niobium, being an array of the nanotubes, oriented athwart подложке, having anamorphous structure or crystalline, possessing superficial porosity, the method of the electrochemical oxidizing. The correlation between the conditions of formation of niobium oxide with its morphological features and semiconducting properties for the directed synthesis of anodic oxide films with desired characteristics and controlled pore geometry. The factors affecting the morphology of the surface oxide films synthesized and their properties are investigated.

Keywords: niobium, anodic oxide film, electrochemical impedance spectroscopy, niobium oxide porous, impedance spectrum, bridge of alternating current.

Study on the possibility of clinker from waste dolomite / V.I. VINNICHENKO, A.N. RYAZANOV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 51 (1093). – (Series: Himiya, himichna tekhnolohiya and ekologiya). – P. XXX – XXX. – Bibliogr: 9 titles ..- ISSN 2079-0821.

In Ukraine present in a presence the deposit of dolomites, raw material of that is used for the production of materials consumed by metallurgical industry. Historically folded so, that in times of work of enterprises plenty of "wastes" is accumulated - shallow factions of dolomites that are in dumps. The data got as a result of burning of dolomite macadam in a muffle stove and sifting out in a running around stove are expounded in the article. Cited data of physical and mechanical tests of the cements got shutting of the ground clinker a bischofite and water solution of chloride of magnesium. It is set on results experimental researches, that the strength indexes of cement at using of bischofite as a sealer exceed analogical indicators at the use of water solution of chlorous magnesium. The estimation of possibility of receipt of dolomite clinker and cement is executed on the basis of sifting out of dolomite, i.e. to that faction that is departure of production of refractoriess for. It is shown that the roasting dolomite clinker consumes almost twice less heat than roasting portlandcement clinker. The investigations on the production of clinker and cement in its base of dolomite and dolomite dropout. Found that the dropout rate is suitable for roasting dolomite clinker.

Key words: dolomite, gravel, clinker, energy, burning, compressive strength, physical and mechanical studies, ecology.

Зміст

1.	Е.В. БІЛЕЦЬКИЙ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИЙ СТЕНД ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕ НЬЮТОНІВСЬКИХ РІДИН	3
2.	А.А. БОБУХ, Д.А. КОВАЛЁВ, М.А. ПОДУСТОВ, А.Н. ПЕРЕВЕРЗЕВА ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРОВ ОБЪЕКТОВ ПРОИЗВОДСТВА СОДЫ РЕКУРСИВНЫМИ МЕТОДАМИ	11
3.	М.В. ВЕДЬ, І.Ю. ЄРМОЛЕНКО, Г.В. КАРАКУРКЧІ, Т.О. ІЛЪШЕНКО ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ ЗАЛІЗА З ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ Fe (III)	16
4.	Д.В. ГИРЕНКО, А.Б. ВЕЛИЧЕНКО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЕАКТОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ	25
5.	М.А. ДОБРИЯН, В.И. ЛАРИН, Э.Б. ХОБОТОВА, О.И. ЮРЧЕНКО, Л.М. ЕГОРОВА, А.А. ПРАВДА, В.В. ЛЯШЕНКО РЕСУРСΟΣБЕРЕГАЮЩАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТРАВЛЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ КИСЛЫМИ И ЩЕЛОЧНЫМИ МЕДНОХЛОРИДНЫМИ РАСТВОРАМИ	37
6.	Н.О. ДОРОГАНЬ, В.А. СВДЕРСЬКИЙ, Л.П. ЧЕРНЯК ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНИЙ КЛІНКЕР З РІЗНОВИДАМИ КАОЛІНУ	46
7.	А.Н. ДУБОВЕЦ, И.И. ЛИТВИНЕНКО, М.А. ПОДУСТОВ, Е.И. ЛИТВИНЕНКО УРОВНЕМЕР ДЛЯ ЖИДКОСТИ	54
8.	Р.И. ЗАХАРОВ, А.Н. КАЛАШНИКОВА, А.А. ПИВОВАРОВ, Н.В. НИКОЛЕНКО, ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ НА ПРОЦЕСС ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ РАСТВОРОВ ХЛОРИДА НАТРИЯ	60
9.	М.Ю. ИВАЩЕНКО, Г.Н. ШАБАНОВА, М.И. ВОРОЖБИЯН, О.В. КОСТЫРКИН, Н.С. ЦАПКО ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ БАРИЙСОДЕРЖАЩИХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ МОНОАЛЮМИНАТА И ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ	73
10.	С.А. КИСЕЛЬОВА ВПЛИВ ДОБАВКИ РОЗЧИНУ АЛЮМІНІЙ (III) ХЛОРИДУ НА ГІДРАТАЦІЮ ВАПНЯНО – КРЕМНЕЗЕМНОЇ СУМІШІ ПРИ ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРАХ АВТОКЛАВУВАННЯ. ЧАСТИНА 1. РОЗРОБКА ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ АВТОКЛАВУВАННЯ СИЛКАТНОЇ ЦЕГЛИ З ДОБАВКОЮ АЛЮМІНІЙ(III) ХЛОРИДУ	80

11.	С.П. КРИВИЛЕВА, А.Н. РАССОХА ГИБРИДНЫЙ ПОЛИМЕРКЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ПЛАСТИКИ ДЕФЕКТОВ СУСТАВНОГО ХРЯЩА	87
12.	О.Й. МІХЕДЬКІНА, А.О. ЗАПОРОЖЕЦЬ, Л.В. КРИЧКОВСЬКА, Ю.І. БУРЯК, І.І. КЛИМЕНКО, О.С. ПЕЛИПЕЦЬ, І.В. ПЕРЕТЯТЬКО ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ РІСТРЕГУЛЮЮЧОЇ АКТИВНОСТІ ЗАМІЩЕНИХ ПІРОЛКАРБОНОВИХ КИСЛОТ НА ЖИТІ СОРТУ «ДІХАР»	92
13.	А.В. СУВОРИН, В.А. ЛОБОЙКО, А.С. САВЕНКОВ, А.Г. ШУТИНСКИЙ, В.А. СУВОРИН ВЛИЯНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ОТРАБОТАННЫМИ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ	99
14.	А.В. СУВОРИН МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОВМЕЩЕННОГО ПРОЦЕССА ХЕМОСОРБЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА (II, IV) И ЭКСТРАКЦИИ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	105
15.	В.П. УЛЬЯНОВ, В.И. БУЛАВИН, А.В. КРАМАРЕНКО, И.В. УЛЬЯНОВА, Ю.В. ПЕРМЯКОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПЕРЕРАБОТКИ НЕКОНДИЦИОННЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПЫЛЕЙ И ШЛАМОВ ОСНОВНЫХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПЕРЕДЕЛОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ МЕТАЛЛИЗОВАННОГО ПРОДУКТА	111
16.	Н.С. ЦАПКО ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОГО КАЛЬЦИЙБАРИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО ЦЕМЕНТА	129
17.	Ю.К. ГАПОН, Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ, Т.А. НЕНАСТИНА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II)	136
18.	Л.В. ЛЯШОК, А.А. ТЕРЕЩЕНКО ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ОКСИДА НИОБИЯ	141
19.	Л.В. ЛЯШОК, Ю.В. МИРОШНИЧЕНКО ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ АНОДНОГО ОКСИДА НИОБИЯ	146
20.	В.И. ВИННИЧЕНКО, А.Н. РЯЗАНОВ, ИССЛЕДОВАНИЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КЛИНКЕРА ИЗ ОТХОДОВ ДОЛОМИТА	151
	РЕФЕРАТИ	162
	РЕФЕРАТЫ	170
	ABSTRACTS	178

НАУКОВЕ ВИДАННЯ
ВІСНИК
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХПІ»

Збірник наукових праць

Серія:

Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 51 (1093)

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:** 61002, 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. № 94-14

Підп. до друку 24.11.2014 р. Формат 60×84 1/16.
Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.
Друк – різнограф. Ум. друк. аркушів 10,6
Наклад 300 прим. Зам. 801373. Ціна договірна.

Видпвничий центр НТУ «ХПІ». Свідоцтво про державну реєстрацію суб'єкта видавничої справи ДК № 3657 від 24.12.2009 р.
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Надруковано у ТОВ «ПЛАНЕТА-ПРИНТ»
61002, Харків, вул. Фрунзе, 16
ЄДРПОУ 312531 від 19.12.2000 р.