

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

# ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
«ХПІ»

*Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*

**№ 50 (1159) 2015**

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

Харків  
НТУ «ХПІ», 2015

**Вісник Національного технічного університету «ХПІ».** Збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2015. – № 50 (1159). – 175 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.; С.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. Шапорев, 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 № 10 від 27 жовтня 2015 р.

**В.И. БУЛАВИН**, канд. хим. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
**А.В. КРАМАРЕНКО**, ст. преп., НТУ «ХПИ»,  
**В.П. УЛЬЯНОВ**, канд. хим. наук, инж., НТУ «ХПИ»,  
**И.В. УЛЬЯНОВА**, инж., НТУ «ХПИ»

## **ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТ НАТРИЯ**

Предложена технологическая схема установки, обеспечивающая термическую переработку отработанных сернокислотных травильных растворов с возвратом серной кислоты в технологический цикл обработки стеклоизделий и утилизацией сульфата натрия. Схема предусматривает осветление ОР с коагуляцией органических примесей, предварительное упаривание осветленных ОР, подачу упаренных ОР в аппарат «кипящего» слоя для разделения на гранулированную твердую фазу сульфата натрия и газо-паровую смесь, которая конденсируется с получением концентрированной серной кислоты, пригодной для возврата в технологический цикл. Остаточный туман серной кислоты после конденсации отфильтровывается волокнистым фильтром. Разработаны основные требования к технологическому оборудованию промышленной установки.

**Ключевые слова:** регенерация, отработанный травильный раствор, серная кислота, сульфат натрия, стекловолокно, «кипящий» слой

**Введение.** В НТУ «ХПИ» разработана [1] новая эффективная технология термической регенерации отработанных растворов (ОР), образующихся при травлении стекловолокна, стеклонитей и стеклотканей. На основании указанной технологии нами разработано технологическое задание на проектирование установки регенерации отработанных сернокислотных растворов, содержащих сульфат натрия цеха кислотной обработки стеклопродукции ОАО «Полоцк-Стекловолокно» (р. Беларусь).

В данной статье описана технологическая схема установки, обеспечивающая технологию термической переработки сернокислотных ОР с возвратом серной кислоты в технологический цикл обработки стеклоизделий и утилизацией сульфата натрия.

**Описание технологической схемы.** В технологическую схему (рис. 1) входят следующие элементы: приемок для сбора сернокислотных ОР – 1; центробежный насос подачи исходных ОР в напорный бак – 2; напорный бак исходных ОР – 3; центробежный насос подачи исходных ОР в колонну пред-

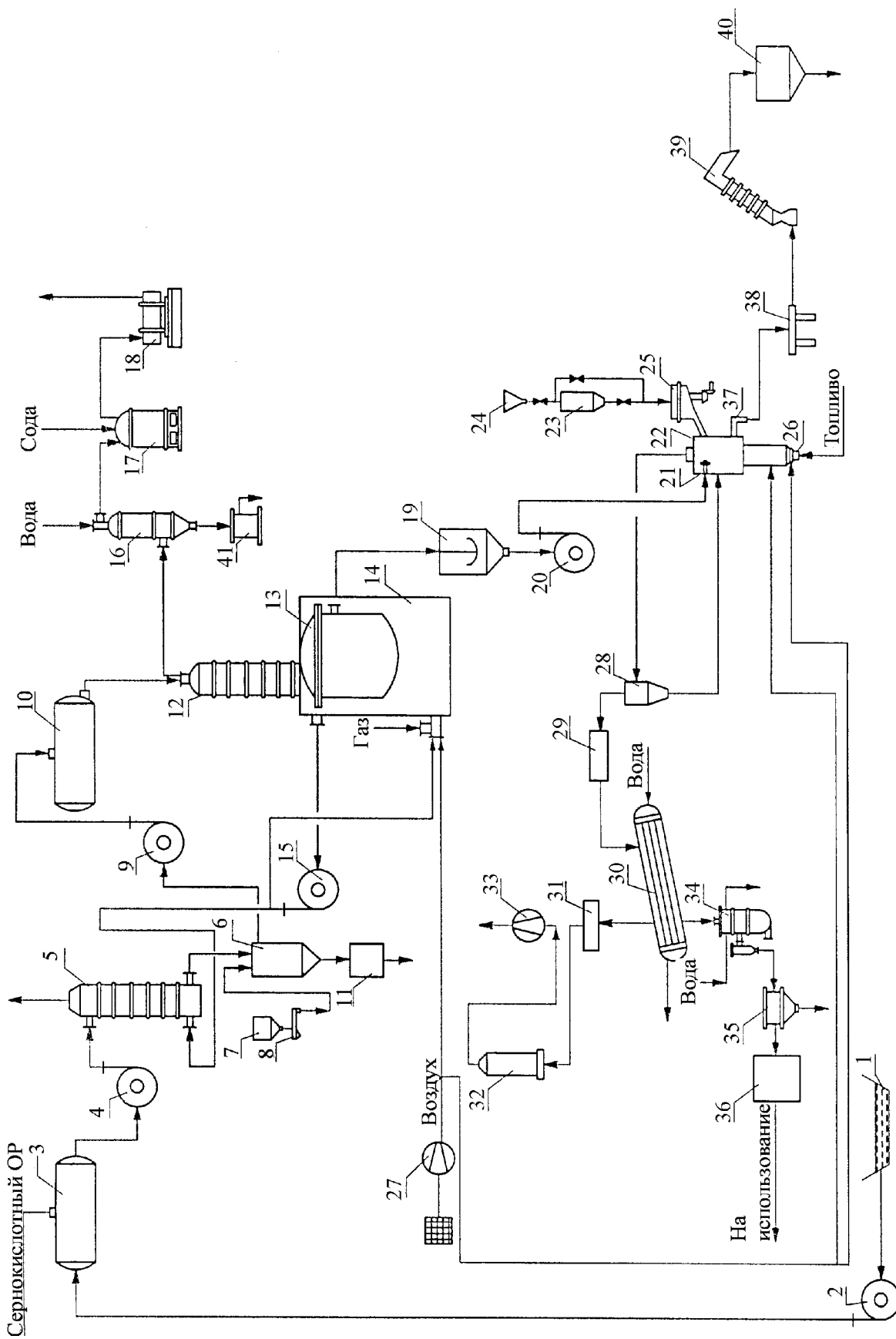


Рис. 1 – Технологическая схема регенерации отработанных сернокислотных растворов

варительного подогрева ОР – 4; колонна предварительного подогрева ОР – 5; реактор-коагулятор – 6; бункер адсорбента – 7; весовой дозатор – 8; центробежный насос – 9; напорный сборник очищенных ОР – 10; сборник шлама – 11; дефлегматор – 12; аппарат-концентратор – 13; топка аппарата-концентратора – 14; дымосос – 15; конденсатор паров воды – 16; нейтрализатор – 17; вакуум-насос – 18; сборник упаренных ОР – 19; шламовый насос – 20; пневматическая форсунка – 21; аппарат «кипящего слоя» – 22; бункер летура – 23; загрузочная воронка бункера – 24; тарельчатый питатель – 25; газовая горелка – 26; воздуходувка – 27; циклон – 28; теплообменник-охладитель – 29; конденсатор паро-газовой смеси – 30; патрон с волокнистым фильтром – 31; абсорбер – 32; вентилятор – 33; холодильник – 34; шламоотстойник – 35; сборник регенерированной кислоты – 36; выгрузной патрубок – 37; вибрационный охлаждающий желоб – 38; спиральный качающийся конвейер – 39; бункер – 40; гидравлический затвор – 41.

В основу технологического процесса регенерации сернокислотных ОР на промышленной установке положен оптимальный технологический режим, испытанный в опытных условиях [1].

Процесс термической регенерации осуществляется следующим образом. Исходный ОР из приемка (для сбора сернокислотных ОР) 1 регулируемым насосом 2 подается в напорный бак 3, емкостью  $10 \text{ м}^3$ . Уровень раствора в баке контролируется мембранным датчиком давления компенсационного типа, работающим в автоматическом режиме с вентилем, установленном на запасной линии сброса раствора. Из напорного бака ОР, с расходом  $2,5 \div 3,0 \text{ м}^3/\text{ч}$ , дозируется с помощью регулируемого насоса 4, в теплообменник 5, для предварительного подогрева до  $150 \div 200 \text{ }^\circ\text{C}$ , исходя из необходимости регенерации  $60 \div 72 \text{ м}^3$  раствора в сутки. Из теплообменника ОР направляется (самотеком) в реактор-коагулятор (для осаждения продуктов разложения замасливателя и других твердых примесей) 6, куда дозируется с интервалом не более 30 минут из расходного бункера 7 с помощью весового дозатора 8 адсорбент (порошкообразная бентонитовая глина), в количестве  $0,0014 \div 0,0084 \text{ т/ч}$ . Осветление исходных ОР происходит в течение  $25 \div 30$  минут, что дает возможность выдерживать непрерывный режим работы реактора-коагулятора. Осветленный ОР из коагулятора насосом 9 закачивается в напорный сборник 10, а шлам с влажностью  $54 \div 55 \%$  из днища коагулятора сбрасывается в сборник 11. Очищенный ОР из напорного сборника самотеком поступает в верхнюю часть дефлегматора 12 аппарата-концентратора 13, в котором, сте-

кая сверху вниз, концентрируется горячими парами, выделяющимися из аппарата 13 путем упаривания при температуре  $170 \div 340$  °С ОР. Аппарат-концентратор (чугунный котел) обогревается снаружи топливными газами, поступающими из топки 14 (топливо – природный газ,  $Q_p^H = 8100$  ккал/м<sup>3</sup>,  $t_{\text{горения}} = 1776$  °С, расход 213,3 нм<sup>3</sup>/ч). Расход воздуха составляет 2276 нм<sup>3</sup>/ч.

Отходящие газы (температура 800 °С) дымососом 15 отсасываются из-под котла на теплообменник 5 где подогреваются исходные ОР.

Пары воды, в количестве 1760 кг/ч, выделяющиеся в процессе концентрирования ОР, поступают в конденсатор 16. Образующийся конденсат воды используют для приготовления рабочих растворов серной кислоты для обработки стеклоизделий.

Аппарат-концентратор работает в непрерывном режиме. Упаренный ОР, расходом  $0,6 \div 1,0$  м<sup>3</sup>/ч, сливается с верхнего уровня аппарата по наклонной трубе в сборник с мешалкой 19 (мощность электродвигателя 3 кВт), откуда шламовым регулирующим насосом 20 подается через калиброванное сопло на пневматическую форсунку 21 аппарата с «кипящим» слоем 22. На аппарате установлена система подачи в «кипящий» слой летура (кварцевый песок), состоящая из бункера летура 23, загрузочной воронки 24, тарельчатого питателя 25 и системы трубопроводов. В процессе наладки аппарата «КС» вначале устанавливается высота «кипящего» слоя летура, а затем на слой впрыскивается упаренный раствор.

Топливо (природный газ с расходом 114,6 нм<sup>3</sup>/ч) подается в газовую горелку 26, снабженную блоком автоматического управления горением (БАУГ), который предназначен для выполнения программной последовательности и длительности операций дистанционного пуска и выхода на рабочий режим газовой горелки, поддержания заданного соотношения газа и воздуха, предельных значений заданных технологических параметров. Воздух, с расходом 1223 нм<sup>3</sup>/ч на горение подается из общего воздухопровода через расходомерные устройства. Температура теплоносителя под решеткой, в слое и над слоем измеряется термопарами. Измеряются также сопротивление слоя и разрежение в сепараторной зоне с помощью манометров с электрической и пневматической передачей показаний.

В рабочей камере аппарата «КС» (температура  $600 \div 690$  °С) свободная серная кислота и вода испаряются из капель суспензии, и твердые частицы попадают в «кипящий» слой, укрупняются с образованием гранул. В «кипящем» слое рост и новообразование гранул регулируется таким образом, что-

бы они выходили через выгрузочный патрубок в размере  $1 \div 3$  мм.

Паро-газовая смесь, очищенная от пыли (до  $10 \text{ мг/м}^3$ ) в центробежном пылеуловителе (циклоне) 28 (уловленная пыль до  $0,06 \text{ т/ч}$  сбрасывается обратно в «кипящий» слой аппарата), вначале охлаждается водой в теплообменнике-охладителе 29 с  $600 \div 690 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $450 \div 460 \text{ }^\circ\text{C}$ , а затем направляется, с расходом  $2703 \text{ м}^3/\text{ч}$ , на батарею конденсаторов 30 для получения конденсата концентрированной кислоты. Отходящие от конденсатора газы, с расходом  $1688 \text{ м}^3/\text{ч}$ , через систему очистки, состоящей из патронного типа фильтра 31 с нетканым ионообменным волокном, для улавливания тумана серной кислоты и абсорбера 32, для улавливания хлороводорода, вентилятором 33 выбрасываются в атмосферу. Полученная в конденсаторе концентрированная кислота (конденсат), в количестве  $0,36 \div 0,65 \text{ т/ч}$ , самотеком поступает в сборник 34, а оттуда – на приготовление рабочих растворов.

Гранулированный продукт выгружается с уровня решетки через выгрузочный патрубок 37 с заслонкой в вибрационный охлаждающий желоб 38, после чего спиральным качающимся конвейером 39, с насыпным весом  $1,30 \text{ т/м}^3$  в количестве  $0,23 \div 0,36 \text{ т/ч}$  сбрасывается в бункер 40. Выгрузку твердого продукта сульфата натрия производят из приемного бункера через шнековый дозатор. Упаковка (продукт пакуется в биг-беги  $1 \text{ т}$ ), маркировка, транспортировка и хранение гранулированного сульфата натрия осуществляется в соответствии с ГОСТ 8723-82.

**Требования к технологическому оборудованию.** В соответствии с технологической схемой (рис. 1) в состав оборудования входят следующие основные элементы: бетонированный приямок для сбора всех типов отработанных сернокислотных растворов (ОР), поступающих самотеком из трех участков 4-го цеха кислотной обработки стеклопродукции; напорный бак исходных ОР; колонна для предварительного подогрева исходных ОР; реактор-коагулятор для осаждения продуктов разложения замасливателя; напорный сборник очищенных исходных ОР; аппарат-концентратор; дымосос; сборник упаренных ОР; аппарат с «кипящим» слоем; воздуходувка; циклон, фильтр; абсорбер; сборник концентрированной кислоты; вентилятор; вибрационный охлаждающий желоб, спиральный качающийся конвейер; сборник гранулированного продукта.

Выбор оборудования произведен по результатам наших опытных исследований регенерации ОР [1].

По эксплуатационным характеристикам для непрерывной регенерации

сернокислотных ОР указанного выше объема в качестве аппарата-концентра-тора выбран котел Паулинга, так как образующиеся в нем паро-газовая смесь не разбавляется продуктами сгорания топлива, что упрощает схему конденса-ции.

Аппарат представляет собой (общий вид аппарата приведен на рис. 2) котел с мешалкой, мощностью электродвигателя 3 кВт, изготовленный из термически и химически стойкого чугуна (С-15), содержащего кремний и марганец (скорость коррозии в кипящем ОР – 0,002 мм/год). Котел в верхней части футерован плитками из ферросилида для предупреждения разъедания стенок на границе пар-жидкость.

Размеры котла:  $\varnothing 2000$  мм, высота – 2200 мм, толщина стенки – 45 мм. Топка котла выполнена в виде кладки цилиндрической формы диаметром 3070 мм и высотой 4930 мм из огнеупорного кирпича и заключена в стальной кожух.

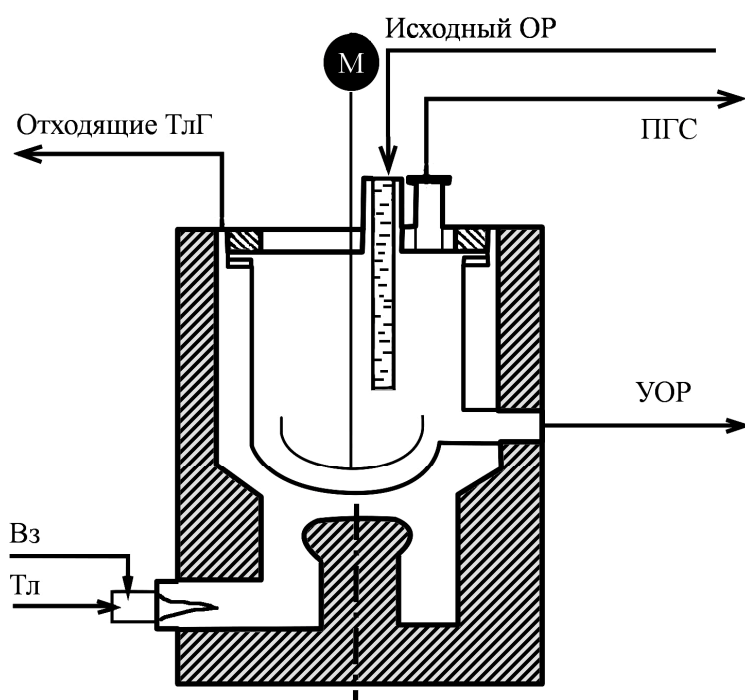


Рис. 2 – Схема реактора-концентрактора для упаривания исходных сернокислотных ОР: ОР – отработанный раствор; ТлГ – топливные газы; УОР – упаренный отработанный раствор; Вз – воздух; Тл – топливо.

Котел нагревается непосредственно пламенем двух газовых горелок (две в резерве), имеющих камеру предварительного смешения газа и воздуха, которые создают тангенциальное направление теплоносителя, что предупреждает местный перегрев стенок котла. Давление, в мм вод. ст., перед



топкой: воздуха –  $1000 \div 1500$ ; газа –  $1400 \div 2400$ ; температура, °С, в топке –  $1200 \div 1300$ ; на выходе из топки –  $800 \div 900$ .

Отработанный раствор поступает в котел через верхнее отверстие колонны-дефлегматора, состоящей из пяти чугунных царг, футерованных кислотоупорным керамическим материалом. Размеры царги –  $\varnothing 610$  мм, высота — 810 мм. Колонна снабжена насадкой из шести керамических колец, расположенной на колосниковой решетке из ферросилида.

Производительность аппарата –  $2,5 \div 3,0$  т/ч. Аппарат относится к типовому оборудованию и изготавливается ОАО «Завод «ПРОГРЕСС» (Украина).

Конденсатор для улавливания паров воды, поступающих из верхней части дефлегматора аппарата-концентратора изготовлен из углеродистой стали. Термическое разложение упаренных ОР производят в однокамерном вертикальном цилиндрическом реакторе с «кипящим» (псевдожиженным) слое, корпус которого выполнен из стали X17H13M2T (рис. 3).

Внутреннее покрытие – штучный кислотоупорный материал на диабазовой замазке (ТУ 21-УССР-73-77), предел прочности на сжатие  $300 \div 400$  кгс/см<sup>2</sup>; толщина стенки – не менее 200 мм. Производительность реактора по исходному упаренному ОР –  $12 \div 24$  т/сут. Общая высота реактора составляет 3000 мм, диаметр внутренний – 800 мм.

По высоте реактор делится газораспределительной решеткой на нижнюю часть – газовый коллектор, и верхнюю – рабочую камеру. Высота рабочей камеры составляет 1600 мм. Топочное устройство (газовый коллектор) реактора расположено по отношению к рабочей камере вертикально и состоит из камер смешения и сжигания, футерованных изнутри шамотом. Работа топки осуществляется следующим образом: природный газ и воздух направляются в газогорелочное устройство (рекомендуется использование горелки конструкции Института НАН Украины). В результате сжигания газозвушной смеси образуются продукты сгорания с температурой  $1100 \div 1200$  °С. Путем перемешивания воздуха и высокотемпературных продуктов сгорания устанавливается необходимая для разделения суспензии температура ( $600 \div 690$  °С) теплоносителя, поступающего под решетку рабочей камеры, установленную под углом  $10^\circ$  с уклоном в сторону разгрузки гранулированного продукта. Давление перед топкой, мм вод. ст.: воздуха –  $1000 \div 1500$ , давление газа –  $1400 \div 2400$ .

В качестве решетки используются сита германской системы: площадь  $1,5$  м<sup>2</sup>, число отверстий  $144$  отв./см<sup>2</sup>, сторона отверстия – 490 мкм.

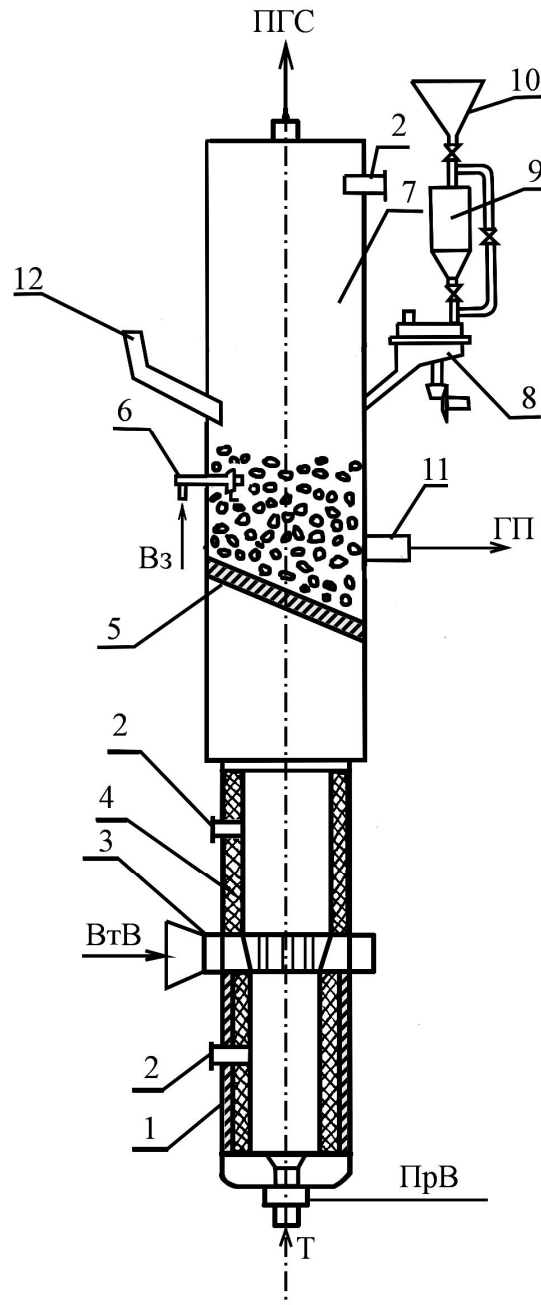


Рис. 3 – Реактор с «кипящим» слоем: 1 – камера горения; 2 – штуцер для установки термопары; 3 – направляющая камера; 4 – камера смешения; 5 – газораспределительная решётка; 6 – форсунка; 7 – корпус аппарата; 8 – тарельчатый питатель; 9 – бункер летура; 10 – загрузочная воронка; 11 – спускной трубопровод; 12 – устройство с клапаном для ввода мыли (из циклона) в кипящий слой; ПрВ – первичный воздух; ВтВ – вторичный воздух; Тл – топливо; ГП – гранулированный продукт; ПГС – парогазовая смесь; Вз – воздух.

Для получения по всей поверхности «кипящего» слоя рассредоточенного веера брызг раствора раствор вводится из подводящей трубы через калиброванное сопло пневматической форсункой (рис. 4). Сравнительно большие размеры проходных сечений каналов для прохода суспензии снижают вероят-

ность их засорения. Суспензия подается по центральной трубке, которая центрируется шайбой, на распыл. Сжатый воздух давлением  $250 \div 300$  кПа поступает по трубке, присоединенной к втулке; в нее же вворачивается сопло. Существенное значение имеет высота расположения форсунки над газораспределительной решеткой. Оптимальная высота составляет  $150 \div 180$  мм. Вследствие высокого давления на входе в форсунку размеры ее сопла и тангенциальных каналов необходимо принимать в пределах  $0,5 \div 3,0$  мм.

В процессе разделения упаренного раствора (суспензии) на парогазовую смесь (концентрация паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{SO}_3$  –  $86,5 \div 98,5$  об. %) и твердую фазу – гранулы сульфата натрия, из которых состоит «кипящий» слой, укрупняются (диаметр частиц  $0,75 \div 3,1$  мм), оседают и сползают по наклонной решетке через выгрузочный патрубок в спускной трубопровод. Реактор «КС» относится к нестандартизируемому оборудованию и изготавливается заводом-изготовителем (ЗАО «Завод «Красный Октябрь» (Украина).

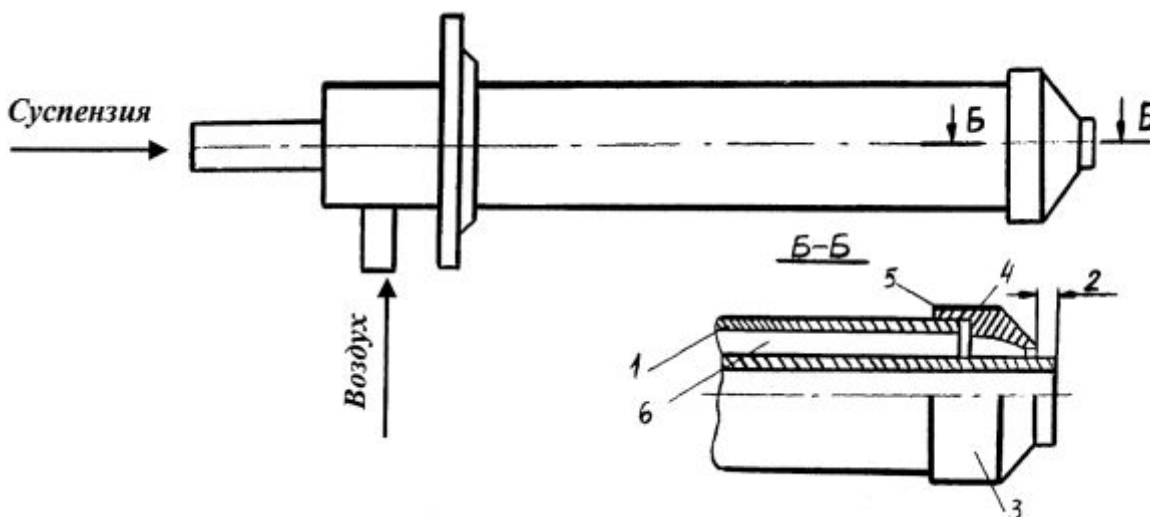


Рис. 4 – Конструкция пневматической форсунки: 1 – корпус; 2 – патрубок; 3 – втулка; 4 – шайба центровочная; 5 – сопло; 6 – трубка подачи суспензии.

Система конденсации предназначена для выделения из парогазовой смеси (содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $86,5 \div 98,5$  об. %) серной кислоты и состоит из батареи трех конденсаторов (общий вид конденсатора представлен на рис. 5), соединенных последовательно. Конденсаторы представляют собой ряд труб (от 6 и выше) длиной от 2000 до 3700 мм, диаметром от 35 до 100 мм, толщиной стенки 5 мм. Трубы помещаются в рубашку из стальной трубы. По трубам поступает сверху вниз парогазовая смесь, в межтрубном пространстве противотоком смеси движется охлаждающий агент, в качестве которого ис-

пользуется вода. Паро-газовая смесь, поступающая на стадию получения серной кислоты конденсацией, содержит, кроме паров  $H_2SO_4$ , также  $SO_3$  и  $H_2O$ . Образование жидкой  $H_2SO_4$  происходит не в результате абсорбции серного ангидрида раствором кислоты, а вследствие образования паров  $H_2SO_4$  и их конденсации [1].

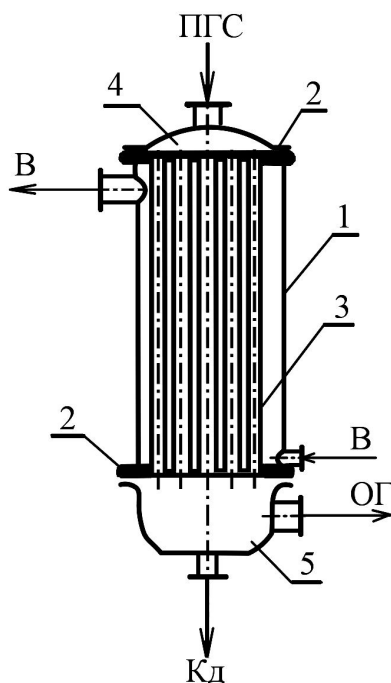


Рис. 5 – Схема трубчатого конденсатора: 1 – корпус конденсатора; 2 – решетки; 3 – трубы; 4 – верхняя камера; 5 – нижняя камера; В – вода; ПГС – парогазовая смесь; ОГ – отходящие газы; Кд – конденсат.

Трубы изготавливаются из стали 20, внутренняя поверхность которых покрывается эмалью или слоем фторлона-4.

Трубчатый конденсатор относится к нестандартизированному оборудованию и изготавливается ЗАО «Завод «Красный Октябрь» (Украина). Конденсатор изготавливается в комплекте с теплообменником-охладителем – типовым кожухотрубным теплообменником типа  $\frac{400TKB-2-26-66}{25ГЗ-1}$  с температурным компенсатором на кожухе и с поверхностью теплообмена  $26 \text{ м}^2$ .

Рекомендуемый материал – Ст. X17H13M2T.

Теплообменник изготавливается ЗАО «Завод «Красный Октябрь» (Украина).

Напорный резервуар (емкостью  $10 \text{ м}^3$ ) исходных ОР, реактор-коагулятор (емкостью  $6 \text{ м}^3$ ), напорный резервуар очищенных ОР (емкостью  $5 \text{ м}^3$ ), сборники упаренного ОР и регенерированной кислоты (емкостью  $5 \text{ м}^3$ ) – типовое

оборудование, изготавливается на Фастовском заводе химического машиностроения «Красный Октябрь» из листовой кислотоупорной стали.

Все емкости, кроме сборника ОР, внутри покрыты эмалью марки 5Т.

Для сбора суспензии из аппарата-концентратора рекомендуется сборник типа 9003-16 с пропеллерным перемешивающим устройством; материал – Ст. Х17Н13М2Т.

Для улавливания тумана серной кислоты из отходящих от конденсатора газов рекомендуется волокнистый фильтр (рис. 6). Фильтрующий слой аппарата заполняется нетканым ионообменным волокном типа ВИОН-АС1. Кислота постепенно накапливается на широко развитой поверхности волокна и стекает на дно аппарата.

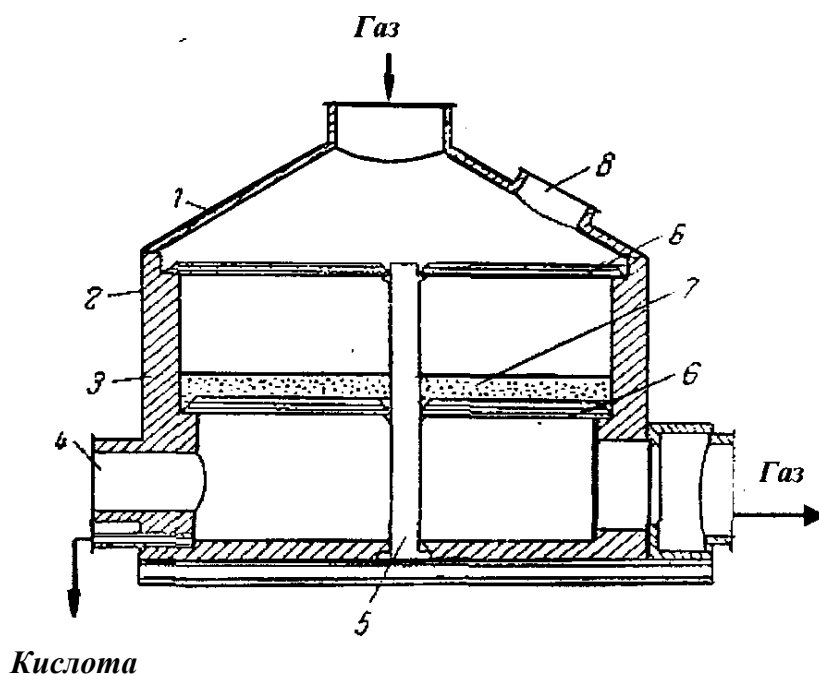


Рис. 6 – Волокнистый фильтр: 1 – крышка; 2 – корпус; 3 – футеровка; 4 – лаз; 5 – опорная колонка; 6 – распределительные плиты; 7 – фильтрующий слой; 8 – люк для загрузки фильтра (типовой) типа ЦН-15 (конструкции НИОгаз). Диаметр аппарата –  $\varnothing 800$  мм.

Корпус аппарата футеруется диабазовой плиткой и кислотоупорным кирпичом на кислотоупорной силикатной замазке. Распределительная плитка, на которой укладывается волокно, изготавливается из хромистой стали Х28Л. Размеры фильтра: внутренний  $\varnothing 800$  мм. Волокнистый фильтр относится к нестандартному оборудованию (изготовитель – Фастовский завод химического машиностроения «Красный Октябрь»).

Дальнейшая очистка газа (после волокнистого фильтра) от хлороводоро-

да осуществляется в полом абсорбере путем орошения газов. Рекомендуемый материал – Х28Л.

Очистку паро-газовой смеси от пыли осуществляют в одиночном циклоне. Корпус изготавливается из углеродистой стали и внутри футерован кислотоупорным кирпичом на силикатной замазке.

Абсорбер и циклон изготавливаются ОАО «Бердичевский машиностроительный завод «ПРОГРЕСС» (Украина).

Для отсоса отходящих газов от абсорбера и топливных газов от теплообменника используются дымососы Д-8 (производительностью 8000 нм<sup>3</sup>/ч).

Другое стандартное оборудование (насосы подачи, дозаторы, вибрационный охлаждающий желоб, спиральный качающийся конвейер) выбраны по каталогу в соответствии с расходами потоков и другими параметрами, описанными в [1].

Для подачи исходных ОР в напорный бак и теплообменник, для предварительного подогрева очищенных ОР в напорную емкость используют центробежные насосы типа 8Х-9И-1, материал – сталь 06ХН28МДТ; N = 1,5 кВт каждый; для подачи суспензии упаренных ОР в реактор «КС» используют пульповый насос, изготовленный из литейного сплава ХН54МДСЛ (ТУ 2601-295-79); N = 2 кВт.

Производитель насосов – ПК «ЦЕЛИНГИДРОМАШ» (Казахстан).

Запорная и регулирующая арматура: используют сальниковые фланцевые краны (корпус изготавливается из стали Х23Н28МЗДЗ, пробки – из бронзы, сальниковая набивка – из графита); шариковые краны: шар и шток выполняются из стали ОХ23Н28МЗДЗТ, набивка фторопластовая типа ФУМ; диафрагменные футерованные вентили. Изготовитель – завод «Ригахиммаш» (Латвия, в настоящее время – «РИНАР машиностроитель»).

Коммуникации подвода (подачи) и отвода ОР и регенерируемой кислоты выполняются из стальных труб, изнутри футерованных фторопластом-4. Эти трубы пригодны для транспортировки серной кислоты любой концентрации при температуре до 250 °С.

Производитель охлаждающего желоба и спирального качающегося конвейера – фирма «Консит-А» (г. Москва).

## **Выводы.**

Описана технологическая схема, обеспечивающая оптимальный технологический режим процесса термической регенерации сернокислотных ОР

цеха кислотной обработки стеклоизделий ОАО «Полоцк-Стекловолокно» и разработаны основные требования к технологическому оборудованию промышленной установки.

**Список литературы: 1.** Определение оптимальных параметров процесса регенерации серной кислоты из отработанного сернокислотного раствора: отчет о НИР (заключ.) / В.И. Булавин, А.В. Крамаренко, О.Э. Гуцин. – Х., 2006. – 64 с. – Деп. в ГП «УКРНТЦ «Энергосталь» № 867428.

**References: 1.** Opredelenie optimal'nyh parametrov processa regeneracii sernoj kisloty iz otrabotannogo sernokislotnogo rastvora: otchet o NIR (zaklyuch.) (Determination of optimum parameters of the process of regeneration of sulfuric acid from sulfuric acid spent solution) / V.I. Bulavin, A.V. Kramarenko, O.E. Guschin. – Khar'kov, 2006. – 64 p. – Dep. v GP "UKRNTC "Energestal" № 867428.

*Поступила (Received) 06.10.15*

УДК 666.948

**Р.М. ВОРОЖБИЯН**, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,  
**Г.Н. ШАБАНОВА**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
**А.Н. КОРОГОДСКАЯ**, канд. техн. наук, ст. науч. сотрудн., НТУ «ХПИ

## **ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

В данной статье приведены результаты исследования процессов фазообразования протекающих при синтезе ресурсо-энергосберегающих цементов на основе отходов химической промышленности. Установлена возможность описания процессов фазообразования в соответствии с уравнением Гинстлинга-Броунштейна, определена зависимость степени превращения оксида кальция, рассчитана константа скорости реакции. Представленные результаты рентгенографического анализ позволят осуществить целенаправленный синтез и дают возможность технологического регулирования соотношения фаз при синтезе нового класса алюминатных цементов с использованием отходов химической промышленности.

**Ключевые слова:** фазообразование, глиноземистый цемент, отходы водоочистки, отход носителя катализатора, сырьевая смесь, рентгенограмма, дифракционный максимум.

**Введение.** Глиноземистый цемент является одним из вяжущих, который применяется в различных условиях и режимах эксплуатации, но стоимость вяжущего делает его не доступным для широкого применения.

© Р.М. Ворожбиян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, 2015

Вследствие этого стоит задача разработки оптимальных режимов получения глиноземистого цемента на основе отходов и подбора эффективных технологических условий. Перспективным для решения данных задач может быть использование отходов химической промышленности [1 – 3].

**Результаты работы.** Для исследования процессов фазообразования цементов была изготовлена сырьевая смесь, в качестве исходных материалов использовались 50 масс. % отход водоочистки ЧАО «Северодонецкого объединения Азот» а также 50 масс. % отработанного носителя катализатора К 905-Д2 [1 – 3]. Тщательное измельчение и смешивание сырьевых компонентов осуществлялось в лабораторной фарфоровой мельнице «мокрым» способом (влажность 50 %). Тонкость помола контролировалась ситовым анализом (полный проход через сито № 008) [4].

Обжиг образцов осуществлялся в лабораторной криптоловой печи в температурном интервале 900 – 1400 °С с изотермической выдержкой 15, 30, 60, 120 и 180 мин. В полученных спеках определялся свободный оксид кальция этил-глицератным методом [4]. Содержание свободного оксида кальция свидетельствует о том, что синтез еще не завершен.

Результаты исследований представлены в таблице 1.

Переменными факторами эксперимента являлись температура и изотермическая выдержка при соответствующей температуре.

Степень превращения вещества рассчитывалась по формуле:

$$G = \frac{\text{CaO}_{\text{общ.}} - \text{CaO}_{\text{св.}}}{\text{CaO}_{\text{общ.}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Зависимость степени превращения вещества от времени представлена на рисунке 1.

Как видно из представленных результатов с повышением температуры усвоение оксидов кальция происходит быстрее.

Симбатно изменяется и скорость взаимодействия CaO с другими компонентами сырьевой шихты, рассчитанная по уравнению Гистлинга-Броунштейна [5]:

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

где  $I$  – скорость реакции;  $G$  – степень превращения реагентов.



Таблица 1 – Результаты кинетических исследований

Температура синтеза	Выдержка, $\tau$ , мин.	(CaO) <sub>св.</sub> масс. %	Степень превращения, G, %	Скорость реакции, I	$\text{tg } \alpha \cdot 10^4$
900 °С	15	1,232	96,53	0,247	0,66
	30	12,11	65,91	0,071	
	60	15,26	57,05	0,051	
	120	13,72	61,38	0,06	
	180	12,36	65,21	0,071	
1000 °С	15	6,33	82,18	0,34	10,0
	30	10,51	70,41	0,088	
	60	6,02	83,05	0,142	
	120	5,06	85,75	0,154	
	180	4,53	87,25	0,165	
1100 °С	15	15,64	55,98	0,047	5,0
	30	5,19	85,39	0,154	
	60	4,4	87,61	0,165	
	120	3,87	89,10	0,18	
	180	1,80	94,93	0,223	
1200 °С	15	0,79	97,77	0,261	0,00066
	30	3,52	90,09	0,188	
	60	1,98	94,42	0,223	
	120	2,64	92,56	0,204	
	180	0,44	98,76	0,278	

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Графическая зависимость  $I = f(\tau)$  для каждой температуры представлены на рисунке 2.

На основании проведенных исследований определялась константа скорости реакции минералообразования для каждой температуры.

Константа скорости реакции в соответствии с законом Больцмана выражается уравнением Аррениуса [6]:

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

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

Числовое значение константы скорости реакции соответствует отноше-

нию разниц между числовыми значениями скорости реакции и времени выдержки для каждой температуры ( $\text{tg } \alpha$ ) (рис. 2).

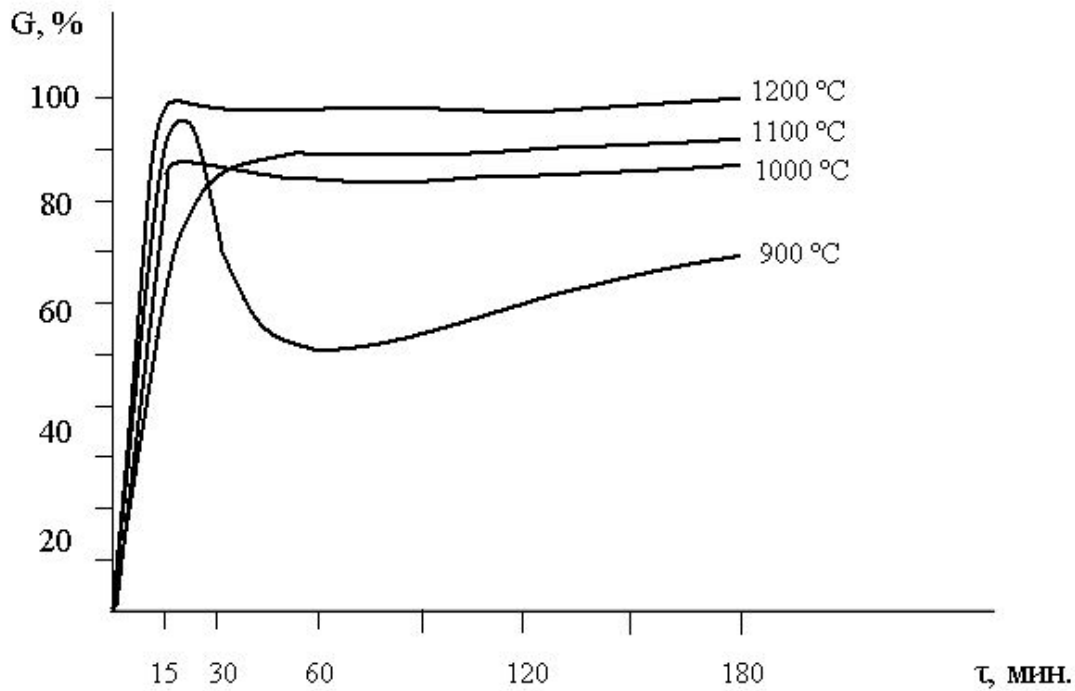


Рис. 1 – Зависимость степени превращения оксида кальция от температуры и времени выдержки

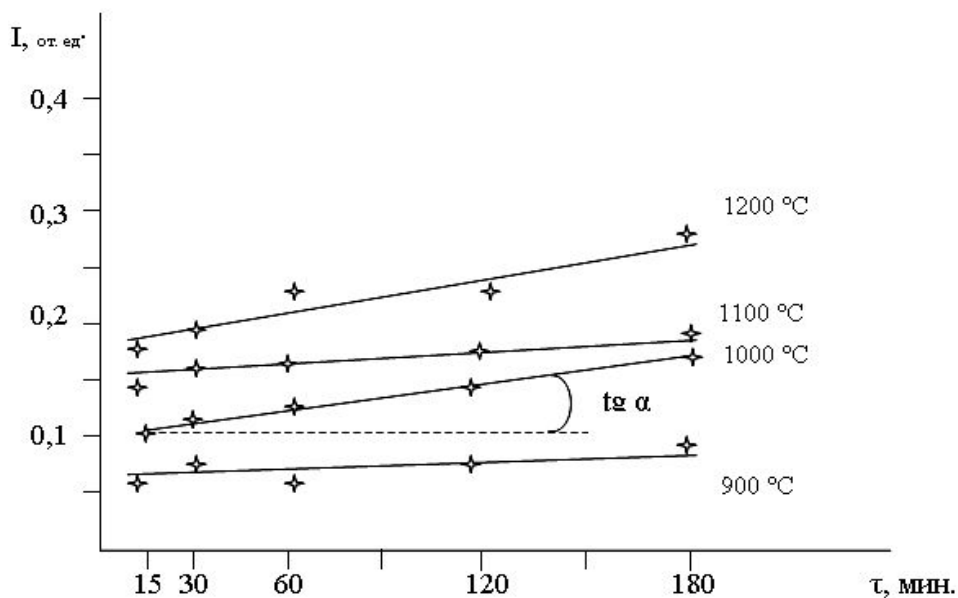


Рис. 2 – Зависимость скорости реакции от температуры и времени выдержки

Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Уравнение 4 в логарифмическом выражении представлено форму-

лой  $\ln K = \ln A \cdot e^{\frac{-Q}{RT}}$  или  $\lg K = b - \frac{a}{T}$ , где  $a = \frac{Q}{2,303R}$ ;  $b = \lg A$ ; отсюда

$Q = a \cdot 4,575$ ;  $a$  – находится из графика зависимости  $\lg K = f(T)$  (рис. 3) 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.

Результаты расчетов представлены на рисунке 3, по которому определены числовые значения « $b$ » и « $a$ ».

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{BC}{AB} = \frac{|-4| - 2,8}{(0,9 - 0,7)} = 6; \quad A = 10^b = 10^{-2,3} \approx 199,5 \quad (4)$$

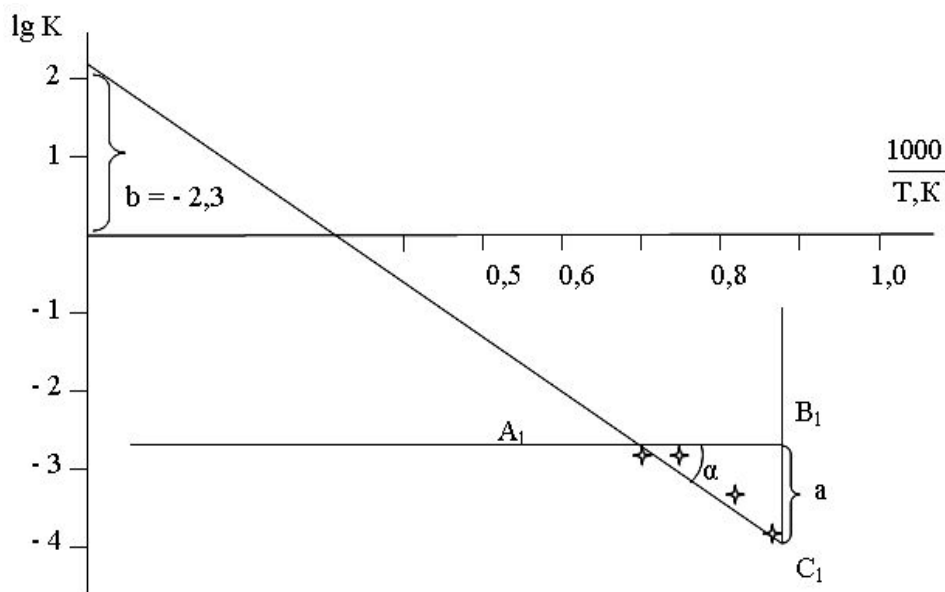


Рис. 3 – Зависимость  $\lg K$  от температуры

Вычисленное значение энергии активации составило:

$$Q = 1,2 \cdot 4,575 = 5,49 \text{ ккал/моль} = 22,96 \text{ кДж/моль}, \quad (5)$$

Следовательно, константа скорости реакции выражается формулой:

$$K = 199,5 \cdot e^{\frac{22,96}{RT}} \quad (6)$$

Результаты экспериментальных исследований твердофазных процессов,

происходящих в сырьевой смеси, содержащей карбонат кальция, оксиды алюминия и никеля, в интервале температур 900 – 1400 °С показывают, что взаимодействие оксидов кальция с оксидами алюминия и никеля с заметной скоростью начинают протекать уже при 900 °С и заканчиваются при 1200 °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 глиноземистом цементе происходят за счет реакций в твердой фазе, скорость которых удовлетворительно описывается уравнением Гинстлинга-Броунштейна.

Кинетическая оценка протекания реакции представляет теоретический, так и практический интерес, так как дает количественное описание процессов, происходящих при синтезе глиноземистых цементов на основе алюминатов кальция [7].

С целью подтверждения проведенных исследований плавности усвоения оксидов кальция, и образования тех или иных бинарных соединений при указанных температурах и изотермических выдержках, был проведен рентгенографический анализ спеков. Результаты рентгенографического анализа представлены на рисунках 4 – 8.

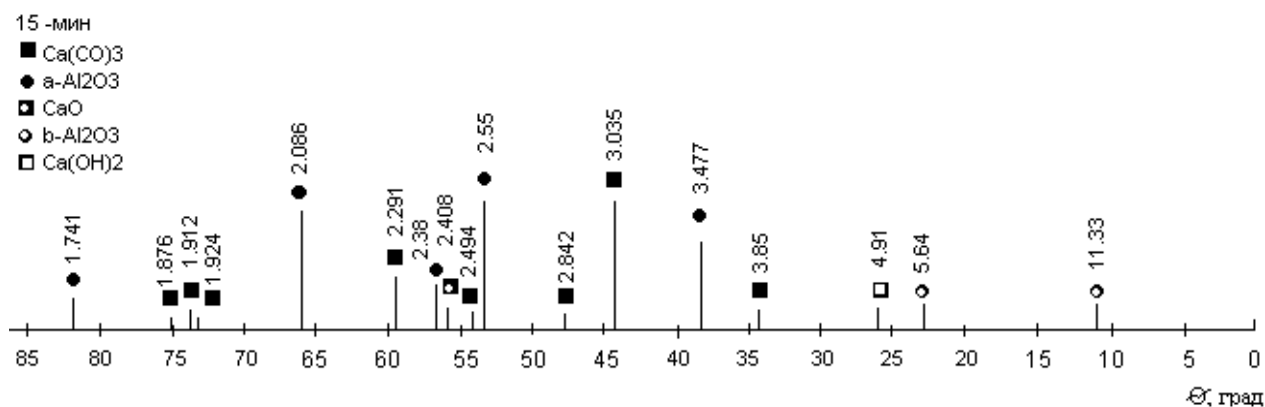


Рис. 4 – Штрих-рентгенограмма образца, обожженного при 900 °С с выдержкой 15 мин.

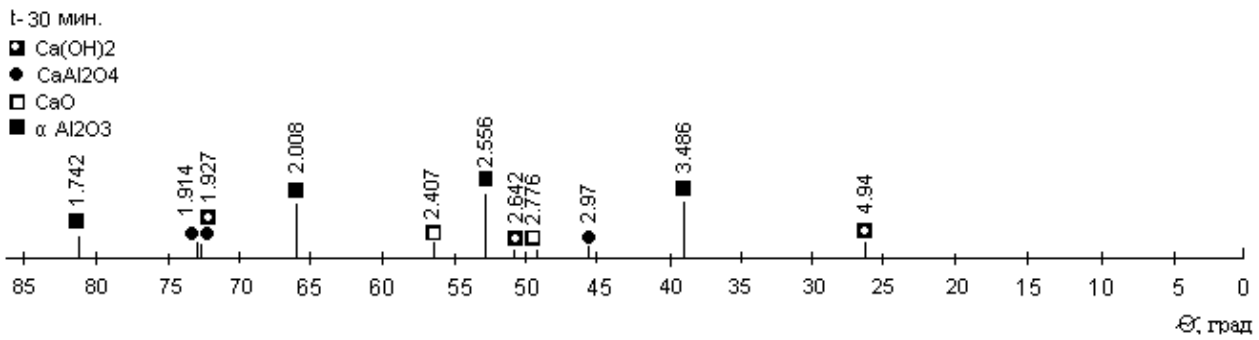


Рис. 5 – Штрих-рентгенограмма образца, обожженного при 1000 °C с выдержкой 30 мин.

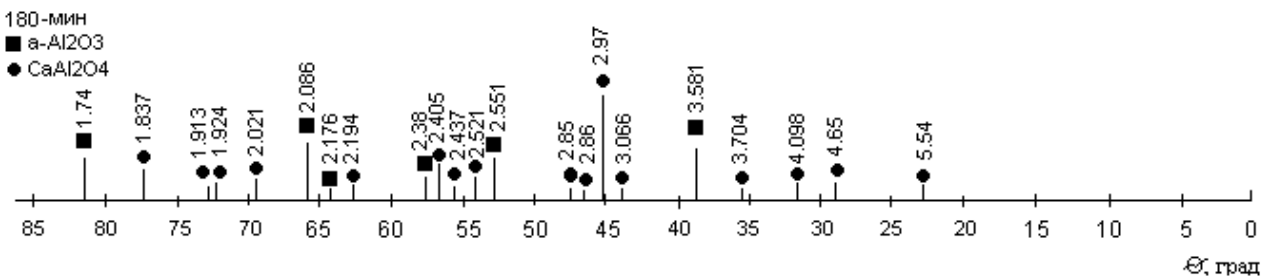


Рис. 6 – Штрих-рентгенограмма образца, обожженного при 1100 °C с выдержкой 180 мин.

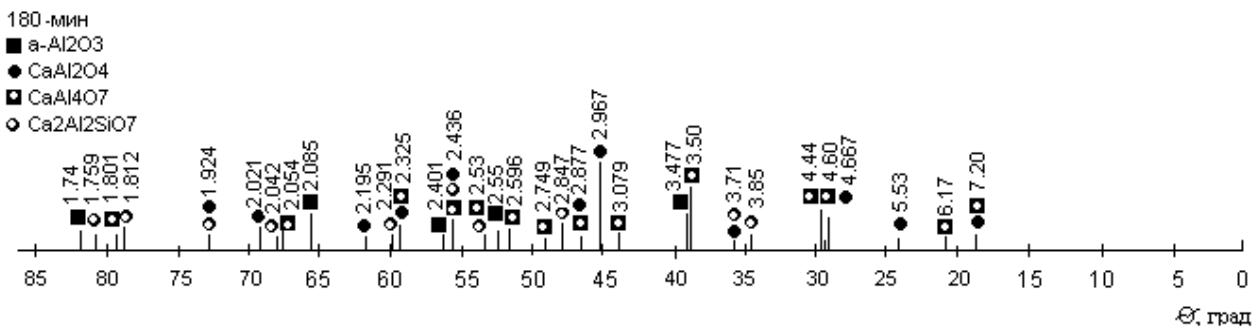


Рис. 7 – Штрих-рентгенограмма образца, обожженного при 1200 °C с выдержкой 180 мин.

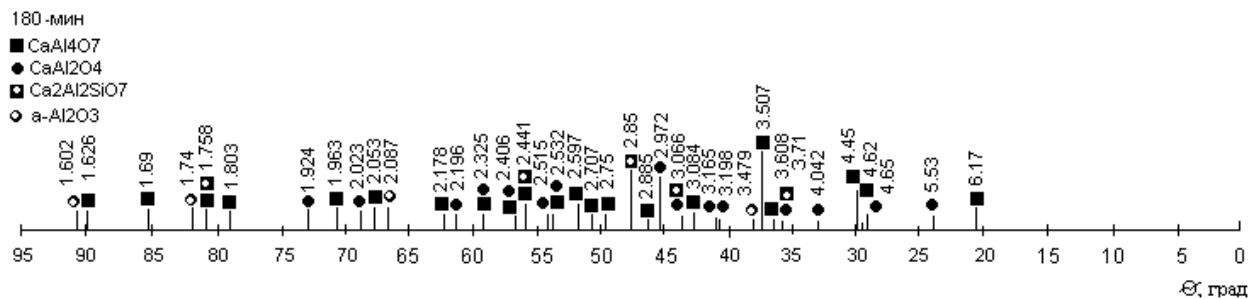


Рис. 8 – Штрих-рентгенограмма образца, обожженного при 1300 °C с выдержкой 180 мин.

В результате проведенного рентгенофазового анализа проб исходных

смесей, обожженных при температуре 900 °С, на рентгенограммах четко идентифицируются дифракционные максимумы с межплоскостными расстояниями, которые можно отнести к исходным сырьевым материалам:  $\text{CaCO}_3$  ( $d = 0,385; 0,3035; 0,2842; 0,2494; 0,2291; 0,1924; 0,1912; 0,1876$  нм);  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $d = 0,3447; 0,255; 0,238; 0,2086; 0,1741$  нм). При изотермической выдержке 2 часа при 900 °С исчезает  $\text{CaCO}_3$  и начинает образовываться  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,2969$  нм);

На рентгенограммах образцов, обожженных при температуре 1000 °С с изотермической выдержкой в течение 15 мин., начинают появляться пики, соответствующие дифракционным максимумам, характерные для бинарных соединений:  $\text{CaCO}_3$  ( $d = 0,3828; 0,3034; 0,2496; 0,1914; 0,1676$  нм);  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $d = 0,3481; 0,2556; 0,2383; 0,2088; 0,1742$  нм);  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $d = 0,494; 0,2607; 0,2616; 0,1927; 0,1796$  нм). При выдержке 30 мин. исчезает  $\text{CaCO}_3$  и начинает образовываться  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,297; 0,1927; 0,1914$  нм).

Одновременно с ростом интенсивности дифракционных максимумов, характерных для образования бинарных соединений, наблюдается уменьшение интенсивностей дифракционных максимумов, характерных для исходных компонентов. интенсивности линий, характерных для образования бинарных соединений  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

На рентгенограммах образцов, обожженных при температуре 1100 °С с изотермической выдержкой в течение 15 мин., начинают появляться пики, соответствующие дифракционным максимумам, характерные для бинарных соединений:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $d = 0,3481; 2,547; 0,2377; 0,2085; 0,174$  нм);  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,297$  нм);  $\text{CaO}$  ( $d = 0,2772; 0,2404$  нм);  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $d = 0,492; 0,3113; 0,2639; 0,192; 0,1796$  нм). При выдержке 30 мин. исчезает  $\text{CaO}$  и при указанной температуре наблюдается количественное увеличение дифракционных максимумов бинарного соединения  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,465; 0,297; 0,285; 0,2521; 0,2405; 0,2021; 0,1924$  нм), а при изотермической выдержке 3 часа  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  имеет следующий вид ( $d = 0,554; 0,465; 0,4098; 0,3704; 0,3581; 0,366; 0,297; 0,286; 0,285; 0,2521; 0,2437; 0,2405; 0,2194; 0,2021; 0,1924; 0,1913; 0,1837$  нм).

На рентгенограммах составов, обожженных при 1200 °С с различной изотермической выдержкой, четко идентифицируются изменения фазового состава, что характерно для данной температуры:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $d = 0,3476; 0,2548; 0,2378; 0,2085; 0,1963; 0,174$  нм);  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d = 0,552; 0,466; 0,4033; 0,3194; 0,3056; 0,2965; 0,2877; 0,2515; 0,2434; 0,2323; 0,2193; 0,202; 0,1924; 0,1913$  нм);  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  ( $d = 0,4438; 0,360; 0,3498; 0,3078; 0,2847; 0,2597; 0,2403;$

0,2052; 0,180 нм). Помимо бинарных соединений начинает образовываться тройное соединение  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , что подтверждается наличием дифракционных максимумов:  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ( $d = 0,542; 0,3846; 0,3755; 0,2847; 0,2298; 0,2289; 0,1759; \text{нм}$ ). С увеличением изотермической выдержки до 3 часов наблюдается значительное увеличение интенсивности линий, характерных для образования соединений  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  и  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

После обжига при  $1300^\circ\text{C}$  в течение 15 мин. на рентгенограммах спеков отмечается наличие только образовавшихся бинарных соединений  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  и тройного соединения  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , наряду с полным отсутствием дифракционных максимумов, относящихся к исходным сырьевым компонентам, которые полностью вступили в реакцию или же присутствуют в небольших количествах (вне чувствительности прибора).

**Выводы.** Таким образом, в результате проведенных кинетических исследований установлено, что процессы фазообразования в сырьевой смеси, состоящей из карбонатов кальция, оксидов алюминия и никеля начинают протекать с заметной скоростью выше  $900^\circ\text{C}$  и полностью завершаются при температуре  $1300^\circ\text{C}$ . В результате взаимодействия оксидов кальция с оксидами алюминия и никеля в сырьевой смеси заданного фазового состава в качестве основных фаз образуются диалюминат кальция и моноалюминат кальция, а также тройное соединение, по дифракционному максимумам соответствующее гелениту. Во избежание образования геленита, возможно при использовании метода плавления. Что позволит получить эффективный высококачественный материал на основе отходов химической промышленности.

**Список литературы:** 1. *Ворожбян Р.М.* Установление возможности использования отходов промышленности в производстве глиноземистого цемента / [Р.М. Ворожбян, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова и др.] // Збірник наукових праць УкрДАЗТ. – 2011. – Вип. 122. – С. 288 – 292. 2. *Ворожбян Р.М.* К вопросу об использовании отходов водоочистки в производстве глиноземистого цемента / Р.М. Ворожбян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская // Вісник НТУ «ХП». – 2011. – № 27. – С. 164 – 173. 3. *Ворожбян Р.М.* Обоснование возможности использования отхода никелевого катализатора в производстве глиноземистого цемента / [Р.М. Ворожбян, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская и др.] // Збірник наукових праць ПАТ „УкрНДІВ ім. А.С. Бережного”. – 2012. – № 112. – С. 223 – 229. 4. *Бутт Ю.М.* Практикум по химической технологии вяжущих материалов / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 504 с. 5. *Гинстлинг А.М.* О диффузионной кинетике реакций в сферических частях / А.М. Гинстлинг, Б.И. Броунштейн // ЖПХ. – 1950. – Т. 23, №12. – С. 1249 – 1259. 6. *Будников, П.П.* Реакция в смесях твердых веществ / П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. – М.: Стройиздат, 1971. – 488 с. 7. *Ворожбян Р.М.* Процессы фазообразования в системе  $\text{CaO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  / Р.М. Ворожбян, Г.Н. Шабанова, Т.Д. Рыщенко // Хімічні проблеми сьогодення: VIII Всеукраїнська наук. конф., 17-20 березня 2014 р.: тези доп.

**References:** 1. *Vorozhbyyan R.M.* Ustanovlenye vozmozhnosti yspol'zovaniya otkhodov promyshlennosti v proyzvodstve hlynozemyystoho tsementa (Establishing the possibility of using industrial waste in the production of alumina cement) / [R.M. Vorozhbyyan, A.N. Korohodskaya, H.N. Shabanova y dr.] // Zbirnyk naukovykh prats' UkrDAZT. – 2011. – Vyp. 122. – S. 288 – 292. 2. *Vorozhbyyan R.M.* K voprosu ob yspol'zovanii otkhodov vodoochystky v proyzvodstve hlynozemyystoho tsementa (On the issue of waste water utilization in the production of alumina cement) / R.M. Vorozhbyyan, H.N. Shabanova, A.N. Korohodskaya // Visnyk NTU «KhPI». – 2011. – № 27. – S. 164 – 173. 3. *Vorozhbyyan R.M.* Obosnovaniye vozmozhnosti yspol'zovaniya otkhoda nykelevoho katalyzatora v proyzvodstve hlynozemyystoho tsementa (Justification of the possibility of using waste nickel catalyst in the production of alumina cement) / [R.M. Vorozhbyyan, H.N. Shabanova, A.N. Korohodskaya y dr.] // Zbirnyk naukovykh prats' PAT „UkrNDIV im. A.S. Berezhnoho”. – 2012. – № 112. – S. 223 – 229. 4. *Butt Yu.M.* Praktikum po himicheskoy tehnologii vyazhushchih materialov (Workshop on chemical technology of binders) / Yu.M. Butt, V.V. Timashev. – Moscow: Vysshaya shkola, 1973. – 504 s. 5. *Ginstling A.M.* O diffuzionnoy kinetike reaktsiy v sfericheskikh chastyakh (On the diffusion kinetics of reactions in the spherical part) / A.M. Ginstling, B.I. Brounshteyn // Zhurnal prikladnoy himii. – 1950. – T. 23, №12. – S. 1249 – 1259. 6. *Budnikov, P.P.* Reaktsiya v smesyakh tvordykh veschestv (Reaction mixtures of solids) / P.P. Budnikov, A.M. Ginstling. – Moscow: Stroyizdat, 1971. – 488 s. 7. *Vorozhbyyan R.M.* Protsessy fazoobrazovaniya v sisteme CaO – NiO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (The processes of phase formation in the system CaO – NiO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) / R.M. Vorozhbyyan, G.N. Shabanova, T.D. Ryischenko // Himichni problemu sгодennya: VIII Vseukrayinska nauk. konf., 17-20 bereznya 2014 r.: tezi dopov. – Donetsk, 2014. – S. 110.

*Поступила (Received) 04.11.15*

УДК 536.416:667.613:667.633.22

**І.М. КАСЬЯНЕНКО**, асп., НТУ «ХПІ»,

**В.Ю. КРАМАРЕНКО**, д-р хім. наук, доц., НТУ «ХПІ»

## **ВИЗНАЧЕННЯ ВНУТРІШНІХ НАПРУГ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ВОДНОДИСПЕРСІЙНИХ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ**

Представлено порівняльний аналіз методів визначення внутрішніх напруг у низькомодульних лакофарбових покриттях, завдяки чому встановлена обмеженість використання стандартного консольного методу зі сталевим субстратом. Запропонована та експериментально апробована методика на основі вимірювання прогину гнучкого субстрату у формі вільної балки на двох опорах. Показано, що динаміка зростання прогину в покритті на основі воднодисперсійного лакофарбового матеріалу якісно співпадає з результатами гравіметричних вимірювань, що може бути використано для розширення уявлень щодо механізму плівкоутворення подібних систем.

© І.М. Касьяненко, В.Ю. Крамаренко, 2015



**Ключові слова:** внутрішні напруги, модуль пружності, метод вимірювання прогину балки, консольний метод, воднодисперсійні лакофарбові матеріали, полімерні покриття, механізм плівкоутворення.

**Вступ.** Світове виробництво лакофарбових матеріалів (ЛФМ) постійно зростає та складає приблизно 34 млн. тон/рік. При цьому основною областю їх застосування є будівництво, а сумарний об'єм ЛФМ архітектурного призначення становить більше 50 % від загального об'єму випуску продукції [1]. Аналіз динаміки виробництва фасадних ЛФМ свідчить, що, незважаючи на кризові явища в світовій економіці, вона є позитивною, причому домінуюче місце займають воднодисперсійні лакофарбові матеріали (ВД ЛФМ), що відповідає загальним вимогам та директивам країн Європейського союзу щодо обмеження викидів летких органічних сполук [2].

Відомим негативним ефектом покриттів на основі водних дисперсій є їх можливе мимовільне розтріскування при формуванні покриттів за температури нижчої від так званої «мінімальної температури плівкоутворення» (МТП). Очевидно, що цей процес є наслідком розвитку внутрішніх напруг (ВН), значення яких перевищують міцність самого покриття. Тому розширення уявлень щодо фізичних процесів, які супроводжують формування покриттів на основі ВД ЛФМ, і чинників, які впливають на процес коалесценції, мають велике значення.

Аналіз декількох оглядів [3, 4] і монографії [5] свідчить, що єдиної теорії щодо процесу плівкоутворення з латексних дисперсій на теперішній час ще не існує, а досліджень, присвячених вимірюванням ВН у покриттях на основі ВД ЛФМ, відносно небагато.

Прийнято вважати [6], що ВН аморфних полімерів починають розвиватися в покриттях в момент, коли їх температура склування  $T_g$  є більшою чи принаймні дорівнює температурі оточуючого середовища. Це легко підтверджується експериментально при вимірюванні температурної залежності ВН для покриттів з  $T_g$  вище кімнатної температури [7]. Оскільки формування покриттів на основі ВД ЛФМ повинно відбуватися за температур вищих від МТП, а значення МТП та  $T_g$  є близькими, то абсолютні значення ВН в цих умовах є досить невеликими.

Така обставина обмежує застосування жорстких металевих субстратів, які зазвичай використовуються у консольному методі під час визначення ВН. Тим не менш, можливість визначення критичної об'ємної концентрації пігменту за ступенем скручування гнучкого субстрату, цитується у двох відомих

монографіях [6, 8], але без приведення абсолютних значень ВН і експериментальних деталей. Розробка методики визначення абсолютних значень ВН на гнучких субстратах є метою цієї роботи.

**Теоретичний розгляд.** Теорія виникнення, розвитку та релаксації ВН під час формування лакофарбових покриттів є добре обґрунтованою та широко представлена у літературі. Під час плівкоутворення та незалежно від його механізму (випаровування розчинника, коалесценція, хімічні реакції затвердіння), майже у всіх випадках покриття має тенденцію до стиснення (усадки). Якщо ця усадка обмежується адгезією до субстрату та/або зменшенням рухливості макромолекул, то в покритті будуть розвиватися ВН.

Основним методом визначення ВН є метод заснований на вимірюванні прогину субстрату з покриттям або у вигляді консолі (консольний метод, рис. 1а), або у вигляді балки, яка вільно розташована на двох опорах (рис. 1б). Консольний метод використовується як в зарубіжній, так і у вітчизняній техніці. У СРСР цей прийом ще у 1962 році набув чинності у вигляді стандартного методу ГОСТ 13036-67, який останній раз був перевиданий у 1967 році. Заслуговує на увагу те, що у США остання редакція подібного стандарту відноситься до 2005 року [9], тобто визначенню ВН як і раніше приділяється велика увага.

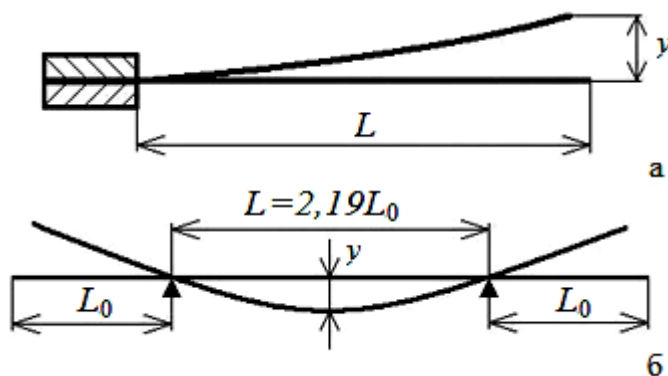


Рис. 1 – Методи вимірювання прогину балки: а – консольний метод; б – балка на двох опорах.

Другий спосіб є менш популярним, але має певні переваги.

Перш за все, субстрат не потребує використання спеціальних процедур підготовки (точкове зварювання у консольному методі).

По-друге, для кожного вимірювання можна використовувати новий субстрат (очищення покриття в консольному методі для відновлювання іноді призводить до зміни геометрії субстрату, та відповідно до зміни модуля пружності).

По-третє, є можливість нанесення покриття за допомогою аплікатору, що дуже важливо у випадку ВД ЛФМ, які зазвичай є тиксотропними системами та не можуть бути нанесені методом наливу.

Також варто відмітити, що при правильному виборі відстані між опорами (рис. 1б) виключається ефект втрати маси вигнутого покритого субстрату, що відбувається під час випаровування летких компонентів при формуванні покриття [10].

У літературі представлені різні математичні вирази для розрахунку ВН, але вважається [6], що найбільш близькими до реальних ситуацій (наприклад, з урахуванням розвитку напруги у двох напрямках), є наступні рівняння:

$$\sigma_{BH} = \frac{yE_s\delta_s^3}{3L^2\delta_c(\delta_s + \delta_c)(1-\nu_s)} + \frac{yE_c(\delta_s + \delta_c)}{L^2(1-\nu_c)} \quad (1a)$$

$$\sigma_{BH} = \frac{4yE_s\delta_s^3}{3L^2\delta_c(\delta_s + \delta_c)(1-\nu_s)} + \frac{4yE_c(\delta_s + \delta_c)}{L^2(1-\nu_c)} \quad (1б)$$

де  $y$  – величина прогину, що вимірюється;  $L$  – довжина консолі за першим методом або відстань між опорами за другим методом;  $\delta$  – товщина;  $E$  – модуль пружності;  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона; індекси «s» і «c» – відносяться до субстрату та покриття, відповідно.

Оскільки в якості субстрату у консольному методі використовується нержавіюча сталь, незалежно від фізичного стану полімерного покриття, другим доданком рівняння (1a) можна знехтувати, оскільки  $E_s \gg E_c$ , і для розрахунків використовують спрощене рівняння:

$$\sigma_{BH} = \frac{yE_s\delta_s^3}{3L^2\delta_c(\delta_s + \delta_c)} \quad (2)$$

де  $E_s = 2 \cdot 10^5$  МПа – модуль пружності сталі.

За допомогою рівняння (2) можна вирішити зворотну задачу та розрахувати значення прогину, що очікується при розвитку ВН у низькомодульних покриттях при використанні стандартного консольного методу. При малих значеннях ВН, наприклад, якщо досліджується динаміка зростання внутрі-

шніх напруг під час формування покриттів на основі ВД ЛФМ, значення прогину є меншими, а похибка зростає, як показано на рис. 2:

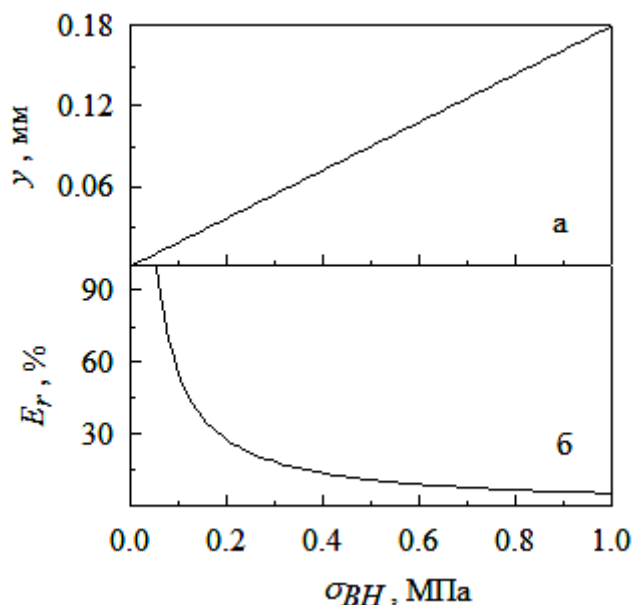


Рис. 2 – Залежність прогину (а) та точності вимірювання (б) консольним методом від внутрішніх напруг. Розраховано для  $L = 90$  мм,  $\delta_s = 0,3$  мм,  $\delta_c = 0,1$  мм,  $E_c = 1$  МПа.

Точність вимірювань, що показана вище, досягається при використанні звичайного горизонтального мікроскопу з точністю вимірювання лінійних розмірів 0,01 мм. Тому в сучасній практиці цю проблему низьких значень прогину на жорстких субстратах вирішують підвищенням точності вимірювання прогину, наприклад, за рахунок використання електромагнітних детекторів або лазерної техніки [6, 10, 11]. Альтернативний прийом полягає у здійсненні вимірювань на субстратах з меншим значенням  $E_s$  у режимі балки на двох опорах (рис. 1б). У цьому випадку стає необхідним розрахунок другого доданку в рівнянні (1б), значення складових якого можна визначити додатковими вимірюваннями та деякими припущеннями.

Як було встановлено попередніми експериментами в якості субстрату для вимірювання за другим методом можна використовувати листовий поліетилентерефталат (ПЕТФ, ступінь кристалічності 11 %, розрахована за значенням щільності  $1,347$  г/см<sup>3</sup> [12]), перш за все, внаслідок його доброго змочування при нанесенні саме ВД ЛФМ. При визначенні розмірів смуг субстрату звертали увагу на необхідність дотримання умови  $L = 2,19L_0$  [10] (рис. 1б), яка для смужок розмірами  $150 \times 10 \times 0,15$  мм відповідає відстані між опорами  $L = 78$  мм.

На рис. 3 показані результати моделювання залежності прогину та точності вимірювання методом балки на двох опорах від ВН:

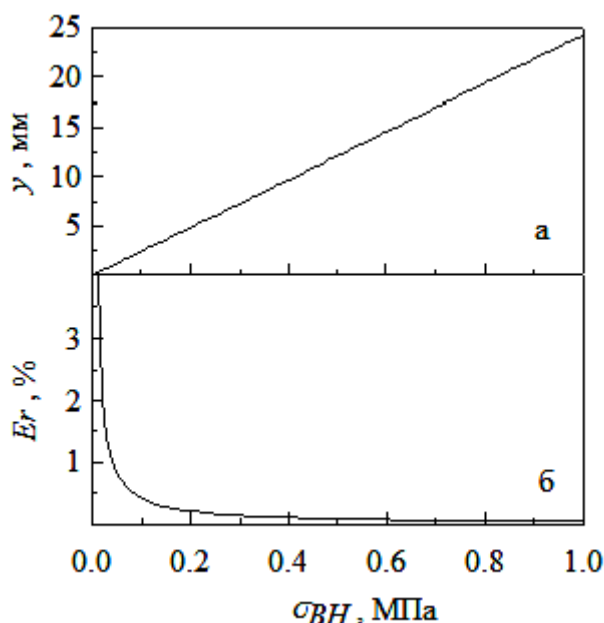


Рис. 3 – Залежність прогину (а) та точності вимірювання (б) методом балки на двох опорах від внутрішніх напруг. Розраховано для  $\delta_s = 0,3$  мм,  $\delta_c = 0,1$  мм,  $E_s = 970$  МПа,  $E_c = 1$  МПа,  $\nu_s = 0,3$ ,  $\nu_c = 0,5$ .

З результатів моделювання можна зробити висновок, що використання другого методу вимірювань та низькомодульного полімерного субстрату дозволяє з високою точністю оцінювати ВН покриттів при їх низькому рівні абсолютних значень.

**Апробація.** На стадії постановки експериментальної методики використовували фасадну воднодисперсійну фарбу білого кольору українського виробництва з вмістом нелетких речовин 56 % (мас.), ступенем дисперсності за приладом «Клин» 35 мкм, щільністю вихідного матеріалу та сухого покриття 1,411 та 2,080 г/см<sup>3</sup>, відповідно. Нанесення фарби здійснювали аплікатором за допомогою спеціального шаблону, який забезпечував товщину мокрого шару приблизно 0,3 мм. Одночасно покривали дві смуги ПЕТФ розмірами 150 × 10 мм, одна з котрих використовувалася для спостереження зміни прогину ( $y_i$ ), а друга – для визначення втрати води ( $\Delta m_i$ , безперервне зважування на аналітичних вагах) в залежності від часу формування покриття ( $\tau_i$ ) в однакових умовах оточуючого середовища (температура 18 – 20 °С, відносна вологість  $55 \pm 5$  %).

Залежності наведено на рис. 4.

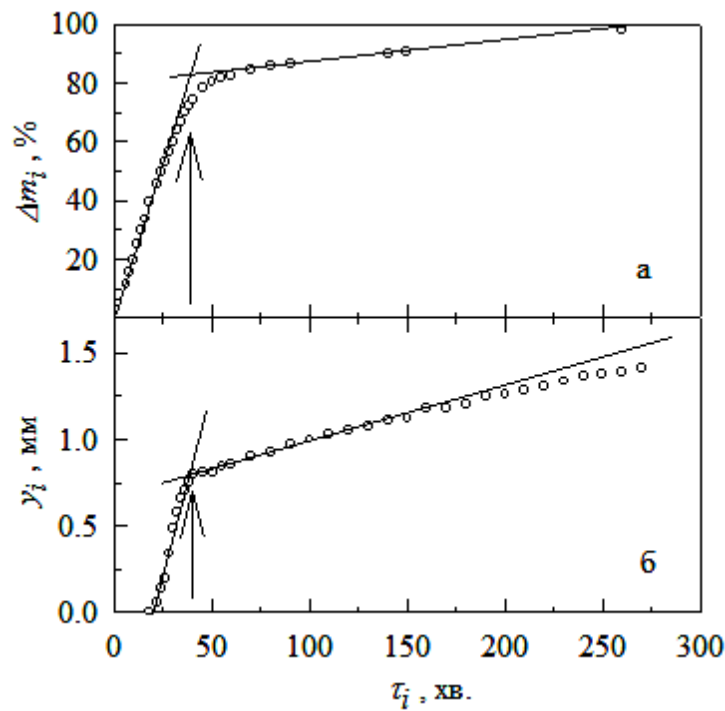


Рис. 4 – Залежність втрати маси води (а) та прогину (б) від часу плівкоутворення

Наведені дані свідчать, що обидві залежності характеризуються наявністю принаймні двох характеристичних ділянок. На початковій стадії формування покриття відбувається швидкий процес втрати маси та розвитку прогину (після індукційного періоду). Лінійність залежності  $\Delta m_i = f(\tau_i)$  означає відповідність процесу на цьому етапі механізму випаровування води з «відкритої поверхні», який може бути описаний відомим рівнянням Ленгмюра-Кнудсена [13].

В той момент, коли остаточної води в покритті залишається приблизно 25 % обидві залежності змінюють крутизну, і характеристичний час цього переходу (позначено стрілками на рис. 4) є однаковим для обох типів експериментів. Тобто, вимірювання прогину може надавати інформацію щодо зміни стадії формування покриття на основі водних дисперсій полімерів.

Слід відзначити, що зростання прогину продовжується у подальшому, навіть за часів спостереження, коли маса покриття набуває постійної величини у відповідності з вмістом нелетких речовин, при чому час виходу  $y_i$  на рівень постійних значень суттєво залежить від температури експерименту. Тому оцінювання кінцевих властивостей було зроблено після трьох діб витримки покриття, для якого були визначені: товщина  $\delta_c$ , а також за допомогою розривної машини – модуль Юнга ( $E_c = 450 \pm 35$  МПа) та міцність при розриві ( $\sigma_p = 5,1 \pm 0,4$  МПа) вільних плівок. Розрахункове значення за рівнянням

(16)  $\sigma_{ВН} = 0,42 \pm 0,02$  МПа свідчить про наявність 10-кратного запасу міцності щодо процесу розтріскування відносно параметра  $\sigma_p$ . Але необхідно врахувати, що за умов експлуатації фасадних покриттів у помірному кліматі та внаслідок процесів повільного випаровування коалесценту та природного старіння, значення ВН можуть суттєво підвищуватися. Наприклад, якщо розрахувати  $\sigma_{ВН}$  з підстановкою значень модуля пружності, типових для полімерів у склоподібному стані, цей запас міцності суттєво скорочується, оскільки розрахункові значення ВН становлять вже більш ніж 1,5 МПа.

**Висновки.** Запропонована методика визначення внутрішніх напруг у покриттях на основі ВД ЛФМ шляхом вимірювання прогину гнучкого субстрату з ПЕТФ. Вплив композиційного складу та інших чинників на динаміку змін прогину в процесі формування покриттів та на кінцеві значення ВН є предметом наступної публікації.

**Список літератури:** 1. *Goldschmidt A.* BASF handbook on basics of coating technology / *A. Goldschmidt, H-J. Streinberg.* – Munster: Vincentz, 2007. – 792 p. 2. Бричко А.С. ЛОС в декоративных покрытиях (Европейский подход) / А.С. Бричко // Украинский лакокрасочный журнал. – 2008. – № 1-2. – С. 20 – 27. 3. *Steward P.A.* An overview of polymer latex film formation and properties / *P.A. Steward, J. Hearn, M.C. Wilkinson* // *Adv. Coll. Interf. Sci.* – 2000. – Vol. 86, № 3. – P. 195 – 267. 4. *Keddie J.L.* Film formation of latex / *J.L. Keddie* // *Mat. Sci. Eng. Rep.* – 1997. – Vol. 21, № 3. – P. 101 – 169. 5. *Keddie J.L.* Fundamentals of latex film formation / *J.L. Keddie, A.F. Routh.* – Dordrecht: Springer, 2010. – 308 p. 6. *Koleske J.V.* Paint and coating testing manual / [*J.V. Koleske, J.J. Brezinski, R.K. Litton et all.*]. – [15-th ed.]. – Philadelphia: American Society for testing and materials, 1995. – 925 p. 7. *Крамаренко В.Ю.* Температурная зависимость внутренних напряжений полимерных покрытий / *В.Ю. Крамаренко, А.Ю. Анацкий, И.Н. Касьяненко* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – С. 76 – 83. 8. *Gysau D.* Fillers for paints / *D. Gysau.* – Hannover: Vincentz, 2006. – 199 p. 9. Standard test method for measurements of internal stresses in organic coatings by cantilever (beam) method: ASTM D6991-05. – [Execute date 2006-02-01]. – American Society for testing and materials, 2005. – 5 p. 10. *Abdelkar A.F.* Comparison of internal stresses in coatings on rigid substrates and on unrestricted thin substrates / *A.F. Abdelkar, J.R. White* // *Prog. Org. Coat.* – 2002. – Vol. 44, № 2. – P. 121 – 129. 11. *Petersen C.* Internal stresses during film formation of polymer latices / *C. Petersen, C. Heldmann, D. Johannsmann* // *Langmuir.* – 1999. – Vol. 15, № 22. – P. 7745 – 7751. 12. *Van Krevelen D.W.* Properties of polymers / *D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis.* – Amsterdam: Elsevier, 2009. – 1004 p. 13. *Reynolds W.W.* Physical chemistry of petroleum solvents / *W.W. Reynolds.* – New York: Reinhold, 1963 – 211 p.

**References:** 1. *Goldschmidt A.* BASF handbook on basics of coating technology / *A. Goldschmidt, H-J. Streinberg.* – Munster: Vincentz, 2007. – 792 p. 2. Brichko A.S. LOS v dekorativnyh pokrytijah (Evropejskij podhod) (VOC in decorative coatings (a European approach)) // A.S. Brichko // Ukrainskij lakokrasochnyj zhurnal. – 2008. – № 1-2. – P. 20 – 27. (in Russian). 3. *Steward P.A.* An overview of polymer latex film formation and properties / *P.A. Steward, J. Hearn, M.C. Wilkinson* // *Adv. Coll. Interf.*

Sci. – 2000. – Vol. 86, № 3. – P. 195 – 267. **4.** *Keddie J.L.* Film formation of latex / *J.L. Keddie* // *Mat. Sci. Eng. Rep.* – 1997. – Vol. 21, № 3. – P. 101 – 169. **5.** *Keddie J.L.* Fundamentals of latex film formation / *J.L. Keddie, A.F. Routh.* – Dordrecht: Springer, 2010. – 308 p. **6.** *Koleske J.V.* Paint and coating testing manual / [*J.V. Koleske, J.J. Brezinski, R.K. Litton et all.*]. – [15-th ed.]. – Philadelphia: American Society for testing and materials, 1995. – 925 p. **7.** *Kramarenko V.Yu.* Temperaturnaja zavisimost' vnutrennih naprjazhenij polimernyh pokrytij (Temperature dependency of internal stresses in polymer coatings) / *V.Yu. Kramarenko, A.Yu. Anackij, I.N. Kas'yanenko* // *Visnyk NTU "KhPI"*. – 2013. – № 64 (1037). – P. 76 – 83. (in Russian). **8.** *Gysau D.* Fillers for paints / *D. Gysau.* – Hannover: Vincentz, 2006. – 199 p. **9.** Standard test method for measurements of internal stresses in organic coatings by cantilever (beam) method: ASTM D6991-05. – [Execute date 2006-02-01]. – American Society for testing and materials, 2005. – 5 p. **10.** *Abdelkar A.F.* Comparison of internal stresses in coatings on rigid substrates and on unrestricted thin substrates / *A.F. Abdelkar, J.R. White* // *Prog. Org. Coat.* – 2002. – Vol. 44, № 2. – P. 121 – 129. **11.** *Petersen C.* Internal stresses during film formation of polymer latices / *C. Petersen, C. Heldmann, D. Johannsmann* // *Langmuir.* – 1999. – Vol. 15, № 22. – P. 7745 – 7751. **12.** *Van Krevelen D.W.* Properties of polymers / *D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis.* – Amsterdam: Elsevier, 2009. – 1004 p. **13.** *Reynolds W.W.* Physical chemistry of petroleum solvents / *W.W. Reynolds.* – New York: Reinhold, 1963 – 211 p.

*Поступила (Received) 10.11.15*

УДК 544.42:543.57

**В.Ю. КРАМАРЕНКО**, д-р хим. наук, доц., НТУ «ХПИ»

## **НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА В ТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПОЛИМЕРОВ. 2. ИЗОКОНВЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ.**

Большинство процессов образования и деструкции полимеров не могут быть представлены кинетическими уравнениями формально простых реакций. Как следствие, для решения кинетических задач широко используется изоконверсионный подход, предполагающий, что кажущаяся энергия активации сложного процесса может изменяться в зависимости от его степени завершенности. В предлагаемой работе представлен алгоритм обработки экспериментальных данных изотермических измерений и определения кинетических параметров на основании такого подхода. Апробация осуществлена на примере сравнения результатов простой реакции второго порядка и автокаталитической реакции отверждения эпоксиаминных систем.

**Ключевые слова:** термический анализ, изотермическая кинетика, формальная кинетика, изоконверсионный анализ, сложные реакции, кинетика автокаталитических реакций.

**Введение.** В предыдущей работе [1] был представлен алгоритм определения кинетических параметров простых реакций на основании обработки экспериментальных данных термического анализа, полученных в изотермическом режиме.

© В.Ю. Крамаренко, 2015



К сожалению, формально простые реакции как при исследовании процессов образования и/или отверждения полимеров, так и при термической или термоокислительной деструкции, встречаются крайне редко. Как правило, механизм химических превращений в таких процессах достаточно сложный, и достичь корректного описания экспериментальных данных в рамках кинетических уравнений формально простых реакций, обычно не удается. Более того, в полимерной химии не всегда возможно представление сложного процесса в форме комбинации простых (последовательных, параллельных, обратимых) реакций [2, 3], поскольку важным фактором, влияющим на скорость формирования полимера, являются реологические изменения, связанные с увеличением молекулярной массы и/или переходом системы в трехмерное состояние. Одновременно, растущее значение температуры стеклования может оказаться выше температуры проведения эксперимента в изотермических условиях, что приводит к дополнительным сложностям описания кинетики.

Следует отметить, что в отличие от данных изотермического эксперимента, в которых установление сложного процесса может быть осуществлено визуальной оценкой зависимости степени завершенности процесса  $\alpha_i$  от времени  $\tau_i$  (для автокаталитических, в отличие от простых реакций, форма такой зависимости становится  $S$ -образной), неизотермические данные в интегральной форме  $\alpha_i(T_i)$  всегда имеют  $S$ -образную форму, независимо от механизма процесса.

Поэтому возникает объективная неопределенность относительно выбора математической модели, которая позволила бы решить основные задачи кинетического эксперимента:

- 1) осуществить адекватное описание полученных данных;
- 2) осуществить правильный прогноз относительно проведения процесса в других (чаще всего изотермических) условиях.

Изоконверсионный анализ, предназначенный для решения этих задач, является предметом данной публикации.

**Теоретические положения изоконверсионного анализа.** В качестве первой работы, в которой была осуществлена попытка поиска взаимосвязи экспериментальных данных неизотермического анализа с механизмом сложного процесса, чаще всего цитируется работа Сатавы [4], предложившего первый набор интегральных уравнений, связывающих механизм процесса де-

струкции с функцией  $p(x)$ , зависящей от соотношения  $x = E/RT$ . Различные формы зависимостей  $p(x)$  от обратной температуры для различных механизмов является основанием его установления в соответствии с этим приемом.

Альтернативным методом является т.н. «изоконверсионный анализ» («isothermal analysis»), часто употребляемый также под названием «подход со свободной моделью» («free model approach»). Авторство этого приема относят к работам Озавы [5] и Флинна-Уолла [6], посвященным обработке результатов термогравиметрических измерений. Применительно к методу дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), использующийся преимущественно для изучения кинетики формирования полимеров, этот прием стал популярным благодаря современным работам Вязовкина [7], который предложил его использование в качестве универсального подхода к обработке данных неизотермических исследований.

Согласно изоконверсионному подходу предполагается, что константа скорости сложного процесса зависит только от температуры, но энергия активации  $E_i$  и предэкспоненциальный множитель  $A_i$  могут изменяться в зависимости от его степени завершенности  $\alpha_i$ . Основное аналитическое уравнение (уравнение (7) в [1]) для различных скоростей нагревания ( $\beta_j$ ) может быть представлено в форме:

$$\ln\left(\frac{\beta_j}{T_i^2}\right) = \ln\left(\frac{A_i R}{E_i} \cdot \frac{1}{g(\alpha_i)}\right) - \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T_i} \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $g(\alpha_i)$  – интегральная форма кинетического уравнения, зависящая от механизма процесса, и остающаяся в неопределенной форме, что следует из одного из названий подхода; индекс « $i$ » соответствует фиксированным значениям степени завершенности процесса  $\alpha_i$  для каждой скорости нагревания  $\beta_j$ .

Поскольку каждому постоянному значению степени завершенности  $\alpha_i$  (изоконверсионный подход) соответствует набор соответствующих значений  $E_i$ ,  $A_i$  и  $g(\alpha_i)$ , уравнение (1) может быть представлено в форме уравнения прямой с угловым коэффициентом равным  $E_i/R$ :

$$\ln\left(\frac{\beta_j}{T_i^2}\right) = a_{0i} - a_{1i} \cdot \frac{1}{T_i} \quad (2)$$

Таким образом, осуществив преобразование экспериментальных данных для серии фиксированных значений  $\alpha_i$  (обычно используется шаг 0,1 или 0,05 на интервале  $\alpha_i = 0 \div 1$ ), строится зависимость энергии активации от степени завершенности процесса, по форме которой, согласно Вязовкину [7], можно получить представление о механизме процесса (рис. 1).

Следует отметить, что изоконверсионный прием математической обработки интегральных зависимостей  $\alpha_i(T_i)$  абсолютно аналогичен методу Киссинджера [8], с отличием, что в последнем используются только значения температур, соответствующие положениям максимума тепловых эффектов для различных скоростей нагревания. С этих позиций, очевидно, что изоконверсионный метод также является приближенным и его адекватность все-таки зависит от соотношения  $E/RT$ , поскольку вывод базового уравнения (1) основывается на ограничении членов ряда в представлении основного аналитического уравнения [1].

Типичные формы зависимостей энергии активации от степени завершенности реакции представлены на рис. 3 [7]:

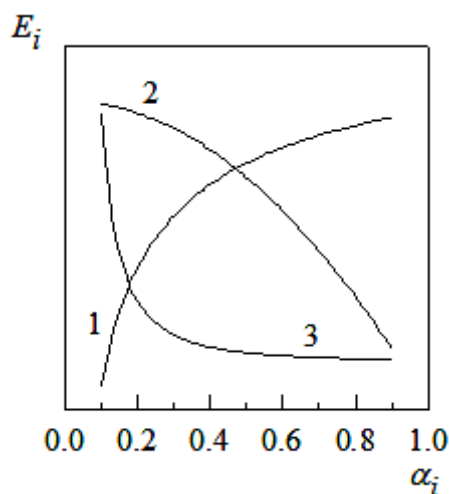


Рис. 1 – Форма зависимости энергии активации от  $\alpha_i$  для: 1 – конкурирующих; 2 – осложненных диффузионными процессами; 3 – обратимых реакций.

Тем не менее, этот прием позволяет убедиться в адекватности математического описания непосредственно для экспериментальных данных неизотермического эксперимента. Для этого необходимо при помощи найденных значений  $a_{oi}$  и  $a_{li}$  определить значения  $T_i$  для каждой скорости нагревания, т.е. построить теоретические зависимости и сравнить их с экспериментальными. А также можно осуществить предсказание зависимости  $\alpha_i$  от времени

$\tau_i$  для любого изотермического эксперимента, что чаще всего представляет практический интерес при решении большинства кинетических задач. Несложно показать, что поскольку при постоянной температуре  $T_{iso}$ :

$$g(\alpha_i) = k(T) \cdot \tau_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT_{iso}}\right) \cdot \tau_i \quad (3)$$

после логарифмирования:

$$\ln \tau_i = \ln\left(\frac{g(\alpha_i)}{A_i}\right) + \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T_{iso}} \quad (4)$$

и, решая относительно переменных параметров уравнения (2):

$$\ln \tau_i = a_{1i} \cdot \frac{1}{T_{iso}} - a_{0i} - \ln a_{1i} \quad (5)$$

Таким образом, определив изоконверсионным приемом набор переменных значений  $a_{0i}$  и  $a_{1i}$  для каждого значения  $\alpha_i$ , можно рассчитать значение  $\tau_i$  при постоянной температуре, даже не зная точных значений двух недостающих кинетических параметров  $A_i$  и  $g(\alpha_i)$ .

**Моделирование.** В качестве примера использования изоконверсионного метода воспользуемся подходом работы [1] для простой реакции второго порядка (модель 1), и рассмотрим более сложный случай на основании результатов, представленных в работе Цветкова [9] (модель 2) для реакции отверждения эпоксиаминных систем, уравнения (6а) и (6б), соответственно:

$$\frac{d\alpha}{dT} = k(T)(1-\alpha)^2 \quad (6а)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = (k_1(T) + k_2(T)\alpha^m)(1-\alpha)^n = k(T)(B + \alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (6б)$$

Следует отметить, что уравнение Камалы (6б) [10] учитывает возможность автокаталитического характера реакции взаимодействия эпоксидных и аминных групп. На рис. 2 показаны расчетные (а) и экспериментальные (б, [9]) зависимости степени завершенности от температуры:

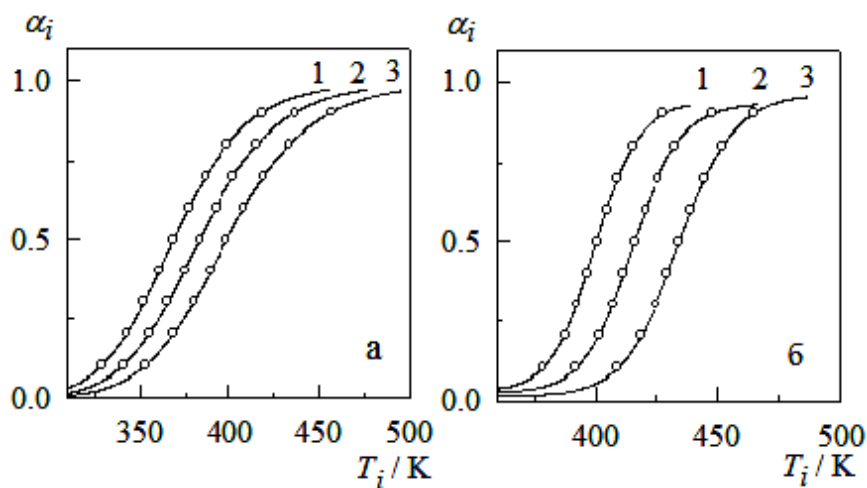


Рис. 2 – Температурная зависимость степени завершенности процесса от температуры модели 1 (а) и 2 (б) для различных скоростей нагревания: 1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 10 К/мин. Точками показаны координаты  $\alpha_i$  и  $T_i$ , которые использовались для дальнейших расчетов.

Для обеих моделей использовали одинаковые аррениусовские параметры, определяющие значение  $k(T)$ :  $A = 1,788 \cdot 10^6 \text{ мин.}^{-1}$ ;  $E = 50,5 \text{ кДж/моль}$ . Значения параметров уравнения (6б)  $B$ ,  $m$ ,  $n$  соответствовали 0,03, 1 и 2 [9]. Расчеты осуществляли для трех скоростей нагревания 2,5, 5,0 и 10,0 К/мин..

Как и отмечалось выше, зависимости неизотермических измерений характеризуются похожей S-образной формой и не содержат признаков, свидетельствующих о формально простом или сложном кинетическом процессе.

Следует отметить, что число скоростей нагревания, выбранное по данным работы [9] в современной практике использования метода ДСК может быть расширено.

Чаще всего используют 4 значения [11], но существуют публикации с большим числом  $\beta_j$  (например, 12 [12]). Также различным может быть число координат зависимостей рис. 2 для последующих преобразований по уравнению (1).

Чаще всего используют 19 пар значений ( $\alpha_i = 0,05 \div 0,95$  с шагом 0,05).

Для более наглядного представления на рис. 3 изображены 9 зависимостей ( $\alpha_i = 0,1 \div 0,9$  с шагом 0,1).

В соответствии с положениями подхода, представление данных в координатах уравнения (1) характеризуется серией прямолинейных зависимостей с тангенсом угла наклона, соответствующим  $E_i/R$ .

Как и ожидалось, качество спрямления для модели 1 является практически идеальным с коэффициентом парной корреляции  $\langle r \rangle \rightarrow 1$ , тогда как для экспериментальных результатов модели 2 спрямление характеризуется по-

нижением этого параметра до значений  $0,96 \div 0,99$ , что связано с погрешностями, как на стадии приготовления композиций, так и при проведении измерений.

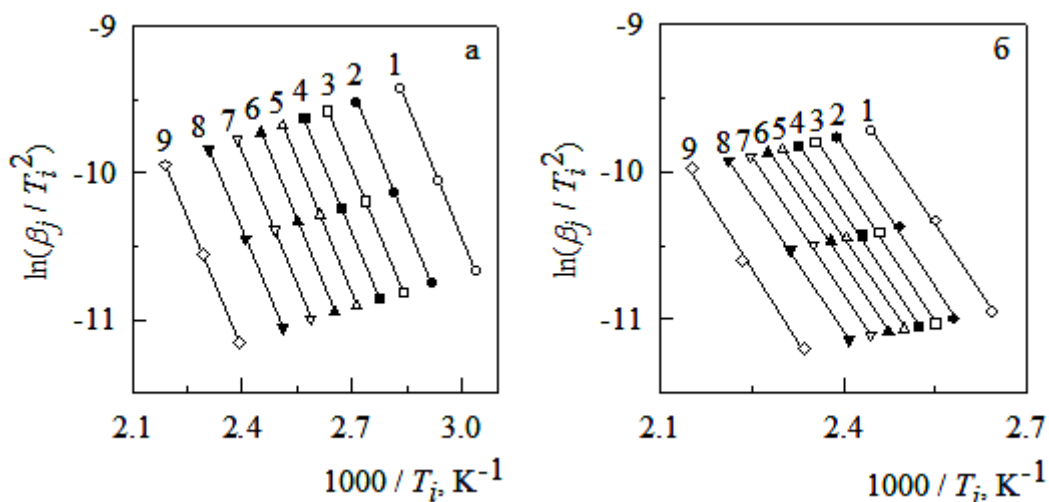


Рис. 3 – Изоконверсионные зависимости в координатах уравнения (1) для модели 1 (а) и 2 (б) для значений  $\alpha_i$ : 1 – 0,1, 2 – 0,2, 3 – 0,3, 4 – 0,4, 5 – 0,5, 6 – 0,6, 7 – 0,7, 8 – 0,8, 9 – 0,9.

Определение методом наименьших квадратов параметров  $a_{0i}$  и  $a_{1i}$  (с последующим расчетом  $E_i$ ) каждой прямолинейной зависимости (уравнение 2) позволяет рассмотреть их поведение от  $\alpha_i$  (рис. 4).

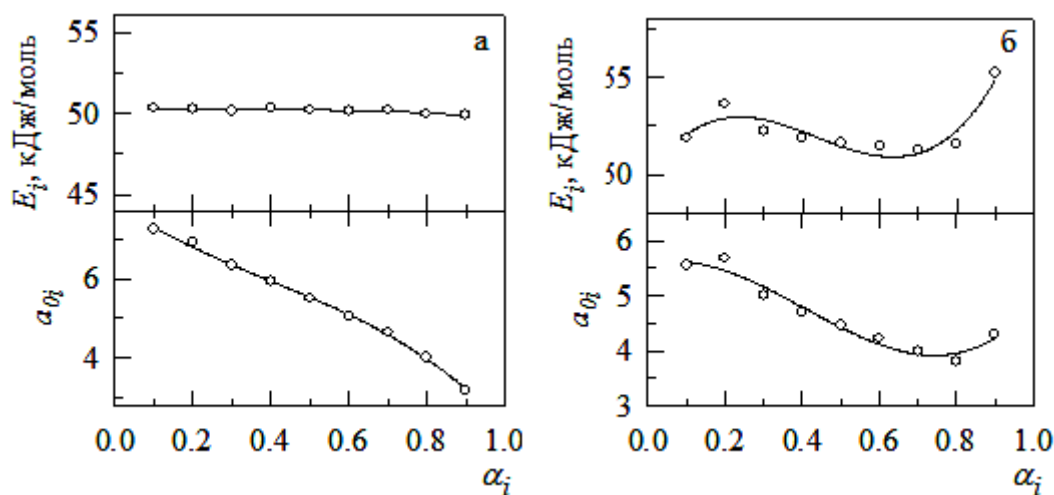


Рис. 4 – Зависимость энергии активации и параметра  $a_{0i}$  от степени завершенности для: а – 1 модели, б – 2 модели.

Практически полное отсутствие зависимости энергии активации от  $\alpha_i$  для модели 1 (рис. 4а) является признаком соответствия кинетики формально

простому процессу. Более того, определенные абсолютные значения  $E_i$  оказываются близкими к значению 50,5 кДж/моль, использованному на стадии моделирования.

Нелинейность зависимости  $a_{0i}(\alpha_i)$  является естественным следствием вхождения в этот параметр не только постоянного значения предэкспоненциального множителя, но также функциональной зависимости  $g(\alpha_i)$ , равной  $\alpha_i/(1-\alpha_i)$  в модели 1, и имеющей более сложный вид для модели 2 [9].

Более того, оба расчетных параметра во втором случае демонстрируют явно немонотонный характер.

Тем не менее, воспользовавшись уравнением (5) и задавшись серией значений  $T_{iso}$ , параметры изоконверсионного анализа позволяют построить зависимости для изотермических условий (рис. 5). Только рассмотрение этих результатов позволяет обнаружить, что первая модель действительно соответствует простой реакции, поскольку зависимость степени завершенности от времени имеет простую экспоненциальную форму. В тоже время, для модели 2 характерна S-образная форма, типичная для автокаталитических реакций. Следует отметить, что, несмотря на некоторое превышение теоретическими зависимостями расчетных значений изоконверсионного анализа, подобное описание кинетических результатов обычно рассматривается как удовлетворительное и используется для анализа факторов, влияющих на кинетику изучаемого процесса.

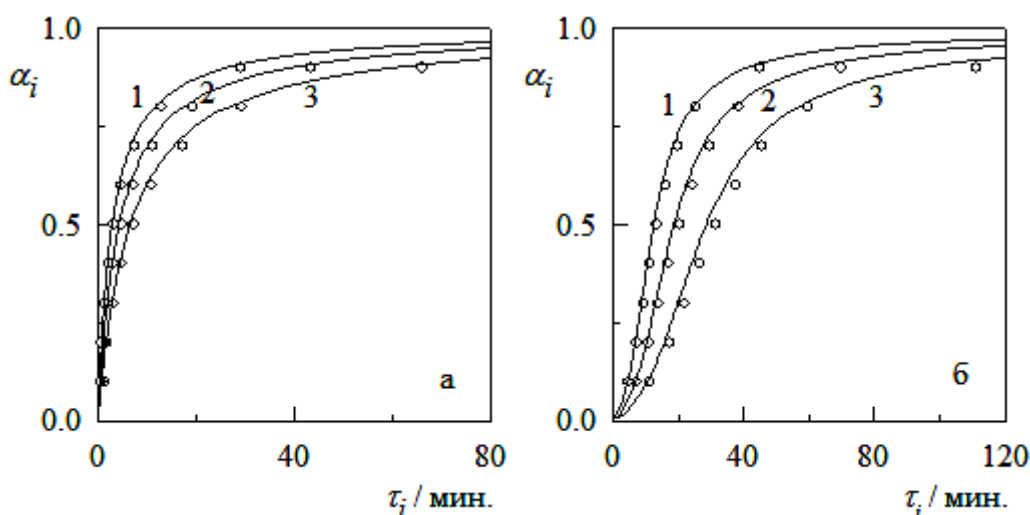


Рис. 5 – Зависимости степени завершенности процесса от времени реакции: а – 1 модели и б – 2 модели для изотермических условий.  $T_{iso}$ : 1 – 373; 2 – 383; 3 – 393 К. Точками показаны значения, определенные по уравнению (5) на основании данных изоконверсионного анализа. Сплошные линии – расчетные зависимости.

## Выводы.

В работе представлен алгоритм изоконверсионного анализа экспериментальных данных неизотермических измерений.

На основании расчетных параметров показана возможность моделирования интегральных кинетических зависимостей для изотермических условий при отсутствии знания вида кинетического уравнения сложного процесса.

Апробация подхода осуществлена сравнением результатов для формально простой реакции второго порядка и автокаталитической реакции отверждения эпоксиаминных систем.

**Список литературы:** 1. Крамаренко В.Ю. Неизотермическая кинетика в термическом анализе полимеров. 1. Простые реакции / В.Ю. Крамаренко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – С. 64 – 75. 2. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 1988. – 496 с. 3. Эммануэль Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с. 4. Satava V. Mechanism and kinetics from non-isothermal TG traces / V. Satava // Thermichim. Acta. – 1971. – Vol. 2, № 5. – P. 423 – 428. 5. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data / T. Ozawa // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1965. – Vol. 38, № 11. – P. 1881 – 1886. 6. Flinn J.H. General treatment of the thermogravimetry of polymers / J.H. Flinn, L.A. Wall // J. Res. Natur. Bur. Stand. – 1966. – Vol. 70A, № 6. – P. 487 – 523. 7. Vyazovkin S. A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data / S. Vyazovkin // Int. J. Chem. Kin. – 1996. – Vol. 28, № 2. – P. 95 – 101. 8. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kissinger // Anal. Chem. – 1957. – Vol. 29, № 11. – P. 1703 – 1706. 9. Zvetkov V.L. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. I. Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine / V.L. Zvetkov // Polymer. – 2001. – Vol. 42, № 16. – P. 6687 – 6697. 10. Kamal M.R. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure / M.R. Kamal, S. Sourour // Polym. Eng. Sci. – 1973. – Vol. 13, № 13. – P. 59 – 64. 11. Крамаренко В.Ю. Кинетическая модель неизотермической тримеризации гексаметилендиизоцианата в присутствии каталитической системы эпоксид – третичный амин / В.Ю. Крамаренко // Укр. Хим. Журн. – 2007. – Т. 73, № 11. – С. 58 – 63. 12. Ramis X. Curing of thermosetting powder coatings by means of DMTA, TMA and DSC / [X. Ramis, A. Cadenato, J.M. Morancho, J.M. Salla ] // Polymer. – 2003. – Vol. 44, № 7. – P. 2067 – 2079.

**References:** 1. Kramarenko V.Yu. Neizotermicheskaja kinetika v termicheskom analize polimerov. 1. Prostye reakcii. (Non-isothermal kinetics in the thermal analysis of polymers. 1. Simple reactions.) / Kramarenko V.Yu // Visnyk NTU «KhPI». – 2013. – № 64 (1037). – P. 64 – 75 (in Russian). 2. Stromberg A.G. Fizicheskaja himija (Physical chemistry) / A.G. Stromberg, D.P. Semchenko. – Moscow: Vysshaja shkola, 1988. – 496 p. (in Russian). 3. Jemmanujel' N.M. Kurs himicheskoj kinetiki (The course of chemical kinetics) / N.M. Jemmanujel', D.G. Knorre. – Moscow: Vysshaja shkola, 1984. – 463 p. (in Russian). 4. Satava V. Mechanism and kinetics from non-isothermal TG traces / V. Satava // Thermichim. Acta. – 1971. – Vol. 2, № 5. – P. 423 – 428. 5. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data / T. Ozawa // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1965. – Vol. 38, № 11. – P. 1881 – 1886. 6. Flinn J.H. General treatment of the thermogravimetry of polymers / J.H. Flinn, L.A. Wall // J. Res.



Natur. Bur. Stand. – 1966. – Vol. 70A, № 6. – P. 487 – 523. **7.** Vyazovkin S. A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data / S. Vyazovkin // Int. J. Chem. Kin. – 1996. – Vol. 28, № 2. – P. 95 – 101. **8.** Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kissinger // Anal. Chem. – 1957. – Vol. 29, № 11. – P. 1703 – 1706. **9.** Zvetkov V.L. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. I. Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine / V.L. Zvetkov // Polymer. – 2001. – Vol. 42, № 16. – P. 6687 – 6697. **10.** Kamal M.R. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure / M.R. Kamal, S. Sourour // Polym. Eng. Sci. – 1973. – Vol. 13, № 13. – P. 59 – 64. **11.** Kramarenko V.Yu. Kineticheskaia model' neizotermicheskoi trimerizacii geksametilendiizocianata v prisutstvii kataliticheskoi sistemy jepoksid – tretichnyj amin (Kinetic model of non-isothermal trimerization of hexamethylene diisocyanate in the presence of a catalyst system epoxide-tertiary amine) / V.Yu. Kramarenko // Ukrainskij himicheskij zhurnal. – 2007. – Vol. 73, № 11. – P. 58 – 63 (in Russian). **12.** Ramis X. Curing of thermosetting powder coatings by means of DMTA, TMA and DSC / [X. Ramis, A. Cadenato, J.M. Morancho, J.M. Salla] // Polymer. – 2003. – Vol. 44, № 7. – P. 2067 – 2079.

Поступила (Received) 10.11.15

УДК 661.842:666.3

**С.П. КРИВИЛЕВА**, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ГИДРОКСИЛАПАТИТА БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ**

В статье рассмотрены различные методы получения синтетического гидроксилапатита биомедицинского назначения. Выполнена оценка возможностей синтеза кристаллического  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  высокой чистоты «мокрым» способом из растворов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , и гидротермальным методом из  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и предварительно синтезированного  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Определены оптимальные концентрации растворов, сроки и параметры смешения, режимы термообработки, pH среды, время выдержки в исходных растворах, а также соотношение исходных компонентов и режимы автоклавирования. Определено, что для получения гидроксилапатита стехиометрического состава наиболее перспективным является растворный метод.

**Ключевые слова:** гидроксилапатит, трехкальциевый фосфат, гидратация, биокерамические материалы, рентгенофазовый анализ, процессы фазообразования.

### **Введение.**

Различные разновидности синтетического гидроксилапатита стехиометрического или близкого к нему состава (с дефицитом Ca за счет вакансий или

© С.П. Кривилева, 2015

замещения в кристаллической решетке [1, 2] и/или на поверхности) получают одним из следующих методов [3 – 5]:

- осаждением из растворов с последующей выдержкой в маточных растворах, фильтрованием, сушкой и последующим обжигом;
- соосаждением из растворов с последующей сушкой;
- гидролизом;
- гидратацией безводных фосфатов кальция;
- пиролизом;
- синтезом в твердой фазе в гидротермальных условиях;
- автоклавированием или горячим прессованием.

Однако все эти способы получения гидроксилapatита осложнены образованием промежуточных и сопутствующих фаз, наличием непрореагировавших соединений и различных фосфатов кальция в широком диапазоне составов системы  $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ .

### **Экспериментальная часть**

Близкий к идеальной формуле гидроксилapatит проще всего получить "растворным" методом, смешивая  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с разбавленной ортофосфорной кислотой; завершать процесс нейтрализации можно кипячением.

В качестве исходных материалов для получения гидроксилapatита использовали  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  марок «ч.д.а.» или «х.ч.», дистиллированную воду; пентоксид фосфора вводили в виде ортофосфорной кислоты марки «ч.д.а.». Измельчение  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  проводили в шаровой мельнице периодического действия с корундовыми мелющими телами.

Усреднение шихт расчетных составов производили растиранием в корундовых ступках, обжиг – в корундовых и циркониевых тиглях. Контроль температур осуществляли с помощью оптической пирометрической системы, а также с помощью платино-родиевых термопар. Минералогический состав определяли с помощью петрографических исследований на поляризационном микроскопе МИН-8 с применением серии стандартных иммерсионных препаратов, в которых сопоставимой средой служили жидкости с определёнными оптическими константами.

Рентгенофазовый анализ производили на установках ДРОН-2 в излучении Fe- $\kappa$ , анодный ток 30 мА и ДРОН-3 в излучении Cu- $\kappa_\alpha$  с никелевым фильтром, анодный ток 16 мА. Расшифровка осуществлялась по справочным

таблицам ASTM на образцах препаратов в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. Инфракрасные спектры регистрировались на УК спектрометре в области от 400 до 3800  $\text{см}^{-1}$ .

В 0,5 М суспензию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в 1000 мл дистиллированной воды при постоянном подогреве и интенсивном перемешивании в расчетном соотношении по каплям добавляли (в течение 1 – 2 ч) раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (в дистиллированной воде) до получения гелеобразной массы со значениями  $\text{pH} = 7 - 9$ .

В течение 3 – 6 часов полученный продукт непрерывно перемешивали, после чего выдерживали 40 – 180 часов при нормальной температуре для старения.

После этого продукт фильтровали, осадок дегидратировали на воздухе при комнатной температуре, затем высушивали при 80 – 100  $^{\circ}\text{C}$  в течении часа при 800 – 1000  $^{\circ}\text{C}$  в течении 3 – 5 часов в электропечи с хромит-лантановыми нагревателями в атмосфере воздуха при многоступенчатом подъеме температуры со скоростью 120 – 150  $^{\circ}\text{C}$  в час.

Свежеосажденные кристаллы гидроксилapatита имеют очень малый размер и представляют собой гексагональные пластины со сторонами около 500  $\text{\AA}$  и площадью поверхности не менее 95 – 100  $\text{м}^2/\text{г}$ . При дефиците кальция в материале может содержаться некоторое количество  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что устраняется погружением в насыщенный раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Полученный гидроксилapatит прессовали при давлении 40 – 100 МПа в смеси с 1 % декстрина, после чего обжигали при 100 – 1450  $^{\circ}\text{C}$  на протяжении 3 – 5 часов в атмосфере воздуха.

Рентгенограммы проб препаратов при синтезе гидроксилapatита из растворов, подтверждающие их мономинеральный состав, приведены на рис. 1.

Проведенные исследования показали, что при малейших отклонениях от оптимальных концентраций и параметров выдержки синтез осложняется образованием псевдоapatитов с соотношением  $\text{Ca}/\text{P} < 1,5$ , что делает непригодным полученный продукт для биомедицинского применения, поскольку наличие в его составе даже минимальных примесей псевдоapatитов и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  приводит к преждевременному старению материала в биологической среде организма, а примеси  $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  снижают биосовместимость материала с живой тканью и препятствуют его включению в нормальные метаболические процессы в организме.

В связи с этим была изучена возможность синтеза кристаллического гидроксилapatита высокой чистоты с отношением  $\text{Ca}/\text{P} = 1,67$  в гидро-

термальных условиях в диапазоне температур 22 – 300 °С при давлении водяного пара от 0,2 до 1,8 МПа в лабораторных автоклавах высокого давления, предназначенных для обработки материалов насыщенным водяным паром при давлении.

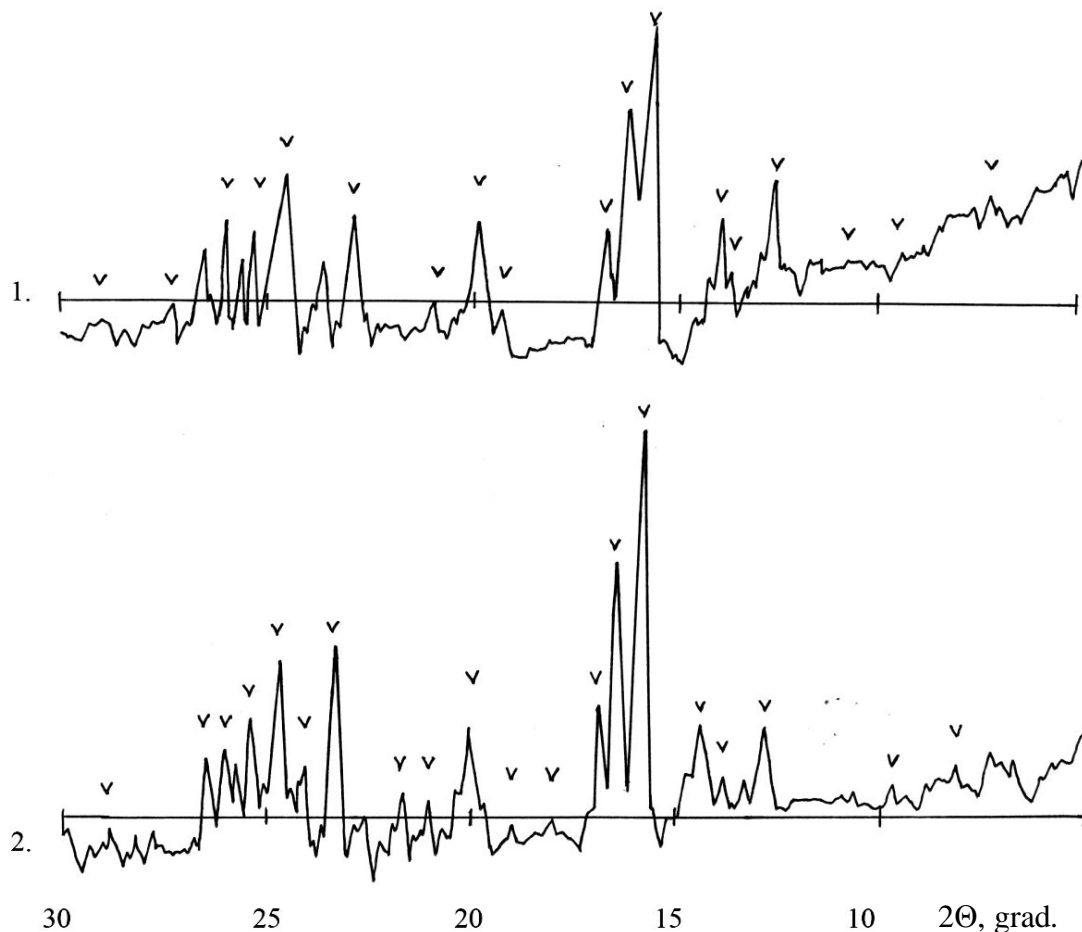
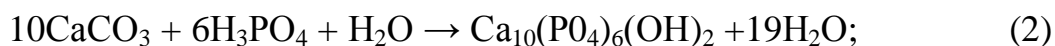
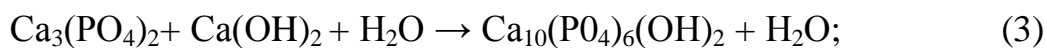


Рис. 1 – Рентгенограммы проб препаратов при синтезе гидроксилapatита из растворов после термообработки при различных температурах. Температура термообработки: 1 – 800 °С, 2 – 1200 °С.

Синтез проводили при использовании в качестве исходных компонентов шихты кристаллических материалов с размером зерен 44 мкм и 100 мкм соответственно – карбоната и гидроксида кальция при их взаимодействии с ортофосфорной кислотой марки «х.ч.», а также предварительно синтезированного  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$  по реакциям, протекание которых термодинамически возможно во всем интервале давлений и температур обработки:





Образование гидроксилapatита наряду с рентгенофазовым анализом контролировали данными ИК-спектроскопии по наличию полосы поглощения в области валентных колебаний  $\text{OH}^-$  групп  $3400 - 3600 \text{ см}^{-1}$ . Для контроля образцы прокаливали при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Для проб, содержащих гидроксилapatит, соотношение  $\text{Ca/P}$  в нем определяли на основании данных химического анализа свежеполученного после гидротермальной обработки материала.

Рентгенографирование проб, осуществленное после автоклавной обработки образцов расчетных составов показало, что при использовании в качестве исходных компонентов шихт с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$  в смеси с ортофосфорной кислотой практически все материалы содержат примесные фазы. Аналогичная картина имеет место и при использовании в качестве исходных компонентов шихт предварительно синтезированного трехкальциевого фосфата,  $\text{CaCO}_3$  и воды: все образцы, подвергшиеся гидротермальной обработке при  $0,6 - 0,7 \text{ МПа}$  и  $t_{\text{обр}} = 165 - 170 \text{ }^\circ\text{C}$  независимо от времени выдержки кроме  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  содержат в качестве примесных фаз  $\text{CaO}$  и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Только увеличение давления насыщенного водяного пара до  $1,8 \text{ МПа}$  приводит к исчезновению их следов.

В результате проведенных исследований установлено, что фазовый состав материалов при синтезе гидроксилapatита автоклавным способом зависит от условий синтеза, а именно от давления, температуры и времени выдержки при максимальном давлении; от массового соотношения компонентов и размера зерна кристаллических составляющих исходных шихт.

### **Выводы:**

Синтез практически однофазного кристаллического гидроксилapatита, пригодного для биомедицинского применения и имеющего соотношение  $\text{Ca/P} = 1,66 - 1,68$ , близкое к стехиометрическому  $1,67 \pm 0,02$ , возможен как растворным методом, так и в гидротермальных условиях.

При синтезе  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  “мокрым” способом из смеси концентрированных растворов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  очень важен показатель pH среды: оптимальные условия синтеза достигаются при  $\text{pH} = 7$ .

При этом способе стехиометрическое соотношение компонентов и гео-

метрические размеры получаемых кристаллов варьируются состоянием фосфатных ионов в исходном растворе и временем старения.

Свежеосажденная фаза (при ее получении без выдержки в маточном растворе) представляет собой “аморфный” гидроксилapatит с соотношением  $Ca/P = 1,58 \pm 0,03$ .

Переход в кристаллическое состояние осуществляется не менее чем за 160 – 180 часов старения при комнатной температуре, причем стехиометрический состав реализуется за счет поглощения остаточного кальция из маточного раствора.

Такой длительный переход в кристаллическое состояние, в котором характер связей  $Ca^{2+} - PO_4^3 - OH^-$  сохраняется неизменным, предполагает взаимное упорядочение первичных микроэлементов гидроксилapatитовой структуры и объединение их в кристаллы, сопровождающееся “залечиванием” контакта с помощью ионов кальция.

При гидротермальном методе синтез практически однофазного гидроксилapatита возможен только при автоклавировании шихты, состоящей из  $Ca_3(PO_4)_2$  и  $Ca(OH)_2$  в условиях избыточного давления не менее 1,8 МПа и двенадцатичасовой выдержки при максимальной температуре (280 °С) и давлении.

Таким образом, синтезированный обоими методами  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  имеет состав и структуру, близкие к биологическому (природному) гидроксилapatиту, входящему в состав костной ткани человека и может быть использован в биомедицинских целях, однако получение  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  из растворов менее энергозатратно.

**Список литературы:** 1. *Hideki S.* Hydroxyapatite of great promise for biomaterials / *S. Hideki* // Trans. J.W.R.J. – 1982. – Vol. 17, № 1. – P. 107 – 112. 2. *Саркисов П.Д.* Биоактивные неорганические материалы для костного эндопротезирования / *П.Д. Саркисов, Н.Ю. Михайленко, Е.Е. Строганова* // Техника и технология силикатов. – 1994 – № 2. – С. 5 – 10. 3. *Koji I.* Getting apatite hydrothermal ceramic hot pressing / *I. Koji* // Ceram. Jap. – 1991. – Vol. 26, № 1. – P. 214 – 215. 4. *Takeo H.* Preparation of hydroxyapatite powder using a freeze-drying method / *H. Takeo, I. Hirashi, S. Kenichi* // *J. Ceram. Soc. Jap.* – 1987. – Vol. 95, № 8. – P. 825 – 827. 5. *Heughebaert J.* Bioceramiques constitues de phosphates de calcium / *J. Heughebaert* // *Silicat ind.* – 1988. – Vol. 53, № 3 – 4. – P. 37– 41.

**References:** 1. *Hideki S.* Hydroxyapatite of great promise for biomaterials / *S. Hideki* // Trans. J.W.R.J. – 1982. – Vol. 17, № 1. – P. 107 – 112. 2. *Sarkisov P.D.* Bioaktivnyie neorganicheskie materialy dlya kostnogo endoprotezirovaniy (Bioactive inorganic materials for bone endoprotheses) / *P.D. Sarkisov, N.Y. Mikhailenko, Ye.Ye. Stroganova* // *Tehnika i tehnologiya silikatov.* – 1994. – № 2. – P. 5 – 10. (in

Russian). 3. *Koji I.* Getting apatite hydrothermal ceramic hot pressing / *I. Koji* // *Ceram. Jap.* – 1991. – Vol. 26, № 1. – P. 214 – 215. 4. *Takeo H.* Preparation of hydroxyapatite powder using a freeze-drying method / *H. Takeo, I. Hirashi, S. Kenichi* // *J. Ceram. Soc. Jap.* – 1987. – Vol. 95, № 8. – P. 825 – 827. 5. *Heughebaert J.* Bioceramiques constitues de phosphates de calcium / *J. Heughebaert* // *Silicat ind.* – 1988. – Vol. 53, № 3 – 4. – P. 37– 41.

*Поступила (Received) 07.07.15*

УДК 666.9.015

**С.М. ЛОГВИНКОВ**, д-р техн. наук, проф., ХНЭУ, Харьков,  
**В.Г. КОБЗИН**, канд. техн. наук, ХНЭУ, Харьков,  
**Г.Н. ШАБАНОВА**, д-р техн. наук, глав. научн. сотр., НТУ «ХПИ»,  
**А.Н. КОРОГОДСКАЯ**, канд. техн. наук, ст. научн. сотр., НТУ «ХПИ»,  
**Е.В. ХРИСТИЧ**, канд. техн. наук, мл. науч. сотр., НТУ «ХПИ»

## **МЕТОДИКА РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО КОЛИЧЕСТВА ФАЗ ПРИ СИНТЕЗЕ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$**

В статье приведен способ определения начальных концентраций реагентов твердофазных реакций в системе  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  по заданному оксидному составу шихты для синтеза материалов. Предложена методика расчета параметра  $\lambda$ -координат твердофазных реакций, протекающих при синтезе материалов системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ . Рассчитанные для заданного оксидного состава шихты значения координат твердофазных реакций полностью определяют равновесные концентрации фаз при прогнозируемых температурах синтеза материалов.

**Ключевые слова:** система  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ , твердофазные реакции, координата реакций, методика расчета, равновесный состав фаз, изменение концентраций.

**Введение.** Современные отрасли промышленности широко применяют значительный ассортимент материалов системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ : различных классов огнеупоров (динасовых, корундовых, периклазовых, форстеритовых, алюмосиликатных), электро- и термостойкой керамики (кварцевой, кордиеритовой, клиноэнстатитовой, шпинельной), композитов и конструкционных материалов [1 – 6]. Для получения материалов системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  используют как природные, так и заранее синтезированные сырьевые ингредиенты. При этом главная технологическая задача – прогнозирование качественного и количественного состава фаз в синтезируемых материалах на основе количественного содержания исходных оксидов в сырьевой шихте.

© С.М. Логвинков, В.Г. Кобзин, Г.Н. Шабанова, А.Н. Корогодская, Е.В. Христоч, 2015

Именно качественный и количественный состав фаз задают микроструктуру и физико-механические свойства синтезируемых материалов.

Качественный равновесный состав фаз отображает субсолидусное строение диаграммы состояния, а количественное соотношение фаз определяют графическим методом на триангулированной диаграмме состояния.

Однако, субсолидусное строение диаграммы состояния системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  изменяется с температурой, триангуляция не остается постоянной из-за перестройки коннод, обусловленной протеканием твердофазных реакций обмена [7 – 8].

Эти обстоятельства существенно затрудняют прогнозирование качественного и определение количественного состава фаз в синтезируемых материалах системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ .

Из-за практической значимости системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  ее диаграмма состояния исследуется давно [9] и в настоящее время установлены механизмы твердофазных химических реакций, определяющих перестройку коннод в субсолидусном строении при изменении температуры [10].

Механизмы взаимодействия сложные, имеют самоорганизующийся характер и реализуются с участием не только стехиометрических соединений, но и с участием сапфириновых и кордиеритовых твердых растворов, что обобщено в монографии [11].

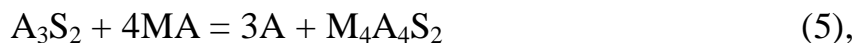
Для расчетов равновесных количеств фаз в синтезируемых материалах системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  (далее использованы сокращения:  $M - MgO$ ,  $A - Al_2O_3$ ,  $S - SiO_2$ ) можно применять упрощенный механизм взаимодействия с учетом только стехиометрических соединений [12]:



Если просуммировать (2) + (3) = (4):



Если просуммировать (1) + (2) = (5):





Если просуммировать  $4(1) + (3) = (6)$ :



Если просуммировать  $(5)+(6)\equiv 5(1)+(2)+(3)\equiv 5(1)+(4)\equiv(7)$ :



Значения изменений энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) в зависимости от температуры ( $T$ ) для всех реакций рассчитаны и представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения  $\Delta G = f(T)$  для реакций (1) – (7)

№	$\Delta G$ , (кДж/моль) при T (K)						$T_{обр}(K)$
	800	1000	1200	1400	1600	1800	
1	-32	-23	-14	-5	5	14	1501
2	-23	-5	17	41	69	98	1047
3	91	49	3	-46	-99	-153	1213
4	67	44	20	-5	-30	-55	1360
5	-55	-28	3	37	73	113	1183
6	-37	-43	-53	-65	-80	-96	-
7	-92	-71	-50	-29	-7	16	1658

Отметим, что реакции (1) – (3) можно полагать независимыми и «элементарными» для реакций (4) – (7), которые отображены линейными комбинациями реакций (1) – (3) в соответствии со знаком тождества ( $\equiv$ ) в алгебраических выражениях справа от реакций.

Термодинамическая вероятность протекания реакций тем выше, чем выше отрицательное значение  $\Delta G$ . За исключением реакции (6) все другие твердофазные реакции являются обратимыми в технологически значимом интервале температур (температуры обратимости ( $T_{обр.}$ ) указаны в таблице 1).

Термодинамический запрет на развитие до 1213 К «элементарной» реакции (3) позволяет для начальных условий рассматривать лишь исходные соединения реакций (1) и (2). В таком случае исходные концентрации этих соединений (обозначим их:  $x(A_3S_2)$ ,  $y(M_2S)$ ,  $z(MA)$  и  $k(MS)$ ) заданы содержанием оксидов в шихте (M, A и S). Для определения значений  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и  $k$  достаточно воспользоваться условием нормировки исходных оксидов в системе к 100 % или к единице (8), а также балансовыми уравнениями ((9) – (11)):

$$M + A + S = 1 \quad (8),$$

$$M = 4y + 4z + 4k \quad (9),$$

$$A = 3x + 4z, \quad (10),$$

$$S = 2x + 2y + 4k \quad (11).$$

Система из четырех линейных уравнений с четырьмя неизвестными решается обычными алгебраическими методами:

$$x = 1 - 2M \quad (12),$$

$$y = 2(1 - 2M) \quad (13),$$

$$z = 0,25[A - 3(1 - 2M)] \quad (14),$$

$$k = 0,25[S - 6(1 - 2M)] \quad (15).$$

Начальные условия (значения  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и  $k$ , рассчитанные по технологической рецептуре шихты – из содержания в ней простых оксидов магния, алюминия и кремния) ограничивают на диаграмме состояния области допустимых концентраций, в вершинах которой находятся составы  $A_3S_2$ ,  $MA$ ,  $M_2S$  и  $MS$ . Фактически «неохвачены» расчетом оказываются высококремнеземистая, высокопериклазовая и высокоглиноземистая концентрационные области системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ .

При необходимости проведения расчетов для составов, принадлежащих указанным областям, уравнения реакций (1) – (7) следует дополнить соответствующим оксидом, в качестве избыточного, учтя его содержание и в числе реагентов и в числе продуктов взаимодействия. Соответственно, изменятся и значения начальных условий. Твердофазные реакции имеют ряд особенностей, но общие химические закономерности взаимодействия сохраняют для них справедливость [13]. В случае протекания в системе одной реакции, например (1), можно принять изменение концентрации  $A_3S_2$  за  $\alpha$ . Тогда, с учетом стехиометрических коэффициентов, а также при условии равенства нулю начальных концентраций продуктов взаимодействия, равновесные концентрации запишутся:  $[A_3S_2]_0 - \alpha$ ;  $[M_2S]_0 - 2\alpha$ ;  $3\alpha$ ; и  $4\alpha$  для реагентов и продуктов реакции (1). Квадратными скобками с индексом «ноль» обозначены начальные концентрации реагентов, которые можно полагать заданными, т.к. их можно рассчитать из исходного состава шихты, по аналогии с выше приведенным способом. Учитывая, что при протекании реакции в прямом направлении до состояния равновесия происходит уменьшение концентрации реагентов и увеличение концентрации продуктов реакции, можно записать

выражение закона действующих масс:

$$K_c = \frac{[A]^3 \cdot [MS]}{[A_3S_2] \cdot [M_2S]^2} = \frac{[3\alpha]^2 \cdot 4\alpha}{([A_3S_2]_0 - \alpha) \cdot ([M_2S]_0 - 2\alpha)^2} \quad (16),$$

где  $K_c$  – константа равновесия:

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_c \quad (17),$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Степенное уравнение (16) имеет одно неизвестное и решается с учетом того, что отрицательные корни не имеют физического смысла, а убыль концентрации исходных веществ не может быть больше величины текущей концентрации (начальная концентрация не может быть меньше равновесной концентрации веществ). При этом значение  $K_c$  рассчитывается для различных температур в соответствии со значениями  $\Delta G_{(\text{табл.})}$ , а рассчитанные значения  $\alpha$  будут однозначно определять равновесные концентрации:  $([A_3S_2]_0 - \alpha)$  – для муллита,  $([M_2S]_0 - 2\alpha)$  – для форстерита,  $3\alpha$  – для глинозема (А) и  $4\alpha$  – для энстатита (MS).

Подобный расчет можно выполнить и для других реакций (1) – (7), но результаты нельзя будет считать адекватными из-за их протекания с неизвестными скоростями в одно и то же время. Из реакций (1) – (7) независимыми, «элементарными» являются лишь реакции (1) – (3) и это позволяет воспользоваться для расчета равновесных концентраций параметром  $\lambda$  – координата реакции [13]:

$$dn_1/\nu_1 = dn_2/\nu_2 = \dots = dn_r/\nu_r = d\lambda, \quad (18),$$

где  $dn_i$  – изменение количества молей веществ, участвующих в реакции;  $\nu$  – число веществ, в реакции;  $\nu_i$  – стехиометрические коэффициенты (положительные для продуктов взаимодействия и отрицательные для реагентов).

При протекании в синтезируемом материале реакций (1) – (7) имеем семь неизвестных:  $n_{A_3S_2}$ ,  $n_{M_2S}$ ,  $n_A$ ,  $n_{MS}$ ,  $n_{MA}$ ,  $n_{M_4A_4S_2}$ ,  $n_{M_2A_2S_5}$ . Уравнения материального баланса (для  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  и  $SiO_2$ ) и условие нормировки простых оксидов в системе к 1, дают четыре уравнения и требуются еще три, которые можно получить из уравнений независимых реакций (1) – (3). Если

обозначить через  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$  координаты реакций (1), (2) и (3), то для моля реакционной смеси можно записать:

$$n_{A_3S_2} = [A_3S_2]_0 - \lambda_1 \quad (19),$$

$$n_{M_2S} = [M_2S]_0 - \lambda_1 + 2\lambda_2 + 8\lambda_3 \quad (20),$$

$$n_A = \lambda_1 \quad (21),$$

$$n_{MS} = [MS]_0 + 4\lambda_1 - 4\lambda_2 - 16\lambda_3 \quad (22),$$

$$n_{MA} = [MA]_0 - \lambda_2 \quad (23),$$

$$n_{M_4A_4S_2} = \lambda_2 - \lambda_3 \quad (24),$$

$$n_{M_2A_2S_5} = 2\lambda_3. \quad (25).$$

Знаки перед членами  $\lambda_i$  в (19) – (25) необходимо согласовывать с направлением протекания реакций (1) – (7) по значениям  $\Delta G_{\text{(табл.)}}$ .

Значение  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , и  $\lambda_3$  при конкретных температурах определяются решением системы из трех уравнений для констант равновесия ( $K_{C_1}$ ,  $K_{C_2}$  и  $K_{C_3}$  предварительно рассчитываются по (17) и данным для  $\Delta G$  из таблицы):

$$K_{C_1} = \frac{\lambda_1^3 \cdot ([MS]_0 + 4\lambda_1 - 4\lambda_2 - 16\lambda_3)^4}{([A_3S_2]_0 - \lambda_1) \cdot ([M_2S]_0 - \lambda_1 + 2\lambda_2 + 8\lambda_3)^2} \quad (26),$$

$$K_{C_2} = \frac{([M_2S]_0 - \lambda_1 + 2\lambda_2 + 8\lambda_3)^2 \cdot (\lambda_2 - \lambda_3)}{([MA]_0 - \lambda_2)^4 \cdot ([MS]_0 + 4\lambda_1 - 4\lambda_2 - 16\lambda_3)^4} \quad (27),$$

$$K_{C_3} = \frac{([M_2S]_0 - \lambda_1 + 2\lambda_2 + 8\lambda_3)^8 \cdot (2\lambda_3)^2}{(\lambda_2 - \lambda_3) \cdot ([MS]_0 + 4\lambda_1 - 4\lambda_2 - 16\lambda_3)^{16}} \quad (28).$$

Решение системы уравнений (26) – (28) целесообразно проводить с применением автоматизированных компьютерных программ (например, MathCad), что существенно упрощает процедуру вычисления значений  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$ , которые полностью определяют в соответствии с уравнениями (19) – (25) равновесные концентрации всех фаз при синтезе материалов системы MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> при различных температурах.

**Список литературы:** 1. *Кащеев И.Д.* Производство огнеупоров / *И.Д. Кащеев.* – М.: Металлургия, 1993. – 256 с. 2. *Масленникова Г.Н.* Керамические материалы / [*Г.Н. Масленникова, Р.А. Мамаладзе, С. Мидзута, К. Коумото*]; под ред. *Г.Н. Масленниковой.* – М.: Стройиздат, 1991. – 320 с. 3. *Окадзаки К.* Технология керамических диэлектриков / *К. Окадзаки.* – [пер. с яп. *М.М. Богачихин, Л.Р. Зайонец*]. – М.: Энергоиздат, 1982. – 328 с. 4. *Эванс А.Г.* Конструкционная керамика / *А.Г. Эванс, Т.Г. Ленгдон.* – М.: Металлургия, 1980. – 256 с. 5. *Бакунов В.С.* Оксидная керамика: спекание и ползучесть / [*В.С. Бакунов, А.В. Беляков, Е.С. Лукин, У.Ш. Шаяхметов*]; под ред. *В.С. Бакунова.* – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 584 с. 6. *Авакумов Е.Г.* Кордиерит – перспективный керамический материал / *Е.Г. Авакумов, А.А. Гусев.* – Новосибирск: Изд. СО РАН, 1999. – 166 с. 7. *Foster W.R.* Synthetic Sapphirine and its Stability Relations in the System  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  / *W.R. Foster* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1950. – Vol. 3. – P. 73 – 84. 8. *Логвинков С.М.* Перестройка коннод диаграммы состояния системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  и ее технологические перспективы / *С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева* // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 1996. – № 11. – С. 4 – 8. 9. *Rankin G.A.* The Ternary System  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  / *G.A. Rankin, H.E. Mervin* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1918. – Vol. 4. – № 45. – P. 301 – 325. 10. *Логвинков С.М.* О механизмах обратимых твердофазных химических реакций в системе  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  / *С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева* // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 1998. – № 8. – С. 29 – 34. 11. *Логвинков С.М.* Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография / *С.М. Логвинков.* – Х.: Изд. ХНЭУ, 2013. – 248 с. 12. *Логвинков С.М.* Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  / *С.М. Логвинков, Г.Д. Семченко, Д.А. Кобызева* // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2001. – № 12. – С. 9 – 15. 13. *Люпис К.* Химическая термодинамика материалов / *К. Люпис*; под ред. *Н.А. Ватолина, А.Я. Стомахина*; [пер. с англ. *А.Ф. Майоровой, О.И. Островского, Ю.И. Уточкина, Т.В. Пахомовой*]. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.

**References:** 1. *Kascheev I.D.* Proizvodstvo ogneuporov (Production of refractories) / *I.D. Kascheev.* – Moscow: Metallurgiya, 1993. – 256 p. (in Russian). 2. *Maslennikova G.N.* Keramicheskie materialy (Ceramic materials) / [*G.N. Maslennikova, R.A. Mamaladze, S. Midzuta, K. Koumoto*]; pod red. *G.N. Maslennikovoy.* – Moscow: Stroyizdat, 1991. – 320 p. (in Russian) 3. *Okadzaki K.* Tehnologiya keramicheskikh dielektrikov (Technology ceramic dielectrics) / *K. Okadzaki.* – [per. s yap. *M.M. Bogachihin, L.R. Zayonets*]. – Moscow: Energoizdat, 1982. – 328 p. (in Russian). 4. *Evans A.G.* Konstruktsionnaya keramika (Structural ceramics) / *A.G. Evans, T.G. Lengdon.* – Moscow: Metallurgiya, 1980. – 256 p. (in Russian). 5. *Bakunov V.S.* Oksidnaya keramika: spekanie i polzuchest (Oxide ceramics: sintering and creep) / [*V.S. Bakunov, A.V. Belyakov, E.S. Lukin, U.Sh. Shayahmetov*]; pod. red. *V.S. Bakunova.* – Moscow: RHTU im. D.I. Mendeleeva, 2007. – 584 p. (in Russian). 6. *Avakumov E.G.* Kordierit – perspektivnyy keramicheskiy material (Cordierite – promising ceramic material) / *E.G. Avakumov, A.A. Gusev.* – Novosibirsk: Izd. SO RAN, 1999. – 166 p. (in Russian). 7. *Foster W.R.* Synthetic Sapphirine and its Stability Relations in the System  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  / *W.R. Foster* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1950. – Vol. 3. – P. 73 – 84. 8. *Logvinkov S.M.* Rearrangement of Conodes of the Phase Diagram of the  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  System and its Technological Prospects / *S.M. Logvinkov, G.D. Semchenko, D.A. Kobyzeva* // *Refractories and Industrial Ceramics.* – 1996. – Vol. 37, Iss. 11. – P. 378 – 381. 9. *Rankin G.A.* The Ternary System  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  / *G.A. Rankin, H.E. Mervin* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1918. – Vol. 4. – P. 301 – 325. 10. *Logvinkov S.M.* On the Mechanisms of Solid-Phase Reversible Chemical Reactions in the  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  System / *S.M. Logvinkov, G.D. Semchenko, D.A. Kobyzeva* // *Refractories and Industrial Ceramics.* – 1998. – Vol. 39, Iss. 7-8. – P. 291 – 296. 11. *Logvinkov S.M.* Tverdogfaznyie reaktsii obmena v tehnologii keramiki: monografiya (Solid-phase exchange reaction in the technology of

ceramics : monograph) / *S.M. Logvinkov*. – Kharkov: Izd. HNEU, 2013. – 248 p. (in Ukrainian). **12.** *Logvinkov S.M. Thermodynamics of Phase Relations in Subsolidus MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> System / S.M. Logvinkov, G.D. Semchenko, D.A. Kobyizeva / Refractories and Industrial Ceramics. – 2001. – Vol. 42, Iss. 11-12. – P. 434 – 439. 13.* *Lupis C.H.P. Chemical Thermodynamics of materials / C.H.P. Lupis. – New York: North Holland, 1983. – 581 p.*

*Поступила (Received) 23.10.15*

УДК 622.276

**Т.В. МЕЛЬНИК**, канд. истор. наук, доц., НТУ «ХПИ»

## **ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ НЕФТЕГАЗОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ СОЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

В статье представлены современные технологии, применяемые при разработке нефтеносных пластов на нефтегазовых месторождениях, которые находятся на их конечной стадии разработки. Рассмотрены основные методы интенсификации добычи нефти, а также способы повышения нефтеотдачи пластов и усовершенствования изучаемых технологических процессов. Проведены лабораторные исследования отложений кристаллических солей в насосно-компрессорных трубах и определен их количественный состав. Предложены дальнейшие пути исследований.

**Ключевые слова:** нефтеносные пласты, отложения солей, кислотные обработки, оборудование нефтегазовых скважин, насосно-компрессорные трубы, пластовое давление

**Введение.** Нефтегазовые и газоконденсатные месторождения, находящиеся в настоящее время на конечной стадии разработки, требуют к себе повышенного внимания. Как правило, их эксплуатация началась в 1960 – 1970-е годы, когда требования по охране окружающей среды не были столь жесткими, чем в настоящее время. Вследствие этого территория и зона свободного водообмена таких месторождений существенно загрязнены радионуклидами, нефтепродуктами и тяжелыми металлами. На конечной стадии разработки нефтяных месторождений добываемая продукция сильно обводнена, а минерализованные воды являются именно той агрессивной средой, которая приводит к образованию солевых отложений, к коррозии и разрушению насосно-компрессорных труб и трубопроводов.

Ухудшение эксплуатационных характеристик и остановка скважин

© Т.В. Мельник, 2015

вследствие указанных осложнений ведут к разбалансированию системы разработки, разрежению сетки скважин, снижению эффективности процесса управления разработкой объекта и, в конечном счете, – к снижению коэффициента извлечения нефти и потере потенциально извлекаемых запасов нефти.

Эффективность извлечения нефти из нефтеносных пластов современными, промышленно освоенными методами разработки во всех нефтедобывающих странах на сегодняшний день считается неудовлетворительной, при этом, что потребление нефтепродуктов во всем мире растет из года в год.

Средняя конечная нефтеотдача пластов по различным странам и регионам составляет от 25 до 40 %. Остаточные или неизвлекаемые промышленно-освоенными методами разработки запасы нефти достигают в среднем 55 – 75 % от первоначальных геологических запасов нефти в недрах.

Поэтому актуальными являются задачи применения новых технологий нефтедобычи, позволяющих значительно увеличить нефтеотдачу уже разрабатываемых пластов, на которых традиционными методами извлечь значительные остаточные запасы нефти уже невозможно.

**Методы исследований.** Во всем мире с каждым годом возрастает интерес к методам повышения нефтеотдачи пластов, и развиваются исследования, направленные на поиск научно обоснованного подхода к выбору наиболее эффективных технологий разработки месторождений.

В целях повышения экономической эффективности разработки месторождений, снижения прямых капитальных вложений и максимально возможного использования реинвестиций весь срок разработки месторождения принято делить на три основных этапа:

– на первом этапе для добычи нефти максимально возможно используется естественная энергия пласта (упругая энергия, энергия растворенного газа, энергия законтурных вод, газовой шапки, потенциальная энергия гравитационных сил);

– на втором этапе реализуются методы поддержания пластового давления путем закачки воды или газа. Эти методы принято называть вторичными;

– на третьем этапе для повышения эффективности разработки месторождений применяются методы увеличения нефтеотдачи.

Нефтяная индустрия нуждается в недорогих и эффективных методах интенсификации добычи углеводородов. Значительная часть мировых запасов углеводородов сосредоточена в карбонатных коллекторах. Для интенсификации добычи в карбонатах используют как обычные, так и специфичные для

них методы. Бурение боковых стволов сопряжено с большими затратами денег и времени, так как требует установки буровой и подготовки бригады. Естественное свойство карбонатов растворяться в кислоте используется при воздействии через скважину на карбонатные соединения с целью их разрушения, чтобы увеличить проницаемость призабойной зоны пласта и тем самым повысить продуктивность скважины. Применяют большей частью соляную кислоту в концентрации 10 – 15 %. Для повышения эффекта воздействия и ускорения процесса растворения более стойких коллекторов (загипсованные известняки, доломиты) применяют термокислотный метод обработки, основанный на подогреве кислоты при реакции ее с металлическим магнием (Mg) или алюминием (Al). Наоборот, для замедления действия кислоты на чистые известняки добавляют органические ингибиторы: фурфурол, фурфуроловый спирт и т. п. Солянокислотный метод обработки нефтяных скважин широко применяется на месторождениях Украины, России и др. Эффективность метода при правильном его применении достаточно высокая.

С целью организации творческих и научных связей с лабораторией Усинского нефтегазового месторождения, Республика Коми, Россия на кафедре общей и неорганической химии НТУ «ХПИ» проведены поисковые работы в области методов защиты оборудования от солеотложений. Так как кафедра располагает методическими и аппаратными ресурсами, а также и кадровым потенциалом для проведения исследований, то на первом этапе был сделан предварительный анализ двух образцов отложений солей из насосно-компрессорных труб из скважины № 605 Усинского нефтегазового месторождения. С помощью рентгено-флюоресцентного анализа, проведенного на аппарате «СПРУТ-3» был установлен количественный (%) состав металлов, содержащихся в представленных образцах кристаллических отложений солей из скважины.

Результаты анализов представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Количественный состав (%) металлов в исследуемых образцах

№ п/п	Элемент	Процентный состав, %
Образец 1	Железо (№ 26 Fe)	86,062
	Цинк (№ 30 Zn)	4,283
	Стронций (№ 38 Sr)	9,655
Образец 2	Железо (№ 26 Fe)	81,512
	Стронций (№ 38 Sr)	10,670
	Цинк (№ 30 Zn)	4,581
	Медь (№ 29 Cu)	3,236



Также в ходе дополнительных анализов на данном аппарате установлено содержание неметаллов и металлов в исследуемых образцах (табл. 2).

Добавочные измерения выявили наличие более легких металлов в образце в незначительных количествах.

Так как данные солевые отложения необходимо удалить из насосно-компрессорных труб, проведены лабораторные исследования и получены следующие предварительные результаты. Образцы кристаллических отложений солей из скважины № 605 массой 0,01 г были растворены в 2,5 мл неорганических кислот.

Таблица 2 – Содержание металлов и неметаллов в исследуемых образцах

№ п/п	Элемент	Процентный состав, %
1	Кальций (№ 20 Ca)	62
2	Железо (№ 26 Fe)	24
3	Кремний (№ 14 Si)	6
4	Стронций (№ 38 Sr)	4
5	Фосфор (№ 15 P)	2
6	Алюминий (№ 13 Al)	1
7	Сера (№ 16 S)	1

В табл. 3 представлены данные о времени растворения образцов в трех основных неорганических кислотах: сульфатной, нитратной и хлороводородной. Концентрации кислот – 10 %.

Таблица 3 – Время растворения образцов в кислотах

№ п/п	Кислота	Время растворения, с
1	Хлороводородная кислота (HCl)	135
2	Нитратная кислота (HNO <sub>3</sub> )	245
3	Сульфатная кислота (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Образец практически не растворяется

### **Выводы.**

Таким образом, исходя из предварительных исследований, можно предположить, что кристаллические отложения состоят преимущественно из солей кальция, железа и стронция.

Данные соли растворяются в 10 % растворах кислот – хлороводородной или нитратной.

Однако в хлороводородной кислоте растворение образца происходит интенсивнее и почти в два раза быстрее.

Поскольку необходимо проведение дальнейших исследований, то по нашему мнению они могут быть направлены на усовершенствование и изучение следующих проблем:

– определение качественного и количественного состава материалов (пластовых вод, отложений солей, эмульсий и др.);

– установление и реализация путей и способов переработки различных материалов;

– анализ, определение и прогнозирование скорости коррозионных разрушений в эксплуатационных условиях;

– подбор ингибиторных композиций, пенообразующих составов и других технологических растворов для осуществления мероприятий по восстановлению оборудования нефтегазовых скважин и повышению нефтеотдачи продуктивных пластов.

**Список литературы:** 1. *Амиан В.А.* Повышение производительности скважин / *В.А. Амиан, А.В.Амиан.* – М.: Надра, 1986. – 196 с. 2. *Антонова Е.О.* История эксплуатаций нефтегазовых объектов в России и за рубежом / *Е.О. Антонова, Э.М.Брадман.* – М.: Надра, 2005. – 152 с. 3. *Ибрагимов Л.Х.* Интенсификация добычи нефти / *Л.Х. Ибрагимов, И.Т. Мищенко, Д.К. Чепоянц.* – М.: Наука, 2000. – 415 с. 4. *Кащавцев В.Е.* Солеобразование при добыче нефти / *В.Е. Кащавцев, И.Т.Мищенко.* – М.: Орбита-М, 2004, – 432 с. 5. *Тахаутдинов Ш. Ф.* Современные методы решения инженерных задач на поздней стадии разработки нефтяного месторождения / *Ш.Ф. Тахаутдинов, Н.И. Хисамутдинов.* – М.: ВНИИ ОЭНГ, 2000. – 103 с.

**References:** 1. *Amiyan V.A.* Povyishenie proizvoditelnosti skvazhin (Increasing the performance of wells) / *V.A. Amiyan, A.V. Amiyan.* – Moscow: Nadra, 1986. – 196 s. 2. *E.O. Antonova* Istoriya ekspluatatsiy neftegazovyih ob'ektov v Rossii i za rubezhom (The history of running oil and gas projects in Russia and abroad) / *E.O. Antonova., E.M. Bradman.* – Moscow: Nadra, 2005. – 152 s. 3. *Ibragimov L.H.* Intensifikatsiya dobyichi nefi (Intensification of oil production) / *L.H. Ibragimov, I.T. Mischenko, D.K. Chepoyants.* – Moscow: Nauka, 2000. – 415 s. 4. *Kaschavtsev V.E.* Soleobrazovanie pri dobyiche nefi (The salt formation during oil production) / *V.E. Kaschavtsev, I.T. Mischenko.* – Moscow: Orbita-M, 2004, – 432 s. 5. *Tahautdinov Sh.F.* Sovremennyye metodyi resheniya inzhenernyih zadach na pozdney stadii razrabotki nefyanogo mestorozhdeniya (Modern methods for solving engineering problems in the late stage of oil field development) / *Sh.F. Tahautdinov., N.I. Hisamutdinov.* – Moscow: VNI OENG, 2000. – 103 s.

*Поступила (Received) 13.07.15*

**Н.В. НИКОЛЕНКО**, д-р хим. наук, проф., ГВУЗ УГХТУ,  
Днепропетровск,

**И.С. САМЧИЛЕЕВ**, асп., ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск,

**А.Н. КАЛАШНИКОВА**, канд. техн. наук, асс. ГВУЗ УГХТУ,  
Днепропетровск,

**В.А. КОТОК**, канд. техн. наук, доц., ГВУЗ УГХТУ, Днепропетровск

## **ВЫБОР СПОСОБА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МОЛИБДЕНА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ**

Выполнен термодинамический и кинетический анализ процессов кислотного и щелочного извлечения молибдена на примере переработки оксидного железо-молибденового катализатора конверсии метанола. Выщелачивание проводили в условиях модельного циркуляционного реактора с неподвижной твердой фазой. Найдено, что при скорости потока растворов через слой частиц твердой фазы не менее 0,04 м/с процессы выщелачивания лимитируются стадией диффузии через слой продукта химической реакции. Впервые теоретически и экспериментально обоснован выбор оптимального реагента для выщелачивания молибдена.

**Ключевые слова:** молибдат железа, растворимость, внутридиффузионный режим, выщелачивание, катализатор, циркуляционный реактор.

**Введение.** В научной литературе и патентах описаны различные способы выделения молибдена из отработанных молибденсодержащих катализаторов. Как правило, предлагается использовать термическую возгонку триоксида молибдена при температурах выше 800 °С или растворение молибденсодержащего сырья в кислых или щелочных средах [1 – 5].

Реальное извлечение молибдена в возгон не превышает 70 %. Гидрометаллургические способы переработки молибденсодержащего сырья обеспечивают извлечение до 90 % молибдена.

Для выщелачивания предлагается использовать кислоты (серную, соляную, азотную) или растворы соды (кальцинированную, каустическую) и аммиака.

В литературе до сих пор приводятся противоречивые сведения по эффективности выщелачивания молибдена кислотными и щелочными реагентами.

Например, авторы [2, 3] установили, что из отработанных катализаторов

© Н.В. Николенко, И.С. Самчилеев, А.Н. Калашникова, В.А. Коток, 2015

гидроочистки возможно извлечь до 80 – 90 % молибдена при использовании 10 %-ных растворов карбоната натрия.

Авторы [5 – 6] исследовали возможность извлечения окисленного молибдена серной кислотой.

Установлено, что использование кислоты позволяет разрушить структуру отработанного катализатора и достичь достаточно высокого извлечения молибдена. К недостаткам сернокислотного разложения относят, как правило, большой расход кислоты, потребность в кислотостойком оборудовании и высокую энергоемкость процесса, вызванную высокой температурой проведения процесса выщелачивания. Для интенсификации кислотного разложения молибденитового концентрата авторы [7] предложили использовать автоклавное выщелачивание молибдена раствором азотной кислоты с последующей фильтрацией и промывкой остатка в виде молибденовой кислоты.

Высокоселективными по сравнению с кислотным разложением являются схемы, в которых молибден выделяется аммиачным раствором в форме молибдата аммония. По данным авторов [3], раствор аммиака быстро растворяет триоксид молибдена, обеспечивая высокую степень извлечения. Однако помимо триоксида молибдена в отработанном катализаторе содержатся молибдаты, которые малорастворимы в растворе аммиака. В связи с этим авторы [10] полагают, что наиболее целесообразно извлечение молибдена растворами щелочи, которые легко разлагают молибдаты. По данным их исследований вместо водных растворов следует использовать расплавы гидроксидов щелочных металлов, что позволяет значительно интенсифицировать процесс вскрытия отработанных катализаторов.

Анализ рассмотренных литературных источников показал, что выбор наилучшего способа извлечения молибдена на основании представленной информации невозможен, поскольку исследования проводили в различных условиях и с различными сырьевыми источниками. Поэтому целью настоящей работы была выбрана задача сравнительного анализа процессов кислотного и щелочного извлечения молибдена на примере переработки оксидного железо-молибденового катализатора конверсии метанола. По химическому составу этот катализатор представляет собой смесь молибдата железа(III) с триоксидом молибдена. В процессе эксплуатации молибдат железа частично разлагается, а триоксид молибдена необратимо теряется по причине сублимации. В настоящей работе изучены термодинамика и кинетика процесса химического разложения молибдата железа растворами серной кислоты, со-

ды, щелочи и аммиака. В приближении модели «сжимающегося ядра» определены оптимизирующие условия процесса выщелачивания молибдена и выбран оптимальный реагент.

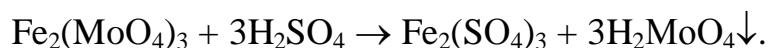
**Методика экспериментов.** В экспериментах использовали гранулированный методом полусухого прессования молибдат железа(III) стехиометрического состава. Синтез молибдата железа проводили способом постепенного добавления раствора нитрата железа (III) к интенсивно перемешиваемому пропеллерной мешалкой раствору молибдата натрия. Полученную суспензию фильтровали, высушивали при температуре 110 °С и перетирали в порошок. Порошок прессовали при нагрузке в 5 кгс/см<sup>2</sup>.

Спрессованный молибдат железа измельчали и отсеивали на сите с целью отбора частиц с размерами 1 ÷ 3 мм. Затем гранулированный порошок для повышения прочности частиц молибдата железа прокачивали при температуре 500<sup>0</sup>С в течение 24 часов.

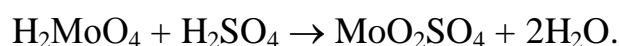
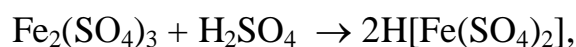
Исследования проводили в модельном циркуляционном реакторе с неподвижной твердой фазой. Навеску гранулированного молибдата железа массой 1,00 г помещали в трубку реактора с внутренним диаметром 10 мм и фиксировали с двух сторон пористыми полимерными фильтрами. Объем жидкой фазы модельного реактора составлял 50 см<sup>3</sup>. Раствор прокачивали насосом через слой зерен молибдата железа с объемной скоростью 0,2 л/мин (0,042 м/с). Все исследование проводили при температуре 16 ± 1 °С. Содержание Мо (VI) и Fe (III) в растворах определяли фотометрически.

**Результаты и их обсуждение.** С целью сравнительного анализа теоретически и экспериментально исследовали процессы химического разложения молибдата железа, как основного компонента отработанного железомолибденового катализатора.

**Сернокислотное разложение молибдата железа.** Суть сернокислотного разложения молибдата железа описывается химической реакцией:



При избытке серной кислоты также следует учитывать реакции комплексообразования ионов Fe(III) и растворимость молибденовой кислоты:



Согласно этим реакциям, для разделения молибдена и железа необходимо отделить осадок  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  и отмыть его от примеси сульфата железа. Оптимизация этих процессов с целью достижения максимальной степени извлечения молибдена возможна на основании данных диаграмм растворимости, построенных в координатах  $\lg S(\text{pH})$ , где  $S$  – концентрация насыщенных растворов [5, 9].

Согласно рис. 1 (кривая 6), в условиях равновесия и отсутствия в растворе сульфат-ионов наиболее стабильной твердой фазой является молибдат железа. В растворах с  $\text{pH} < 1,5$  осадки гидроксида железа не образуются, а осадок  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , хотя и растворяется с уменьшением  $\text{pH}$ , но остается довольно малорастворимым: содержание молибдат-ионов в растворе поддерживается на уровне  $10^{-6} \div 10^{-3}$  моль/л.

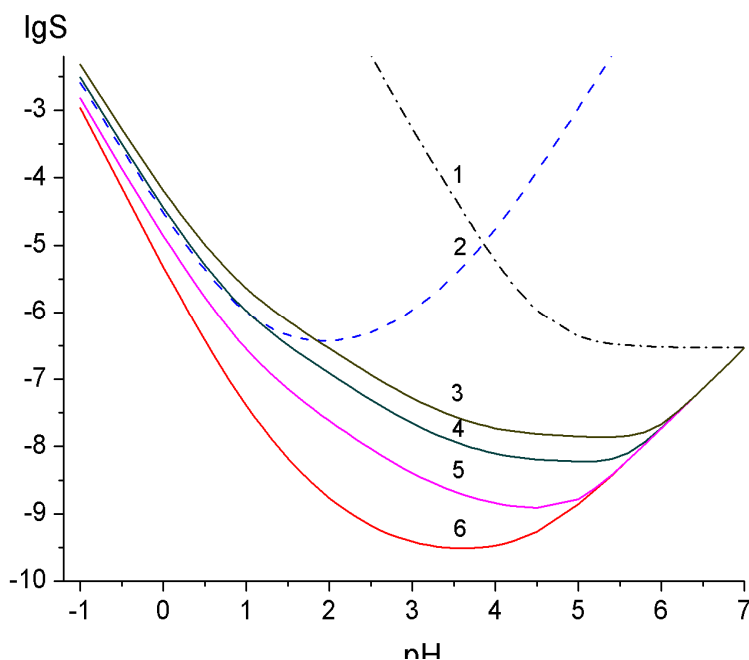


Рис. 1 – Фрагмент диаграммы растворимости осадков: 1 –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 2 –  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , 3 – 6  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  в водных растворах при комнатной температуре и содержании  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : 3 – 3,0, 4 – 1,0, 5 – 0,1, 6 – 0 (моль/л).

С ростом кислотности раствора растворимость  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  увеличивается, но даже при  $\text{pH} = 0$  остается на уровне  $10^{-5}$  моль/л. При этом осадок  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  не образуется, так как не достигается его значение  $PP$  по причине низких концентраций молибдат-ионов в насыщенном растворе молибдата железа. Очевидно, что в таких условиях кислотное разложение молибдата железа, например, азотной или соляной кислотами практически нецелесообразно, так как никакого разделения железа и молибдена не достигается.

Этот вывод кардинально меняется в случае использования для разложения молибдата железа серной кислоты.

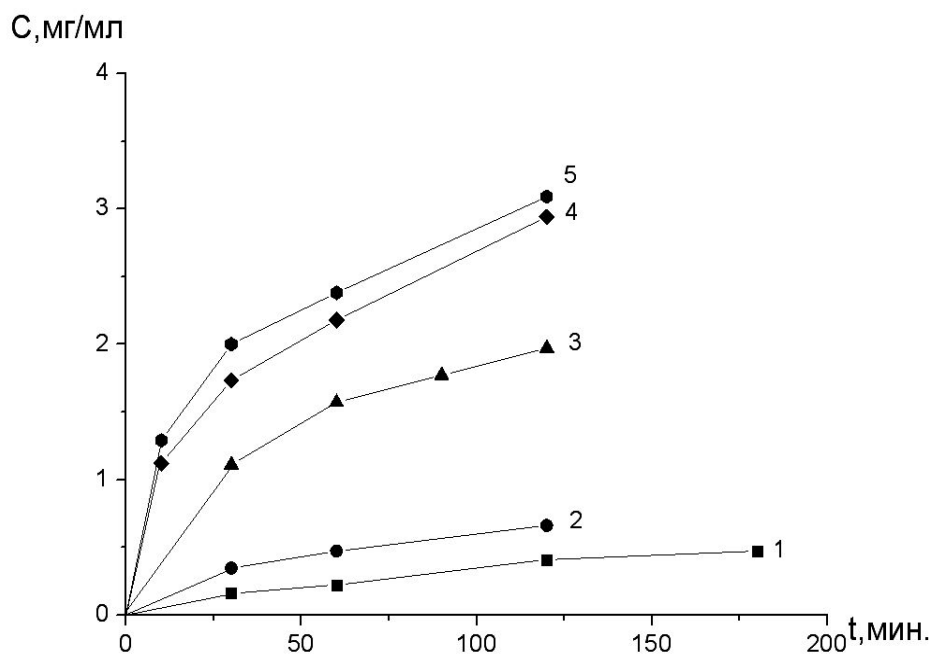
На рис. 1 (кривые 3 – 5) показаны диаграммы растворимости молибдата железа при различном содержании в растворах сульфат-ионов. Расчеты показывают, что при  $C > 0,8$  моль/л кривые растворимостей молибденовой кислоты и молибдата железа пересекаются и поэтому возможна ситуация, когда растворимость осадка гидратированного триоксида молибдена становится меньше растворимости молибдата железа. Это означает, что по мере кислотного разложения молибдата железа высвобождающиеся молибдат-ионы будут связываться в осадок  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , сдвигая тем самым равновесие реакции растворения  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  вправо.

Таким образом, данные термодинамического анализа показывают, что сернокислотное разложение молибдата железа возможно при условии, что концентрация сульфат-ионов поддерживается на уровне не менее 0,8 моль/л и кислотность раствора не снижается ниже  $\text{pH} = 1$ . Следует учитывать, что использование растворов серной кислоты с концентрациями 0,8 моль/л не рационально по причине растворения  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , а, значит, и снижения селективности процесса выщелачивания. Поэтому наиболее оптимальным представляется использование для выщелачивания 0,1 М растворов серной кислоты в смеси с избытком сульфата натрия или аммония.

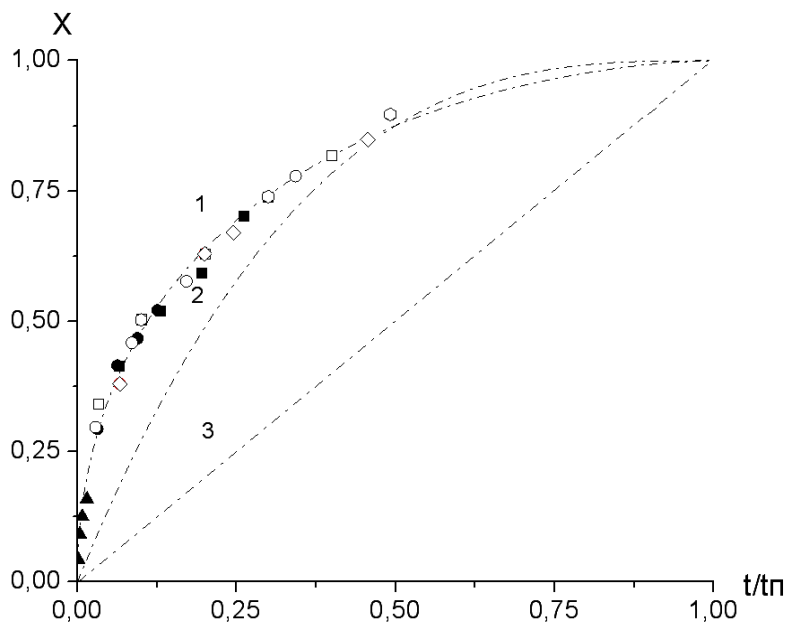
Следует учитывать, что растворимости осадков, как и эффективность гетерогенного процесса химического разложения, определяется не только термодинамическими, но и кинетическими факторами химических реакций и процессов массопереноса. Например, кислотное разложение молибдата железа может быть сильно заторможено по причине образования на его поверхности осадка  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Поскольку теоретически определить степень влияния этого процесса на эффективность растворения  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  невозможно, то представляло интерес экспериментально исследовать процессы растворения в системе  $\text{Fe}^{3+} - \text{MoO}_4^{2-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}^+$ .

На рис. 2а представлены результаты исследований кинетики кислотного разложения молибдата железа растворами серной кислоты. Во всех экспериментах наблюдали закономерное увеличение концентрации ионов железа в растворах по мере увеличения продолжительности выщелачивания.

Установлено, что такие факторы, как увеличение температуры, концентрации серной кислоты и сульфата натрия, также способствуют росту степени извлечения ионов железа из твердой фазы молибдата железа в раствор.



а



б

Рис. 2 – Результаты исследования кинетики сернокислотного разложения молибдата железа: а) кинетические кривые выщелачивания железа растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2, 3) и смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1, 4 и 5): 1 – смесь 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1,0 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2 – 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3 – 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4 – смесь 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1,0 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 5 – смесь 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 2,0 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; б) сопоставление экспериментальных данных по извлечению железа растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с теоретическими зависимостями  $X(t/t_n)$  при лимитирующих стадиях диффузии через слой продукта (1), химической реакции (2) и внешней диффузии (3).

Исключение составили данные по разложению молибдата железа в смесях 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с сульфатом натрия (рис. 2а, кривые 1 и 2). Установлено, что



в таких растворах степень извлечения не возрастает за счет связывания ионов железа в сульфатные комплексы, а, наоборот, уменьшается.

Объяснение этих данных было найдено при измерении кислотности растворов: добавление к 0,1 М раствору  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сульфата натрия обуславливает увеличение рН до 1,6 ед. по причине связывания части  $\text{H}^+$  в малодиссоциирующие ионы  $\text{HSO}_4^-$ . Поскольку согласно термодинамическим расчетам, кислотное разложение молибдата железа возможно при  $\text{pH} \leq 1$  и концентрации сульфат-ионов не менее 0,8 моль /л, то снижение степени извлечения железа при  $\text{pH} = 1,6$  является закономерным результатом.

Опыты по извлечению железа с использованием более кислых растворов сульфата натрия показали резкое увеличение степени превращения  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  по сравнению с аналогичным выщелачиванием растворами серной кислоты без добавок сульфат-ионов (рис. 2а, кривые 3 – 5). Кислотность 0,5 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии избытка  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  снижается всего лишь до 0,5 ед. рН.

Согласно данным рис. 1, при таких кислотностях и концентрации сульфат-ионов более 1 моль/л растворимость молибдата железа превышает растворимость молибденовой кислоты и поэтому реакция (1) протекает самопроизвольно до полного растворения фазы молибдата железа. Чтобы определить факторы оптимизирующего воздействия и интенсифицировать процесс кислотного разложения молибдата железа необходимы данные о лимитирующей стадии исследуемого гетерогенного процесса. Очевидно, что после образования пленки гидратированного триоксида молибдена на поверхности частиц молибдата железа процесс выщелачивания возможно рассматривать как совокупность ряда стадий диффузии и химической реакции. В приближении модели «сжимающегося ядра» время достижения заданной степени превращения может быть определено по уравнению [10]:

$$t = t_{n1}X + t_{n2}(1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X)) + t_{n3}(1 - (1 - X)^{1/3}), \quad (1)$$

где  $X$  – степень превращения твердого реагента,  $t_{n1}$ ,  $t_{n2}$  и  $t_{n3}$  – характерные времена, определяющие вклады в полную длительность процесса соответственно внешней диффузии реагента в приповерхностном слое раствора, внутренней диффузии в слое инерта и химической реакции на поверхности твердого реагента.

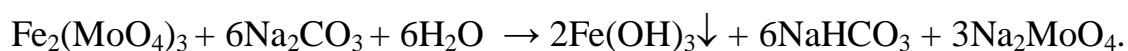
Первый, второй и третий члены этого уравнения определяют вклады, соот-

ветственно, стадий внешней диффузии реагента в приповерхностном слое раствора, внутренней диффузии в слое инерта и химической реакции на поверхности твердого реагента. Графики зависимостей  $X(t/t_n)$  для каждой стадии в отдельности показаны на рис. 4.

Там же показаны данные рис. 2 и рис. 3 кинетических исследований по выщелачиванию железа.

Как видно из рис. 2б, все экспериментальные данные по кислотному выщелачиванию железа для всего изученного диапазона концентраций хорошо совпадают с теоретической зависимостью  $X(t/t_n)$  для внутридиффузионного режима (рис. 2б, кривая 1). Такое совпадение позволяет сделать вывод, что лимитирующей стадией процесса является стадия диффузии реагентов через слой осадка молибденовой кислоты. В качестве таких реагентов следует рассматривать ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Последние в присутствии сульфат-ионов могут заменить часть своей сольватной оболочки на ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , образуя с ними координационную связь. Поскольку более крупные ионы обладают при прочих равных условиях меньшей подвижностью, то можно высказать предположение, что лимитирующей стадией кислотного разложения молибдата железа является диффузия ионов  $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$  или  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$  в слое инерта – осадка молибденовой кислоты.

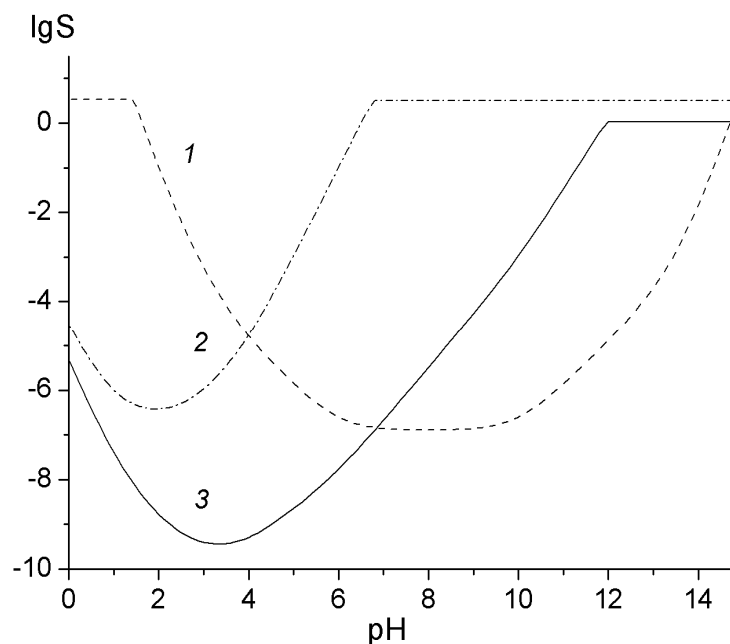
**Разложение молибдата железа растворами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .** Как известно, в водных растворах карбонат-ионы подвергаются гидролизу с образованием ионов  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{OH}^-$ . В их концентрированных растворах содержание  $\text{OH}^-$ -ионов может увеличиваться до  $10^{-2}$  моль/л. Поэтому суммарная реакция химического превращения молибдата железа в растворе соды может быть представлена в виде:



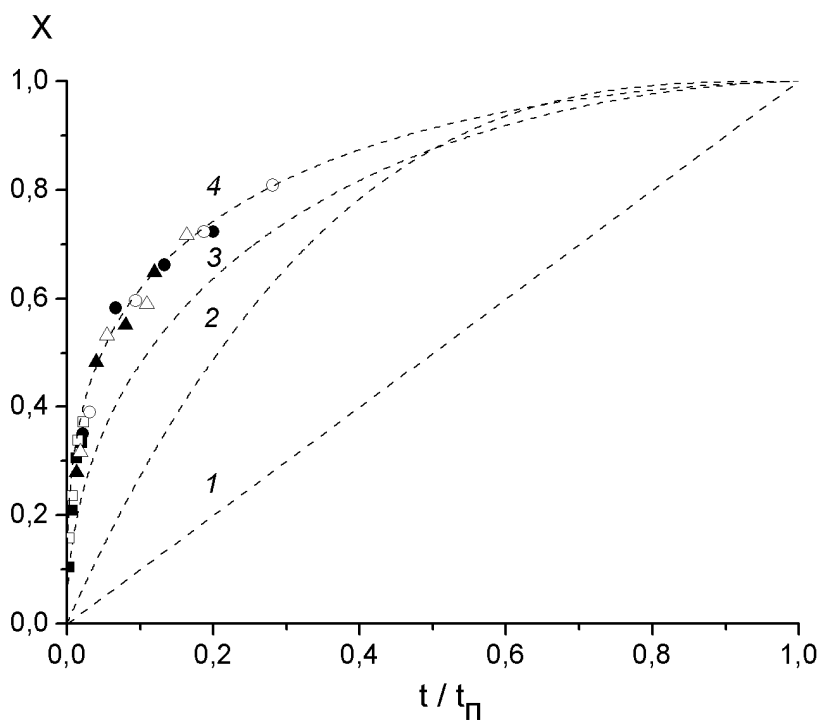
Очевидно, что эта реакция позволяет разделить ионы железа и молибдена за счет образования малорастворимого осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и относительно высокой растворимости  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Согласно диаграммам растворимости рассматриваемых осадков (рис. 3а), наибольшую растворимость  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  возможно обеспечить в щелочных растворах.

При условии  $\text{pH} > 7$  наиболее стабильной твердой фазой становится  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , а осадок  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  полностью растворяется. Исследования кинетики содового разложения молибдата железа 0,1 ÷ 1,0 М растворами соды показали, что по мере увеличения продолжительности выщелачивания и concentra-

ции соды степень извлечения молибдена закономерно увеличивается.



а



б

Рис. 3 – Диаграммы растворимости: а – осадков  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (1),  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  (2),  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (3), б – сопоставление экспериментальных данных по выщелачиванию молибдена растворами соды с теоретическими зависимостями  $X(t/t_n)$  при лимитирующих стадиях внешней диффузии (1), химической реакции (2) и диффузии через слой продукта при  $C_{\text{OH}^-} = \text{const}$  (3) и диффузии через слой продукта при  $C_{\text{OH}^-} = f(X)$  (4).

Для определения лимитирующей стадии процесса нами были построены теоретические зависимости  $X(t/t_n)$  по уравнению (1) для стадий химической реакции, внешней и внутренней диффузии (рис. 3б, кривые 1 – 3). Сопоставление экспериментальных данных с теоретическими зависимостями  $X(t/t_n)$  показало, что они не совпадают ни с одной из кривых  $X(t/t_n)$  даже в предположении, что в ходе выщелачивания изменяются лимитирующие стадии процесса. По нашему мнению, основной причиной наблюдаемого несоответствия закономерностей содового выщелачивания модели «сжимающегося ядра» является то, что концентрация выщелачиваемого реагента (а именно ОН-ионов, которые образуются в результате гидролиза ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ ) не остается постоянной, как это требуют условия модели. Дело в том, что равновесие реакции гидролиза зависит от степени превращения молибдата железа, поскольку в результате выщелачивания в растворе накапливаются ионы  $\text{HCO}_3^-$ , влияющие на степень гидролиза карбонат-ионов. Используя выражение для константы гидролиза и выразив концентрацию  $\text{HCO}_3^-$  через степень превращения молибдата железа и безразмерный радиус его частиц ( $z = R/R_0$  и  $X = 1 - z^3$ ), концентрацию ОН-ионов можно описать уравнением:

$$C_{\text{OH}^-} = \alpha \frac{C_0}{1 - z^3}, \quad (2)$$

где  $C_0$  – начальная концентрация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\alpha$  – константа для данных условий эксперимента, которая объединяет константу гидролиза, коэффициенты активности ионов, массу молибдена в навеске разлагаемого молибдата железа, объем раствора и молярную массу молибдата железа.

С учетом формулы (2) нами были получены новые уравнения, описывающие время достижения заданной степени превращения в приближении модели «сжимающегося ядра» при условии  $C_{\text{OH}^-} = f(X)$ :

- для внешнедиффузионного режима:

$$\frac{t}{t_n} = 1 - 2(1 - X) + (1 - X)^2, \quad (3)$$

- для внутридиффузионного режима:

$$\frac{t}{t_n} = 1 - 1,25(1 - X)^2 + 1,5(1 - X)^{5/3} + 2,5(1 - X) - 3,75(1 - X)^{2/3}, \quad (4)$$

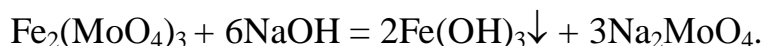
- для кинетического режима:

$$\frac{t}{t_{\text{п}}} = 1 - \frac{4}{3}(1 - X)^{1/3} + \frac{1}{3}(1 - X)^{4/3}, \quad (5)$$

Сопоставление экспериментальных данных рис.4а по выщелачиванию молибдена растворами соды с новыми зависимостями  $X(t/t_{\text{п}})$  показало, что они совпадают только с  $X(t/t_{\text{п}})$ -кривой для лимитирующей стадии внутренней диффузии (рис. 3б, кривая 4).

Таким образом, в условиях проточного реактора при скорости движения раствора не менее 0,04 м/с лимитирующей стадией процесса содового выщелачивания молибдена из молибдата железа является стадия диффузии реагентов через слой осадка гидроксида железа. Очевидно, что в качестве таких реагентов следует рассматривать ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  или  $\text{CO}_3^{2-}$ . Учитывая, что радиус иона  $\text{MoO}_4^{2-}$  (0,345 нм) в 2,3 раза больше радиуса гидроксид-иона (0,153 нм) и в 1,3 раза больше радиуса карбонат-иона (0,26 нм), можно предположить, что наименьшей подвижностью обладают ионы  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

**Разложение молибдата железа растворами щелочи.** Разложение молибдата железа щелочью описывается уравнением:



На рис. 4 представлены результаты проведенных исследований по кинетике извлечения молибдена из молибдата железа растворами NaOH.

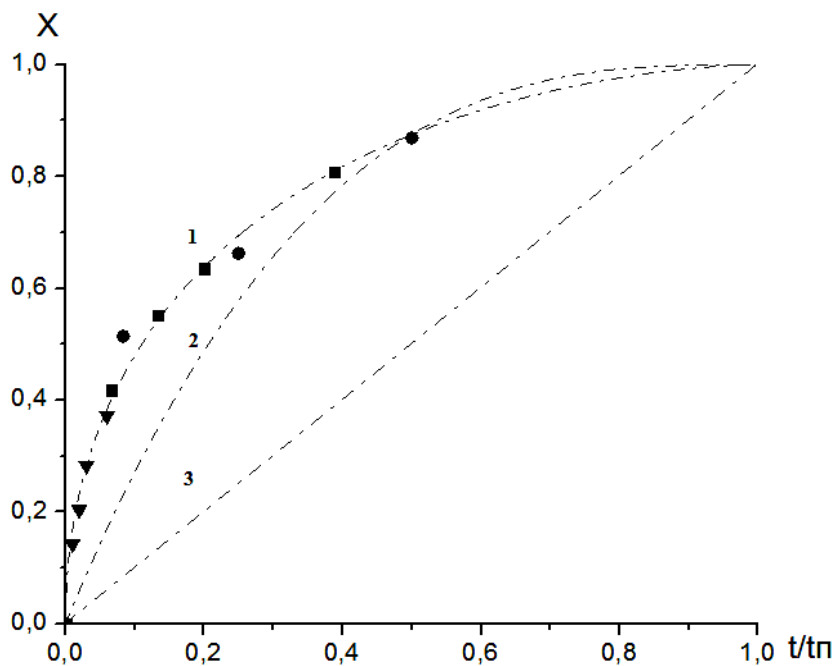
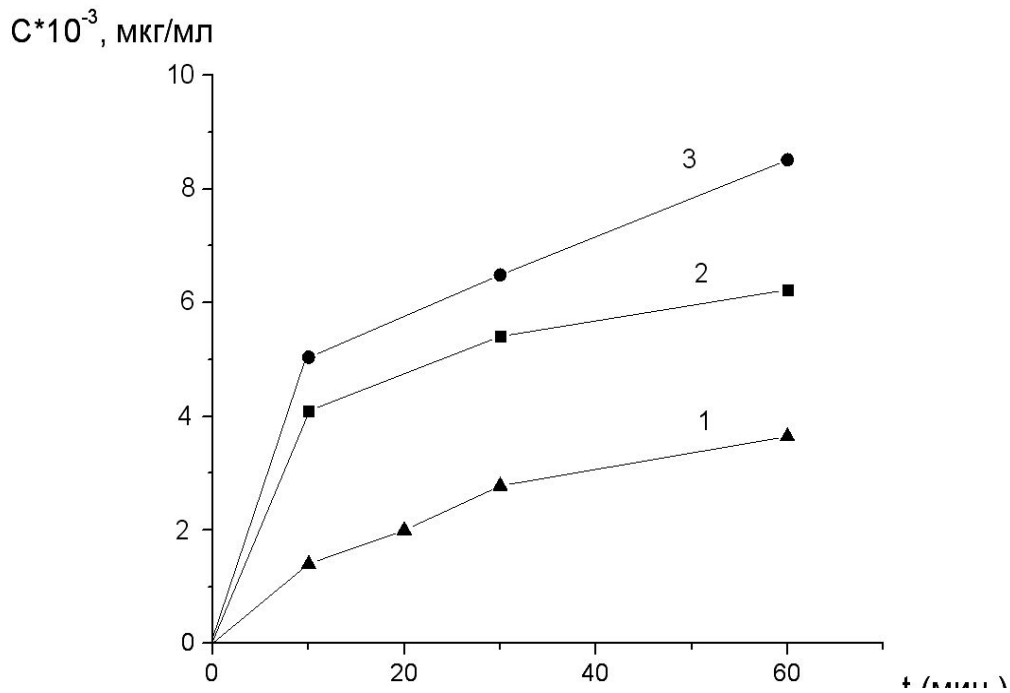
Установлено, что экспериментальные данные по выщелачиванию молибдена растворами щелочи для всех изученных концентраций хорошо совпадают с теоретической зависимостью  $X(t/t_{\text{п}})$  для внутридиффузионного режима в приближении классической модели «сжимающегося ядра». Такое совпадение позволяет сделать вывод, что лимитирующей стадией процесса извлечения молибдена во всем изученном концентрационном диапазоне является стадия диффузии реагентов через слой инерта – гидроксида железа [4].

Следует отметить, что модель исследуемого процесса включает, как минимум, стадии диффузии двух реагентов – гидроксид-ионов и молибдат-ионов.

К сожалению, данные рис. 5 не позволяют получить ответ на вопрос, диффузия какого иона является скоростью определяющим процессом.

Учитывая, что радиус иона  $\text{MoO}_4^{2-}$  в 2,3 раза больше радиуса гидроксид-иона, можно предположить, что лимитирующей стадией процесса должна являться диффузия молибдат-ионов в слое инерта на поверхности зерна ка-

а

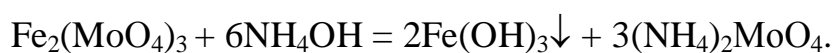


б

Рис. 4 – Результаты исследования кинетики щелочного разложения молибдата железа: а – кинетические кривые выщелачивания молибдена растворами NaOH с концентрациями 0,1 (1), 0,5 (2) и 1,0 (3) моль/л; б – Сопоставление экспериментальных данных по извлечению молибдена растворами NaOH с теоретическими зависимостями  $X(t/t_n)$  при лимитирующих стадиях диффузии через слой инерта (1), химической реакции (2) и внешней диффузии (3).

**Разложение молибдата железа растворами аммиака.** Разложение

молибдат железа в аммиачных средах описывается уравнением:



Результаты исследований кинетики извлечения молибдена из молибдата железа растворами  $\text{NH}_4\text{OH}$  показаны на рис. 5.

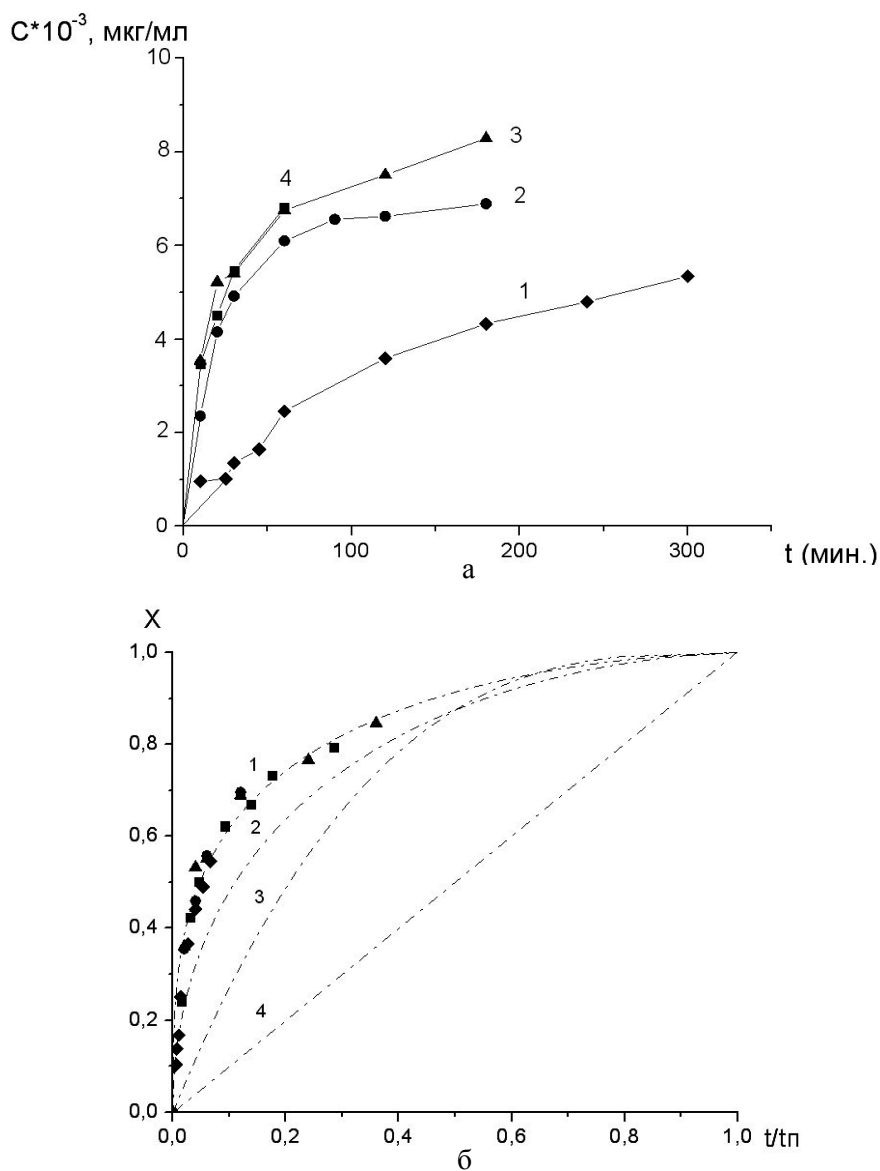


Рис. 5 – Результаты исследования кинетики аммиачного разложения молибдата железа: а – кинетические кривые выщелачивания молибдена растворами  $\text{NH}_4\text{OH}$  с концентрациями 0,18 (1), 0,9 (2), 1,8 (3) и 9,0 (4) моль/л; б – сопоставление экспериментальных данных по аммиачному выщелачиванию молибдена с теоретическими зависимостями  $X(t/t_n)$  при лимитирующих стадиях диффузии через слой продукта при  $C_{\text{OH}^-} = f(X)$  (1), диффузии через слой продукта при  $C_{\text{OH}^-} = \text{const}$  (2), химической реакции (3) и внешней диффузии (4).

Также как и в случае содового выщелачивания, экспериментальные дан-

ные для аммиачного выщелачивания не совпали ни с одной из теоретических кривых  $X(t/t_n)$  модели «сжимающегося ядра».

Очевидно, что в растворах аммиака, как и в растворах соды, концентрация гидроксид-ионов по мере протекания реакции химического разложения не остается постоянной. Если в растворах соды концентрация  $\text{OH}^-$ -ионов контролируется равновесием процесса гидролиза карбонат-ионов, то в растворах аммиака их содержание определяется равновесием реакции диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Используя выражение для константы диссоциации  $\text{NH}_4\text{OH}$  и выразив концентрацию ионов  $\text{NH}_4^+$  через степень превращения молибдата железа и безразмерный радиус его частиц, нами было показано, что концентрацию  $\text{OH}^-$ -ионов можно описать таким же уравнением, как и уравнение (2), с тем отличием, что  $C_0$  – начальная концентрация раствора аммиака.

Поэтому для описания кинетических данных аммиачного выщелачивания использовали уравнения (3) – (5) для модели «сжимающегося ядра» при условии  $C_{\text{OH}^-} = f(X)$ . Было найдено, что все экспериментальные точки хорошо совпадают с теоретической зависимостью  $X(t/t_n)$  для внутридиффузионного режима (рис. 5б, кр. 1).

С точки зрения общепринятых представлений в качестве лимитирующей стадии процесса следует рассматривать диффузию наиболее крупных частиц. Для аммиачного выщелачивания можно предположить, что кроме диффузии молибдат-ионов скорость процесса может контролироваться также и скоростью диффузии молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Дело в том, что концентрации молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$  и ионов  $\text{OH}^-$  в выщелачивающих растворах отличаются почти на пять порядков. Поэтому относительно высокий градиент концентрации молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$  в фазе инерта позволяет рассматривать их в качестве «средства доставки»  $\text{OH}^-$ -ионов к поверхности ядра, т.е. в зону фронта химической реакции [4].

**Сравнительный анализ способов выщелачивания молибдена.** Для сравнения эффективностей рассмотренных способов выщелачивания молибдена на рис. 6 представлены результаты сопоставления значений времени полного превращения молибдата железа с обратными концентрациями выщелачивающих реагентов.

---

Сумма радиусов ионов  $\text{NH}_4^+$  (0,159 нм) и  $\text{OH}^-$  (0,153 нм) сопоставима с радиусом ионов  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Однако отсутствие избыточного заряда на молекуле  $\text{NH}_4\text{OH}$  может существенно изменить ее скорость перемещения в матрице инерта.



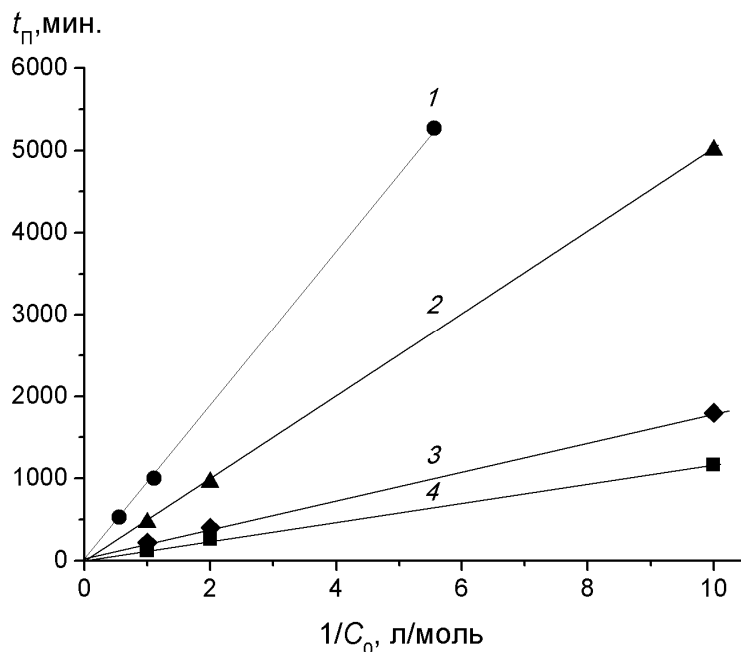


Рис. 6 – Зависимость времени полного превращения твердого реагента от обратной концентрации выщелачивающего раствора: 1 – NH<sub>4</sub>OH, 2 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 4 – NaOH.

Как известно [10], в приближении модели «сжимающегося ядра» для процесса с лимитирующей стадией диффузии через слой твердого продукта время полного превращения твердого реагента определяется уравнением:

$$t_{\text{П}} = \frac{R_0^2 n_0}{6DC_0},$$

где  $R_0$  – начальный радиус частицы твердого реагента,  $n_0$  – ее мольная плотность,  $D$  – коэффициент диффузии,  $C_0$  – концентрация реагента в ядре потока жидкой фазы.

Согласно этому уравнению, зависимость  $t_{\text{П}}(1/C_0)$  линейна и при одинаковых размерах частиц твердой фазы угол наклона такой прямой обратно пропорционален коэффициенту диффузии. Чем меньше угол наклона, тем больше значение коэффициента диффузии и, следовательно, быстрее протекает процесс выщелачивания. Установлено, что для всех изученных реагентов зависимости  $t_{\text{П}}(1/C_0)$  линейны и проходят через начало координат. Из сравнения углов наклона этих прямых следует, что эффективность (скорость) процесса разложения молибдата железа растворами реагентов с равными концентрациями изменяется в ряду: NaOH > Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > NH<sub>4</sub>OH.

Таким образом, наиболее интенсивно процесс выщелачивания молибде-

на протекает в случае использования растворов NaOH. По причине хорошей растворимости щелочи представляется возможным интенсифицировать процесс выщелачивания за счет применения ее концентрированных растворов. Однако увеличение концентрации щелочи возможно только до определенных пределов по причине возможного ухудшения качества целевого продукта из-за его загрязнения примесями железа. Согласно диаграмме растворимости (рис. 3а), с ростом pH увеличивается растворимость осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и поэтому применение для выщелачивания растворов NaOH с концентрациями выше 1 моль/л ( $\text{pH} \geq 14$ ) приведет к накоплению в растворе значительного количества примеси железа. На стадии кристаллизации молибдата натрия такая примесь соли железа также попадет в осадок, ухудшая качество получаемого реактива.

В отличие от растворов NaOH, в процессе содового выщелачивания молибдена кислотность растворов не превышает  $\text{pH} \sim 12$ .

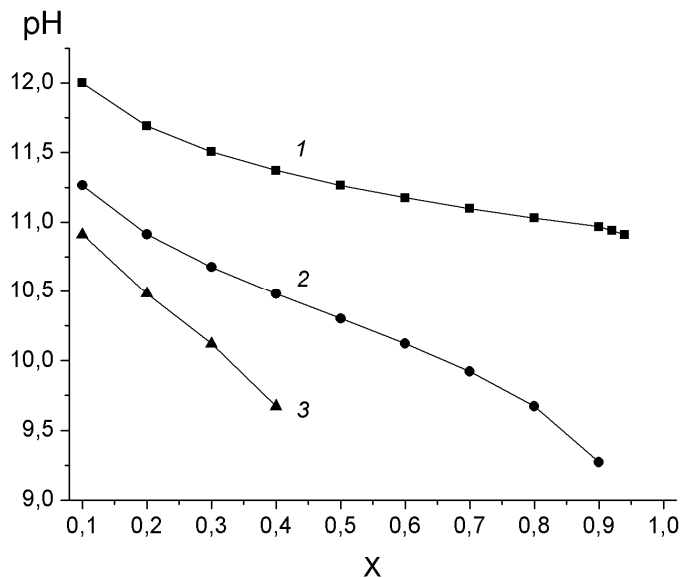
На рис. 7а показаны примеры изменения кислотности в процессе разложения молибдата железа 1,0 М растворами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при различных соотношениях массы молибдата железа и объема раствора соды.

В расчетах учитывали, что по мере протекания процесса выщелачивания в растворе накапливаются ионы  $\text{HCO}_3^-$ , которые влияют на равновесие реакции гидролиза  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а значит и на концентрацию OH-ионов. Поскольку содержание ионов  $\text{HCO}_3^-$  определяется степенью превращения молибдата железа, то данные по изменению pH были сопоставлены со степенью превращения  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Согласно рис. 7а, с ростом степени превращения молибдата железа содержание гидроксид-ионов непрерывно уменьшается и при условии  $T : Ж \geq 1 : 50$  г/мл и  $X = 1$  значение pH достигает 10,9 ед. Как следует из диаграммы растворимости гидроксида железа (рис. 3а, кривая 1), при  $\text{pH} \leq 10,9$  концентрация ионов железа остается на уровне  $\sim 10^{-6}$  моль/л.

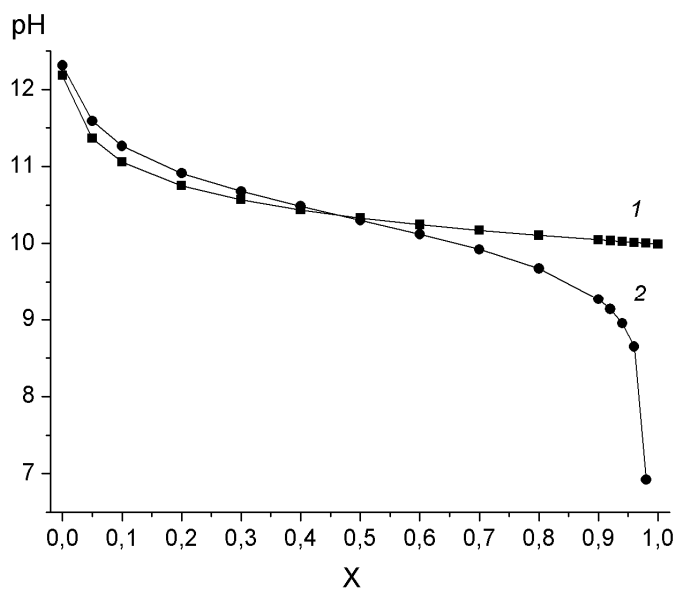
Таким образом можно сделать вывод, что применение растворов кальцинированной соды для выщелачивания молибдена из молибдата железа позволит гарантированно избежать загрязнения растворов примесью железа. Повышение концентрации раствора соды до его насыщения (при 20 °C растворимость соды в воде составляет 17,7 масс. % или 1,987 моль/л) приведет к росту pH всего лишь до 12,3 ед., что не повлияет заметным образом на содержание примеси железа.

Таким образом, сода по сравнению со щелочью представляется более выгодным реагентом для выщелачивания молибдена из железосодержащего

сырья. По окончании выщелачивания в растворе будет содержаться смесь молибдата и карбоната натрия. Очевидно, что их разделение возможно осуществить способом кислотного разложения соды и осаждения молибдена в виде малорастворимого  $\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .



а



б

Рис. 7 – Результаты расчетов изменения pH растворов в процессе выщелачивания: а – изменение pH 1,0 М растворов соды в процессе разложения молибдата железа в зависимости от степени его превращения при соотношениях Т : Ж = 1 : 50 (1), 1 : 10 (2) и 1 : 5 г/мл (3); б – изменение pH 13,5 М раствора аммиака (1) и 2,0 М раствора соды (2) в процессе разложения  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  в зависимости от степени его превращения при соотношении Т : Ж = 1 : 5.

Избежать стадии нейтрализации щелочного раствора молибдена возможно, по нашему мнению, при аммиачном выщелачивании. Согласно данным рис. 6, при использовании концентрированных растворов аммиака время полного превращения молибдата железа возможно уменьшить на порядок. На рис. 7б показано изменение рН в процессе выщелачивания молибдата железа концентрированными растворами аммиака и соды. Согласно этим данным, при соотношении Т : Ж = 1 : 5 г/мл концентрация ОН-ионов в 13,5 М растворе аммиака в процессе выщелачивания приблизительно такая же, как и в насыщенном растворе соды, а при  $X > 0,5$  становится даже больше. Резкое уменьшение рН раствора соды обусловлено ее расходом в реакции с молибдатом железа, что потребует увеличения ее содержания в процессе выщелачивания или уменьшения задаваемого соотношения Т : Ж.

По окончании аммиачного выщелачивания растворы будут содержать смесь молибдата аммония с избытком аммиака, который возможно легко отделить на стадии выпаривания растворов при их кристаллизации. Преимуществом аммиачного выщелачивания также является то, что поддержание кислотности на уровне рН ~ 10 гарантированно позволяет избежать загрязнения выщелачивающих растворов солями железа (диаграмма растворимости на рис. 3а). Также способ аммиачного выщелачивания обладает тем преимуществом, что в нем отсутствует стадия отмывки осадков от ионов натрия. Как известно, выделение из растворов и промывка осадков от примесных электролитов в промышленных условиях всегда сопровождается потерями целевого продукта. Если же переработка отработанных молибденсодержащих катализаторов осуществляется в связи их репроцессингом, т.е. получаемую соль молибдена планируется использовать в синтезе нового катализатора, то содержание в ней примеси ионов натрия является важным параметром.

Известно [11], например, что примеси ионов натрия в количестве более 0,2 масс. % обуславливают резкое уменьшение удельной поверхности железомолибденового катализатора по причине образования такого соединения, как  $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ .

Альтернативный способ кислотного разложения молибдата железа возможен при условии, что концентрация сульфат-ионов поддерживается на уровне не менее 0,8 моль/л, а кислотность раствора – не более 0,1 моль/л. Для интенсификации процесса необходимо увеличивать температуру и концентрации серной кислоты и сульфата натрия. Однако применение растворов кислоты с концентрациями выше 1 моль/л и повышение температуры нецеле-

сообразно по причине увеличения растворимости целевого продукта этого процесса – гидратированного триоксида молибдена. Следует отметить очевидный недостаток данного способа извлечения молибдена: на стадии промывки осадка образуются в большом количестве растворы разбавленной серной кислоты с примесью соли молибдена.

### **Выводы.**

По данным кинетических исследований скорость процесса разложения молибдата железа растворами реагентов с равными концентрациями изменяется в ряду:  $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{OH}$ .

Термодинамические расчеты показали, что выщелачивание молибдена из молибдата железа рационально проводить при  $\text{pH} 12 \div 13$ , поскольку при  $\text{pH} > 13$  увеличивается степень загрязнения растворов молибдена примесью железа. Также данные термодинамического анализа показали, что кислотное разложение молибдата железа азотной или соляной кислотами нецелесообразно, так как разделение железа и молибдена не достигается. Установлено, что разложение молибдата железа растворами серной кислоты возможно только при добавлении в растворы избытков сульфата натрия или аммония.

Сравнительный анализ рассмотренных способов выщелачивания молибдена с учетом оптимизации последующих стадий выделения целевого продукта (соли молибдена) показал, что лучшим реагентом следует считать концентрированный раствор аммиака.

**Список литературы:** 1. Михнев А.Д. Извлечение молибдена и никеля из отработанных катализаторов / А.Д. Михнев, Г.Л. Пашков, С.В. Дроздов // Цветные металлы. – 2000. – № 11-12. – С. 90 – 93. 2. Перехода С.П. Кинетика выщелачивания триоксида молибдена из отработанного катализатора растворами карбоната натрия / С.П. Перехода, Ю.А. Лайнер, Е.Ю. Невская // Химическая технология. – 2006. – № 11. – С. 23 – 26. 3. Medvedev A.S. Sublimation of molybdenum trioxide from exhausted catalysts employed for the purification of oil products / A.S. Medvedev, N.V. Malochkina // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2007. – Vol. 48. – P. 114 – 117. 4. Самчильев И.С. Извлечение молибдена из отработанного железо-молибденового катализатора способом “мокрого” выщелачивания / [И.С. Самчильев, И.В. Скнар, А.Н. Абрамова, Н.В. Николенко] // Вопросы химии и хим. технологии. – 2013. – № 5. – С. 155 – 162. 5. Самчильев И.С. Сернокислотный передел отработанного железо-молибденового катализатора. Термодинамический и кинетический анализ процесса выщелачивания / [И.С. Самчильев, А.Е. Курпкина, Н.В. Николенко, А.О. Костынюк] // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – № 2. – С. 43 – 49. 6. Абрамов А.А. Обогащение руд цветных металлов / А.А. Абрамов, С.Б. Леонов. – М.: Недра, 1991. – 407 с. 7. Никитина Л.С. Разложение молибденитовых продуктов азотной кислотой / Л.С. Никитина // Цветные металлы. – 1983. – № 4. – С. 64 – 71. 8. Кушхов Х.Б. Извлечение молибдена и других ценных компонентов из отработанных катализаторов нефтепереработки / Х.Б. Кушхов, Д.Л. Шогенова, З.А. Жаникаева // ISSN2079-0821. Вісник НТУ «ХПІ». 2015. № 50 (1159)

Новые технологии в науке о Земле: II Всерос. науч.-практ. конф., 07-12 сент. 2012 г.: материалы конф. – Нальчик, 2012. – С. 238 – 243. **9.** *Nikolenko N.V.* The calculation of the thermodynamic equilibrium in  $\text{Fe}^{3+} / \text{MoO}_4^{2-} / \text{H}^+(\text{OH}^-) / \text{H}_2\text{O}$  system and determination of reasonable conditions for iron molybdate deposition / [N.V. Nikolenko, A.O. Kostynjuk, Yu.V. Kalashnikov, E.A. Chemeris] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 85. – № 12. – P. 1814 – 1819. **10.** *Царева З.М.* Теоретические основы химической технологии / З.М. Царева, Е.И. Орлова. – К.: Вища школа, 1986. – 271 с. **11.** *Ivanov K.* Oxidation of methanol on sodium modified Mo-based catalysts / [K. Ivanov, S. Krustev, P. Litcheva, I. Mitov] // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2000. – Vol. 130. – Part 4. – P. 3597 – 3602.

**References:** **1.** *Mihnev A.D.* Izvlechenie molibdena i nikelja iz otrabotannyh katalizatorov (The extraction nickel and molybdenum from waste catalyst) / A.D. Mihnev, G.L. Pashkov, S.V. Drozdov // Cvetnye metally. – 2000. – № 11-12. – S. 90 – 93. (in Russian). **2.** *Perehoda S.P.* Kinetika vyshhelachivaniya trioksida molibdena iz otrabotannogo katalizatora rastvorami karbonata natrija (Leaching kinetics molybdenum trioxide from waste catalyst by sodium carbonate solutions) / S.P. Perehoda, Ju.A. Lajner, E.Ju. Nevskaja // Himicheskaja tehnologija. – 2006. – № 11. – S. 23 – 26. (in Russian). **3.** *Medvedev A.S.* Sublimation of molybdenum trioxide from exhausted catalysts employed for the purification of oil products / A.S. Medvedev, N.V. Malochkina // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2007. – Vol. 48. – P. 114 – 117. **4.** *Samchileev I.S.* Izvlechenie molibdena iz otrabotannogo zhelezo-molibdenovogo katalizatora sposobom “mokrogo” vyshhelachivaniya (Molybdenum extraction from waste iron-molybdenum catalyst by means of “wet” leaching) / [I.S. Samchileev, I.V. Sknar, A.N. Abramova, N.V. Nikolenko] // Voprosy himii i him. tehnologii. – 2013. – № 5. – S. 155 – 162. (in Russian). **5.** *Samchileev I.S.* Sernokislotnyj peredel otrabotannogo zhelezo-molibdenovogo katalizatora. Termodinamicheskij i kineticheskij analiz processa vyshhelachivaniya (Sulfuric treatment waste iron-molybdenum catalyst. Thermodynamic and kinetic analysis of leaching process) / [I.S. Samchileev, A.E. Kirpikina, N.V. Nikolenko, A.O. Kostynjuk] // Voprosy himii i himicheskoi tehnologii. – 2014. – № 2. – S. 43 – 49. (in Russian). **6.** *Abramov A.A.* Obogashhenie rud cvetnyh metallov (Concentration of colored metals) / A.A. Abramov, S.B. Leonov. – Moscow: Nedra, 1991. – 407 s. (in Russian). **7.** *Nikitina L.S.* Razlozhenie molibdenitovyh produktov azotnoj kislotoj (The decomposition of molybdenite products by nitric acid) / L.S. Nikitina // Cvetnye metally. – 1983. – № 4. – S. 64 – 71. (in Russian). **8.** *Kushhov H.B.* Izvlechenie molibdena i drugih cennyh komponentov iz otrabotannyh katalizatorov neftepererabotki (The molybdenum extraction and other costly components from waste catalyst for oil refining) / H.B. Kushhov, D.L. Shogenova, Z.A. Zhanikaeva // Novye tehnologii v nauke o Zemle: II Vse-ros. nauch.-prakt. конф., 07-12 сент. 2012 г.: materialy конф. – Nal'chik, 2012. – S. 238 – 243. (in Russian). **9.** *Nikolenko N.V.* The calculation of the thermodynamic equilibrium in  $\text{Fe}^{3+} / \text{MoO}_4^{2-} / \text{H}^+(\text{OH}^-) / \text{H}_2\text{O}$  system and determination of reasonable conditions for iron molybdate deposition / [N.V. Nikolenko, A.O. Kostynjuk, Yu.V. Kalashnikov, E.A. Chemeris ] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 85, № 12. – P. 1814 – 1819. **10.** *Careva Z.M.* Teoreticheskie osnovy himicheskoi tehnologii (Theoretical basis of chemical technology) / Z.M. Careva, E.I. Orlova. – Kyiv: Vyshha shkola, 1986. – 271 s. (in Russian). **11.** *Ivanov K.* Oxidation of methanol on sodium modified Mo-based catalysts / K. Ivanov, S. Krustev, P. Litcheva, I. Mitov // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2000. – Vol. 130. – Part 4. – P. 3597 – 3602.

*Поступила (Received) 09.07.15*

**Т.О. ОВСЯННИКОВА**, ст. виклад., НТУ «ХПІ»,  
**Л.В. КРИЧКОВСЬКА**, д-р біол. наук, проф., НТУ «ХПІ»,  
**В.Л. ДУБОНОСОВ**, ст. наук. співроб., НТІ ТТР, Харків

## **ВПЛИВ МОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ НА МОРФОЛОГІЧНІ, КУЛЬТУРАЛЬНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ХЛІБОПЕКАРСЬКИХ ДРІЖДЖІВ, ЗБАГАЧЕНИХ МІКРОЕЛЕМЕНТАМИ**

У статті представлений огляд літератури й власні спостереження, що стосуються використання молочної кислоти у виробництві хлібопекарських дріжджів, збагачених йодом і селеном. Метою роботи є вивчення впливу молочної кислоти на їх морфологію й культуральні властивості дріжджів, що збагачені йодом і селеном а також на фізико-хімічні показники (піднімальну силу, ферментативну активність, кислотність і стійкість дріжджів при зберіганні). Зроблені висновки про можливість використання молочної кислоти при виробництві хлібопекарських дріжджів, збагачених мікроелементами.

**Ключові слова:** хлібопекарські дріжджі, молочна кислота, йодид калію, селеніт натрію, піднімальна сила, ферментативна активність, кислотність, стійкість.

### **Вступ.**

У цей час особливе значення набуває проблема корекції складу їжі, одним із шляхів розв'язку якої є використання в якості складових харчових раціонів фізіологічно активних інгредієнтів. Рядом авторів розроблені хлібопекарські дріжджі з підвищеним вмістом йоду та селену, на основі яких випікаються нові сорти хлібобулочних виробів [1, 2].

Також перспективним є використання речовин, які здатні підсилити рівень накопичення мікроелементів дріжджовою клітиною без їх збільшеного додавання в живильне середовище. Нами в якості такої речовини була випробувана молочна кислота.

**Метою дослідження** є вивчення впливу молочної кислоти на морфологію й культуральні властивості дріжджів, збагачених йодом і селеном, а також на фізико-хімічні показники (піднімальну силу, ферментативну активність, кислотність і стійкість дріжджів при зберіганні).

### **Матеріали та методи.**

У дослідженні було використано дріжджі *Saccharomyces cerevisiae*, штам LK 14 з музею культур Харківського дріжджового заводу у вигляді дріжджівово-

вого молока.

У дріжджове молоко вводилися йодид калію (ГОСТ 4232-74), селеніт натрію (ТУ 6-09-17-209-88) і молочна кислота (ГОСТ 490-2006) у кількості 2 – 6 % до сухої речовини (СР) дріжджів. У якості контрольної проби застосовувалося дріжджове молоко без яких-небудь добавок.

При виконанні роботи використовувалися наступні методи: морфологічний стан дріжджів визначали шляхом мікроскопічного аналізу препарату типу «роздавлена крапля» у затемненому полі зору з об'єктивом Х40, процентний вміст мертвих клітин у пресованих хлібопекарських дріжджах визначали шляхом фарбування краплі дріжджової суспензії розчином метиленової сині (1 : 5000). Для оцінки фізико-хімічних властивостей хлібопекарських дріжджів використовували методи визначення кислотності, піднімальної сили, ферментативної активності й стійкості [2].

#### **Експериментальні дані та їх обробка.**

Для визначення впливу молочної кислоти на морфологію дріжджів і вміст мертвих клітин у них, були приготовлені наступні модельні зразки дріжджів: проба 1 (контроль), проба 2 (збагачені йодом і селеном без молочної кислоти), проба 3 (збагачені йодом, селеном і молочною кислотою). Через 1 годину проводили мікроскопічний аналіз дріжджів і був зроблений підрахунок мертвих клітин. Результати представлено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Вплив молочної кислоти на вміст мертвих клітин у хлібопекарських пресованих дріжджах

Вміст мертвих клітин, %		
Проба 1	Проба 2	Проба 3
Контроль	Дріжджі, збагачені йодом і селеном	Дріжджі з молочною кислотою, збагачені йодом і селеном
0,8 ± 0,08	0,7 ± 0,03	0,7 ± 0,03

Аналіз отриманих даних показав, що у всіх пробах кількість мертвих клітин не перевищує 1 %, що свідчить про відсутність негативного впливу молочної кислоти на дріжджові клітини.

При посіві на щільне живильне середовище всі процеси життєдіяльності мікроорганізмів протікають найбільш інтенсивно при оптимальних умовах усіх факторів. Якщо ж хоча б один фактор буде перебувати нижче мінімуму, організм не зможе нормально розвиватися навіть при оптимальному співвідношенні інших факторів. Опис колоній, що вирости на щільному живильному середовищі наведено в таблиці 2.



Таблиця 2 – Культуральні властивості хлібопекарських дріжджів

Показник	Звичайні дріжджі	Збагачені дріжджі	Збагачені дріжджі з молочною кислотою
Форма	неправильна		
Розмір			
< 1 мм	21	35	34
1 – 2 мм	8	14	12
2 – 3 мм	4	5	5
Колір	кремового відтінку		
Рельєф	з піднятим центром		
Прозорість	непрозорі		
Поверхня	гладка блискуча		
Характер країв	рівні		
Структура	дрібнозерниста		
Консистенція	у вигляді мазі		
Загальна кількість колоній в 9 розведеннях	32	44	43

Аналіз таблиці показує, що кількість колоній при посіві збагачених дріжджів з молочною кислотою залишається таким, як і при посіві збагачених дріжджів, але значно більше, чим при посіві звичайних дріжджів.

Це пояснюється наявністю іонів калію в складі йодиду калію, які стимулюють життєдіяльність клітин, а також наявністю молочної кислоти, яка пригнічує ріст сторонньої мікрофлори, яка може стримувати ріст дріжджів.

Присутність добавок не вплинуло на морфологічні властивості дріжджів, що говорить про те, що видові характеристики використовуваної раси хлібопекарських дріжджів не змінилися.

Хлібопекарські дріжджі є біологічним розпушувачем і їм належить провідна роль у формуванні якості хліба, тому підвищення піднімальної сили є однією з головних завдань дріжджового виробництва.

Нами був вивчений вплив молочної кислоти на піднімальну силу хлібопекарських дріжджів.

Результати дослідження представлено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Вплив молочної кислоти на піднімальну силу хлібопекарських пресованих дріжджів

Проба	Піднімальна сила, хв
ГОСТ 171-81	Не більш 70
Контрольний зразок	37
Дріжджі, збагачені йодом і селеном	39
Дріжджі, збагачені йодом і селеном у присутності молочної кислоти	39

Одним з показників якості дріжджів є кислотність. Були вивчені показники кислотності дріжджів у день випуску, на 12-ту й 25-ту добу в усіх зразках, які потім порівняли з ГОСТ 171-81. У ГОСТ представлені показники кислотності в день випуску й на 12-ту добу зберігання, а нами додатково визначалася кислотність й на 25-ту добу зберігання. Результати досліджень представлено в таблиці 4.

Таблиця 4 – Дослідження кислотності хлібопекарських дріжджів

Найменування показника	Проба	Строки зберігання, діб		
		У день випуску	На 12-ту добу	На 25-ту добу
Кислотність, мг оцтової кислоти на 100 г продукту	ГОСТ 171-81	Не більш 120	Не більш 360	–
	Контроль	$74 \pm 0,3$	$91 \pm 0,2$	$109 \pm 0,9$
	Дріжджі, збагачені йодом і селеном	$78 \pm 0,7$	$95 \pm 0,3$	$113 \pm 0,8$
	Дріжджі, збагачені йодом і селеном у присутності молочної кислоти	$80 \pm 0,6$	$98 \pm 0,3$	$119 \pm 0,8$

Дані таблиці показують, що кислотність дріжджів у процесі зберігання зросла з  $74 \pm 0,3$  мг / 100 г до  $109 \pm 0,9$  мг / 100 г у звичайних дріжджів і з  $78 \pm 0,7$  мг / 100 г до  $113 \pm 0,8$  мг / 100 г – у збагачених, а в присутності молочної кислоти – з  $80 \pm 0,6$  до  $119 \pm 0,8$  / 100 г, але ці показники залишилися в межах нормованих величин.

Аналіз даних показав, що йодид калію, селеніт натрію й молочна кислота не проявляють значного впливу на піднімальну властивість хлібопекарські дріжджі.

Відбулося деяке зниження піднімальної сили дріжджів, що у цілому не знижує їх якість, усі значення обумовленого показника відповідали ГОСТ 171-81.

Для характеристики хлібопекарської якості дріжджів необхідно контролювати їх мальтазну активність.

Нами вивчені показники зимазної та мальтазної активності дріжджів у контрольному зразку, збагачених дріжджів і збагачених дріжджів з молочною кислотою, які потім порівняли з ГОСТ 171-81.

Результати досліджень представлено в таблиці 5.

Таблиця 5 – Показники зимазної та мальтазної активності хлібопекарських дріжджів

Проба	Активність, хв	
	зимазна	мальтазна
ГОСТ 171-81	40 – 80	85 – 160
Контрольний зразок	45 ± 0,5	89 ± 0,3
Дріжджі, збагачені йодом і селеном	37 ± 0,2*	85 ± 0,5
Дріжджі, збагачені йодом селеном у присутності молочної кислоти	37 ± 0,1*	86 ± 0,5

\*p &lt; 0,05

З таблиці видно, що в порівнянні з контрольним зразком показники зимазної активності збагачених дріжджів значно знизилися в порівнянні з контролем і показали кращий результат, ніж у ГОСТ 171-81, мальтазна активність не змінилася. Взагалі показники ферментативної активності збагачених дріжджів відповідали показникам хлібопекарських дріжджів гарної якості.

### Висновки.

1. Встановлено, що збагачення дріжджових клітин мікроелементами в присутності молочної кислоти, не виявило впливу на природні процеси життєдіяльності клітин й не викликало будь-яких змін їх морфологічної структури.

2. Показано, що наявність іонів калію в складі добавки стимулює ріст колоній на щільному живильному середовищі.

3. Визначено, що присутність молочної кислоти пригнічує ріст сторонньої мікрофлори, що сприяє збільшенню кількості колоній дріжджів на щільному поживному середовищі.

4. Встановлено, що в процесі зберігання кислотність збагачених дріжджів з молочною кислотою в порівнянні з контрольним зразком незначно зростає, але показники залишилися в межах нормованих величин.

5. Визначено, що присутність молочної кислоти не виявила істотного впливу на піднімальну силу, усі значення обумовленого показника відповідали ГОСТ.

6. Показано, що присутність вивчених добавок не погіршує показники ферментативної активності дріжджів, які відповідають показникам хлібопекарських дріжджів гарної якості.

**Список літератури:** 1. Neve J. Historical perspective on the identification of type 1 iodothyronine deiodinase as the second mammalian selenoenzyme / J. Neve // J. Trace Elem. Electrolites Health

Dis. – 1992. – Vol. 6, № 2. – P. 57 – 61. 2. *Лихтенберг Л.А.* Атлас производственных дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* расы XII / *Л.А. Лихтенберг, Е.А. Двадцатова, В.С. Чередниченко.* – М.: Пищепромиздат, 1999. – 25 с.

**References:** 1. *Neve J.* Historical perspective on the identification of type 1 iodothyronine deiodinase as the second mammalian selenoenzyme / *J. Neve* // *J. Trace Elem. Electrolites Health Dis.* – 1992. – Vol. 6, № 2. – P. 57 – 61. 2. *Lihtenberg L.A.* Atlas proizvodstvennich drozhey *Saccharomyces cerevisiae* race XII (Atlas industrial yeast *Saccharomyces Cerevisiae* race XII) / *L.A. Lihtenberg, E.A. Dvadcatova, V.S. Cherednichenko.* – Moscow: Pishhepromizdat, 1999. – 25 p. (in Russia)

*Надійшла (Received) 03.10.15*

УДК 336.201:504.054:556.11:628.396

**В.И. УБЕРМАН**, канд. техн. наук, вед. науч. сотrud.,

НИУ УКРНИИЭП, Харьков,

**Л.А. ВАСЬКОВЕЦ**, канд. биол. наук, проф., НТУ «ХПИ»

## **ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ НАЛОГООБЛОЖЕНИЯ СБРОСОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

Выявлены ошибки налогообложения сбросов загрязняющих веществ, входящих в структуру показателя минерализация воды, исследованы противоречия между требованиями экологической безопасности специального водопользования и налогового законодательства. Показано, что нормативы ПДК, использованные в Налоговом кодексе, являются неадекватными критериями для определения ставок экологического налога, а принцип налогообложения не учитывает хозяйственного содержания водопользования. Обнаружен эффект и установлены причины ошибочного двойного налогообложения компонентов минерализации возвратной воды. Оценены объемы ошибочного налогообложения для Украины в целом и для отдельных регионов.

**Ключевые слова:** сброс загрязняющих веществ, экологические нормативы, экологический налог, ставка налога на минерализацию воды, гармонизация экологического и налогового законодательств.

**Общая задача исследования.** В соответствии со ст. 3 Закона Украины «Об охране окружающей природной среды» (далее ЗУОООПС), одним из основных принципов охраны окружающей природной среды является «установление экологического налога, рентной платы за специальное водопользование воды ... в соответствии с Налоговым кодексом Украины». Кроме того, экономический механизм обеспечения охраны окружающей природной среды предусматривает «установление ставок экологического налога» (ст. 41

© В.И. Уберман, Л.А. Васьюковец, 2015

ЗУОООПС). В ст. 30 Водного кодекса Украины (далее ВКУ) конкретизировано: «сборы за специальное водопользование взимаются с целью стимулирования рационального использования и охраны вод и воспроизводства водных ресурсов и включают ... экологический налог за сбросы загрязняющих веществ в водные объекты, которые устанавливаются Налоговым кодексом Украины». Экологическому налогу посвящен раздел VIII Налогового кодекса Украины (далее НКУ).

К объектам и базе налогообложения относятся (НКУ ст. 242, п. 242.1) «объемы и виды загрязняющих веществ, которые сбрасываются непосредственно в водные объекты».

При этом в п. 245.1 приводится исчерпывающий список из 9 отдельных ЗВ и соответствующие ставки налога в гривнах за 1 тонну. В п. 245.2 величины (в миллиграммах на 1 литр) ПДК/ОБУВ ЗВ делятся на 5 градаций, для каждой из которых установлены ставки налога в гривнах за 1 тонну.

Практика водопользования свидетельствует, что экологическая часть установленной в НКУ системы экологического налогообложения в существенных элементах отличается от детально разработанного экологического законодательства.

Общая задача заключается в гармонизации условий экологической безопасности сброса веществ с возвратной водой непосредственно в водные объекты, исходя из требований к последним, с системой экологического налогообложения, установленной в НКУ. Научную основу решения общей проблемы образует известный принцип «*emission – immission*» (далее *EIP*). Этот принцип требует соответствия нормативов предельно допустимого сброса (ПДС) и нормативов предельно допустимых концентраций веществ в водных объектах (ПДК – нормативы экологической безопасности водопользования) (ВКУ, ст. 1, ст. 36).

**Нерешенные части общей проблемы.** Разделение ЗВ на две группы в соответствии с п.п. 245.1, 245.2 НКУ сложилось в экологическом законодательстве, в частности, при государственном статистическом учете водопользования [1, 2].

В качестве веществ первой группы в п. 6.12 [1] использовалось «количество наиболее характерных (для водопотребителей, которые отчитываются) загрязняющих веществ, но обязательно те, которые ограничены действующими предельно-допустимыми сбросами (ПДС) либо лимитами сброса», а в п. 6.13 [1] указывалось: «биологическое потребление кислорода, взвешенных

веществ, сухого остатка, а также хлоридов, сульфатов, азота аммонийного, нитратов, нитритов, фосфора общего, ХПК представляются в тоннах; остальных показателей: .... – в килограммах». В современной документации учета водопользования [3] подобная фиксация уже отсутствует, но минерализация по-прежнему не приводится в списке основных ЗВ из [2]. В [4] установлен Список А из 10 ЗВ, нормируемых во всех случаях сброса возвратных вод, включая минерализацию.

В сравнении с указанными экологическими требованиями список п. 245.1 НКУ не включает два близких по эколого-химическому содержанию показателя: сухой остаток и минерализацию воды. Не вдаваясь в детали следует отметить, что термин «сухой остаток» (далее СО) считается устаревшим и отражает химико-аналитические особенности метода определения, а термин «минерализация» (далее М) ориентирован на характеризацию состава и свойств воды. В силу сложившейся традиции в гидрохимии (природных вод) используется термин М, а в химии и очистке сточных вод используется термин СО [5]. Указывается, что величина СО несколько меньше М. В некоторых документах показатели М и СО отождествляются, исходя из того, что величина (степень) минерализации для конкретного вида водопользования может определяться значением сухого остатка [6].

Показатель М является суммарным и учитывает вещества минерального происхождения, присутствующие в воде в ионном, молекулярном и коллоидном состоянии. В природных водах к слагаемым М относятся [7]:

- 1) главные ионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) – основная часть минерального состава природных вод (для пресных 90 – 95 %);
- 2) биогенные вещества (минеральные формы азота, фосфора, кремния, железа);
- 3) растворенные газы (кислород, азот, диоксид углерода, сероводород и др.);
- 4) микроэлементы (минеральные соединения остальных химических элементов).

В источнике [8], приложение № 2, санитарных норм ПДК и ОДУ вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования показатель минерализации отсутствует. Но в этом же источнике в приложении № 1 указаны гигиенические требования к составу и свойствам воды водных объектов: «Минеральный состав – не должен превышать по сухому остатку  $1000 \text{ мг/дм}^3$ , в том числе хлоридов  $350 \text{ мг/дм}^3$ ,

сульфатов 500 мг/дм<sup>3</sup>». Отсюда видно, что Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> по санитарному (и химическому, как указано выше) значению являются слагаемыми минерализации. Соответствующие ПДК имеют в [8] номера 1235 (хлориды) и 1038 (сульфаты). Из приведенного видно, что учет М при выполнении п. 245.2 НКУ приводит в двойному налогообложению хлоридов (по Cl<sup>-</sup>) и сульфатов (по SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), которые один раз облагаются налогом как отдельные ЗВ на основании п. 245.1 НКУ, а другой раз – в составе М на основании п. 245.2 НКУ.

Научные подходы и методы, направленные на избежание указанного двойного экологического налога на хлориды и сульфаты (кратко 2ЭНМ), относятся к нерешенным частям общей проблемы.

**Анализ последних результатов и публикаций, в которых начато решение проблемы.** Непосредственные предпосылки для возникновения проблемы 2ЭНМ созданы документом [9], где использовалось разделение нормативов сброса на три группы: сбросы основных ЗВ, сбросы в зависимости от концентрации ЗВ, а также сбросы веществ, для которых не установлены ПДК/ОБУВ. В предшествовавшем [9] источнике [10] базовые нормативы платы вводились для более широкого списка из 27 ЗВ, в котором «минерализация» отсутствовала, а для других ЗВ устанавливалось 5 градаций ПДК.

Проблема 2ЭНМ для НКУ была выявлена в практической деятельности предприятий-водопользователей сразу же после введения экологического налога. В соответствующие органы государственного управления поступали многочисленные обращения с просьбой дать официальные разъяснения относительно вещественного состава показателей М и СО, и устранить 2ЭНМ веществ, входящих в состав этих показателей. Специалисты предприятий считают 2ЭНМ экологически ошибочным и незаконным, а величины 2ЭНМ – чрезмерными и даже угрожающими прекращением деятельности их предприятий.

В связи со своей новизной проблема 2ЭНМ пока не нашла отражения в научных источниках. В качестве ответа на обращения появилось разъяснение Государственной фискальной службы Украины (ГФСУ) [11]. В нем прямо указывается: «налоговое обязательство по экологическому налогу вычисляется как алгебраическое произведение общего в отчетном (налоговом) периоде объема возвратных вод на величину «минерализации» и установленной в пункте 245.2 статьи 245 Кодекса ставки экологического налога, установленной для загрязняющих веществ соответствующей группы». Следующий шаг на пути разъяснений сделан официальным ведомственным издани-

ем ГФСУ [12]. В последнем для гипотетического примера сброса воды с минерализацией (без определения состава веществ) на уровне  $1026 \text{ мг/дм}^3$  (близком к нормативу для воды питьевого качества) и при объеме сброса возвратной воды в отчетном квартале  $1 \text{ м}^3$  указано, что обязательство водопользователя по экологическому налогу составляет 109717,27 грн. В опубликованном примере показатель «минерализация» относится к наиболее «жесткой» в п. 245.2 НКУ градации по величине ПДК/ОБУВ ЗВ: «до 0,001 (включительно)». Такой результат следует считать совершенно неприемлемым: величина обязательства даже без учета отдельных налогов на сульфаты и хлориды явно не соответствует незначительному воздействию сброса.

**Цель и задачи исследования.** Основной целью данной работы является оценка научного соответствия принципов, положенных в основу экологической части налогообложения сбросов ЗВ в водные объекты, требованиям экологического законодательства.

В качестве задач работы рассматриваются:

- 1) адекватность критерия выбора ставки налога требованиям законодательства и научному требованию *EIP*;
- 2) соответствие объекта и базы экологического налогообложения хозяйственному содержанию водопользования;
- 3) соответствие критерия ПДК<sub>х.б.</sub> ЗВ требованиям экологической безопасности и санитарного законодательства;
- 4) фактическое влияние 2ЭНМ на водопользователей Украины в целом и в отдельных регионах.

**Критерий назначения ставки налога.** В качестве критериев для самостоятельного определения водопользователями ставок экологического налога в п. 245.2 НКУ использованы 5 градаций значений ПДК<sub>х.б.</sub>/ОБУВ ЗВ. При этом соблюдается увеличение ставки в направлении от больших градаций к меньшим, т.е. возрастания экологической «опасности» веществ.

С научной и прикладной позиций объектом нормирования посредством ПДК<sub>х.б.</sub> является состав воды водных объектов, а не возвратной воды водопользователей. Это видно из п.п. 2.3 – 2.4 [8], где прямо указывается: «Состав и свойства воды водных объектов должны соответствовать требованиям в створе, расположенном на водотоках в одном километре выше ближайших по течению пунктов водопользования (водозабор для хозяйственно-питьевого водоснабжения, места купания, организованного отдыха, территории населенного пункта и т. п.), а на непроточных водоемах и водохранили-



щах – в одном километре в обе стороны от пункта водопользования»; «Состав и свойства воды водоема или водотока в пунктах питьевого и культурно-бытового водопользования ни по одному из показателей не должны превышать нормативы, приведенные в приложениях № 1 и 2». На подобное несоответствие объектов указывалось также в [14] при рассмотрении сверхнормативных сбросов сточных вод.

Нормативные требования ПДС к составу и свойствам возвратной воды разрабатываются на основании установленного водным законодательством *EIP* и расчетной связи ПДК → ПДС для индивидуальных веществ.

В п. 4.8 [8] об этом указывается следующее: «На основании расчетов для каждого выпуска сточных вод и каждого загрязняющего вещества устанавливаются нормы предельно допустимых сбросов (ПДС) веществ в водные объекты, соблюдение которых должно обеспечить нормативное качество воды в расчетном (контрольном) створе водного объекта в соответствии с требованиями настоящих «Санитарных норм и правил». Таким образом экологическая «опасность» ЗВ в возвратной воде выпуска определяется не его ПДК<sub>х.б.</sub>, а нормативом ПДС, который является расчетным [15].

В общем расчетном случае [15] единственного выпуска возвратной воды и сброса из него одного ЗВ в водный объект со свободной ассимилирующей способностью, т.е.  $C_{\phi} - C_{\text{ПДК}} < 0$ ,  $C_{\text{ПДС}}$  и  $C_{\text{ПДК}}$  для данного вещества связаны соотношением:

$$C_{\text{ПДС}}/C_{\text{ПДК}} = n(1 - A) + A,$$

где:  $n > 1$  – кратность разбавления возвратной воды водой водного объекта (т.е. гидравлическая характеристика водного объекта в месте сброса);  $A = C_{\phi}/C_{\text{ПДК}} < 1$  – показатель ассимилирующей способности водного объекта (т.е. гидрохимический показатель);  $C_{\text{ПДК}}$  – величина ПДК<sub>х.б.</sub>;  $C_{\text{ПДС}}$  – допустимая концентрация для установления норматива ПДС;  $C_{\phi}$  – фоновая концентрация данного ЗВ в водном объекте.

Как видно из правой части приведенного соотношения,  $C_{\text{ПДС}} > C_{\text{ПДК}}$  и в отличие от последней не является единым (по величине) для всех водопользователей государственным нормативом, а зависит от гидрологических (по  $n$ ) и гидрохимических (по  $A$ ) характеристик водного объекта в месте сброса возвратной воды. Этой особенностью  $C_{\text{ПДС}}$  отличается от наиболее важного правового признака норматива ПДК, установленного в ст. 33 ЗУОООПС:

единственности (и общности!) для всей территории Украины.

**Объект и база экологического налогообложения.** Несоответствие требований НКУ и экологического законодательства заключается в самом принципе налогообложения, который не учитывает хозяйственного содержания водопользования: налогом облагается не созданное в результате использования воды, т.е. «наработанное» водопользователем увеличение (приращение) массы ЗВ в возвратной воде относительно забираемой свежей воды, а вся его масса в целом. Это различие наиболее выпукло проявляется в случае показателя минерализации воды. Следует заметить, что природных водных объектов без минерализации воды не существует, компоненты минерализации всегда присутствуют в матрице состава, тогда как отсутствие в воде наиболее опасных ЗВ «минимальной» первой градации является её нормальным (обычным) состоянием при отсутствии техногенного влияния.

Адекватность объекта и базы экологического налогообложения хозяйственной природе водопользования должна основываться на совместном (едином и нераздельном) рассмотрении, как водоснабжения, так и водоотведения предприятия. Применительно к минерализации в качестве примеров можно указать, что вода из поверхностных источников имеет следующие интервалы значений суммы главных ионов (в мг/дм<sup>3</sup>): Верхний Днепр (Киевское вдхр.) 127 – 374, Средний Днепр (Кременчугское вдхр.) 189 – 361, Нижний Днепр (Каховское вдхр.) 163 – 335, Северский Донец (г. Изюм) 593,1 – 1023,9. Интервалы значений минерализации воды, забираемой из подземных источников различных гидрохимических районов Украины, еще более разнятся.

На водопользование предприятий нельзя возлагать экономическую ответственность за уровень минерализации забираемой (свежей либо переданной им) воды и, следовательно, за полную минерализацию возвратной (использованной) воды.

Облагаться налогом должна не вся масса (и концентрация) вещества в возвратной воде, а возникшее (или созданное) в результате использования воды её увеличение относительно забираемой. Именно такой принцип использован в [3]. Количество сбрасываемых ЗВ и причиненное водопользованием увеличение их массы должно служить объектом и базой экологического налогообложения.

**О критерии ПДК/ОБУВ в условиях многокомпонентного сброса.** Возратная вода предприятий имеет сложный многокомпонентный состав, что видно из списков [4] и требует обязательного учета при использовании нор-

мативов ПДК<sub>х.б.</sub>. В п. 2.5 [8] для случаев синергетических эффектов при совместном сбросе ЗВ предусмотрено следующее: «При поступлении в водные объекты нескольких веществ с одинаковым лимитирующим признаком вредности, относящихся к 1 и 2 классам опасности, и с учетом примесей, поступивших в водный объект от вышерасположенных источников, сумма отношений концентраций ( $C_1, C_2, \dots, C_n$ ) каждого из веществ в водном объекте к соответствующим ПДК не должна превышать единицы:

$$C_1/\text{ПДК}_1 + C_2/\text{ПДК}_2 + \dots + C_n/\text{ПДК}_n \leq 1».$$

В п. 245.2 НКУ эффект многокомпонентности, лимитирующие признаки вредности и классы опасности веществ игнорируются. Таким образом, градация шкалы ставок налога не учитывает случаев увеличения экологической опасности при совместном сбросе ЗВ (в смеси). Кроме того, в НКУ игнорируется водоохранная приоритетность и различные способы регулирования сбросов ЗВ, предусмотренные в [4].

Следовательно, критерий ПДК/ОБУВ, использованный в экологической части п. 245.2 НКУ, не соответствует требованиям обеспечения экологической безопасности и санитарного законодательства.

**Оценки возможного фактического влияния 2ЭНМ на водопользование.** Наибольший интерес представляют оценки возможных эколого-экономических результатов 2ЭНМ при водопользовании, как в государственном масштабе, так и для регионов Украины.

Для расчетов использовались значения масс СО, сульфатов и хлоридов, сброшенных в 2014 г. в целом по Украине и в каждом из её регионов. Для Украины в целом соответствующие массы составляют 1629, 437,6, 451,4 тыс. т, которые сбрасываются в составе 6587 млн. м<sup>3</sup> возвратных вод: сточных, шахтно-карьерных и коллекторно-дренажных, из них в поверхностные водные объекты – 6354 (96 %), в т.ч. сточных 5957 млн. м<sup>3</sup>. Региональные данные характеризуются показателями, приведенными в таблице 1.

Коэффициенты корреляции региональных наборов масс сульфатов и хлоридов с СО и между собою имеют соответственно значения:

$$r(\text{CO}, \text{SO}_4^{2-}) = 0,961, r(\text{CO}, \text{Cl}) = 0,713, r(\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}) = 0,513,$$

все корреляции значимы с  $p < 0,01$ . Эти результаты свидетельствуют о наличии достоверных статистических связей высокой тесноты между СО(М) и

$\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , и средней тесноты между  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ .

Таблица 1 – Основные статистические характеристики (в тыс. т) региональных множеств показателей минерализации (по  $\text{CO}$ ) и некоторых её составляющих

Минерализация / компонента	Статистики			
	Mean	Min	Max	Std. dev.
Минерализация (по $\text{CO}$ )	65,160	7,400	483,800	107,762
Сульфаты (по $\text{SO}_4^{2-}$ )	17,504	1,200	188,200	38,550
Хлориды (по $\text{Cl}^-$ )	18,056	1,600	211,800	42,861

Результаты оценки вкладов веществ в массу  $\text{CO}$  приведены на рисунке 1.

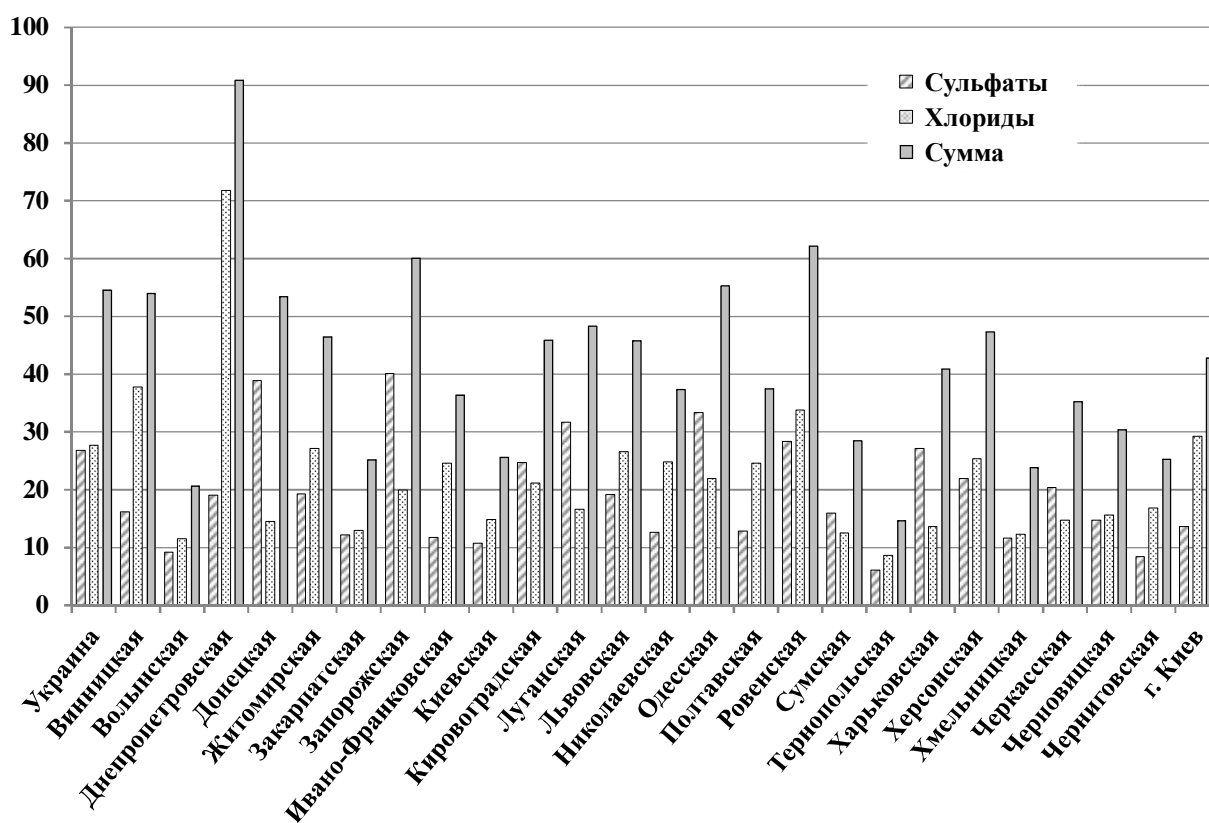


Рис. 1 – Распределения по регионам и в целом по Украине вкладов (в %) в массу  $\text{CO}$ , сульфатов и хлоридов, сброшенных со сточными водами в 2014 г.: ось ординат – вклад в региональный сброс (в %).

Из него видно, что области Украины подвержены 2ЭНМ в различной степени, определяемой региональными особенностями минерального состава возвратной воды. Эти различия довольно велики и находятся в интервале от 18 и 20 для Тернопольской и Волынской до 90 % для Днепропетровской области. Указанный интервал характеризует потенциальный объем 2ЭНМ в областях Украины.

Основываясь на разъяснении ГФСУ [11,12] и установленных тарифах на сброс: для сульфатов и хлоридов 29,27 (п. 245.1 НКУ), для минерализации 106936,91 (графа 1 п. 245.2 НКУ) грн/т, годовое налогообложение (сумма налоговых обязательств всех водопользователей) сброса минерализации воды (по СО) и двух её компонентов в 2014 г. по Украине в целом и для областей (регионов) может быть оценено значениями, приведенными в таблице 2.

Таблица 2 – Оценка налоговых обязательств (тыс. грн.) за сброс минерализации воды, сульфатов и хлоридов в 2014 г. водопользователями регионов и Украины в целом

Регион	Ставки экологического налога, грн/т (по ст. 245 НКУ)			За сброс минерализации и её компонентов	
	минерализация (по СО)	сульфаты (по SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	хлориды (по Cl <sup>-</sup> )	Суммарно	в т.ч. 2ЭНМ
	106936,91 (гр. 1 п. 245.2, п. 245.3)	29,27 (п. 245.1)	29,27 (п. 245.1)		
Украина	174200226,390	12808,552	13212,478	174226247,420	26021,030
Винницкая	791333,134	35,124	81,956	791450,214	117,080
Волынская	1860702,234	46,832	58,540	1860807,606	105,372
Днепропетровская	31557082,141	1650,828	6199,386	31564932,355	7850,214
Донецкая	51736077,058	5508,614	2063,535	51743649,207	7572,149
Житомирская	1219080,774	64,394	90,737	1219235,905	155,131
Закарпатская	1315323,993	43,905	46,832	1315414,730	90,737
Запорожская	7015061,296	769,801	383,437	7016214,534	1153,238
Ивано-Франковская	2994233,480	96,591	201,963	2994532,034	298,554
Киевская	2373999,402	70,248	96,591	2374166,241	166,839
Кировоградская	1817927,470	122,934	105,372	1818155,776	228,306
Луганская	5132971,680	444,904	234,160	5133650,744	679,064
Львовская	8448015,890	444,904	614,670	8449075,464	1059,574
Николаевская	2545098,458	87,810	172,693	2545358,961	260,503
Одесская	11142826,022	1015,669	670,283	11144511,974	1685,952
Полтавская	3732098,159	131,715	251,722	3732481,596	383,437
Ровенская	791333,134	61,467	73,175	791467,776	134,642
Сумская	2213594,037	96,591	76,102	2213766,730	172,693
Тернопольская	2106657,127	35,124	49,759	2106742,010	84,883
Харьковская	18104418,863	1349,347	676,137	18106444,347	2025,484
Херсонская	2780359,660	166,839	193,182	2780719,681	360,021
Хмельницкая	1657522,105	52,686	55,613	1657630,404	108,299
Черкасская	2823134,424	158,058	114,153	2823406,635	272,211
Черновицкая	1229774,465	49,759	52,686	1229876,910	102,445
Черниговская	1646828,414	38,051	76,102	1646942,567	114,153
г. Киев	7164772,970	266,357	573,692	7165613,019	840,049

Из таблицы 2 можно видеть, что годовая (даже значительно заниженная!) сумма налоговых обязательств за сброс минерализации и её компонентов в целом по Украине оценивается величиной 174226 млн. грн., которая составляет около 34,7 % доходов Государственного бюджета Украины.

Столь абсурдно большая величина свидетельствует о методически неправильном подходе к принципам налогообложения сброса загрязняющих веществ.

Полученный результат должен рассматриваться, прежде всего, как подтверждение ошибочности отнесения показателя М к «минимальной» первой градации (ПДК/ОБУВ «до 0,001 мг/л (включительно)») по графе 1 п. 245.2 НКУ, для которой, согласно п. 245.3, «не установлено предельно допустимую концентрацию либо ориентировочно безопасный уровень влияния». Дополнительным аргументом такой ошибочности служит наличие гигиенического ограничения для М в прилож. № 1 к [8]. Двойное налогообложение (2ЭНМ) указанных слагаемых М также оценивается снизу значительной величиной: около 26 млн. грн. Однако для правовой характеристики принципов экологического налогообложения в первую очередь имеет значение факт наличия 2ЭНМ, а не величина.

**Учет отсутствия норматива ПДК/ОБУВ для показателя «минерализация воды».** Требование п. 245.3 НКУ о применении ставки налога по наименьшей градации ПДК, приведенной в п. 245.2, за сбросы ЗВ, на которые не установлена ПДК/ОБУВ, основывается на терминологической путанице. Это приводит к неверному отнесению показателя М к «минимальной» первой градации (ПДК/ОБУВ «до 0,001 мг/л (включительно)») по графе 1 п. 245.2 НКУ и, следовательно, к ошибочному определению ставки налога для М. Необходимо учесть, что относительно «неустановленности» имеются две возможности: 1) ПДК/ОБУВ для некоторого вещества необходима в соответствии со ст. 41 ВКУ, но на данный момент ещё не разработана и не установлена (в силу новизны этого вещества либо отсутствия соответствующих исследований); 2) ПДК/ОБУВ для некоторого вещества не является необходимой, т.е. вещество (показатель) не принадлежит к нормируемым в системе ПДК (не представляет опасности). Это означает, что необходимо различать случай, когда ПДК необходима, но еще не установлена, и случай, в котором ПДК не устанавливается. Во втором случае при использовании требования п. 245.2 водопользователь экономически наказывается за совершение искусственного нарушения.

Некоторые из указанных выше главных ионов минерализации согласно [12] не имеют установленных ПДК либо ОБУВ, в частности, кальций –  $\text{Ca}^{2+}$ , магний –  $\text{Mg}^{2+}$  и калий –  $\text{K}^+$ , что может вызываться не отсутствием на дату утверждения [8] соответствующих исследований (как для новых и потенциально опасных веществ), а тем, что ПДК и ОБУВ для таких распространенных веществ не устанавливаются.

**Выводы и направления дальнейших исследований.** На примере изучения проблем экологического налогообложения показателя минерализация воды выявлено, что система экологического налогообложения сброса загрязняющих веществ непосредственно в водные объекты, установленная в п. 245 НКУ, обладает ошибками и недостатками, вызванными отсутствием согласованности с условиями экологической безопасности.

НКУ ошибочно предусматривает взимание с водопользователей двойного экологического налога: как на минерализацию воды, так и на её составляющие – хлориды и сульфаты. Использование нормативов ПДК/ОБУВ веществ в качестве критерия для определения ставки экологического налога следует рассматривать как необоснованное, произвольное и методически ошибочное. Принцип налогообложения не учитывает экономического содержания водопользования, в результате чего налог распространяется на всю сброшенную массу веществ в целом, включая содержащуюся в забираемой (свежей) либо получаемой воде. Базой экологического налогообложения должно служить приращение массы загрязняющих веществ вследствие водопользования.

Показано, что налогообложение масс минерализации, хлоридов и сульфатов, сброшенных в пределах Украины и её регионов в 2014 г., выполняемое по предусмотренным в НКУ ставкам, приводит к абсурдно большим величинам налога (сравнимым с доходами государственного бюджета Украины) и свидетельствует о методически неправильном подходе к принципам налогообложения сброса загрязняющих веществ.

Выявлена ошибочность отнесения показателя М к «минимальной» первой градации (ПДК/ОБУВ «до 0,001 мг/л (включительно)» по графе 1 п. 245.2 НКУ, для которой, согласно п. 245.3, «не установлено предельно допустимую концентрацию либо ориентировочно безопасный уровень влияния». Показано, что в НКУ необходимо различать случаи, в которых ПДК/ОБУВ вещества необходима, но еще не установлена, и в которых ПДК/ОБУВ не устанавливается.

Указанные ошибки влияют не только на деятельность самих водопользователей, но и распространяются по цепи экономических связей, т.к. суммы ошибочно взимаемого экологического налога перекладываются на стоимость работ, товаров и услуг водопользователей.

В качестве перспективных направлений дальнейших исследований следует указать определение научно-обоснованных методов экологического налогообложения сбросов загрязняющих веществ, свободных от выявленных в данной работе ошибок и недостатков.

**Список источников:** 1. Інструкція щодо заповнення форми № 2-ТП (водгосп.) (затв. наказом Держкомстату України від 30.09.1997 № 230) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon.rada.gov.ua/go/z0480-97>. 2. Порядок ведення державного обліку водокористування (затв. наказом Міністерства екології та природних ресурсів України 16.03.2015 № 78, зареєстр. в Міністерстві юстиції України 03 квітня 2015 р. за № 382/26827) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z0382-15>. 3. Звіт про використання води (затв. наказом Міністерства екології та природних ресурсів України 16 березня 2015 року № 78) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z0382-15>. 4. Перелік забруднюючих речовин, скидання яких нормується (затв. постановою Кабінету Міністрів України від 11 вересня 1996 р. № 1100) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1100-96-п>. 5. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод / *Ю.Ю. Лурье*. – М.: Химия, 1984. – 448 с. 6. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні і екологічні вимоги до якості води та правила вибору: ДСТУ 4808:2007. – [Чинний від 2009-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 53 с. – (Національний стандарт України) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://minregion.gov.ua/attachments/files/zhkh/text.pdf>. 7. *Зенин А.А.* Гидрохимический словарь / *А.А. Зенин, Н.В. Белоусов*. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 240 с. 8. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения: СанПиН № 4630-88. – [Введен 1989-01-01]. – М.: Минздрав СССР, 1988. – 71 с. – (Нормативный документ Минздрава СССР). 9. Порядок встановлення нормативів збору за забруднення навколишнього природного середовища і стягнення цього збору (затв. постановою Кабінету Міністрів України від 1 березня 1999 р. № 303) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/303-99-%D0%BF>. 10. Про затвердження Базових нормативів плати за забруднення навколишнього природного середовища (наказ Міністерства охорони навколишнього природного середовища та ядерної безпеки України № 157 від 29.12.96, зареєстр. в Міністерстві юстиції України 31 січня 1997 р. за № 18/1822) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon1.rada.gov.ua/laws/show/z0018-97>. 11. Про оподаткування екологічним податком скидів забруднюючих речовин (Лист Державної фіскальної служби України від 20.03.2015 р. № 9485/7/99-99-15-04-01-17) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://sfs.gov.ua/podatki-ta-zbori/zagalnoderjavni-podatki/ekologichniy-podatok/listi-dps/190186.html>. 12. *Горохов В.* Скиди забруднюючих речовин безпосередньо у водні об'єкти, на які у дозволі встановлено норми у вигляді показника «мінералізація» / *В. Горохов, Л. Шинкарук* // Вісник. Право знати все про податки та збори. – 2015. – № 14. – С. 24 – 25. 13. Науково-практичний коментар до Податкового кодексу України: в 3 т. / за ред. *М.Я. Азарова*. – [2-ге вид., доп. та перероб.]. – К.: Міністерство фінансів України, ДННУ «Академія фінансового управління», Національний університет ДПС України, 2011. – Т. 3. – 2011. – 742 с. 14. *Уberman В.И.* Эколого-экономическая оценка сверхнормативных сбросов загрязняющих веществ /



*В.И. Уберман, Л.А. Васьковец // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 44(950). – (Серія: Нові рішення в сучасних технологіях). – С. 79 – 87. 15. Інструкція про порядок розробки та затвердження гранично допустимих скидів (ГДС) речовин у водні об'єкти із зворотними водами (затв. наказ Мінприроди України від 15.12.1994 № 116, зареєстр. в Мінюсті України 22 грудня 1994 р. за № 313/523) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/z0313-94>.*

**References:** 1. Instruktisiia shchodo zapovnennia formy № 2-TP (vodhosp.) (zatv. nakazom Derzhkomstatu Ukrainy vid 30.09.1997 № 230) (Instructions for completing the form № 2-TP (water industry) (approved by the order of the State Statistics Committee of Ukraine from 30.09.1997 № 230) [Elektronnyi resurs]. – Rezhym dostupu: <http://zakon.rada.gov.ua/go/z0480-97>. (in Ukrainian). 2. Poriadok vedenia derzhavnoho obliku vodokorystuvannia (zatv. nakazom Ministerstva ekolohii ta pryrodnykh resursiv Ukrainy 16.03.2015 № 78, zareiestr. v Ministerstvi yustytzii Ukrainy 03 kvitnia 2015 r. za № 382/26827) (The procedure of state accounting of water use (approved by the Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine 16.03.2015 № 78, zareyestr. in the Ministry of Justice of Ukraine 3 April 2015 by № 382/26827) [Elektronnyi resurs]. – Rezhym dostupu: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z0382-15>. (in Ukrainian). 3. Zvit pro vykorystannia vody (zatv. nakazom Ministerstva ekolohii ta pryrodnykh resursiv Ukrainy 16 bereznia 2015 r. № 78 (Report on the use of water (approved by the Ministry of Ecology and Natural Resources of Ukraine 16 March 2015 № 78) [Elektronnyi resurs]. – Rezhym dostupu: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z0382-15>. (in Ukrainian). 4. Perelik zabrudniuiuchykh rehovyny, skydannia yakykh normuietsia (zatv. postanovoiu Kabinetu Ministriv Ukrainy vid 11 veresnia 1996 r. № 1100) (The list of pollutants, discharges of which is normed (approved by Decree of the Cabinet of Ministers of Ukraine of 11 September 1996 r. № 1100) [Elektronnyi resurs]. – Rezhym dostupu: <http://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1100-96-p>. (in Ukrainian). 5. *Lur'e Yu.Yu.* Analiticheskaya himiya promyishlennyih stochnyih vod (Analytical chemistry of industrial sewage) / *J.J. Lur'e.* – Moscow: Himija, 1984. – 448 p. (in Russian). 6. Dzherela tsentralizovanoho pytnoho vodopostachannia. Hihienichni i ekolohichni vymohy do yakosti vody ta pravyla vyboru (Sources of centralized drinking water supply. Hygienic and environmental requirements for water quality and selection rules): DSTU 4808: 2007). – [Valued 2009-01-01]. – Kyjv: Derzhspozhivstandart of Ukraine, 2007. – 53 p. – (Natsionalny standart Ukraini) [Elektronnyi resurs]. – Rezhym dostupu: <http://minregion.gov.ua/attach-ments/files/zhkh/text.pdf>. (in Ukrainian). 7. Zenin A.A. Gidrohimicheskij slovar (Hydrochemical dictionary) / A.A. Zenin, N.V. Belousov. – Leningrad: Gidrometeoizdat, 1988. – 240 p. (in Russian). 8. Sanitarnie pravila i normy ohranyi poverhnostnyih vod ot zagryazneniya (Sanitary rules and norms of surface water protection from pollution): SanPiN № 4630-88. – [Valued 1989-01-01]. – Moscow: Minzdrav SSSR, 1988. – 71 p. (Normativny dokument Minzdrava SSSR) (in Russian). 9. Poriadok vstanovlennia normatyviv zboru za zabrudnennia navkolyshnoho pryrodnoho seredovyscha i stiahnennia tsoho zboru (zatv. postanovoiu Kabinetu Ministriv Ukrainy vid 1 bereznia 1999 r. № 303) (The procedure for establishing normes of tax for pollution of natural environment and collection of this tax (approved by Decree of the Cabinet of Ministers of Ukraine from March 1, 1999, № 303) [Elektronnyi resurs]. – Rezhym dostupu: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/303-99-%D0%BF>. (in Ukrainian). 10. Pro zatverdzhennia Bazovykh normatyviv platy za zabrudnennia navkolyshnoho pryrodnoho seredovyscha (nakaz Ministerstva okhorony navkolyshnoho pryrodnoho seredovyscha ta yadernoi bezpeky Ukrainy № 157 vid 29.12.96, zareiestr. v Ministerstvi yustytzii Ukrainy 31 sichnia 1997 r. za № 18/1822) (On approval of basic norms of payment for environmental pollution (Order of the Ministry of Environmental Protection and Nuclear Safety of Ukraine number 157 of 12/29/96, registered by Ministry of Justice of Ukraine January in 31, 1997 for № 18/1822) [Elektronnyi resurs]. – Rezhym

dostupu: <http://zakon1.rada.gov.ua/laws/show/z0018-97>. (in Ukrainian). **11.** Pro opodatkuvannia ekolohichnym podatkom skydiv zabrudniuiuchykh rehovyn (Lyst Derzhavnoi fiskalnoi sluzhby Ukrainy vid 20.03.2015 r. № 9485/7/99-99-15-04-01-17) (On taxation by environmental tax discharges of pollutants (Letter of the State Fiscal Service of Ukraine from 03.20.2015 № 9485/7/ 99-99-15-04-01-17) [Elektronnyi resurs]. – Rezhym dostupu: <http://sfs.gov.ua/podatki-ta-zbori/zagalnoderjavni-podatki/ekologichniy-podatok/listi-dps/190186.html>. (in Ukrainian). **12.** Horokhov V. Skydy zabrudniuiuchykh rehovyn bezposeredno u vodni ob'iekty, na yaki u dozvoli vstanovleno normy u vyhliadi pokaznyka «mineralizatsiia» (Discharges of pollutants directly into water bodies, for which established norms in the form of indicator of "mineralization" in the permit) / V. Horokhov, L. Shynkaruk // Visnyk. Pravo znaty vse pro podatky ta zbory. – 2015. – № 14. – P. 24 – 25 (in Ukrainian). **13.** Naukovo-praktychnyi komentar do Podatkovoho kodeksu Ukrainy (Scientific and practical commentary to the Tax Code of Ukraine): in 3 vol. / ed. by M.J. Azarov. – [2-nd ed., ext. and revised]. – Kyjv: Ministerstvo finansiv Ukrainy, DNNU «Akademiia finansovoho upravlinnia», Natsionalnyi universytet DPS Ukrainy, 2011. – Vol. 3. – 2011. – 742 p. (in Ukrainian). **14.** Uberman V.I. Ekologo-ekonomicheskaya otsenka sverhnormativnyih sbrosiv zagryaznyayuschih veschestv (Environmental-economic assessing of damages caused by exceedings of limits of pollutants) / V.I. Uberman, L.A. Vaskovets // Visnik NTU «HPI». – 2012. – № 44 (950). – (Series: Novi rishennya v suchasni tehnologiyah). – P. 79 – 87. (in Russian). **15.** Instruksiia pro poriadok rozrobky ta zatverdzhennia hranychno dopustymykh skydiv (HDS) rehovyn u vodni obiekty iz zvorotnymy vodamy (zatv. nakaz Minpryrody Ukrainy vid 15.12.1994 № 116, zareiestr. v Miniusti Ukrainy 22 hrudnia 1994 r. za № 313/523 (Instructions on the development and approval of maximum admissible discharges (MADs) of substances into the water bodies with returned waters (approved by Order of Ministry of Nature Protection of Ukraine of 15.12.1994 №116, registered by the Ministry of Justice of Ukraine, December 22, 1994 for № 313/523.) [Elektronnyi resurs]. – Rezhym dostupu: <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/z0313-94>. (in Ukrainian).

*Поступила (Received) 22.10.15*

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

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ СПЕЦИАЛЬНОГО РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОГО БАРИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕМЕНТА**

Статья посвящена исследованию продуктов гидратации отечественного рентгеноконтрастного цемента для стоматологии. Рассмотрена возможность получения рентгеноконтрастного цемента на основе алюмината кальция и дисиликата бария. Представлены основные результаты исследований продуктов гидратации барийсодержащего цемента, проведенные с привлечением комплекса физико-химических методов анализа. Приведены данные стоматологических испытаний. Установлен состав гидратированного цемента оптимального состава, который полностью соответствует требованиям, предъявляемым к стоматологическим рентгеноконтрастным материалам.

**Ключевые слова:** оксид, цемент, стоматология, рентгеноконтрастные материалы, гидратация, структура, свойства.

**Введение.** В настоящее время в клинической практике для заполнения корневых каналов используются материалы, включающие: цинк-оксид-эвгенольные цементы (Tubliseal, Kerr); полимерные цементы (АН Plus, Dentsply; Diaket, ESPE); цементы, содержащие гидроксид кальция (Apexit, Ivoclar; Sealapex, Kerr); стеклоиономерные цементы (Ketac Endo, ESPE; Endion, Voco); полидиметилсилоксаны (RCA RoekoSeal, Roeko).

Разработано множество составов цементов на основе оксида цинка, используемых с эвгенолом, которые модифицируют различными добавками, чтобы придать свойства, необходимые для герметизации корневых каналов [1, 2]. Введения добавок в герметики или уплотнители для корневых каналов позволяют 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 ко-

© Н.С. Цапко, 2015

ронки 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 [4 – 5].

**Основная часть.** В рамках проведения данной 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».

Подготовленная сырьевая смесь помещалась в тигли для плавки.

Обжиг проводился в электрической печи с карбидкремниевыми нагревателями при температуре 1350 – 1400 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре в течение 1,5 часов, скорость охлаждения не регулировалась.

Полученный барийсодержащий клинкер подвергался длительному помолу (не менее 30 часов в лабораторной шаровой мельнице) для достижения требуемой тонины помола, характеризующейся остатком на сите № 008 до 1 %.

С привлечением комплекса физико-химических методов анализа были проведены исследования продуктов гидратации барийсодержащего цемента.

Изготовленные образцы подвергались твердению в воздушных условиях в течение 28 суток.

Продукты твердения изучались с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового и петрографического методов анализа.

Процесс гидратации рентгеноконтрастного барийсодержащего цемента на основе алюмината кальция и силиката бария имеет некоторые сходства с особенностями гидратации составляющих его фаз.

В первую очередь, по нашему мнению, при взаимодействии с водой образуется значительное количество изотропной гелевидной массы, из которой выкристаллизовываются высокоосновные новообразования.

Высокоосновные гидратные соединения метастабильны и при продолжительных процессах снижают основность раствора с выделением геля, а затем и кристаллогидратов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Образовавшийся в цементном камне коллоидный гидроксид алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) со временем стареет, между отдельными частицами возникают коагуляционно-конденсационные контакты с тенденцией их перехода в кристаллизационные. Такой процесс, как известно, обусловлен обезвоживанием гидратов с уплотнением, следовательно, с упрочнением структуры. Одновременно возрастает степень кристалличности гидроксидов.

Вместе с отмеченным сходством в процессах гидратации барийсодержащего цемента с индивидуальными фазами его составляющих, имеются также и отличительные особенности. Гидратация алюмината кальция протекает по сквозьрастворному механизму, насыщение жидкой фазы оксидами кальция и алюминия протекает очень быстро в две стадии: вначале процесс протекает по возрастающей, а затем наступает стабилизация. Дибариевый силикат растворяется в воде несколько иначе, при этом в жидкой фазе отсутствует  $\text{SiO}_2$ , который, по нашему мнению, мгновенно соединяется с хорошо растворимым  $\text{BaO}$ . При этом количество  $\text{BaO}$  в жидкой фазе сначала сильно возрастает, превосходя равновесное состояние, затем снижается, и снова постепенно увеличивается. В связи с вышеизложенным можно предположить, что процесс гидратации дибариевого силиката протекает по топохимическому механизму. При гидратации барийсодержащего цемента наблюдается влияние отдельных, составляющих его, фаз, поэтому присутствует как сквозьрастворный, так и топохимический механизмы.

Для всех исследованных проб кривые дифференциальной термогравиметрии (DTG) и дифференциально-термического анализа (DTA) имеют симбатный характер (рис. 1), слабо развивающийся по степени развития тепловых эффектов.

На кривой ДТА (рис. 1) гидратированного рентгеноконтрастного цемента фиксируются глубокие эндотермические эффекты при температурах 140 и 210 °С, которые характеризуют ступенчатый процесс обезвоживания гидроалюминатов и гидросиликатов кальция и бария.

Экзотермический эффект при 410 °С соответствует удалению конституционной воды из  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Эндотермический эффект при температуре 960 °С соответствует твердофазовому переходу обезвоженного  $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в кристаллический  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , через криптокристаллический, сопровождаемый рек-

ристаллизационными процессами с соответствующим ростом кристаллов, а также подобный термоэффект соответствует полиморфным превращениям вторичного  $\text{BaCO}_3$ .

Исследования с привлечением рентгенофазового анализа показывают (рис. 2), что основными кристаллическими фазами гидратированного цемента оптимального состава являются, преимущественно,  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaSiO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , в небольших количествах присутствуют  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ .

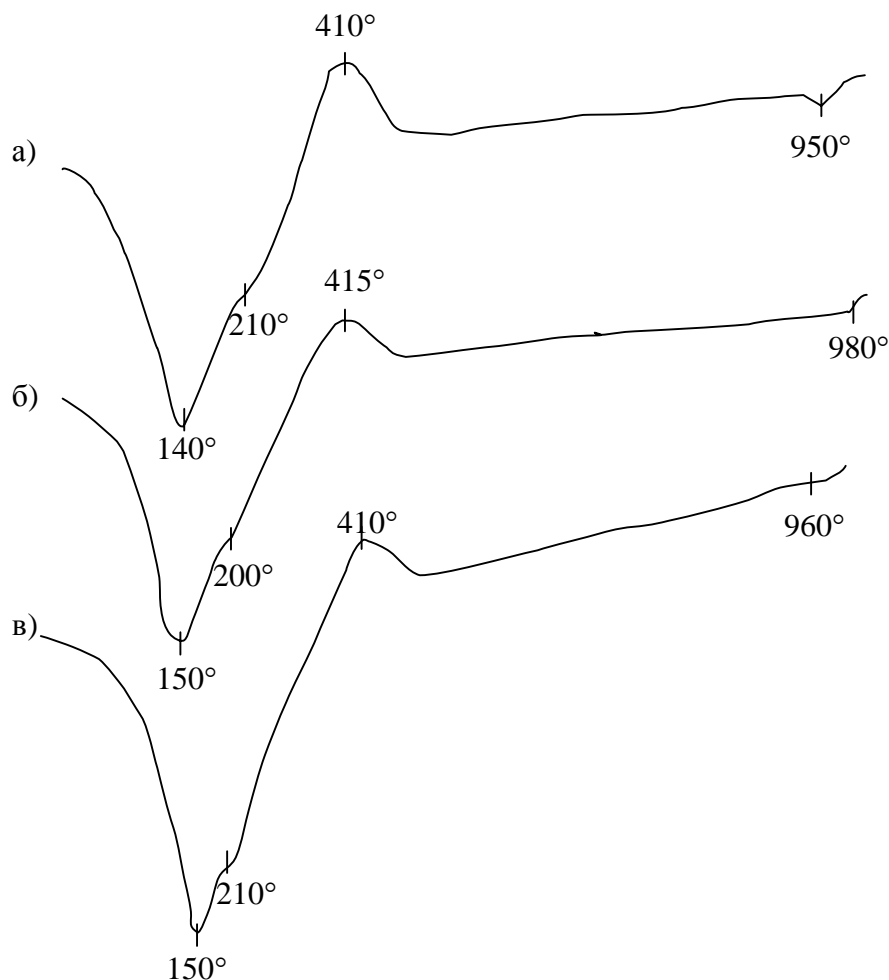


Рис. 1 – Кривые ДТА гидратированного цемента в возрасте: а – 1 суток; б – 7 суток; в – 28 суток.

На рентгенограмме гидратированного цемента оптимального состава в возрасте 1 суток (рис. 2а) четко идентифицируются следующие кристаллические фазы:  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $d \cdot 10^{10} = 3,755; 3,309; 3,064; 3,009; 2,907; 2,325$  м),  $\text{BaSiO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $d \cdot 10^{10} = 4,895; 2,583; 1,877$  м),  $\alpha\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  ( $d \cdot 10^{10} = 4,359; 2,907; 2,583; 1,877$  м), в небольших количествах  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d \cdot 10^{10} = 4,503; 3,755; 2,60$  м) и  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  ( $d \cdot 10^{10} = 3,136; 2,994$  м).

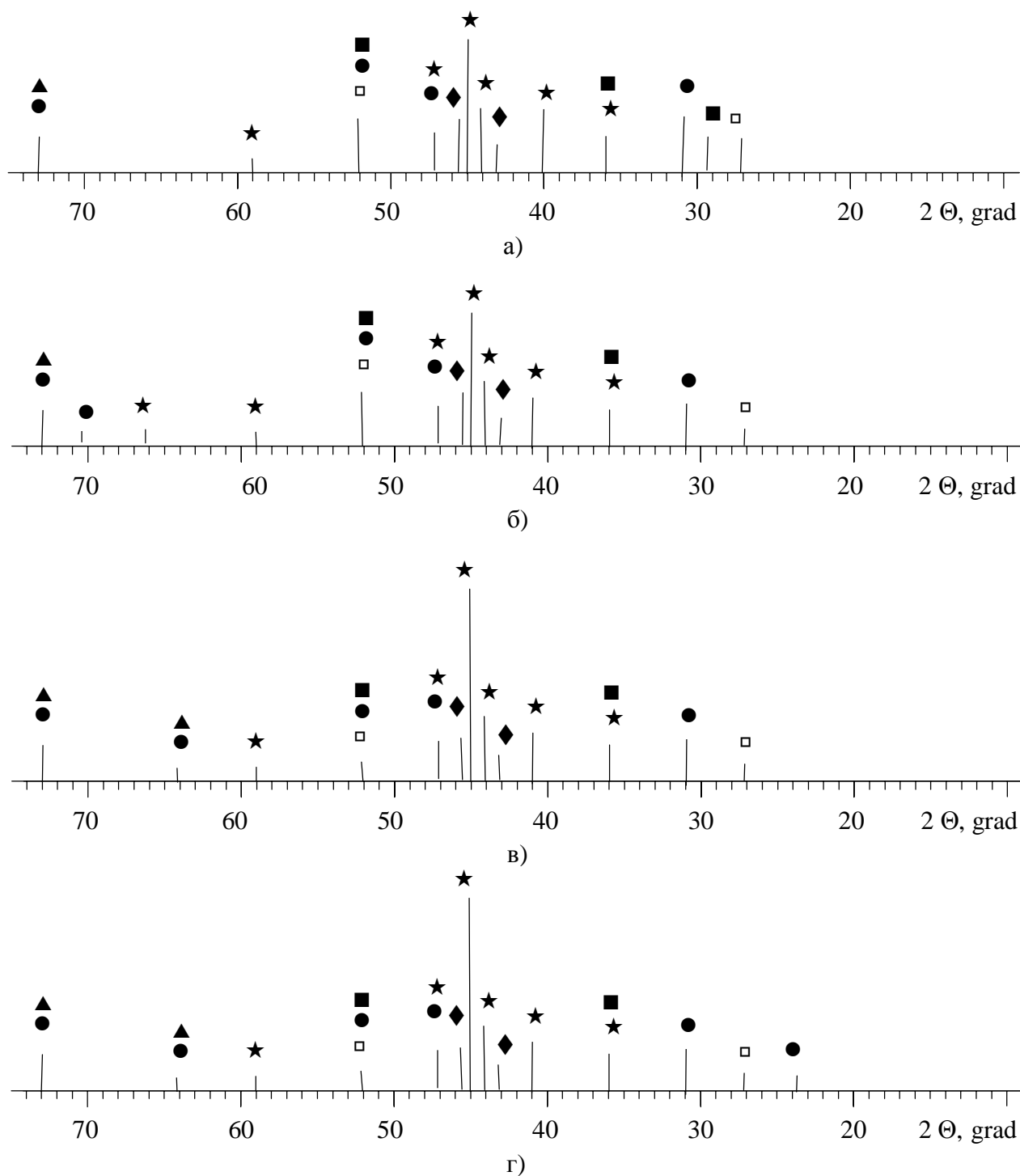


Рис. 2 – Штрих-рентгенограммы продуктов гидратации рентгеноконтрастного барийсодержащего цемента: а – 1 сутки, б – 3 суток, в – 7 суток, г – 28 суток.

▲ –  $\text{BaSiO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ■ –  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , ● –  $\alpha\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,

★ –  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ◆ –  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$ .

На рентгенограмме гидратированного цемента в возрасте 3 суток (рис. 2б) четко выражены дифракционные максимумы:  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $d \cdot 10^{10} = 3,755; 3,309; 3,064; 3,009; 2,907; 2,325$  м),  $\text{BaSiO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $d \cdot 10^{10} = 4,895; 2,583; 1,877$  м),  $\alpha\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $d \cdot 10^{10} = 4,359; 2,907; 2,583; 1,877$  м),

а также просматриваются следы  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d \cdot 10^{10} = 4,503; 3,755; 2,60$  м) и  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  ( $d \cdot 10^{10} = 3,136; 2,994$  м).

Для гидратированного цемента в возрасте 7 суток (рис. 2в) характерны дифракционные максимумы все тех же фаз:  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $d \cdot 10^{10} = 3,755; 3,309; 3,064; 3,009; 2,907; 2,325$  м),  $\text{BaSiO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $d \cdot 10^{10} = 4,895; 2,583; 1,877$  м),  $\alpha\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $d \cdot 10^{10} = 4,359; 2,907; 2,583; 1,877$  м), а также следы  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d \cdot 10^{10} = 4,503; 3,755; 2,60$  м) и  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  ( $d \cdot 10^{10} = 3,136; 2,994$  м).

На рентгенограмме гидратированного цемента в возрасте 28 суток (рис. 2г) четко выражены дифракционные максимумы, характерные для:  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $d \cdot 10^{10} = 3,755; 3,309; 3,064; 3,009; 2,907; 2,325$  м),  $\text{BaSiO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $d \cdot 10^{10} = 4,895; 2,583; 1,877$  м),  $\alpha\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $d \cdot 10^{10} = 4,359; 2,907; 2,583; 1,877$  м), в небольших количествах прослеживаются соединения  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $d \cdot 10^{10} = 4,503; 3,755; 2,60$  м) и  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  ( $d \cdot 10^{10} = 3,136; 2,994$  м).

Микроструктуру гидратированного цемента рационального состава в возрасте 7 суток исследовали на шлифах в проходящем свете с помощью оптического микроскопа фирмы «CARLZEISS JENA» марки NU-2 (рис. 3).

Микроскопическими исследованиями установлено, что структура представленного образца является мелкозернистой с равномерным распределением кристаллов в объеме.

На снимках видно, что в цементе выделяются более крупные зерна обломочной неправильной формы и более тонкозернистая связующая масса.

Более крупные участки представляют собой агрегаты, состоящие из изометричных и неправильной формы бесцветных изотропных и слабоанизотропных кристаллов преимущественно  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (рис. 3).

Силикат бария наблюдается в виде отдельных зерен.

Агрегаты и отдельные зерна  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ba}_2\text{SiO}_4$  цементируются бесцветными изотропными пленками ( $\sim 50\%$ ) с  $n_{\text{ср}} \sim 1,540 \pm 0,005$ . Судя по  $n_{\text{ср}}$ , в них преобладают гидратные формы типа  $\text{Ba}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , что подтверждает предыдущие исследования.

Для более детального изучения структуры гидратированного цемента оптимального состава в возрасте 28 суток было проведено электронно-микроскопическое исследование с помощью растрового электронного микроскопа РЭММА-102. (рис. 4).

На представленных снимках четко идентифицируются столбики растущих кристаллогидратов кальция и бария, покрытые гелем  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .



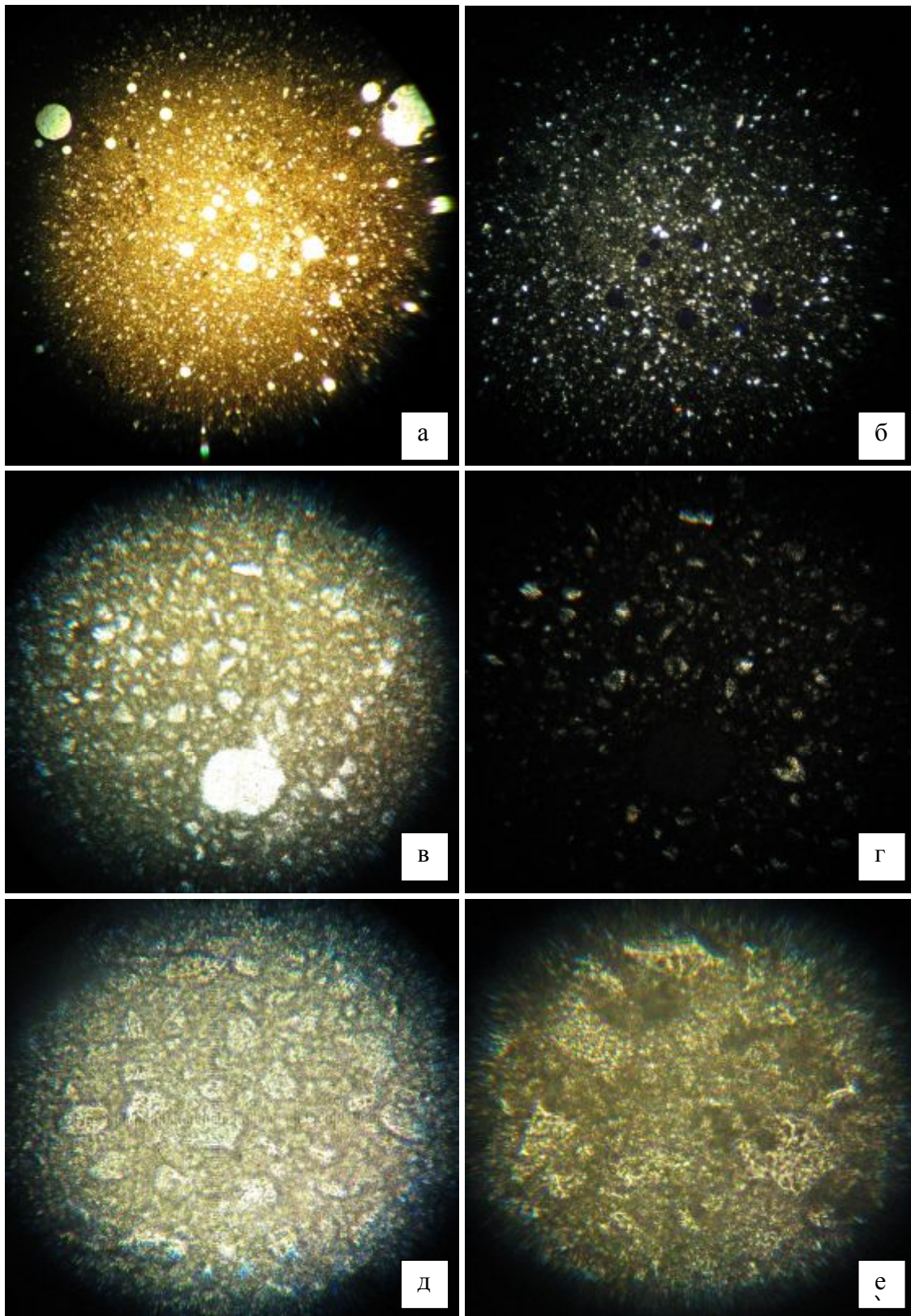


Рис. 3 – Микроструктура гидратированного цемента: а – увеличение  $\times 4$  (без анализатора); б – увеличение  $\times 4$  (с анализатором); в – увеличение  $\times 10$  (без анализатора); г – увеличение  $\times 10$  (с анализатором); д – увеличение  $\times 25$ ; е – увеличение  $\times 50$ .

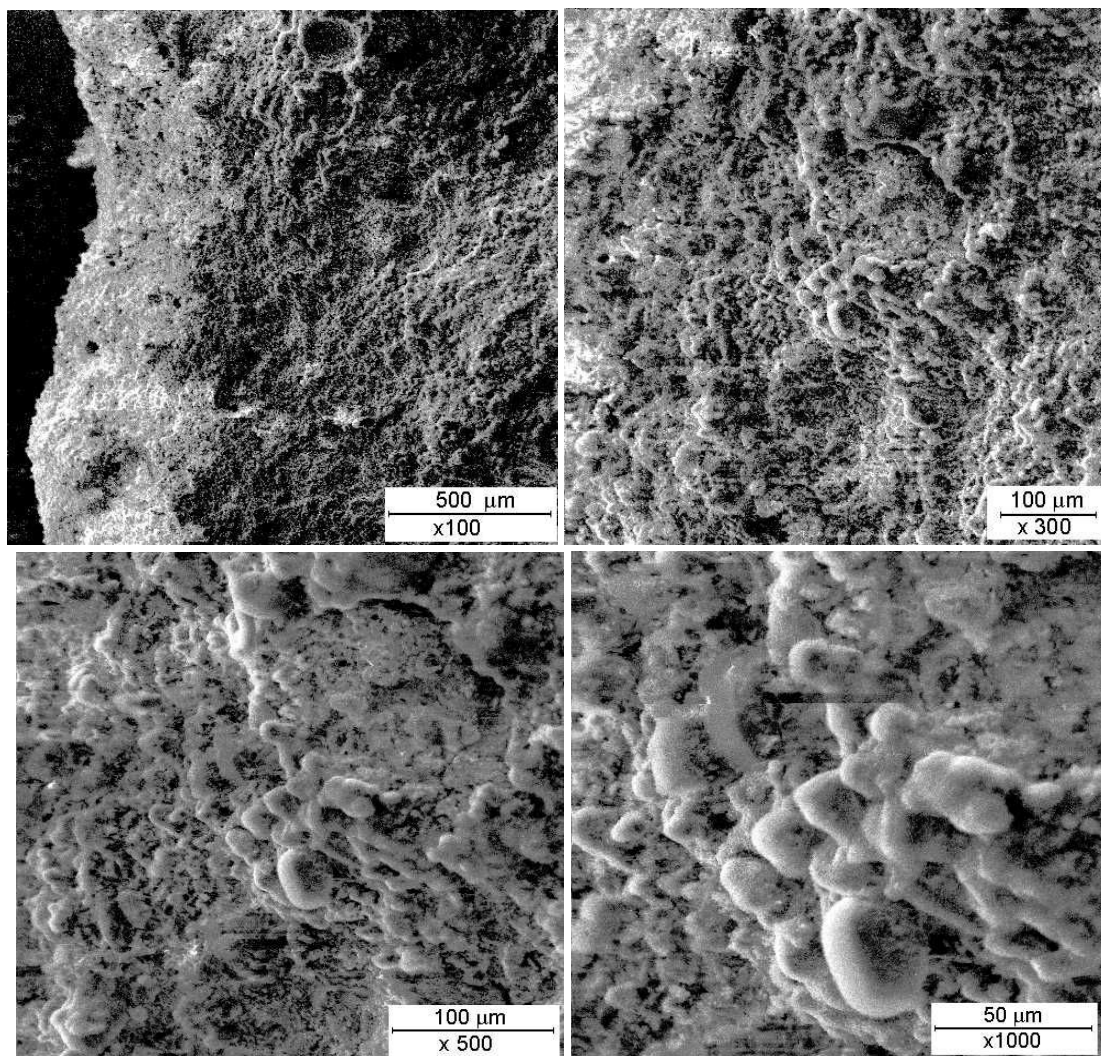


Рис. 4 – Реплики с поверхности гидратированного цемента в возрасте 28 суток

### Выводы.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что состав рентгеноконтрастного гидратированного цемента оптимального состава по данным физико-химического анализа представляет сложный конгломерат кристаллогидратных новообразований гидроалюминатов кальция и бария в рационально выбранном сочетании, обеспечивающем высокие прочностные характеристики затвердевшему цементному камню (предел прочности при сжатии через: 1 сутки – 44 МПа; 3 суток – 48 МПа; 7 суток – 59 МПа; 28 суток – 54 МПа).

**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. – No 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. – No 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, Ch. 8. – P. 368 – 384.

4. Цапко Н.С. Фазовое равновесие высокобариевой области системы BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> / [Н.С. Цапко, Г.Н. Шабанова, С.М. Логвинков и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С. 218 – 221. 5. Цапко Н.С. Продукты гидратации кальцийбарийсиликатного цемента / Н.С. Цапко, А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 1. – С. 31 – 33.

**References:** 1. Cox C.F. Biocomposition and reaction of pulp tissues to restorative treatments / C.F. Cox, A. A. Hafez // Dent Clin North Am. – 2001. – No 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. – No 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, Ch. 8. – P. 368 – 384. 4. Tsapko N.S. Fazovoe ravnovesie vysokobarievoj oblasti sistemy BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> (Phase equilibrium of high barium area of BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> 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 gidratatsii kal'cijbarijsilikatnogo cementa (The products of hydration of calcium-barium-silica-alumina cement) / N.S. Tsapko, A.N. Korogodskaja, G.N. Shabanova // Voprosy khimii i khimicheskoy tehnolohii. – 2007. – № 1. – С. 31 – 33. (in Russian).

Поступила (Received) 19.10.15

УДК 666.943

**Г.М. ШАБАНОВА**, д-р техн. наук, гол. наук. співроб., НТУ «ХПІ»,  
**А.М. КОРОГОДСЬКА**, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., НТУ «ХПІ»,  
**А.С. КОРОЛЬОВ**, студ., НТУ «ХПІ»,  
**А.О. НАГОРНИЙ**, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,  
**О.О. ГАПОНОВА**, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»,  
**С.М. БИКАНОВ**, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ»

## ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ШЛАКОЛУЖНОГО В'ЯЖУЧОГО МАТЕРІАЛУ

У статті наведено результати розробки та оптимізації складу шлаколужного в'язучого матеріалу, отриманого з використанням гранульованого доменного шлаку ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат ім. Ф.Е. Дзержинського». Як активатор тверднення шлаколужного в'язучого обрано портландцемент, для уповільнення термінів тужавіння та підвищення міцності запропоновано використовувати тонкомелений пісок. За допомогою симплекс-градчастого методу планування експерименту оптимізовано склад шлаколужного в'язучого для досягнення підвищеної міцності.

**Ключові слова:** шлак, шлаколушний в'язучий матеріал, портландцемент, тонкомелений пісок, міцність, умови тверднення, оптимізація.

© Г.М. Шабанова, А.М. Корогодська, А.С. Корольов, А.О. Нагорний, О.О. Гапонова,  
С.М. Биканов, 2015

**Вступ.** Шлаки – продукти високотемпературної взаємодії компонентів вихідних матеріалів – палива, руди, плавнів і газового середовища. Важко, мабуть, знайти іншу сировину, яка мала б таку безліч цінних якостей і при цьому так довго пробивала б шлях до широкого застосування в будівельній промисловості, як шлак. У багатьох районах України з шлаку побудовані багатопверхові будинки, промислові будівлі, зведені мости і дамби, прокладені стрічки автострад. З обтяжливого відходу він стає визнаною сировиною будівельної промисловості.

Шлаколувні в'язучі матеріали широко використовуються у сучасному будівництві, оскільки дозволяють замінити частково або повністю такий важливий компонент будівельних сумішей як портландцемент. Їх перевагами є висока легкоукладуваність цементної суміші; підвищена антикорозійність, що забезпечує тривалий термін служби залізобетонних виробів; підвищена водостійкість, яка захищає виріб від вишелушування і розтріскування; низьке виділення тепла у процесі гідратації, ця властивість зменшує ймовірність деформацій у процесі набору міцності бетоном та перешкоджає розтріскуванню бетону. За підсумкової міцності шлаколувні в'язучі матеріали анітрохи не поступаються портландцементом. Чим старіше шлаколувне в'язуче, тим воно міцніше [1 – 5]. Світлий відтінок шлаколувних в'язучих матеріалів робить їх просто незамінними при виконанні штукатурних робіт, що в подальшому дозволяє істотно заощадити на барвниках.

При отриманні шлаколувних в'язучих матеріалів доменні шлаки мають найбільше значення.

Вихід шлаку на 1 т чавуну складає на теперішній час 0,4 – 0,6 т.

Активність в'язучих можна регулювати вибором вихідної сировини і співвідношенням компонентів [6]. Введення різних добавок мінерального походження (глини, стекол, склоподібних і кристалічних гірських порід і відходів виробництва, а також спеків і клінкерних речовин, у тому числі портландцементного клінкеру) дозволяє отримати шлаколувні в'язучі матеріали з комплексом заданих властивостей.

Інтенсивність наростання міцності шлаколувних в'язучих матеріалів залежить від складу шлаків і природи лужного компонента. У ранні терміни тужавіння вона визначається загальною основністю в'язучої системи. При зменшенні основності шлаків необхідно збільшити основність лужного компонента.

Швидкість процесів структуроутворення шлаколувних в'язучих мате-

ріалів, а також набір міцності, істотно залежить від хімічного, мінералогічного та фазового складу шлаків. Так, зі збільшенням основності шлаків вона зростає, що підтверджується більш високою міцністю в'язучих на основних шлаках, що тверднули в нормальних умовах 28 діб.

**Експериментальна частина.** При розробці шлаколузних в'язучих матеріалів використовувались наступні сировинні матеріали:

1. гранульований доменний шлак ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат імені Ф.Е. Дзержинського»;
2. портландцемент ПЦ 1-500-Н ПАТ «Євроцемент Україна»;
3. пісок тонкомелений Нововодолазького родовища.

Доменний гранульований шлак був отриманий у вигляді крупнодисперсного порошку, що не дозволяє використовувати його при отриманні шлаколузних в'язучих без додаткової обробки. Тому для проведення випробувань шлак було домелено до величині питомої поверхні, близької до портландцементу.

Для встановлення можливості використання шлаку ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат ім. Ф.Е. Дзержинського» був визначений його хімічний склад, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 12,26;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 3,47;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 27,70;  $\text{CaO}$  – 47,50;  $\text{MgO}$  – 3,97;  $\text{MnO}$  – 0,91;  $\text{SO}_3$  – 0,60;  $\text{TiO}_2$  – 0,10;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 3,03;  $\text{SrO}$  – 0,30;  $\text{R}_2\text{O}$  – 0,06;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 0,10.

За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 1) встановлено, що основною фазою шлаків є  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , який утворюється при гідратації  $\text{CaO}$ , залишкові піки якого спостерігаються на рентгенограмі.

$\text{CaCO}_3$  утворюється при взаємодії  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  та  $\text{CaO}$  з  $\text{CO}_2$ .

Наявні також піки, характерні для складного феросилікату кальцію складу  $\text{CaFeSiO}_4$ , загальна кількість якого не перевищує 10 мас. %.

В результаті проведеного аналізу встановлено, що шлак може бути використаний у складі шлаколузного в'язучого при використанні лужних активаторів твердіння.

Якість гранульованого шлаку застосовуваного при виробництві в'язучих матеріалів визначається коефіцієнтом якості, який для даного шлаку складає 4,44, що дозволяє віднести шлак до першого сорту, внаслідок чого він може бути використаний для отримання високоякісного шлаколузного в'язучого матеріалу.

Залежність гідравлічної активності доменного шлаку розраховують за модулем активності, який для розглянутого шлаку складає 3,27, це свідчить



про можливість шлаку тверднути у присутності активаторів.

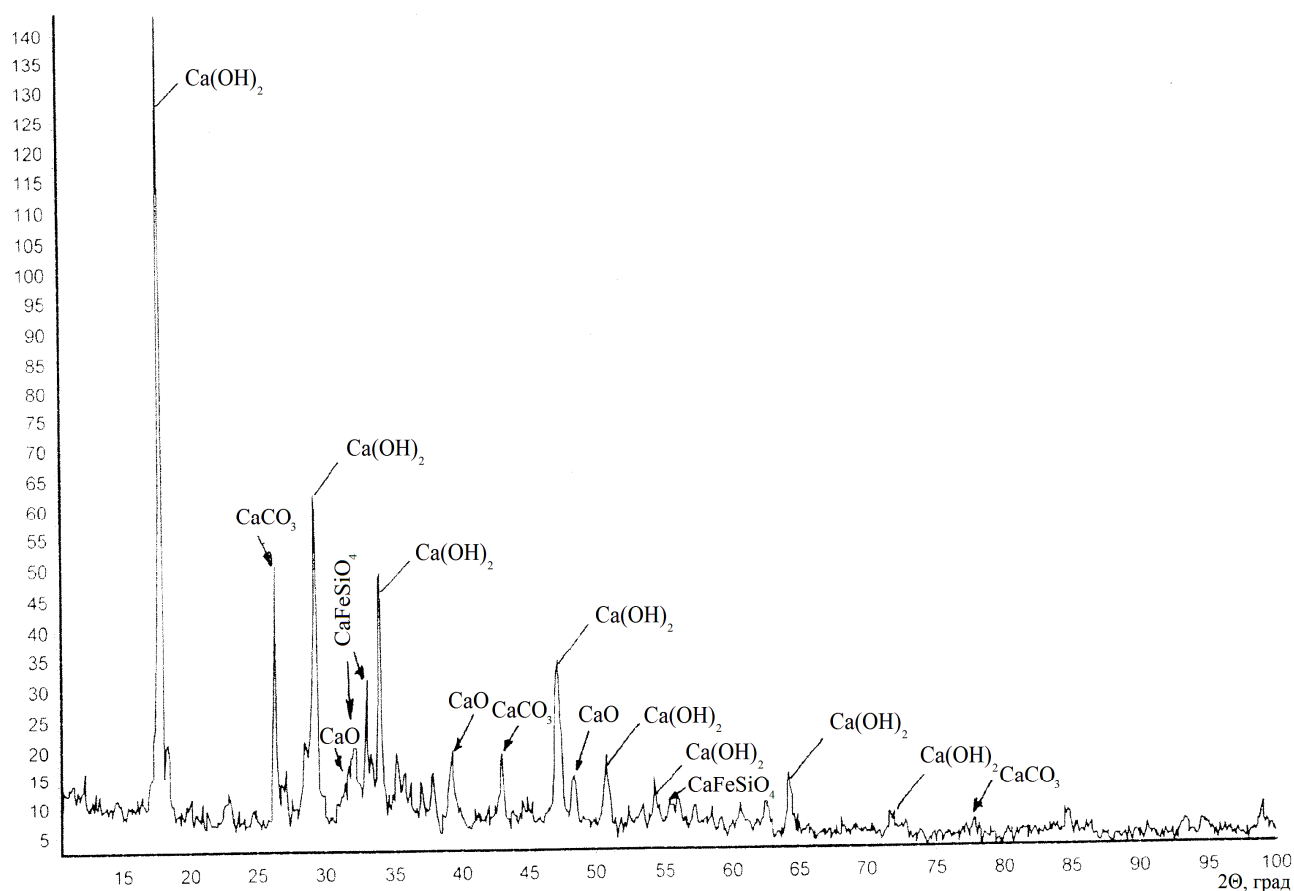


Рис. 1 – Рентгенограма шлаку ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат ім. Ф.Е. Дзержинського».

Для затворювання шлаку використовували:

- воду до отримання тіста з водов'язучим відношенням 0,27;
- розчин каустичної соди з концентрацією 14 мас. % до отримання тіста з рідиннов'язучим відношенням 0,25;
- натрієве рідке скло з модулем 2,9 та густиною 1300 кг/м<sup>3</sup> до отримання тіста з рідиннов'язучим відношенням 0,31.

Були сформовані зразки у вигляді кубів з розміром ребра 2×2×2 см, які тверднули впродовж 1 доби у повітряних умовах [7]. У подальшому зразки зберігали у повітряних, повітряно-вологих умовах та у воді. Активність зразків після 7 діб тверднення у різних умовах наведена у табл. 1.

Слід зазначити, що зразки, затворені водою та NaOH, які тверднули у воді, почали руйнуватись на другу добу тверднення, що відповідає активній гідратації CaO зі збільшенням об'єму.

Таким чином, як активатор тверднення для шлаколужного в'язучого

вибране рідке скло.

Таблиця 1 – Міцність на стиск зразків шлаколузних в'язучих у різних умовах тверднення при використанні різних активаторів

Активатор	Границя міцності зразків, МПа, в умовах тверднення		
	Повітряні	Повітряно-вологі	У воді
Вода	4,0	2,0	0,0
NaOH	4,0	3,0	0,0
Рідке скло	7,2	6,0	7,2

Оскільки за результатами визначення міцності шлак не має високої міцністю, тому для її підвищення і як додатковий активатор тверднення було запропоновано використовувати портландцемент. Однак при цьому відбувається миттєве тужавіння шлакоцементної композиції, тому як сповільнювач запропоновано застосувати тонкомелений пісок.

Оптимізація кількісного співвідношення компонентів шлаколузної композиції проводилася за допомогою симплекс-гратчастого методу планування експерименту [8]. Для опису залежності міцності композиції від кількісного співвідношення компонентів використовували поліном неповного третього порядку. Матриця планування експерименту наведена в табл. 2.

Таблиця 2 – Матриця планування експерименту

Коефіцієнт полінома	Компоненти суміші			Границя міцності при стиску ( $Y_{\sigma}$ ), МПа, при твердненні зразків 28 діб в умовах	
	пісок ( $x_1$ )	шлак ( $x_2$ )	цемент ( $x_3$ )	повітря	вода
$\eta_1$	1	0	0	2,4	3,9
$\eta_2$	0	1	0	7,8	15,5
$\eta_3$	0	0	1	33,0	34,0
$\eta_{12}$	0,5	0,5	0	1,9	1,9
$\eta_{13}$	0,5	0	0,5	14,6	18,4
$\eta_{23}$	0	0,5	0,5	14,6	21,3
$\eta_{123}$	0,33	0,33	0,33	16,5	25,3

За результатами експериментальних даних розраховано коефіцієнти поліномів, що виражають залежність міцності ( $Y_{\sigma}$ ) від кількісного співвідношення компонентів шлаколузної композиції.

Рівняння регресії мають вигляд:

при твердненні у повітряних умовах

$$Y_{\sigma} = 2,4 \cdot x_1 + 7,8 \cdot x_2 + 33,0 \cdot x_3 - 12,8 \cdot x_{12} - 12,4 \cdot x_{13} - 23,2 \cdot x_{23} + 201,9 \cdot x_{123};$$

при твердненні у воді

$$Y_{\sigma} = 3,9 \cdot x_1 + 15,5 \cdot x_2 + 34,0 \cdot x_3 - 31,2 \cdot x_{12} - 2,2 \cdot x_{13} - 13,8 \cdot x_{23} + 344,1 \cdot x_{123},$$

де  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  – вміст у шлаколузній композиції піску, шлаку та цементу, відповідно, мас. %.

Адекватність рівняння перевірялася за допомогою критерію Ст'юдента і постановкою додаткових контрольних експериментів. Рівняння регресії розраховувалися за допомогою ЕОМ з кроком варіювання 10 мас. %. За результатами виконаних розрахунків та математичної обробки результатів експерименту побудовано симплекс – діаграми «склад – міцність» і проекції ліній рівного рівня для композицій, що тверднули у повітряних умовах та у воді (рис. 2 та рис. 3).

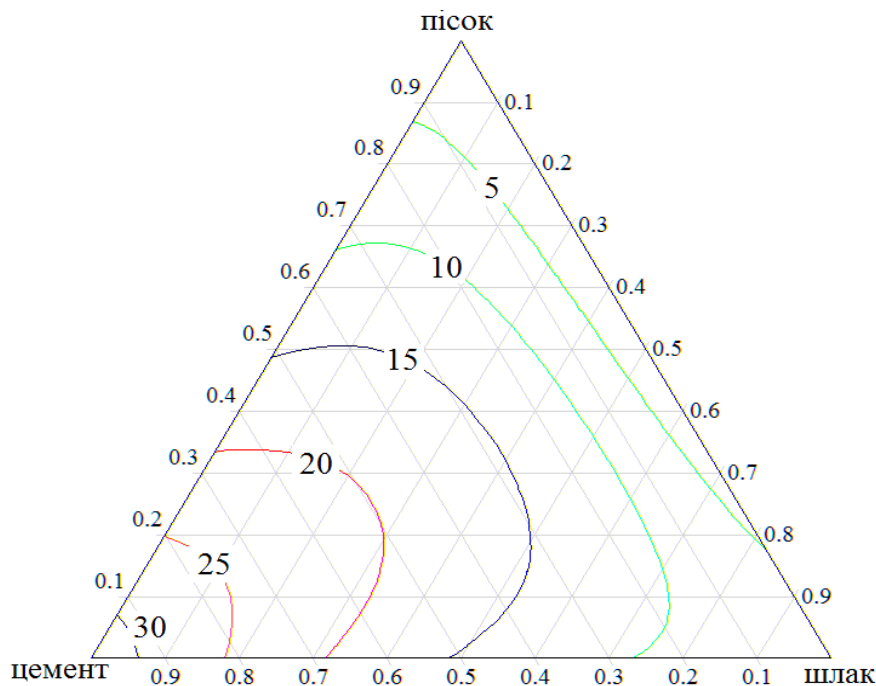


Рис. 2 – Симплекс – діаграма «склад композиції – міцність» та проекції ліній рівного рівня для зразків, що тверднули у повітряних умовах

Як видно з отриманих результатів, більшу міцність мають зразки, що тверднули у воді, що обумовлено наявністю у складі композиції гідралічно активного портландцементу.



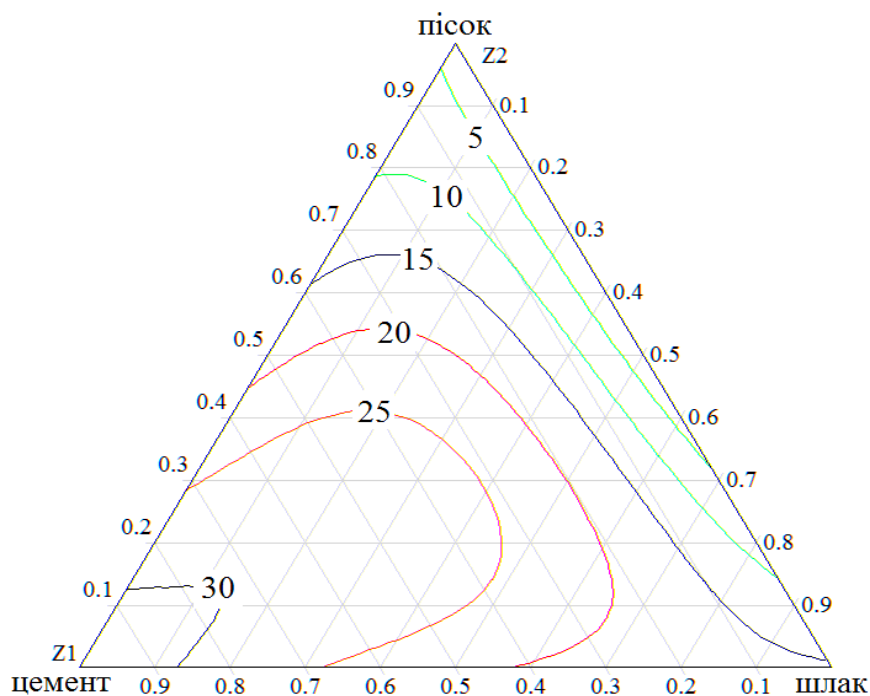


Рис. 3 – Симплекс – діаграма «склад композиції – міцність» та проєкції ліній рівного рівня для зразків, що тверднули у воді

### Висновок.

Таким чином, для отримання шлаколувної композиції високої міцності (понад 25 МПа) на основі гранульованого доменного шлаку ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат ім. Ф.Е. Держинського», портландцементу ПЦ 1-500-Н ПАТ «Свроцемент Україна» та піску тонкомеленого Нововодолазького родовища, зачинених розчином рідкого скла при твердненні у воді необхідно дотримуватись наступного кількісного співвідношення компонентів: шлак – 5 – 40 мас. %; тонкомелений пісок – 5 – 30 мас. %; портландцемент – 30 – 90 мас. %.

**Список літератури:** 1. Глуховский В.Д. Шлакощелочные цементы и бетоны / В.Д. Глуховский, В.А. Пахомов. – К.: Будівельник, 1978. – 184 с. 2. Пащенко О.О. В'язучі матеріали / О.О. Пащенко, В.П. Сербін, О.О. Старчевська. – К.: Вища школа, 1995. – 416 с. 3. Palomo A. Alkali-activated Fly Ashes: A Cement for the Future / A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco // Cement and Concrete Research. – 1999. – Vol. 29. – P. 1323 – 1329. 4. Pacheco-Torgal F. Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes / [F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli et al.]. – Cambridge (UK): Woodhead, 2014. – 830 p. 5. Shi C. Alkali-Activated Cements and Concretes / C. Shi, D. Roy, P. Krivenko. – Abingdon (UK): Taylor & Francis, 2006. – 377 p. 6. Kovtun M. Dry powder alkali-activated slag cements / M. Kovtun, E.P. Kearsley, J. Shekhovtsova // Advances in Cement Research. – 2015. – Vol. 27, Iss. 8. – P. 447 – 456. 7. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с. 8. Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / В.В. Кафаров, С.Л. Ахназарова. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.

**References:** 1. *Gluhovskiy V.D. Shlakoschelochnyie tsementyi i betonyi (Slag alkaline cements and concretes) / V.D. Gluhovskiy, V.A. Pahomov.* – Kiev: BudIvelnyk, 1978. – 184 s. 2. *Paschenko O.O. V'yazhuchi materiali (Binding materials) / O.O. Paschenko, V.P. Serbin, O.O. Starchevska.* – Kyiv: Vischa shkola, 1995. – 416 s. 3. *Palomoa A. Alkali-activated Fly Ashes: A Cement for the Future / A. Palomoa, M.W. Grutzeckb, M.T. Blancoa // Cement and Concrete Research.* – 1999. – Vol. 29. – P. 1323 – 1329. 4. *Pacheco-Torgal F. Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes / [F. Pacheco-Torgal, J. Labrincha, C. Leonelli et al.].* – Cambridge (UK): Woodhead, 2014. – 830 p. 5. *Shi C. Alkali-Activated Cements and Concretes / C. Shi, D. Roy, P. Krivenko.* – Abingdon (UK): Taylor & Francis, 2006. – 377 p. 6. *Kovtun M. Dry powder alkali-activated slag cements / M. Kovtun, E.P. Kearsley, J. Shekhovtsova // Advances in Cement Research.* – 2015. – Vol. 27, Iss. 8. – P. 447 – 456. 7. *Horshkov V.S. Metody fyzyko-khymycheskoho analyza vyazhushchykh veshchestv (Methods of physical and chemical analysis of binding materials) / V.S. Horshkov, V.V. Tymashev, V.H. Savel'ev.* – Moscow: Vysshaya shkola, 1981. – 335 s. 8. *Kafarov V.V. Optymyzatsyya eksperymenta v khymyy u khymycheskoy tekhnolohyy (Optimization of experiment in chemistry and chemical technology) / V.V. Kafarov, S.L. Akhnazarova.* – Moscow: Vysshaya shkola, 1978. – 319 s.

Надійшла (Received) 22.09.15

УДК 666.9.015.66

**Г.Н. ШАБАНОВА**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
**В.Н. ШУМЕЙКО**, мл. научн. сотрудн., НТУ «ХПИ»,  
**Д.А. ЛИТВИНОВ**, студ., НТУ «ХПИ»

## **ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК-ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

Исследованы физико-механические свойства цементного камня с применением казеина и тиосульфата натрия в качестве добавок к портландцементу. Приведены экспериментальные данные и установлено оптимальное содержание использования указанных добавок, повышающие свойства портландцемента. Показано, что при использовании тиосульфата натрия цементный камень имел повышенные показатели прочности при сжатии. Применение казеина дает возможность использования его в качестве пластифицирующей добавки, которая существенно понижает водоцементное отношение, расширяет интервал технологической пригодности и обеспечивает удобоукладываемость цементсодержащей композиции.

**Ключевые слова:** портландцемент, добавки, свойства, прочность, сроки схватывания, водоцементное отношение.

### **Введение.**

Развитие строительной индустрии осуществляется под знаком все возрастающих требований по рациональному и эффективному использованию

© Г.Н. Шабанова, В.Н. Шумейко, Д.А. Литвинов, 2015

сырьевых и энергетических ресурсов. Это затрагивает развитие всех отраслей промышленности строительных материалов, и, прежде всего, изготовление сборных, монолитных бетонных и железобетонных конструкций.

Практическое решение проблемы эффективного использования сырьевых и энергетических ресурсов в производстве сухих и бетонных смесей, железобетона, как сборного, так и монолитного в полной мере возможно лишь при широком и всестороннем использовании химических добавок. Поэтому применению химических добавок в технологии бетона в мировой практике уделяется огромное внимание. Постоянно увеличиваются объемы и эффективность их применения, расширяется номенклатура. Несмотря на очевидные успехи в использовании добавок остаются не до конца изученными механизмы их действия. Не решены задания количественной оценки совместимости добавок с цементами.

В последние десятилетия в Украине все большее распространение приобретает монолитное строительство, что при возрастающей сложности конструкций обуславливает возникновение некоторых задач в технологии бетона: обеспечения высокой технологичности бетонных смесей и интенсивных темпов набора ранней прочности бетона.

Установлено, что возможность достижения и сохранения высоких технологических эффектов ограничиваются совместимостью добавок с разными видами цементов. Проблема совместимости, как показывает анализ ее состояния, выдвинута как первоочередная. Накоплен значительный объем информации, который указывает на зависимость эффективности добавок не только от их химического состава и строения, а также от состава и других характеристик цементов. Недооценка фактора совместимости приводит к снижению технико-экономических показателей и негативных последствий в технологии бетона (быстрая потеря подвижности смеси, сегрегация, замедленный набор прочности).

Изложенные обстоятельства определяют актуальность исследований по оценке совместимости добавок-модификаторов разного типа с портландцементом и по эффективности влияния таких добавок на особенности фазообразования композиций цемент – добавка в процессах гидратационного твердения. При этом условию совместимости должен отвечать каждый ингредиент.

Цель работы заключалась в экспериментальном подборе количества разных видов добавок и исследовании влияния их на физико-механические

свойства портландцемента.

### **Материалы и методы исследований.**

При проведении исследований использовался портландцемент марки ПЦ I-500-Н производства АО «Евроцемент-Украина», который выпускается согласно ДСТУ Б В.2.7.-46:2010.

В качестве пластифицирующей добавки использовался казеин технический (ГОСТ 17626-81) – природный белок со спиральной высокомолекулярной структурой, согласно которой он может применяться в качестве модификатора. Обычно казеин рассматривается как сложный белок – соединения аминокислот, которые имеют свободные аминные (основные) и кислотные группы. Таким образом, казеин – амфотерный электролит, способный диссоциировать как кислота или основание в зависимости от реакции среды. Казеин разлагается в щелочной среде с образованием протеинов и аминокислот, которые покрывают поверхность зерен, таким образом, снижая межзеренное трение, что обеспечивает более плотную их упаковку.

В качестве ускорителя твердения применяли добавку-электролит на основе тиосульфата натрия, который представляет собой гранулы белого цвета, хорошо растворимые в воде.

Характерной особенностью химических добавок-электролитов является то, что вместе с повышением прочности цементного камня, достигается также повышение подвижности цементного раствора [1].

Нормальная густота и сроки схватывания бездобавочного и модифицирующего портландцементного теста определялись на приборе Вика в соответствии с методами исследований цементов [2]. Для определения прочности изготавливали образцы-кубы размером 20 × 20 × 20 мм из цементного теста. Испытания предела прочности при сжатии образцов гидратированного портландцемента и цемента с добавками осуществляли с помощью гидравлического пресса, при твердении их в течение 2, 7 и 28 суток.

### **Результаты и обсуждение.**

Для установления возможности использования в качестве пластифицирующей добавки (казеина с условным обозначением К) и ускорителя твердения (тиосульфата натрия с условным обозначением ТСН) были проведены физико-механические испытания портландцемента с различным количеством добавок. Тиосульфат натрия вводился в исследуемые составы с водой затворения, а казеин, предварительно измельченный, по сухому способу сверх 100 %.

Физико-механические свойства бездобавочного портландцемента: нормальная густота – 27 %; сроки схватывания: начало – 2 ч 15 мин, конец – 3 ч 15 мин; предел прочности при сжатии в возрасте 2, 7, 28 суток твердения – 37, 57 и 84 МПа, соответственно.

При исследовании портландцемента с указанными добавками установлено, что нормальная густота цементного теста достигается при пониженном водоцементном отношении.

На рисунке 1 представлена зависимость влияния количества добавок на водоцементное отношение исследуемых композиций, которая показывает, что при повышении концентрации водоцементное отношение понижается, особенно при введении казеина.

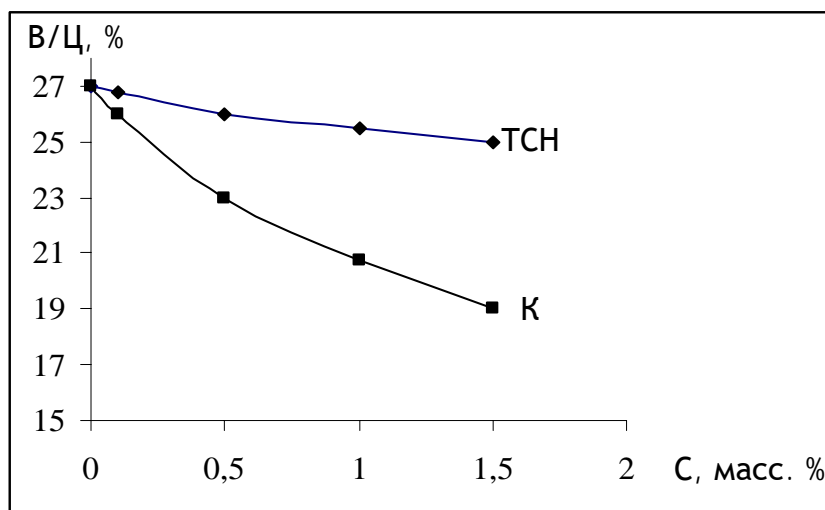


Рис. 1 – Влияние количества добавок на водоцементное отношение исследуемых композиций

Влияние добавок на сроки схватывания цементного теста неоднозначно. При использовании ТСН в качестве добавки наблюдается сокращение сроков схватывания, как начала (до 1 ч 30 мин), так и конца (до 2 ч 5 мин) при увеличении концентрации. Цементсодержащая композиция с казеином значительно увеличивает конец схватывания цементного теста (6 – 10 часов) при введении до 1,0 масс. %, а при добавлении 1,5 масс. % сроки схватывания не отвечают требованиям на цементы общестроительного назначения.

Изменение предела прочности при сжатии ( $\delta_{сж}$ ) исследованных образцов функционально зависит от количества введенной добавки и времени набора прочности, что представлено соответствующими поверхностями отклика (на рисунке 2 и рисунке 3 представлена гипотетическая поверхность, каждой точке которой соответствует строго определенные значения трех параметров,

имеющих между собой однозначную функциональную зависимость).

Соответствующие линии пересечения поверхности отклика на рисунке 2 с изоконцентрационными плоскостями выглядят выпуклыми, монотонно возрастающими с увеличением времени твердения кривыми.

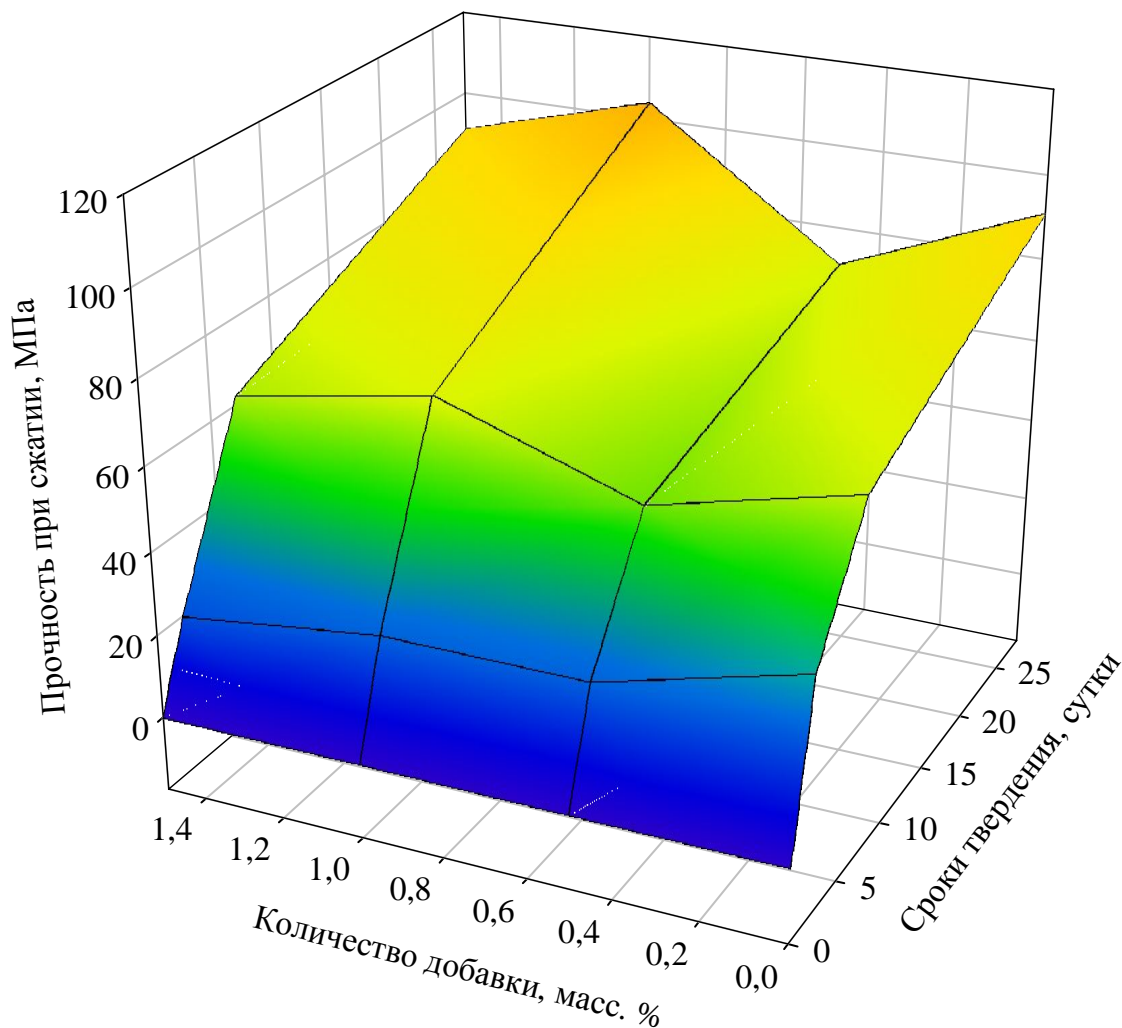


Рис. 2 – Поверхность отклика функциональной зависимости  $\delta_{сж}$  от содержания добавки казеина и сроков твердения

Линии пересечения поверхности отклика с изохронологическими плоскостями не монотонны и отмечают локальные максимумы и минимумы. Применение добавки К в количестве 0,5 и 1,5 масс. % нецелесообразно, т.к. отмечается спад прочности во всем исследованном интервале твердения по сравнению с бездобавочным цементом. Соответствующие закономерности

отмечаются в седловом типе поверхности отклика функциональной зависимости  $\delta_{сж}$  от содержания добавки казеина и сроков твердения.

Проанализировав результаты экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что оптимальное количество добавки казеина, вводимой в портландцемент, составляет 1,0 масс. %.

Наблюдается замедление темпа нарастания прочности образцов без снижения конечной прочности к 28 суткам твердения. Отмечается увеличение прочности образцов к 7 суткам твердения по сравнению с бездобавочным цементом.

Область оптимума строго определена и отмечается в узком интервале изменения значений варьируемых параметров, что указывает на необходимость точной дозировки вводимой добавки.

Соответствующие линии пересечения поверхности отклика на рисунке 3 с изоконцентрационными плоскостями выглядят выпуклыми, монотонно возрастающими с увеличением времени твердения кривыми.

Испытания показали, что при введении в состав портландцемента ТСН наибольшую прочность к 28 суткам твердения имеют образцы, в которых количество добавки варьируется от 0,1 до 0,5 масс. %.

Максимально высокие показатели прочности к 28 суткам твердения наблюдались у образцов, состав которых содержал 0,1 масс. % тиосульфата натрия.

При увеличении концентрации выше 1,0 масс. % наблюдается повышение прочностных характеристик в ранние сроки твердения и замедляющий характер набора прочности к 7 и 28 суткам твердения по сравнению с введением добавки в количестве 0,1 масс. %.

Введение добавки в количестве 0,1 масс. % эффективно регулирует физико-механические свойства портландцемента в процессе его гидратации, обеспечивая увеличение прочности цементного камня почти на 40 % по сравнению с бездобавочным цементом к 28 суткам твердения образца. При этом уровень интенсификации набора прочности очень значителен, к 7 суткам твердения превышает значения, характерные для бездобавочных композиций в возрасте 28 суток по прочности более чем на 25 %.

С целью повышения ранней прочности рационально вводить добавку тиосульфата натрия в количестве 1,5 масс. %. Прочность через 2 суток твердения возрастает почти в 2 раза по сравнению с составом без добавок.

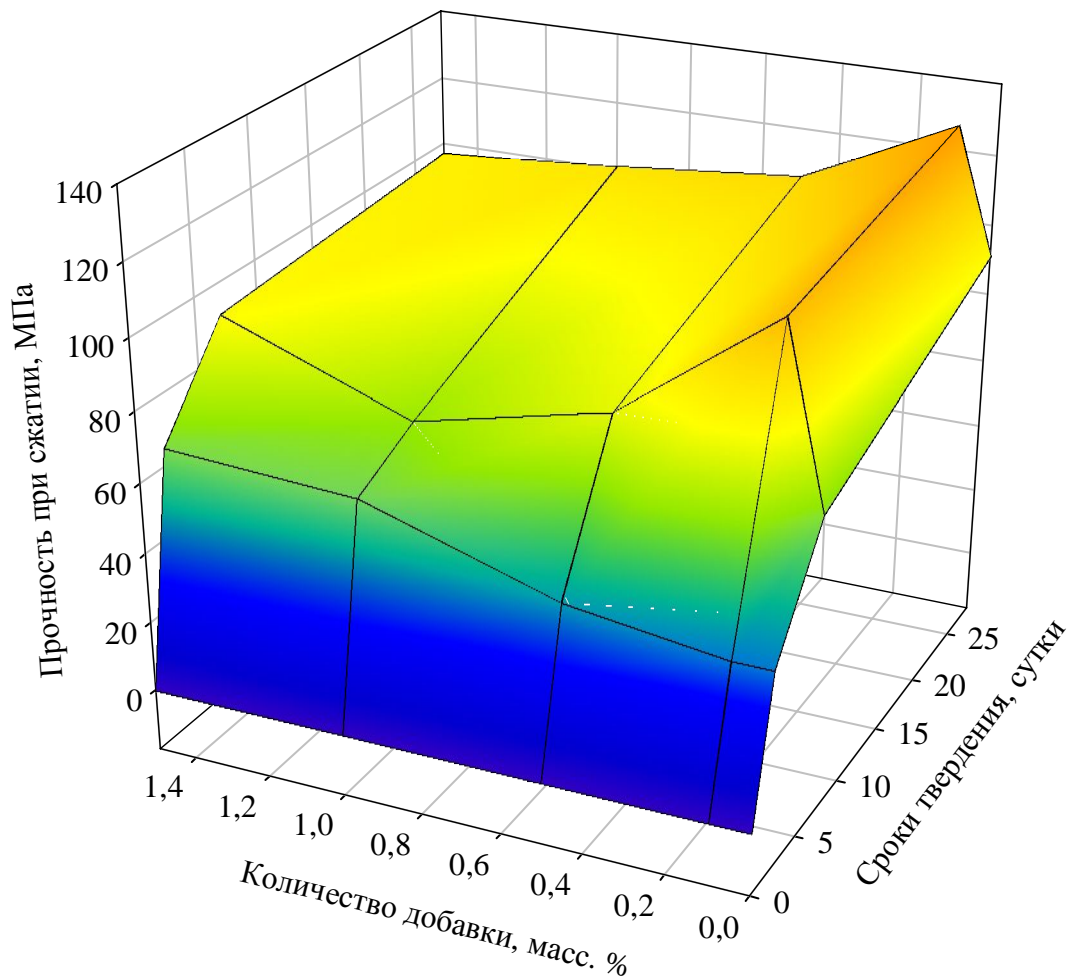


Рис. 3 – Поверхность отклика функциональной зависимости  $\delta_{сж}$  от содержания добавки тиосульфата натрия и сроков твердения

### Выводы.

Проверка индивидуальной совместимости исследуемых добавок с портландцементом ПЦ I-500-Н показала, что оптимальное количество добавок обеспечивает улучшение физико-механических показателей цементного камня по сравнению с традиционным портландцементом.

При введении в состав портландцемента тиосульфата натрия в количестве 0,1 масс. % наблюдается интенсификация процессов твердения к 7 суткам и обеспечивается существенное повышение марочной прочности, а в количестве от 1,0 до 1,5 масс. %, наблюдаются повышенные прочностные характеристики в ранние сроки твердения.

Применение казеина в оптимальном количестве 1,0 масс. % дает возможность использования его в качестве пластифицирующей добавки, учитывая достижение нормальной плотности цементного теста при пониженном водоцементном отношении до 21 % (нормальная плотность у бездобавочного



портландцемента – 27 %) и максимальное расширение интервала технологической пригодности в соответствии с удлиненными сроками схватывания до 10 часов. Наблюдается замедление темпа нарастания прочности образцов без снижения конечной прочности к 28 суткам твердения.

В результате проведенных исследований установлена возможность совместного использования тиосульфата натрия и казеина для создания комплексной добавки.

**Список литературы:** 1. *Саницький М.А.* Модифіковані композиційні цементи / *М.А. Саницький, Х.С. Соболю, Т.Є. Марків.* – Львів: Львівська політехніка, 2010. – 130 с. 2. *Методи випробування цементу. Частина 3. Визначення строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму (EN 196-3:2007, IDT): ДСТУ EN 196-3:2007.* – [Чинний від 2007-02-05]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 8 с. – (Національний стандарт України).

**References:** 1. *Sanitskiy M.A.* Modifikovani kompozitsiyini tsementi (Modifikovani kompozitsiyini cementing) / *M.A. Sanitskiy, H.S. Sobol, T.E. Markiv.* – Lviv: Lvivska politehnika, 2010. – 130 p. (in Ukrainian). 2. *Metody vyprobuvannja cementu. Chastyna 3. Vyznachennja strokiv tuzhavlennja ta rivnomirnosti zminy ob'jemu (EN 196-3:2007, IDT): DSTU EN 196-3:2007.* – [Chynnyj vid 2007-02-05]. – Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2007. – 8 s. – (Nacional'nyj standart Ukrainy). (in Ukrainian).

*Поступила (Received) 23.11.15*

УДК 661.842.23:666.92

**В.П. ШАПОРЕВ**, д-р тех наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
**И.В. ПИТАК**, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,  
**М.И. ВАСИЛЬЕВ**, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

## **К ВОПРОСУ О ХАРАКТЕРЕ СВЯЗИ ВОДЫ В ГИДРОКСИДЕ КАЛЬЦИЯ**

Проанализированы процессы получения гидроксида кальция двумя способами. Изучены физико-химические свойства получаемого продукта, определен температурный режим на последних стадиях процесса. Рекомендован режим сушки для удаления физически связанной воды в интервале температур 105 – 120 °С. Доказано, что в гидроксиде кальция, полученном сушкой пасты после ее выделения из известкового молока, кроме физически связанной воды, имеется адсорбционно-связанная вода по типу  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , удаление которой происходит в интервале температур 120 – 360 °С.

© В.П. Шапоров, И.В. Питак, М.И. Васильев, 2015

**Ключевые слова:** гидроксид кальция, сушка, паста, структура, вода, влага, физико-химические свойства, термогравиметрические кривые.

Согласно литературным данным [1 – 3], гидроксид кальция ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) может быть получен двумя способами:

- гашением извести избыточным количеством воды до известкового молока, отделением пасты гидроксида кальция с последующей ее сушкой;
- гашением извести до гидроксида кальция, минуя стадию известкового молока («сухой» гидратацией).

При этом физико-химические свойства получаемого продукта в значительной степени определяются температурным режимом на последних стадиях процесса.

Рекомендуемый режим сушки для удаления физически связанной воды находится в интервале температур 105 – 120 °С.

При воспроизведении процесса в лабораторных условиях установлено, что сушка в указанном интервале температур не дает возможности получить продукт с высоким содержанием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , хотя количество нежелательных примесей было минимальным.

Основываясь на работах [4], было сделано предположение о различном характере связи воды в  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , полученном различными способами.

С целью проверки предположений были проведены опыты.

Как известно [5], в отличие от других методов, дериватографический метод позволяет четко разграничить все виды воды, присутствующей в гидроксиде кальция. Этот метод позволяет четко разграничить все виды воды, присутствующей в гидроксиде кальция.

**Математическая модель.** Исследования проводились на дериватографе OD-102 (МОН, Венгрия). Термическому разложению подвергался гидроксид кальция, полученный указанными выше способами. Дериватограммы снимали в интервале температур 20 – 1000 °С со скоростью повышения температуры 10 град/мин. Масса образца составляла 150 – 200 мг. Для исключения диффузионного торможения на стадии отвода газообразных продуктов реакции нами использовались тарельчатые платиновые тигли.

ИК-спектры снимали на инфракрасном спектрометре HR-10 фирмы Карл Цейс.

Результаты дериватографических исследований гидроксида кальция приведены на рисунках 1 и 2.

Анализ термогравиметрических кривых гидроксида кальция, полученно-

го первым способом (рис. 1), показывает, что, кроме физической влаги, которая испаряется при нагревании до 120 °С, образец содержит до 3 % адсорбированной воды, удаление которой происходит при 120 – 360 °С.

Эти данные свидетельствуют о том, что молекулы адсорбированной воды связаны достаточно прочно с субмикроскопическими частицами  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Наиболее вероятно, что вода, выделившаяся при температуре до 120 °С, связана в соединение по типу  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , а в интервале температур 120 – 360 °С по характеру связи приближается к гидратной воде кальциевого гидрата типа  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Дериватографический анализ гидроксида кальция, полученного по второму способу (рис. 2), показал, что пик на кривой ДТА в интервале температур 120 – 360 °С почти отсутствует.

Это значит, что при получении гидроксида кальция, минуя стадию известкового молока, создаются благоприятные условия для образования продукта с высоким содержанием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

В интервале температур 400 – 600 °С (рис. 1 и рис. 2) происходит разложение гидроксида кальция, что характеризуется соответствующим эффектом; в интервале температур 700 – 800 °С наблюдается разложение  $\text{CaCO}_3$ , содержащегося в гидроксиде.

Для однозначного определения характера связи воды в пасте  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  нами была исследована зависимость скорости удаления воды от давления паров воды, которое достигало 5,3 – 99,9 кПа,

Целью исследований было обнаружение эффекта Топли-Смита (Т-С), сущность которого состоит в характерном изменении скорости процесса с увеличением давления паров воды ( $P_{\text{H}_2\text{O}}$ ): скорость сначала снижается, а затем повышается, достигая максимального значения, и снова снижается до нуля при достижении равновесного давления [6].

Эффект Т-С наблюдается только для процессов дегидратации, т.е. процессов выделения кристаллизационно-связанной воды ( $n\text{H}_2\text{O}$ ).

В наших исследованиях эффект Т-С удалось обнаружить при температурах 135 – 140 и 265 – 285 °С и давлении паров воды 18,5 – 19,9 кПа.

Следует отметить, что аналогичный эффект наблюдается и на кривых ДТG (рис. 1 и рис. 2) в виде характерного изменения по типу символа  $w$ .

Согласно этим кривым, скорость выделения кристаллизационной воды ( $n\text{H}_2\text{O}$ ) вначале возрастает, затем по достижении определенного давления диссоциации резко замедляется и впоследствии вновь возрастает.

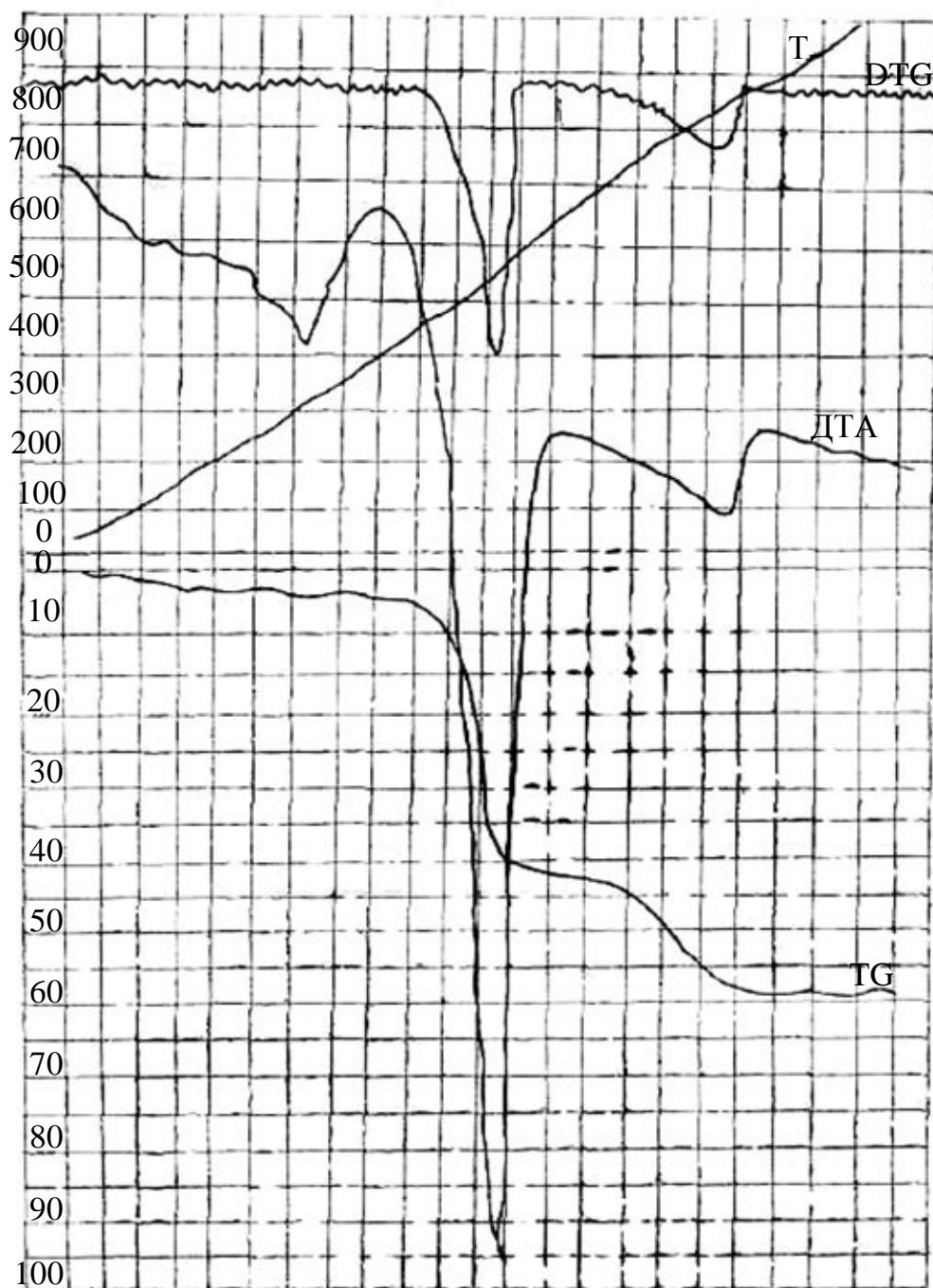


Рис. 1 – Дериватограмма гидроксида кальция, полученного гашением извести избыточным количеством воды до известкового молока.

Возникновение эффекта для данного случая можно объяснить тем, что при низких значениях давления паров при выделении из кристалла  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  вода может адсорбироваться на стенках капилляров и ее удаление через эти каналы молекулярных размеров замедляется.

После минимума на кривой DTG количество воды становится достаточным для того, чтобы вызвать формирование кристаллического продукта за счет процессов образования и роста зародышей.

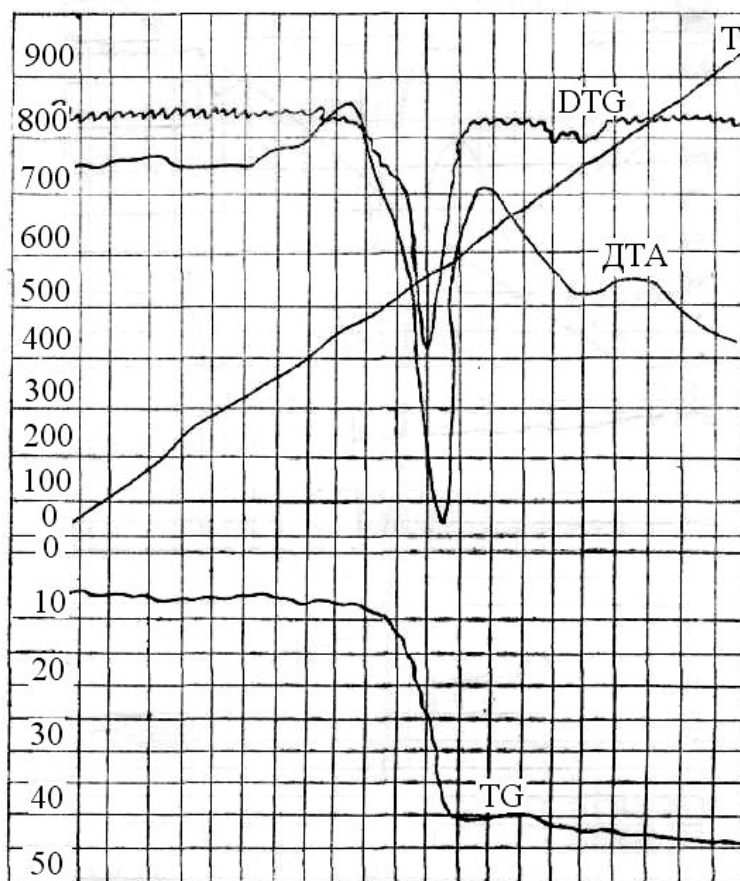


Рис. 2 – Дериватограмма гидроксида кальция, полученного «сухой» гидратацией извести.

Рекристаллизация сопровождается возникновением каналов, трещин и пор, через которые легко удаляется вода, что вызывает ускорение реакции.

При более высоких значениях  $P_{H_2O}$  увеличение скорости обратной реакции приводит к постепенному уменьшению скорости удаления воды до нуля, характерному для равновесного состояния.

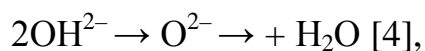
Таким образом, наблюдение эффекта Топли-Смита позволяет с достаточной достоверностью считать, что выделившаяся в интервале температур 120 – 360 °С вода входит в структуру кристаллогидратов, и формула имеет вид  $Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$  [6].

Обработка кривых DTG и ДТА по методу Горовица-Мецгера позволила определить энергию активации процесса выделения  $nH_2O$ , которая составляет около 60 – 70 кДж/моль.

Как уже отмечалось, после выделения кристаллизационной воды в интервале 430 – 560 °С наблюдается выделение воды из гидроксидов.

В этом процессе, как и в предыдущем (дегидратации) выделяется вода, однако продуктом разложения является гидроксид кальция.

Выделение воды из гидроксидов отличается от дегидратации кристаллогидратов; тем, что ее выделению предшествует химическое взаимодействие между анионами по типу:



которое происходит на реакционной границе раздела.

На протекание такого процесса требуются несколько большие затраты энергии, что отражается на значении энергии активации: она повышается до 134 кДж/моль.

### Выводы.

Полученное значение энергии активации очень близко к значению теплоты разложения  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , равному 125 кДж/моль.

ИК-спектр гидроксида кальция, приведенный на рисунке 3, подтверждает образование гидратных форм, отличных от  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , например,  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что в гидроксиде кальция, полученном сушкой пасты после ее выделения из известкового молока, кроме физически связанной воды, имеется адсорбционно-связанная вода по типу  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , удаление которой происходит в интервале температур 120 – 360 °С.

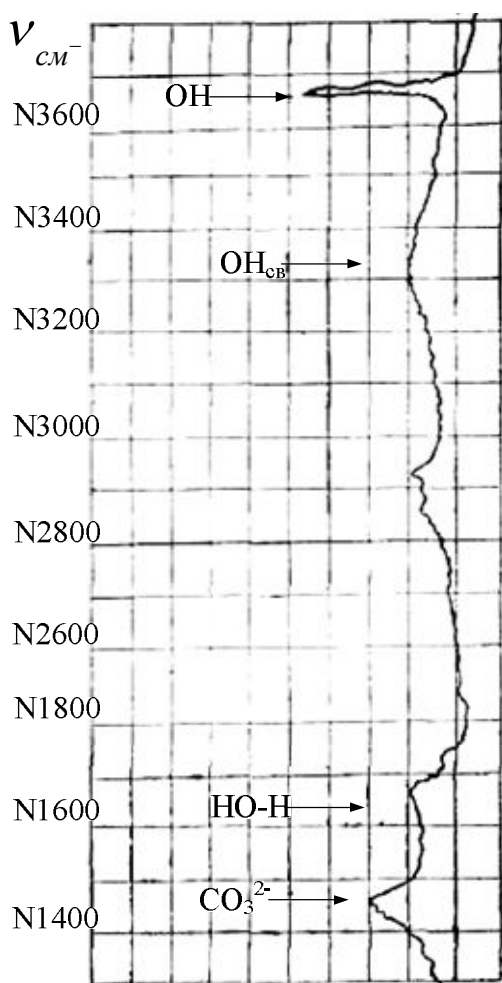


Рис. 3 – ИК-спектр гидроксида

**Список литературы:** 1. Овечкин Е.К. Разработка технологии производства высокодисперсного карбоната кальция / Е.К. Овечкин // Работы по технологии производства наполнителей и адсорбентов минерального происхождения. – 1963. – Т. 15. – С. 19 – 64. 2. Бутт Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. – М.: Стройиздат, 1965. – 240 с. 3. Жаров Е.Ф. Механизм гидратации  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  / Е.Ф. Жаров // Известие ВУЗов. – 1981. – Т. 24, № 5. – (Серия: Химия и химическая технология). – С. 608 – 611. 4. Бойнтон Р.С. Химия и технология извести / Р.С. Бойнтон. – М.: Стройиздат, 1972. – 239 с. 5. Берг Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – [2-е изд. доп.]

– М.: Наука, 1969. – 360 с. **6.** Браун М. Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей.  
– М.: Мир, 1983. – 360 с.

**References:** **1.** *Ovechkin E.K.* Razrabotka tekhnologii proizvodstva vysokodispersnogo karbonata kal'tsiya (Development of technology for the production of finely divided calcium carbonate) / *E.K. Ovechkin* // *Raboty po tekhnologii proizvodstva napolniteley i adsorbentov mineral'nogo proiskhozhdeniya.* – 1963. – Vol. 15. – P. 19 – 64. (in Russian). **2.** *Butt Yu.M.* Tverdenie vyazhushchikh pri povyshennykh temperaturakh (Hardening binders at elevated temperatures) / *Yu.M. Butt, L.N. Rashkovich.* – Moscow: Stroyizdat, 1965. – 240 p. (in Russian). **3.** *Zharov E.F.* The mechanism of the hydration of CaO and MgO / *E.F. Zharov* // Published by Ivanovo State University of Chemistry and Technology. – 1981. – Vol. 24, № 5. – (Series: Chemistry and chemical technology). – P. 608 – 611. **4.** *Boynnton R.S.* Khimiya i tekhnologiya izvesti (Chemistry and technology of lime) / *R. Boynnton.* – Moscow: Stroyizdat, 1972. – 239 p. (in Russian). **5.** *Berg L.G.* Vvedenie v termografiyu (Introduction to Thermography) / *L.G. Berg.* – [2-e izd., dop.]. – Moscow: Nauka, 1969. – 360 p. (in Russian). **6.** *Braun M.* Reakcii tverdykh tel (Reactions of Solids) / *M. Braun, D. Dollimor, A. Galvej.* – М.: Мир, 1983. – 360 p. (in Russian).

*Поступила (Received) 20.10.15*

УДК 666.972.125 : 666.64-492.3

**Л.П. ЩУКІНА**, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,  
**М.І. РИЩЕНКО**, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,  
**Л.О. МІХЕЄНКО**, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ «ХПІ»,  
**В.В. ЦОВМА**, канд. техн. наук, мол. наук. співроб., НТУ «ХПІ»,  
**К.С. БЕЗУГЛА**, студ., НТУ «ХПІ»

## ТЕХНОЛОГІЧНІ ПАРАМЕТРИ ОТРИМАННЯ ЛЕГКОГО КЕРАМЗИТУ МЕТОДОМ ЕКСТРУЗІЇ

Розроблені технологічні параметри отримання легкого керамзиту на основі слабоспучуваної глинистої породи. Визначений вплив зусилля формування на характеристики спучування керамзитових гранул, отриманих екструзійним методом при пластичному способі переробки маси. Встановлений оптимальний режим випалу керамзитових гранул з нормативними показниками технічних властивостей. Отримано дуже легкий керамзит однорідної форми і різних розмірів для його застосування як заповнювача керамзитобетонів та у вигляді теплоізоляційних засипок, використовуваних в енергоефективному будівництві.

**Ключові слова:** легкий керамзит, легкотопка глина, мазут, екструзійний метод формування, заповнювач для легких бетонів, насипна теплоізоляція.

**Постановка проблеми.** Основою сучасного індустріального будівництва є легкі бетони, які характеризуються середньою густиною не вище  $1800 \text{ кг/м}^3$

© Л.П. Щукіна, М.І. Рищенко, Л.О. Міхеєнко, В.В. Цовма, К.С. Безугла, 2015

і мають високі теплозахисні властивості. Для їх виробництва широко використовуються пористі заповнювачі, до яких відносяться природні пористі гірські породи (туфи, пемзи, ракушняк) і штучні пористі заповнювачі (металургійні і паливні шлаки, зольний гравій, шлакова пемза, спучені перліт і вермікуліт, аглопорит і керамзит).

Найбільш розповсюдженим штучним заповнювачем є керамзит, доля якого в загальному балансі виробництва заповнювачів становить 75 % [1]. Така затребуваність керамзиту пояснюється тим, що він широко використовується не тільки для виробництва керамзитобетонів, але й як теплоізоляційна засипка в сучасному енергоефективному будівництві.

Аналіз технічної літератури показав, що сучасні розробки в області технології керамзиту спрямовані на вирішення задач підвищення його механічної міцності та (або) зниження його густини [2, 3].

При цьому майже не приділяється уваги коефіцієнту форми керамзитових гранул, який має особливе значення при їх використанні для насипної теплоізоляції.

Коефіцієнт форми керамзиту залежить від способу формування сирцевих гранул і зазвичай є кращим при використанні пластичної глинистої сировини і пластичному способі формування. Найбільш доцільним методом пластичного формування якісних гранул є їх екструзія на стрічкових пресах, за допомогою якої можна регулювати розмір гранул та їх фізико-механічні властивості.

**Мета і задачі дослідження.** Виготовлення якісного керамзитового заповнювача методом екструзії, характеристики якого відповідають таким нормативним показникам, як інтервал спучування (не менше 50 °С), коефіцієнт спучування (не менше 2,5), водопоглинання (не більше 25 %) і морозостійкість (не менше 15 циклів), потребує опрацювання технологічних параметрів його отримання, що і є метою даної роботи. Для досягнення поставленої мети необхідно визначити вплив параметрів екструзійного формування гранул і режиму термічної обробки на їх спучуваність та експлуатаційні властивості.

**Основна частина.** При проведенні досліджень була використана напівкисла глина, родовище якої знаходиться в північно-західному напрямку від м. Артемівська. За пластичністю і спікливістю глина відноситься до помірно пластичної середньоспікливої сировини низькотемпературної спікливості. Хімічний склад глинистої породи на прожарену речовину представлений оксидами (мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 69,18;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 15,21;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 5,26;  $\text{CaO}$  – 5,42;



R<sub>2</sub>O – 4,93.

За хімічним складом глини з використанням діаграм А.І. Августініка [4] і О.А. Крупи [5] оцінено можливість її використання в технології керамзиту. За даними А.І. Августініка хімічний склад глини відповідає породам, які можуть використовуватися для виробництва керамзиту. В той же час за даними О.А. Крупи [1] така глина для гарного спучування потребує використання пороутворювачів.

Можливість використання глини в технології керамзиту додатково було оцінено за емпіричними співвідношеннями, наведеними в табл. 1.

Таблиця 1 – Емпіричні співвідношення оксидів для керамзитових глин

Співвідношення	Значення співвідношення для глин, здатних до спучування	Значення співвідношення для дослідної породи
$\text{SiO}_2 / (\text{RO} + \text{R}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$	< 4	4,38
$(\text{MgO} + \text{R}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3) / \text{CaO}$	> 4	1,91

З таблиці видно, що в породі не витримані співвідношення, що є важливими з точки зору отримання глинистої маси оптимальної в'язкості, яка забезпечує ефективну поризацію гранул.

Далі були досліджені характеристики спучування глинистої породи, до яких відносяться температура, інтервал і коефіцієнт спучування. Експеримент показав, що оптимальна температура спучування, за якої одержані цілісні неоплавлені гранули з мінімальною середньою густиною 780 кг/м<sup>3</sup>, становить 1170 °С. Температурний інтервал спучування, який становить 35 °С, є недостатнім для керамзитових глин. За коефіцієнтом спучування (2,55) глина відноситься до середньоспучуваних порід, але цей показник знаходиться на границі значень, характерних для слабоспучуваних порід (до 2,5 включно).

Узагальнюючи дані про властивості дослідної глини, можна зробити висновок, що в природному вигляді вона не в повній мірі задовольняє вимоги, які висуваються до керамзитової сировини, і потребує використання пороутворювачів. Як пороутворююча добавка для поліпшення спучування глини в роботі був використаний мазут у кількості 1 мас. % понад 100 мас. % глини.

Пластичні маси, виготовлені з такої композиції, формували при встановленій експериментально оптимальній вологості 18,5 %. Формувальна вологість визначалася за методом, що передбачає визначення пластичної міцності мас, яка, у свою чергу, була досліджена пенетрометричним методом. Гранули формували на лабораторному екструдері з використанням двох різних зусиль

формування, які забезпечувалися використанням спеціальних кілець, що збільшували на 40 % довжину циліндра преса. Тиск формування визначався опосередковано через силу струму, що є необхідною для обертання валу преса. Сама сила струму вимірювалась автоматичним пристроєм (чим більше сила струму, тим більше зусилля формування). Перший варіант формування (без подовжуючих кілець) здійснювався з силою струму 7 А, другий варіант (з подовженням циліндру пресу) – з силою струму 7,3 А. Сформовані на лабораторному пресі гранули мали два розміри – умовно довгі (діаметром 8 мм і довжиною 20 мм) та дрібні (8 × 8 мм), що було зроблено для простеження впливу форми гранул на їх спучуваність.

В подальшому відформовані гранули обох розмірів підлягали термічній обробці, після чого були визначені їх середня густина та коефіцієнт спучування.

На рис. 1 і рис. 2 наведені залежності цих властивостей від температури випалу на прикладі довгих гранул.

З наведених рисунків видно, що збільшення тиску формування позитивно впливає на їх спучуваність. Так, при використанні більшого зусилля формування за температури випалу 1170 °С отримано керамзит з максимальним коефіцієнтом спучування 2,82 і густиною 590 кг/м<sup>3</sup>, а при меншому зусиллі – гранули з коефіцієнтом 2,6 і густиною 650 кг/м<sup>3</sup>.

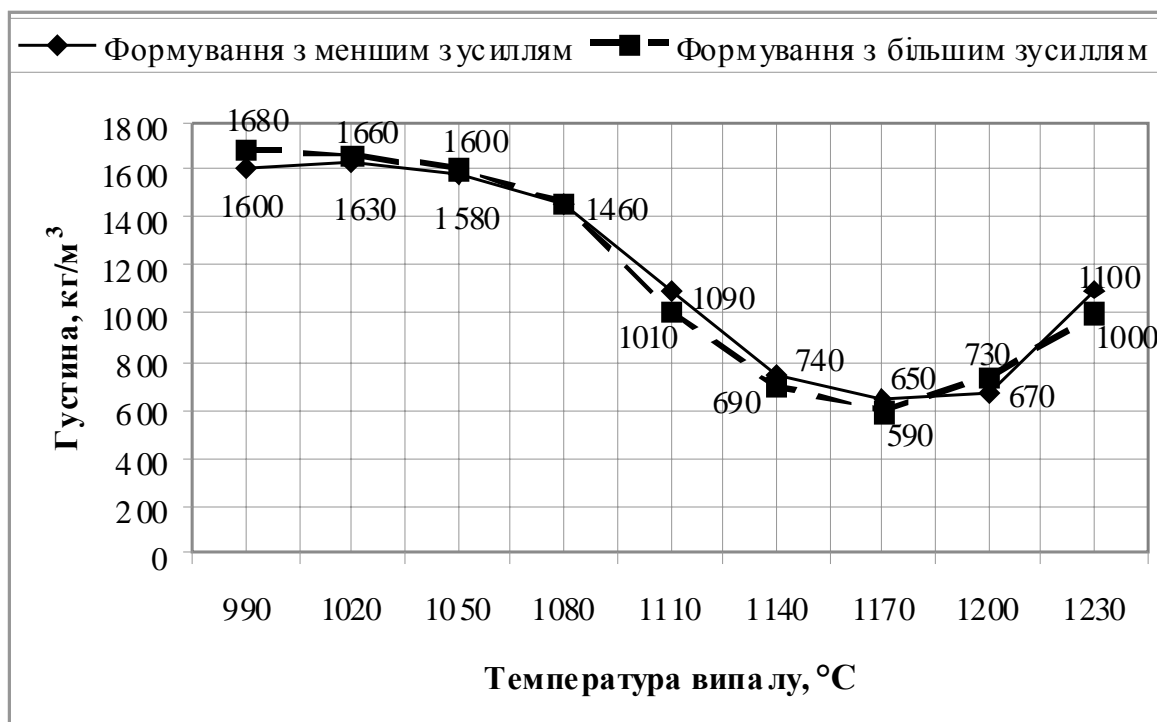


Рис. 1 – Температурна залежність середньої густини довгих гранул, сформованих методом екструзії

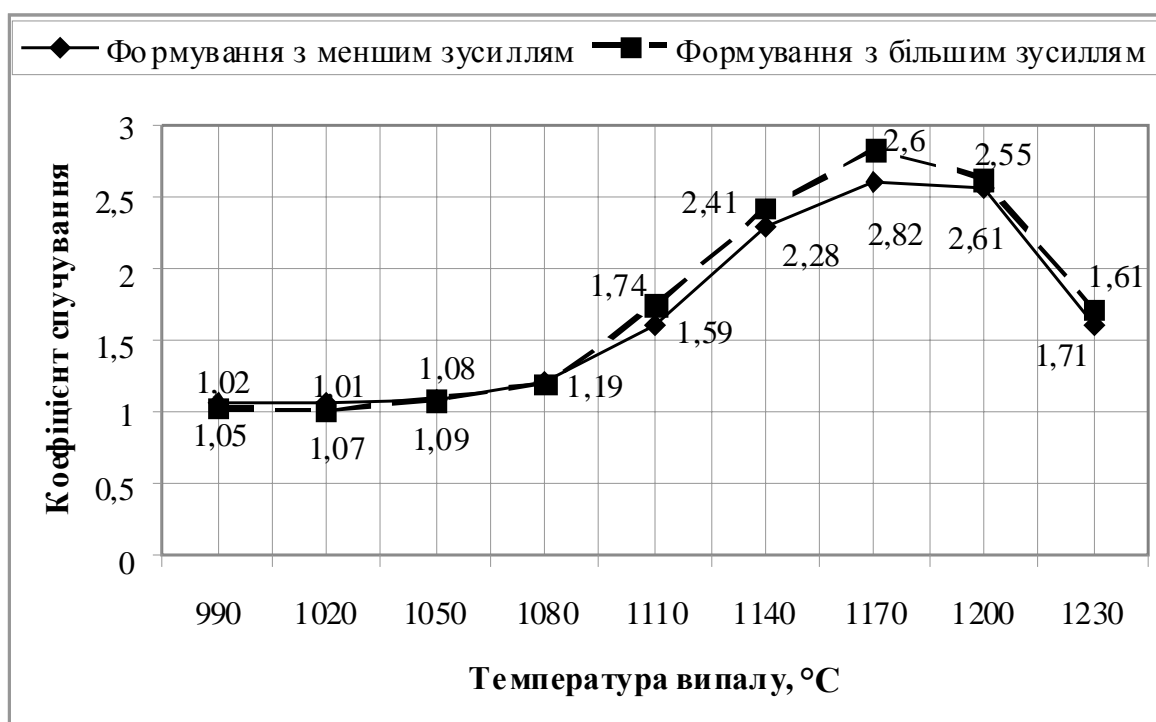


Рис. 2 – Температурна залежність коефіцієнта спучування довгих гранул, сформованих методом екструзії

Для дрібних керамзитових гранул спостерігається така ж сама тенденція: гранули, що були отримані з більшим зусиллям формування і випалені за температури 1170 °C, характеризуються максимальним коефіцієнтом спучування 3,2 і густиною 550 кг/м<sup>3</sup>, при формуванні гранул з меншим зусиллям вони мали більшу густину 600 кг/м<sup>3</sup> і менший коефіцієнт спучування 2,95. Спучування гранул починається від температури 1110 °C, а їх оплавлення – при 1200 °C, на підставі чого температурна зона спучування становить 1110 – 1200 °C.

Для зразків керамзиту, отриманих при більшому зусиллі формування в температурній зоні спучування, були дослідженні їх водопоглинання та морозостійкість (табл. 2).

Дані таблиці свідчать про те, що усі зразки керамзиту характеризуються невисокими значеннями водопоглинання, які знаходяться в межах, необхідних для керамзиту (не більше 25 %).

Згідно з ДСТУ Б В.2.7-17-95 на керамзитовий гравій втрати його маси при визначенні морозостійкості протягом 15 циклів заморожування-відтавання не повинні перевищувати 8 %.

В даному випадку втрати маси не перевищують 0,21 % і задовольняють нормативні вимоги щодо цієї властивості.

Комплексний аналіз властивостей керамзиту, отриманого в зоні спучування за температур 1110 – 1200 °С, і характер поверхні його гранул показав, що мінімальні значення густини і максимальні значення коефіцієнта спучування досягаються за температури випалу 1170 °С, що дозволяє визначити її як оптимальну.

Таблиця 2 – Фізико-механічні властивості керамзиту, отриманого при більшому зусиллі формування

Властивість	Вид гранул	Температура випалу, °С			
		1110	1140	1170	1200
Водопоглинання, %	Довгі	15,10	12,54	16,45	12,96
	Дрібні	11,52	11,38	9,85	6,76
Втрати маси після визначення морозостійкості, %	Довгі	0,20	0,17	0,15	0,13
	Дрібні	0,21	0,20	0,18	0,15

В табл. 3 наведені дані щодо властивостей керамзиту, отриманого за такої температури.

Таблиця 3 – Характеристика керамзитових гранул, отриманих за температури 1170 °С

Властивість	Довгі гранули	Дрібні гранули
Водопоглинання, %	16,45	9,85
Середня густина зерна, кг/м <sup>3</sup>	590	550
Коефіцієнт спучування	2,82	3,20
Марка за насипною густиною	350	350
Марка за механічною міцністю	П50	П50
Марка за морозостійкістю	F15	F15
Коефіцієнт форми	1,3	1,0
Зовнішній вигляд гранул		

З даних таблиці видно, що за умови дотримання визначених в дослідженні технологічних параметрів на основі слабоспучуваної глини з добавкою 1 % мазуту при використанні екструзійного способу формування можна отримувати керамзит різних розмірів з нормативними значеннями технічних властивостей, в тому числі необхідним коефіцієнтом форми.

## Висновки.

За результатами досліджень визначені основні технологічні параметри виробництва керамзитового гравію заданої форми і розмірів, який отримують на основі легкотопкої слабоспучуваної глини методом екструзії (добавка 1 % мазуту, температура термopідготовки гранул 200 °С, температура випалу 1170 °С).

Запропоновані параметри дозволяють отримувати дуже легкий (з середньою густиною зерен до 600 кг/м<sup>3</sup>) дрібно- і середньofракційний керамзитовий заповнювач, маркою за насипною густиною 350, маркою за механічною міцністю П50 і морозостійкістю F15.

Такий керамзит може використовуватися як заповнювач для виробництва легких бетонів, а також самостійно – для звуко- і теплоізоляційних засипок при енергоефективному будівництві.

**Список літератури:** 1. *Ивлева И.А.* Технология получения керамзита из слабоспучивающегося глинистого сырья / *И.А. Ивлева, М.С. Шиманская, И.И. Немец* // *Стекло и керамика.* – 2011. – № 11. – С. 17 – 18. 2. *Левицкий И.А.* Производство керамзитового гравия с использованием гальванических осадков сточных вод / [*И.А. Левицкий, Ю.Г. Павлюкевич, Е.О. Богдан, О.В. Кичкайло*] // *Стекло и керамика.* – 2013. – № 7. – С. 23 – 27. 3. *Луцюк І.В.* Керамзитовий гравій покращеної якості з використанням сапонітової породи: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: 05.17.11 «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» / *І.В. Луцюк.* – Львів, 2005. – 18 с. 4. *Августиник А.И.* Керамика / *А.И. Августиник.* – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с. 5. *Крупа А.А.* Химическая технология керамических материалов: учебное пособие / *А. А. Крупа, В. С. Городов.* – К.: Вища школа, 1990. – 399 с.

**Referens:** 1. *Ivleva I.A.* Technology for producing keramzit from low expandable clay / *I.A. Ivleva, M.S. Shimanskaya, I.I. Nemets* // *Glass and ceramics.* – 2012. – Vol. 68. – Iss. 11 – 12. – P. 363 – 365. 2. *Levitskiy I.A.* Production of expanded clay gravel using galvanic wastewater slurries / [*I.A. Levitskiy, Yu.G. Pavlyukevich, E.O. Bogdan, O.V. Kichkailo*] // *Glass and ceramics.* – Vol. 70. – Iss. 7 – 9. – P. 255 – 259. 3. *Lutsyuk I.V.* Keramzytovyy hraviy pokrashchenoyi yakosti z vykorystannyam saponitovoyi porody (Keramzite gravel improved quality using saponite species): avtoref. dys. na zdobuttja nauk. stupenja kand. tekhn. nauk: 05.17.11 «Tekhnolohiya tuhoplavkykh nemetalichnykh materialiv» / *I.V. Lutsyuk.* – L'viv, 2005. – 18 s. (in Ukrainian). 4. *Avgustinik A.I.* Keramika (Ceramics) / *A.I. Avgustink.* – Leningrad.: Strojizdat, 1975. – 592 s. (in Russian). 5. *Krupa A.A.* Himicheskaja tehnologija keramicheskikh materialov: uchebnoe posobie (Chemical engineering ceramic materials: textbook) / *A.A. Krupa, V.S. Gorodov.* – Kiev.: Vishha shkola, 1990. – 399 s. (in Russian).

*Надійшла (Received) 12.10.2015.*

*Г.Г. ТУЛЬСКИЙ*, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
*М.А. ПОДУСТОВ*, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
*И.В. СЕНКЕВИЧ*, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,  
*А.Г. ТУЛЬСКАЯ*, ас., НТУ «ХПИ»

## **НОВЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

Обоснован выбор материала газодиффузионного электрода для реализации деполяризации анодного процесса при реализации сульфатнокислотного цикла производства водорода. В качестве деполяризатора использован  $SO_2$ . Газодиффузионный электрод состоит из пористой основы (графит марки ПГ-50) и покрытия из материалов, показавших каталитическую активность в окислении  $SO_2$  активного углерода (АУ), Pt,  $RuO_2$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ . По каталитической активности исследованные анодные материалы можно расположить в следующий ряд  $Pt > RuO_2 > MoO_3 > WO_3 > АУ$ . Установлен синергетический эффект от использования композиции Pt + АУ, нанесенных на графитовую основу, в сравнении с индивидуальными Pt и АУ.

**Ключевые слова:** газодиффузионный электрод, активный углерод (АУ), деполяризации анодного процесса, серы оксид (IV).

**Введение.** Страны Евросоюза и США определили водородную энергетику стратегическим направлением развития. Одним из главных элементов водородной энергетики (наряду с хранением, транспортировкой и использованием водорода) является производство водорода. Применение водорода уже сейчас позволяет осуществить полную замену органического топлива, получаемого из исчерпаемых источников, водородным топливом, что позволяет уменьшить выбросы парниковых газов в окружающую среду. Экономическую целесообразность электрохимическое производство водорода приобретает при использовании для генерации  $H_2$  дешевой энергии атомных электростанций [1].

Водно-щелочной метод электролиза уже исчерпал свой потенциал по снижению удельного расхода электроэнергии. Значительно снизить удельный расход можно лишь за счет изменения природы анодного процесса, что и происходит при реализации сульфатнокислотного цикла с деполяризацией анодного процесса  $SO_2$ . Практическое внедрение сульфатнокислотного цикла сдерживалось из-за отсутствия доступных каталитически активных электродных материалов.

Результаты исследований сульфатнокислотного цикла с деполяризацией анодного процесса  $\text{SO}_2$  являются основой для разработки технологии и конструкции электрохимических генераторов водорода с пониженными, по сравнению с существующими технологиями, удельными затратами электроэнергии для решения энергетических проблем Украины [2, 3].

**Методика.** Образцы из графита ПГ-50 пропитывали под вакуумом 1,3 – 2,6 кПа. в растворе, содержащем  $800 \dots 1000 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$  полисахаридов. Затем пропитанные электроды сушили до полного удаления влаги и нагревали в печи до 600 – 700 К. При этой температуре высаженные в порах графита полисахариды превращаются в активный углерод (АУ). Двукратная пропитка графита раствором полисахаридов с последующим обугливанием позволяет получить заготовки с содержанием неактивного углерода в порах графита 15 – 18 % от начального веса электрода.

Активированную графитовую основу пропитывают в растворе для получения каталитически активного слоя платины или оксида металла. Состав растворов приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав растворов для нанесения активного покрытия

Покрытие	Компоненты раствора	Содержание компонентов, (г·дм <sup>-3</sup> )
Pt	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	100...120
RuO <sub>2</sub>	$\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$	130...150
	HCl	30...36
	Изопропиловый спирт	3...5
MoO <sub>3</sub>	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$	350...400
	$\text{NH}_4\text{OH}$	10...16
WO <sub>3</sub>	$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$	350...400
	$\text{NH}_4\text{OH}$	10...16

После пропитки графитовый анод снова подвергают термическому разложению без доступа кислорода при температуре 500...600 К. Это позволяет получить в порах анода слой Pt, RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub> или WO<sub>3</sub>, соответствующий раствору, в котором проводилась пропитка.

Для определения кинетических параметров процесса вышперечисленные каталитические покрытия наносились на электрод из полированной платины с поверхностью 1 см<sup>2</sup>.

Вольтамперные измерения проводили на образцах из пористого графита марки ПГ–50, покрытого композиционным каталитически активным покрытием. Аноды имели форму цилиндра диаметром 20 мм и толщиной 5 мм. Они

вставлялись в специальный токоподвод, состоящий из токоподводящей трубки с приваренным держателем образцов. Образцы в держателе фиксировались накидной гайкой. Материал токоподвода – титан с защитным покрытием из фторопласта.

**Экспериментальная часть.** Для промышленного производства наибольший интерес представляют неплатиновые электрокатализаторы. Поэтому исследования были направлены на изучение возможности активации графитовой поверхности материалами на основе активного углерода (АУ).

Активированный уголь оказывает каталитическое действие на анодный процесс деполяризации  $\text{SO}_2$ . Увеличение количества АУ до  $35...39 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$  способствует повышению скорости процесса. Дальнейшее увеличение количества АУ приводит к снижению скорости анодного процесса. Увеличение содержания активированного угля свыше  $39 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$  приводит к снижению скорости процесса за счёт забивания мелких пор графитового образца и снижения рабочей поверхности пористого анода.

Активация графитовой основы АУ позволяет достичь плотностей тока  $3200...3300 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ . Для выяснения возможности дальнейшей интенсификации анодного процесса после активации АУ изучали влияние добавок другой природы. Циклические вольтамперные зависимости показали, что при использовании платины начиная со второго цикла циклических исследований процесс протекает на окисленной платиновой поверхности. Поэтому для исследования, кроме платины, были выбраны следующие материалы: оксиды рутения, вольфрама и молибдена.

Для исследования кинетики анодного процесса  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  и АУ наносились на полированную платину. Поляризационные зависимости, полученные в растворе  $1 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$  сульфатной кислоты, при температуре  $293 \text{ К}$  показывают, что все, использованные в качестве активаторов, вещества катализируют процесс окисления  $\text{SO}_2$  в сравнении с графитом. По каталитической активности исследованные анодные материалы можно расположить в следующий ряд  $\text{Pt} > \text{RuO}_2 > \text{MoO}_3 > \text{WO}_3 > \text{АУ}$ .

Все поляризационные зависимости, полученные на исследуемых анодных материалах, имеют тафелевский участок до  $1500 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ . Коэффициент  $b$  тафелевского уравнения на этом участке составил  $65...70 \text{ мВ}$ . Учёт омических составляющих для приведенных поляризационных зависимостей на всем исследованном диапазоне плотностей тока (до  $4300 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ ) показал, что лимитирующей является электрохимическая стадия. Подтверждением омиче-



ской природы этих составляющих анодного потенциала является их линейная зависимость в координатах ток – падение замеренного напряжения между анодом и электродом сравнения

Был установлен синергетический эффект от использования композиции Pt + АУ, нанесенных на графитовую основу, позволивший снизить анодный потенциал в сравнении с индивидуальными Pt и АУ на 120...130 мВ.

Ход поляризационных зависимостей на Pt + АУ до  $E_a \leq 0,6$  В не зависит от содержания платины в покрытии. В этой области потенциалов  $\text{SO}_2$  окисляется на поверхности компонентов Pt + АУ композиционного покрытия. При более высоких анодных потенциалах увеличение содержания платины в композиционном покрытии приводит к увеличению анодного потенциала. Таким образом, сказывается конкурентная адсорбция кислородсодержащих частиц на поверхности углеродной и платиновой составляющих композиционного покрытия. Количество платины для активации было выбрано в диапазоне 1,8...2,1 мг·см<sup>-2</sup>.

При  $E_a \leq 0,6$  В, соответствующих окислению  $\text{SO}_2$  на непокрытом кислородсодержащими частицами композиционном покрытии, АУ +  $\text{RuO}_2$  показывает более высокую каталитическую активность в сравнении с композицией АУ + Pt. При потенциалах, когда окисление  $\text{SO}_2$  протекает с участием кислородсодержащих частиц, покрывающих поверхность композиционного покрытия, анодный потенциал композиционного покрытия с  $\text{RuO}_2$  превышает значение потенциала композиционного покрытия с платиной на 100 мВ.

Зависимости, полученные на композиционных покрытиях АУ + Pt и АУ +  $\text{RuO}_2$  практически не отличаются при концентрациях 0,5...2,5 моль·дм<sup>-3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При более высоких концентрациях скорость анодного процесса на АУ +  $\text{RuO}_2$  снижается в 2 и более раз.

Композиции АУ +  $\text{WO}_3$  и АУ +  $\text{MoO}_3$  проявляют более низкую активность в окислении  $\text{SO}_2$  в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , чем композиции АУ + Pt, АУ +  $\text{RuO}_2$ . Окончание тафельского участка поляризационных зависимостей приходится на потенциалы, при которых повышается стехиометричность оксидов молибдена и вольфрама. С ростом стехиометричности этих оксидов резко возрастает их сопротивление, что ограничивает область потенциалов, где применение этих оксидов может быть эффективно.

Повысить каталитическую активность композиций АУ +  $\text{WO}_3$  и АУ +  $\text{MoO}_3$  возможно путем введения в раствор сульфатной кислоты ионов I. Добавка 0,05 моль·дм<sup>-3</sup> KI позволяет проводить процесс при потенциалах до

0,6 В с плотностями тока порядка 1000...1500 А·м<sup>-2</sup>.

### **Выводы.**

По каталитической активности в процессе окисления SO<sub>2</sub> исследованные материалы расположены в следующий ряд Pt > PtO > RuO<sub>2</sub> > MoO<sub>3</sub> > WO<sub>3</sub> > АУ > ПГ-50.

Использование композиций АУ с Pt, RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> дало синергетический эффект, позволивший снизить анодный потенциал в сравнении с индивидуальными Pt, RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> на 120...130 мВ.

Максимальному значению каталитической активности в деполяризации анодного процесса SO<sub>2</sub> соответствуют следующие количества компонентов композиционного покрытия, (мг·см<sup>-2</sup>): АУ – 35...39; WO<sub>3</sub> – 3,8...4,0; Pt – 1,8...2,0; MoO<sub>3</sub> – 13...15; RuO<sub>2</sub> – 1,8...2,1.

**Список литературы:** 1. *Staser J.A.* Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer. / *J.A. Staser, M.B. Gorenssek, J.W. Weidner* // Journal of the Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 6 (157). – P 952 – 958. 2. *Appleby A.J.* Electrochemical aspects of the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – SO<sub>2</sub> thermochemical cycle for hydrogen production. / *A.J. Appleby, B. Pinchon* // International Journal of Hydrogen Energy. – 1980. – Vol. 5. – P. 253 – 267. 3. *Quijada C.* Electrochemical behavior of aqueous SO<sub>2</sub> at polycrystalline gold electrodes in acidic media. A voltammetric and in-situ vibrational study. Part II. Oxidation of SO<sub>2</sub> on bare and sulfur-modified electrodes. / [*C. Quijada, E. Morallon, J.L. Vazquez, L.E.A. Berlouis*] // Electrochimica Acta. – 2000. – Vol. 46. – P. 651 – 659.

**References:** 1. *Staser J.A.* Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer. / *J.A. Staser, M.B. Gorenssek, J.W. Weidner* // Journal of the Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 6 (157). – P 952 – 958. 2. *Appleby A.J.* Electrochemical aspects of the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – SO<sub>2</sub> thermochemical cycle for hydrogen production. / *A.J. Appleby, B. Pinchon* // International Journal of Hydrogen Energy. – 1980. – Vol. 5. – P. 253 – 267. 3. *Quijada C.* Electrochemical behavior of aqueous SO<sub>2</sub> at polycrystalline gold electrodes in acidic media. A voltammetric and in-situ vibrational study. Part II. Oxidation of SO<sub>2</sub> on bare and sulfur-modified electrodes. / [*C. Quijada, E. Morallon, J.L. Vazquez, L.E.A. Berlouis*] // Electrochimica Acta. – 2000. – Vol. 46. – P. 651 – 659.

*Поступила (Received) 25.11.15*

*А.М. КАРАТЕЕВ*, д-р хим. наук, проф., НТУ «ХПИ»,  
*Д.А. ЛИТВИНОВ*, канд. хим. наук, химик техн., ТОВ «ФАЙДАЛЬ УА»,  
Киев,  
*А.Г. КОРЯГИН*, канд. хим. наук, доц., НТУ «ХПИ» ,  
*О.С. КАЛКАМАНОВА*, стаж.-преп., НТУ «ХПИ»

## **ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

Представленная работа является обзором трудов авторов, работающих над созданием экологически безопасных полимерных материалов на основе фурфурилглицидилового эфира (ЭФУ) и его производных, получаемых из продуктов переработки растительного сырья. В работе представлены новые производные ЭФУ на основе жирных кислот и пентафталевых олигоэфиров, кинетические закономерности их синтеза и механизм полимеризации ЭФУ и его производных в присутствии новых комплексных органических катализаторов. Представлена новая концепция синтеза линейных и сетчатых «неизоцианатных» полигидроксиуретанов на основе ЭФУ, обладающих термообратимыми свойствами.

**Ключевые слова:** биомасса, экологически безопасные полимерные материалы, фурфурилглицидиловый эфир, комплексные органические катализаторы, четвертичные аммониевые и фосфониевые соли, неизоцианатные полигидроксиуретаны.

**Вступление.** Ограниченность минеральных и энергетических ресурсов требует внимания к использованию альтернативных источников – возобновляемого сырья (биомассы), которое может постоянно обеспечивать нужды в материалах и энергии. Ежегодно на нашей планете произрастает около  $10^{11}$  тонн биомассы [1]. С этой точки зрения Украина имеет безграничные возможности относительно использования возобновляемых источников сырья – продуктов и отходов сельскохозяйственного производства.

**Создание и исследование экологически безопасных лакокрасочных и полимерных композиционных материалов на основе возобновляемого сырья.** Внимание наших исследований направлено на создание новых экологически безопасных лакокрасочных материалов (ЛКМ) и полимерных композиционных материалов (ПКМ) из сырья растительного происхождения на основе фурфурилглицидилового эфира (ЭФУ) и его производных. В настоящее время уже существуют целиком рентабельные методы переработки биомассы

© А.М. Каратеев, Д.А. Литвинов, А.Г. Корягин, О.С. Калкаманова, 2015

с количественным выходом главных продуктов (фурфурола и гидроксиметилфурфурола) [2], являющихся основным сырьем для получения ЭФУ (схема 1):

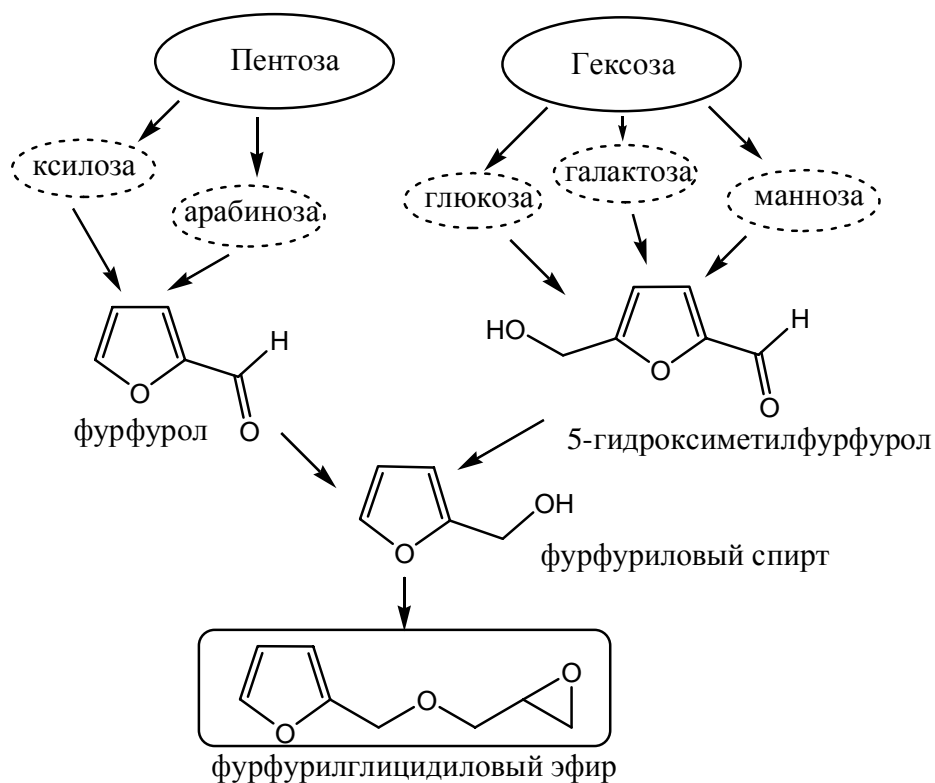


Схема 1 – Биомасса и ее производные

Непосредственно ЭФУ – полифункциональный мономер, используется как модификатор и активный растворитель [3]. При полимеризации в чистом виде образуется хрупкий сетчатый полимер, непригодный для использования в ЛКМ и ПКМ. Принимая это во внимание, актуальным есть синтез производных ЭФУ с карбоновыми жирными кислотами (насыщенными и ненасыщенными) (схема 2):

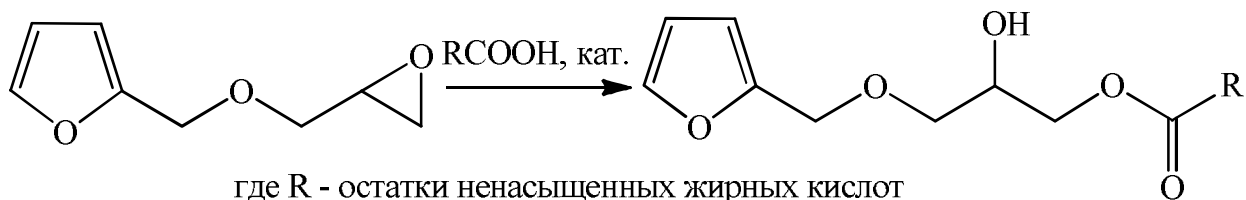


Схема 2 – Продукты взаимодействия ЭФУ с карбоновыми жирными кислотами

и карбоксилсодержащими пентафталевыми олигомерами образующих реакционноспособные соединения, пригодные для использования в ЛКМ.

Реакции приведены на (схеме 3) [4 – 6]:

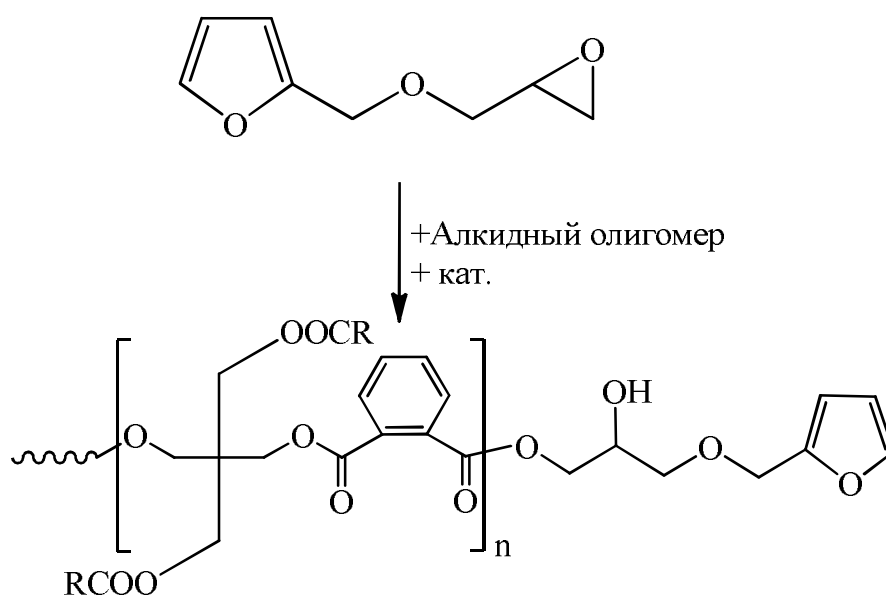


Схема 3 – Продукты взаимодействия ЭФУ с карбоксилсодержащими пентафталевыми олигомерами

Также вызывают интерес производные ЭФУ с 5,5-диметилгидантоином (ДМГ) (схема 4):

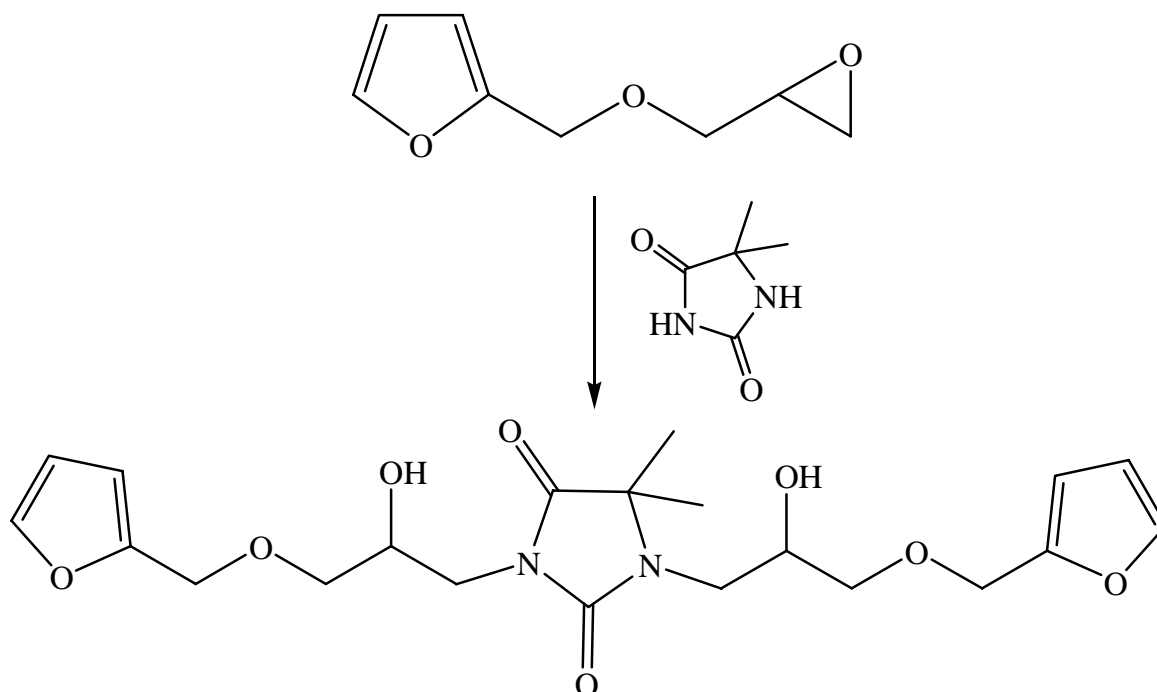


Схема 4 – Продукты взаимодействия ЭФУ с 5,5-диметилгидантоином

и малеимидом (МИ) соответственно (схема 5) [4]:

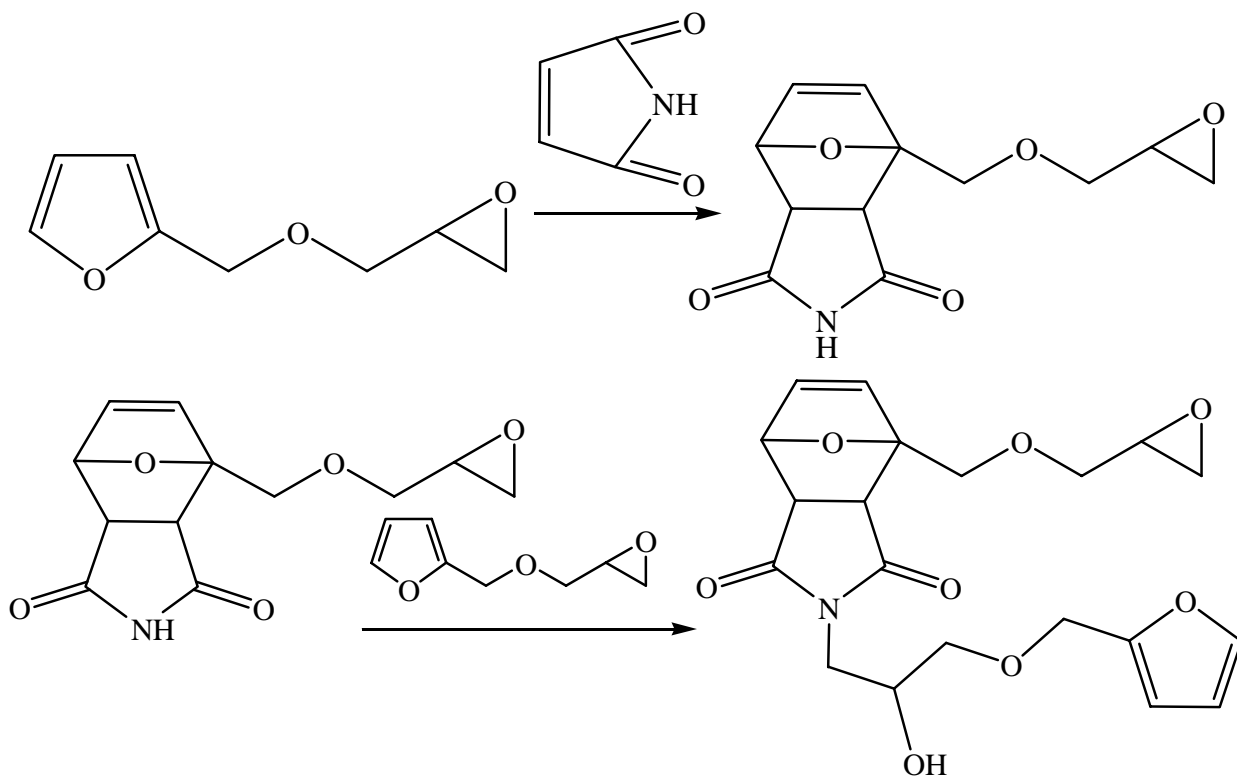


Схема 5 – Продукты взаимодействия ЭФУ с малеимидом

Для синтеза производных ЭФУ использовались новые комплексные органические катализаторы (КОК) состава  $(R_4P^+$  или  $R_4N^+)$ · $MeHal^-_{x+1}$ , где  $R_4N^+$  и  $R_4P^+$  – катионы четвертичных аммониевых или фосфониевых солей,  $MeHal^-_{x+1}$  – анионы галогенидов металлов с галогеном четвертичных солей,  $R = Alk., Ar., Me = Zn^{2+}, Fe^{3+}$  [7].

Реакцию взаимодействия ЭФУ с жирными кислотами и карбоксилсодержащими пентафталевыми полиэфирами в присутствии КОК исследовали дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК) и аналитическим методом, по изменению кислотного числа. Для обработки экспериментальных данных, полученных методом ДСК, использовали дифференциальный, изоконверсионный методы и метод Кисинджера [8, 9].

В зависимости от метода расчета получены следующие данные энергии активации ( $E_a$ ): дифференциальный метод –  $E_a = (70 - 80)$  кДж/моль; метод Кисинджера –  $E_a = (92 - 107)$  кДж/моль; изоконверсионный метод –  $E_a = (70 - 95)$  кДж/моль. Для всех реакций взаимодействия ЭФУ с карбоксильными группами жирных кислот характерный дробный порядок реакции ( $n = 1,4$ ), аналогичные реакции в присутствии третичного амина 1, 4-дiazобикаклоктан (ДАБКО) имеют  $n = 1$ . В присутствии КОК, как было показано в работе [7], происходит окислительно-восстановительная реакция с восстано-

нием  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$  и появлением протона – активной составляющей комплекса, который приводит к увеличению скорости реакции, на порядок, при непосредственном взаимодействии с оксирановым циклом.

При исследовании реакций полимеризации ЭФУ с ненасыщенными монокарбоновыми кислотами на ДСК было установлено, что реакционные смеси, находившиеся на протяжении некоторого времени в контакте с воздухом, перед сканированием, имели три тепловых эффекта (ТЭ). Кроме двух тепловых эффектов: первый – взаимодействие оксиранового цикла и карбоксильной группы (390 – 470 К), второй – полимеризация двойных связей фуранового цикла и ненасыщенных двойных связей в кислотах (485 – 545 К), появляется третий ТЭ при 373 К. При увеличении времени контакта реакционных смесей с воздухом этот ТЭ возрастает. Максимальное значение достигается после контакта реакционной смеси с воздухом в течении месяца. При этом ТЭ при (485 – 545 К) уменьшается (рис. 1).

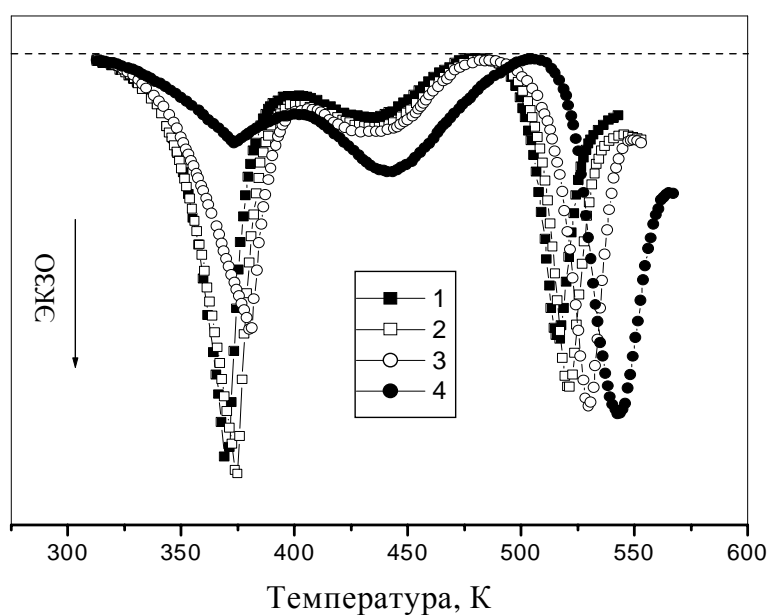


Рис. 1 – Тепловые эффекты реакции взаимодействия ЭФУ и линоленовой кислоты, катализатор  $Et_3PhCH_2N \cdot FeCl_4$  (1 масс. %, добавляли в момент исследования на ДСК) с разным временем выдержки: 1 – 45 суток, 2 – 30 суток, 3 – 15 суток, 4 – 7 суток.

Как показали дальнейшие эксперименты ТЭ при 373 К образуется только в контакте с воздухом реакционной смеси ЭФУ – ненасыщенная жирная кислота.

Методом ИК- и ПМР-спектроскопии, а также аналитическим методом было установлено, что ТЭ при 373 К (рис. 1) соответствует распаду перекисей, которые образуются как в ненасыщенных жирных кислотах, так и в фу-

рановом кольце ЭФУ. Впервые показано, что при взаимодействии кислорода воздуха с ЭФУ образуется промежуточное соединение – пероксидный мостик в положении 2,5 фуранового кольца, который под действием влаги и КОК превращается в гидропероксид с дальнейшим распадом и полимеризацией по радикальному механизму [10]. Кинетика окисления ЭФУ и последующие превращения изображены на (схеме 6). Подобный механизм был опубликован спустя 1 год [11].

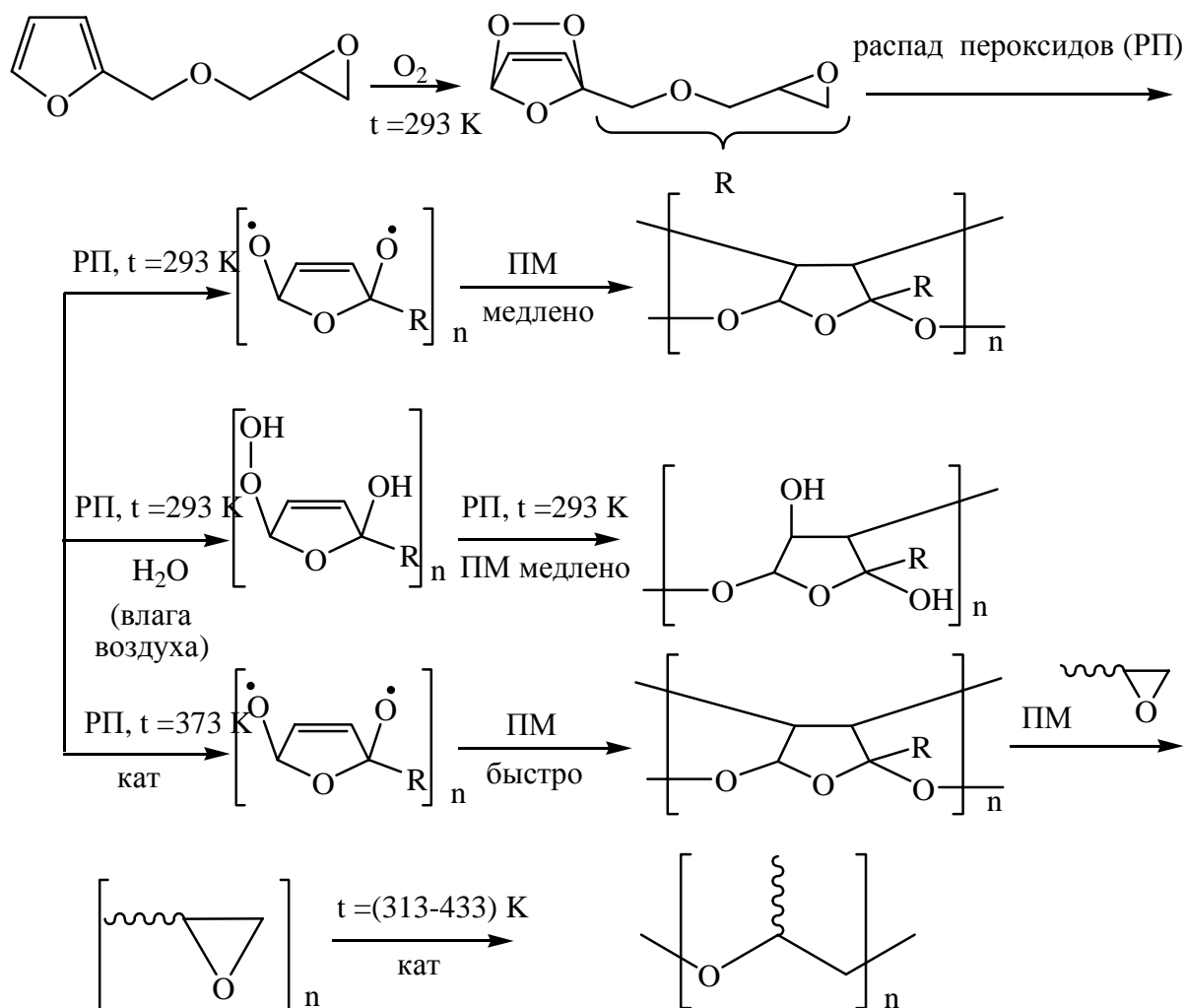


Схема 6 – Кинетика окисления ЭФУ

Производные ЭФУ с ненасыщенными жирными кислотами полимеризуются при УФ-облучении [12].

Физико-механические свойства полимерных материалов на основе ЭФУ и его производных представлены ниже в таблицах 1 – 3 [4 – 6, 13 – 14].

Следующая область использования ЭФУ это синтез «неизоцианатных» полигидроксиуретанов (ПГУ) линейного и сетчатого строения.



Таблица 1 – Физико-механические свойства покрытий на основе производных ЭФУ с насыщенными и ненасыщенными монокарбоновыми кислотами

Производные ЭФУ (ЭФУ + кислота)	Время высыхания до ст. 3, мин., при t = 180 °С	Физико-механические свойства покрытий			Содержание трехмерного полимера, %
		твёрдость, усл. ед.	прочность к удару, кг·см	эластичность при изгибе, мм	
Ненасыщенные кислоты					
Катализатор Et <sub>3</sub> PhCH <sub>2</sub> N·FeCl <sub>4</sub> (1 масс. %)					
Линоленовая	25	0,65	50	1	96
Линолевая	30	0,57	50	1	96
Олеиновая	50	0,5	50	1	95
Акриловая	20	0,72	45	1	97,5
Катализатор Ph <sub>4</sub> P·FeBr <sub>3</sub> Cl					
Линоленовая	25	0,59	50	1	95
Линолевая	35	0,52	50	1	94
Олеиновая	50	0,47	50	1	95
Акриловая	20	0,65	50	1	97
Насыщенные кислоты					
Катализатор Et <sub>3</sub> PhCH <sub>2</sub> N·FeCl <sub>4</sub> (1 масс. %)					
Каприловая	30	0,68	50	1	96
Пропионовая	30	0,7	50	1	97
Катализатор Ph <sub>4</sub> P·FeBr <sub>3</sub> Cl (1 масс. %)					
Каприловая	35	0,65	50	1	93,5
Пропионовая	30	0,71	45	1	95

Таблица 2 – Физико-механические свойства покрытий на основе производных ЭФУ с карбоксилсодержащими пентафталевыми полиэфирами

Композиция кислый эфир + ЭФУ	Время высыхания до ст. 3, мин., при t = 150 °С	Физико-механические свойства покрытий			Содержание трехмерного полимера, %
		твёрдость, усл. ед.	прочность к удару, кг·см	эластичность при изгибе, мм	
Катализатор (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> PhN·FeCl <sub>4</sub> (1 масс. %)					
к.ч. = 132	90	0,65	30	1	96
к.ч. = 56	75	0,58	35	1	98
к.ч. = 25	30	0,51	50	1	89

Таблица 3 – Физико-механические свойства покрытий на основе производных ЭФУ с малеимидом и 5,5-диметилгидантоином

Композиция	Время отверждения, мин. при t = 150 °С	Физико-механические свойства покрытий			Содержание трехмерного полимера, %
		твёрдость, усл. ед.	удар, кг·с/см	эластичность при изгибе, мм	
Катализатор (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> PhCH <sub>2</sub> N·FeCl <sub>4</sub> (1 масс. %)					
МИ : ЭФУ – (1:1)	45	0,55	30	5	95
МИ : ЭФУ – (1:2)	10	0,65	10	–	98
ДМГ : ЭФУ – (1:1)	60	0,6	10	5	96
ДМГ : ЭФУ – (1:2)	20	0,7	–	–	99

Наличие оксиранового цикла в ЭФУ позволяет получить новый мономер – 4-(фурфурил-оксиметил)-1,3-диоксалан-2-он, фурансодержащий циклокарбонат (ФОПЦК), который является базовым элементом для синтеза «неизоцианатных» ПГУ.

Изучены процессы карбонизации ЭФУ под давлением и при атмосферных условиях, в присутствии аммониевых и фосфониевых солей (триэтилбензиламоний бромид (ТЭБАБ), триметилцетиламоний бромид (ТМЦАБ), тетраэтиламоний бромид (ТЭАБ), триэтилбензиламоний хлорид (ТЭБАХ), тетрафенилфосфоний бромид (ТФФБ), тетрабутиламоний бромид (ТБАБ)).

Синтез ПГУ проводили в две стадии:

I – реакция уретанообразования между ФОПЦК и диаминами (схема 7):

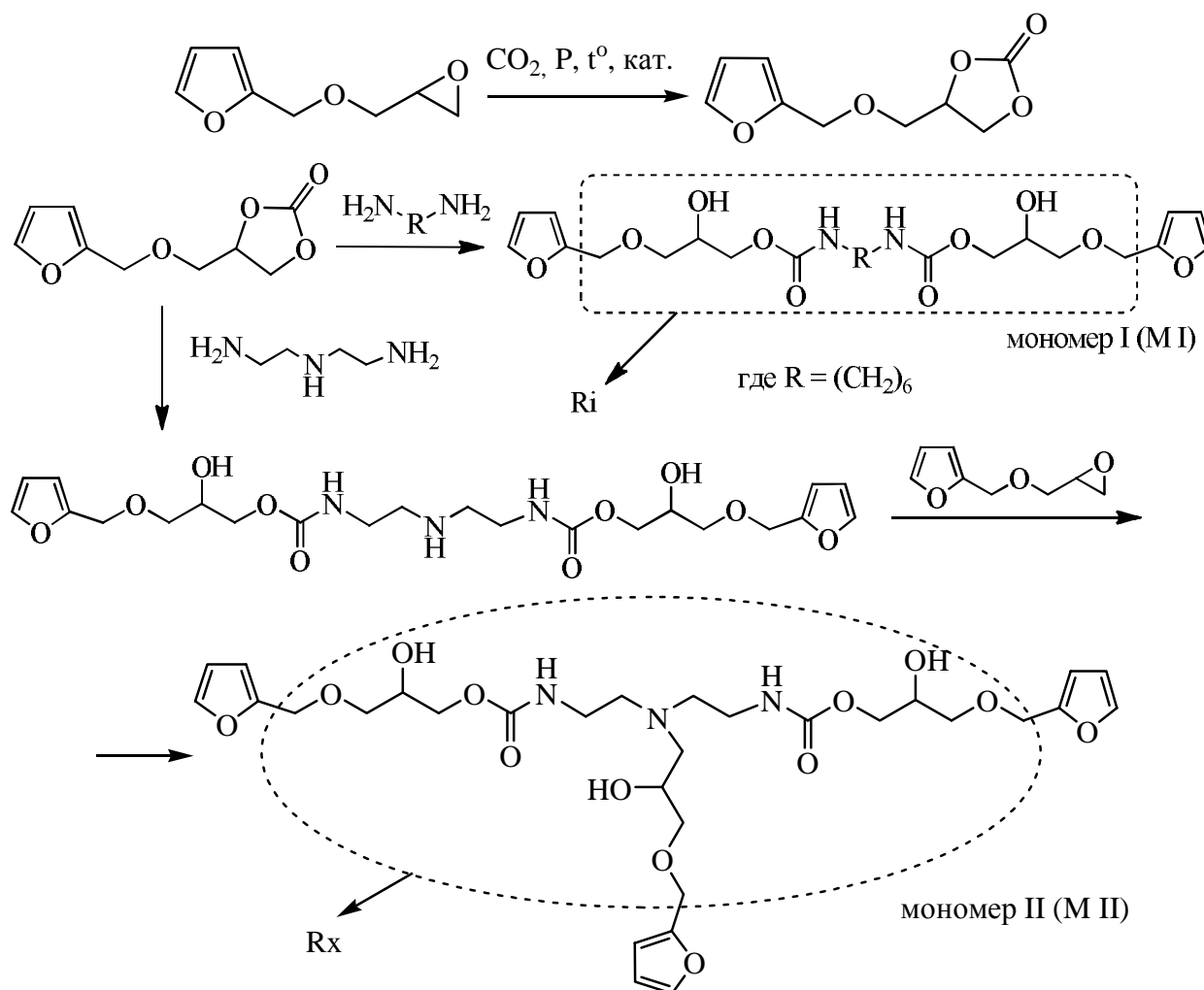


Схема 7 – Синтез фурансодержащих дигидроксиуретанов

II – реакция Дильса-Альдера (Д-А) между конечными фурановыми группами и гексаметилен-бис-малеимидом. Синтез линейного ПГУ (схема 8):

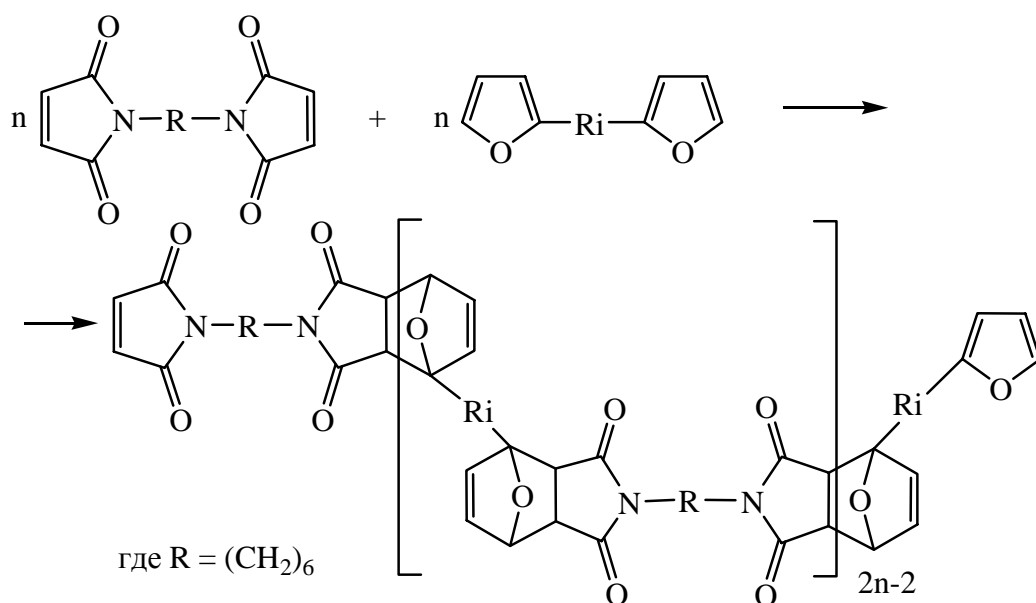


Схема 8 – Синтез линейных полигидроксиуретанов

Синтез сетчатого ПГУ (схема 9):

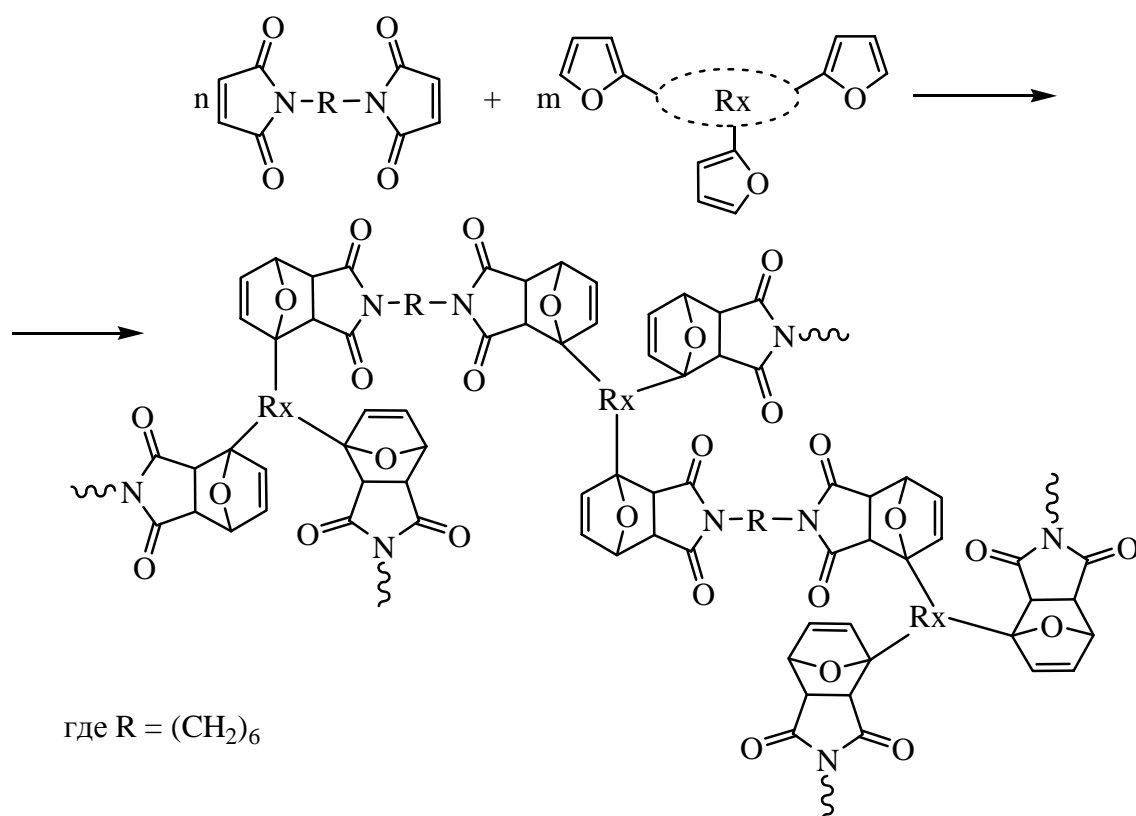


Схема 9 – Синтез сетчатых полигидроксиуретанов

Экспериментальные результаты процесса карбонизации хорошо описываются кинетическим уравнением первого порядка.  $E_a$  для реакций под атмосферным давлением составляет: для ТЭБАБ ( $E_a$ ) =  $73,4 \pm 0,6$  кДж/моль; для

ТМЦАБ ( $E_a$ ) =  $55,1 \pm 1,3$  кДж/моль; для ТЭАБ ( $E_a$ ) =  $55,1 \pm 1$  кДж/моль; для ТЭБАХ ( $E_a$ ) =  $63,9 \pm 3,2$  кДж/моль; для ТФФБ ( $E_a$ ) =  $54,6 \pm 3$  кДж/моль; для ТБАБ ( $E_a$ ) =  $53,5 \pm 2$  кДж/моль.

При синтезе мономеров I и II реакцию циклокарбонатной группы ФОПЦК с первичной аминогруппой диаминов контролировали методом ИК-спектроскопии по смещению полосы поглощения  $1791 \text{ см}^{-1}$  (C=O циклокарбонатной группы) в область  $1709 \text{ см}^{-1}$  (C=O уретановой группы). Реакцию оксиранового цикла ЭФУ с вторичной аминогруппой контролировали по изменению содержания эпоксидных групп.

Синтезированные соединения (мономер I и II) представляют собой вязкие жидкости светло-коричневого цвета. Кинетические параметры реакции уретанообразования изучены методом ДСК [5, 6]. Значения ( $E_a$ ) находятся в пределах  $100 \pm 20$  кДж/моль.

Адукты Д-А исследовали на модельных реакциях методом ПМР спектроскопии. Кинетические параметры реакций Д-А исследовали методом ДСК. Значения ( $E_a$ ), в зависимости от методов расчета, находятся в пределах  $45 \pm 12$  кДж/моль.

На основе синтезированных мономеров и бисмалеимида получены линейные и сетчатые ПГУ, использование мономера II (М II) в сочетании с мономером I (М I) позволяет варьировать межузловое расстояние сетчатых ПГУ. Физико-механические свойства синтезированных ПГУ представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Физико-механические свойства покрытий на основе ПГУ

Состав полимеров	Твердость, усл. ед.	Удар, кгс·см	Изгиб, мм	Время высыхания до Ст. 3, 65°C	Содержание трехмерного полимера, %	
					ацетон	ДМАА
М I	0,65	10	5	55 мин	–	–
М II	0,68	30	1	40 мин	95	9
М II : М I (0,75 : 0,25)	0,60	35	1	40 мин	87	19
М II : М I (0,25 : 0,75)	0,55	40	1	45 мин	80	17

Как видно из таблицы 4, физико-механические свойства ПГУ можно изменять в зависимости от строения фурансодержащих гидроксиуретанов. Гель-фракция в ацетоне для всех сетчатых полимеров, преимущественно вы-

сокая, а гель-фракция в диметилацетамиде (ДМАА) – низкая. Это указывает на то, что в высококипящем растворителе (ДМАА) проходит ретродиеновая реакция. В низкокипящем растворителе (ацетон) – ретродиеновая реакция не проходит.

### **Вывод.**

ЭФУ являясь продуктом переработки биомассы, есть потенциально интересным мономером, на базе которого можно получать полимерные материалы разного класса с различными физико-механическими свойствами.

**Список литературы:** 1. Zehui Z. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid / Z. Zehui, K.Z. Zongbao // *Bioresource Technology*. – 2010. – No 101. – P. 1111 – 1114. 2. Boisen A. Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid / [A. Boisen, T.B. Christensen, W. Fub et al.] // *Chemical engineering research and design*. – 2009. – No 87. – P. 1318 – 1327. 3. Мамедов Р.И. Прессматериал на основе фенолофурфурольной смолы / [Р.И. Мамедов, С.И. Садых-Заде, Б.Ю. Трифель и др.] // *Пластмассы*. – 1973. – № 7. – С. 30 – 33. 4. Karateev A. New network polymers based on furfurylglycidyl ether / [A. Karateev, A. Koryagin, D. Litvinov et al.] // *Chemistry and Chemical Technology*. – 2008. – Vol. 2, No 1. – P. 19 – 26. 5. Литвинов Д.А. Комплексные ониевые соли катализаторы полимеризации производных фурфурилглицидилового эфира / Д.А. Литвинов, Л.А. Сумцова, А.М. Каратеев // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2005. – № 5. – С. 152 – 155. 6. Корягин А.Г. Новые сетчатые полимеры на основе линейных олигомерных глифталевых и пентафталевых смол / А.Г. Корягин, Л.А. Сумцова, А.М. Каратеев // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2005. – № 5. – С. 129 – 134. 7. Каратеев А.М. Новые комплексные катализаторы в реакциях синтеза полимеров и вспомогательных веществ: дис. ... док. хим. наук: 02.00.06 / Каратеев Арнольд Михайлович. – М., 1990. – 426 с. 8. Крамаренко В.Ю. Кинетическая модель неизотермической тримеризации гексаметилендиизоцианата в присутствии каталитической системы эпоксид-третичный амин / В.Ю. Крамаренко // *Укр. Хим. Журн.* – 2007. – Т. 73, № 11. – С. 58 – 63. 9. Берштейн В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В.А. Берштейн, В.М. Егоров. – Л.: Химия, 1990. – 256 с. 10. Каратеев А.М. Кинетика и механизм полимеризации фурфурилглицидилового эфира и его производных / А.М. Каратеев, Д.А. Литвинов // *Полимерный журнал*. – 2009. – Т. 31, № 2. – С. 150 – 155. 11. Simon J.H. On the curious oxidations of 2-furylethanol / [J.H. Simon, W.K. David, W.T. Andrew et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2010. – Vol. 51. – P. 720 – 723. 12. Литвинов Д.О. Кинетика фотополімеризації похідних фурфурилгліцидного етеру / [Д.О. Литвінов, Д.С. Ребров, Л.А. Сумцова, А.М. Каратеев] // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2006. – № 4. – С. 69 – 72. 13. Корягин А.Г. Фурфурилгліцидний етер – структуроутворювач лінійних полімерів / [А.Г. Корягин, О.Ю. Воронін, Л.А. Сумцова, А.М. Каратеев] // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2006. – № 3. – С. 77. – 82. 14. Каратеев А.М. Гетероциклические азотсодержащие сетчатые полимеры / А.М. Каратеев, А.Г. Корягин, Л.А. Сумцова // *Полимерный журнал*. – 2008. – Т. 30, № 3. – С. 217 – 221.

**References:** 1. Zehui Z. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid / Z. Zehui, K.Z. Zongbao // *Bioresource Technology*. – 2010. – No 101. – P. 1111 – 1114. 2. Boisen A. Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid / [A. Boi-

---

*ISSN2079-0821*. Вісник НТУ «ХПІ». 2015. № 50 (1159) 149

ena, T.B. Christensena, W. Fub et all.] // Chemical engineering research and design. – 2009. – No 87. – P. 1318 – 1327. **3.** Mamedov R.I. Pressmaterial na osnove fenolofurfurol'noj smoly (Press material based on furfural phenol resin) / [R.I. Mamedov, S.I. Sadyh-Zade, B.Ju. Trifel' i dr.] // Plastmassy. – 1973. – № 7. – P. 30 – 33. (in Russian). **4.** Karateev A. New network polymers based on furfurylglycidyl ether / [A. Karateev, A. Koryagin, D. Litvinov et all.] // Chemistry and Chemical Technology. – 2008. – Vol. 2. – No 1. – P. 19 – 26. **5.** Litvinov D.A. Kompleksnye onievye soli katalizatory polimerizacii proizvodnyh furfurylglicidilovogo jefira (Complex onium salt catalysts of polymerization derived of furfuryl glycidyl ether) / D.A. Litvinov, L.A. Sumcova, A.M. Karateev // Voprosy himii i himicheskoy tehnologii. – 2005. – № 5. – P. 152 – 155. (in Russian). **6.** Korjagin A.G. Novye setchatye polimery na osnove linejnyh oligomernyh gliftalevyh i pentaftalevyh smol (The new cross-linked polymers based on linear oligomeric glyptal and pentaphthalic resins) / A.G. Korjagin, L.A. Sumcova, A.M. Karateev // Voprosy himii i himicheskoy tehnologii. – 2005. – № 5. – P. 129 – 134. (in Russian). **7.** Karateev A.M. Novye kompleksnye katalizatory v reakcijah sinteza polimerov i vspomagatel'nyh veshhestv: dis. ... dok. him. nauk: 02.00.06 / Karateev Arnol'd Mihajlovich. – Moscow, 1990. – 426 p. (in Russian). **8.** Kramarenko V.Ju. Kineticheskaja model' neizotermicheskoy trimerizacii geksametilendiizocianata v prisutstvii kataliticheskoy sistemy jepoksid-tretichnyj amin (Kinetic model of non-isothermal trimerization of hexamethylene diisocyanate in the presence of a catalyst system epoxy tertiary amine) / V.Ju. Kramarenko // Ukr. Him. Zhurn. – 2007. – Vol. 73. – № 11. – P. 58 – 63. (in Russian). **9.** Bershtejn V.A. Differencial'naja skanirujushhaja kalorimetrija v fizikohimii polimerov (Differential scanning calorimetry in the physical chemistry of polymers) / V.A. Bershtejn, V.M. Egorov. – Leningrad: Himija, 1990. – 256 p. (in Russian). **10.** Karateev A.M. Kinetics and polymerization relations of furfurylglycidyl ether and its derivatives / A.M. Karateev, D.A. Litvinov // Polymer Journal. – 2009. – Vol. 31. – Issue 2. – P. 150 – 155. **11.** Simon J.H. On the curious oxidations of 2-furylethanol / [J.H. Simon, W.K. David, W.T. Andrew et all.] // Tetrahedron Letters. – 2010. – Vol. 51. – P. 720 – 723. **12.** Litvinov D.O. Kinetyka fotopolimeryzatsiyi pokhidnykh furfurylhlitsydnoho eteru (Photopolymerization kinetics of ester derivatives of furfuryl glycidyl ether) / [D.O. Litvinov, D.S. Rebrov, L.A. Sumtsova, A.M. Karateev] // Voprosy himii i himicheskoy tehnologii. – 2006. – № 4. – P. 69 – 72. (in Ukrainian). **13.** Koryahin A.H. Furfurylhlitsydnyy eter – strukturoutvoryuvach liniynykh polimeriv (Furfuryl glycidyl ether is a structurant of linear polymers) / [A.H. Koryahin, O.Yu. Voronin, L.A. Sumtsova, A.M. Karateev] // Voprosy himii i himicheskoy tehnologii. – 2006. – № 3. – P. 77 – 82. (in Ukrainian). **14.** Karateev A.M. Heterocyclic nitrogen cross-linked polymers based on furfurylglycidyl ether / A.M. Karateev, A.G. Koryagin, L.A. Sumtsova // Polymer Journal. – 2008. – Vol. 30. – Issue 3. – P. 217 – 221.

Поступила (Received) 25.11.15

## РЕФЕРАТИ

УДК 621.794.48.436

**Технологічна схема регенерації відпрацьованих сульфатнокислих розчинів, що містять сульфат натрію / В.І. БУЛАВІН, А.В. КРАМАРЕНКО, В.П. УЛЬЯНОВ, І.В. УЛЬЯНОВА // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 50 (1159). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 3 – 15. – Бібліогр.: 1 назв. – ISSN 2079-0821.**

Запропоновано технологічну схему установки, що забезпечує термічну переробку відпрацьованих сірчано-кислотних травильних розчинів (ВР) з поверненням сірчаної кислоти в технологічний цикл обробки скловиробів та утилізацією сульфату натрію. Схема передбачає освітлення ВР з коагуляцією органічних домішок, попереднє упарювання освітлених ВР, подачу упарених ВР в апарат «киплячого» шару для поділу на гранульовану тверду фазу сульфату натрію і газо-парову суміш, яка конденсується з отриманням концентрованої сірчаної кислоти, придатної для повернення в технологічний цикл. Залишковий туман сірчаної кислоти після конденсації фільтрується волокнистим фільтром. Розроблено основні вимоги до технологічного устаткування промислової установки.

**Ключові слова:** регенерація, відпрацьований травильний розчин, сірчана кислота, сульфат натрію, скловолокно, «киплячий» шар.

УДК 666.948

**Особливості фазоутворення глиноземистого цементу на основі відходів хімічної промисловості / Р.М. ВОРОЖБИЯН, Г. М. ШАБАНОВА, А. М. КОРОГОДСЬКА // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 50 (1159). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 15 – 24. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.**

В даній статті наведені результати дослідження процесів фазоутворення протікаючих при синтезі ресурсо-енергозберігаючих цементів на основі відходів хімічної промисловості. Встановлено можливість опису процесів фазоутворення у відповідності з рівнянням Гінстлінга-Броунштейна, визначена залежність ступеня перетворення оксиду кальцію, розрахована константа швидкості реакції. Представлені результати рентгенографічного аналізу дозволять здійснити цілеспрямований синтез і дають можливість технологічного регулювання співвідношення фаз при синтезі нового класу алюмінатних цементів з використанням відходів хімічної промисловості.

**Ключові слова:** фазоутворення, глиноземистий цемент, відходи водоочищення, відхід носія каталізатора, сировинна суміш, рентгенограма, дифракційний максимум.

УДК 536.416:667.613:667.633.22

**Визначення внутрішніх напруг покриттів на основі воднодисперсійних лакофарбових матеріалів / І.М. КАСЬЯНЕНКО, В.Ю. КРАМАРЕНКО // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 50 (1159). – (Серія Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 24 – 32. – Бібліогр.: 13 назв. – ISSN 2079-0821.**

Представлено порівняльний аналіз методів визначення внутрішніх напруг у низькомодульних лакофарбових покриттях, завдяки чому встановлена обмеженість використання стандартного консольного методу зі сталевим субстратом. Запропонована та експериментально апробована методика на основі вимірювання прогину гнучкого субстрату у формі вільної балки на двох опорах. Показано, що динаміка зростання прогину в покритті на основі воднодисперсійного лакофарбового матеріалу якісно співпадає з результатами гравіметричних вимірювань, що може бути використано для розширення уявлень щодо механізму плівкоутворення подібних систем.

**Ключові слова:** внутрішні напруги, модуль пружності, метод вимірювання прогину балки, консольний метод, воднодисперсійні лакофарбові матеріали, полімерні покриття, механізм плівкоутворення.

УДК 544.42:543.57

**Неізотермічна кінетика в термічному аналізі полімерів. 2. Ізоконверсійний аналіз. / В.Ю. КРАМАРЕНКО // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 50 (1159). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 32 – 41. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.**

Більшість процесів утворення та деструкції полімерів не можуть бути представлені кінетичними рівняннями формально простих реакцій. Внаслідок цього, для вирішення кінетичних задач широко використовується ізоконверсійний підхід, заснований на припущенні, що уявна енергія активації складного процесу може змінюватися в залежності від його ступеня завершення. У запропонованій роботі представлено алгоритм обробки експериментальних даних неізотермічних вимірювань та визначення кінетичних параметрів на основі такого підходу. Апробацію здійснено на прикладі порівняння результатів простої реакції другого порядку та автокаталітичної реакції затвердіння епоксидних систем.

**Ключові слова:** термічний аналіз, неізотермічна кінетика, формальна кінетика, ізоконверсійний аналіз, складні реакції, кінетика автокаталітичних реакцій.

УДК 661.842:666.3

**Дослідження можливості синтезу гідроксилапатиту біомедичного призначення з розчинів і гідротермальним методом / С.П. КРИВІЛЬОВА // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 50 (1159). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 41 – 47. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.**

У статті розглянуті різні методи отримання синтетичного гідроксилапатиту біомедичного призначення. Виконана оцінка можливостей синтезу кристалічного  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  високої чистоти «мокрим» способом з розчинів  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , і гідротермальним методом з  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  із попередньо синтезованого  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Визначено оптимальні концентрації розчинів, терміни і параметри змішення, режими термообробки, рН середовища, час витримки у маточних розчинах, а також співвідношення компонентів і режими автоклавування. Визначено, що для отримання гідроксилапатиту стехіометричного складу найбільш перспективним є розчинний метод.

**Ключові слова:** гідроксилапатит, трьохкальцієвого фосфат, гідратація, біокерамічні матеріали, рентгеннофазовий аналіз, процеси фазоутворення.



**Методика розрахунку рівноважної кількості фаз при синтезі матеріалів системи  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  / С.М. ЛОГВИНКОВ, В.Г. КОБЗИН, Г.М. ШАБАНОВА, А.М. КОРОГОДСЬКА, О.В. ХРИСТИЧ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2015. № 50 (1159). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 47 – 54. – Бібліогр.: 13 назв. – ISSN 2079-0821.**

У статті наведено спосіб визначення початкових концентрацій реагентів твердофазних реакцій в системі  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$  по заданому оксидним складом шихти для синтезу матеріалів. Запропоновано методику розрахунку параметра  $\lambda$ -координат твердофазних реакцій, що протікають при синтезі матеріалів системи  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ . Розраховані для заданого оксидного складу шихти значення координат твердофазних реакцій повністю визначають рівноважні концентрації фаз при прогнозованих температурах синтезу матеріалів.

**Ключові слова:** система  $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ , твердофазні реакції, координата реакції, методика розрахунку, рівноважний склад фаз, зміна концентрацій.

**Дослідження ефективних методів захисту нафтогазового обладнання від відкладень солей / Т.В. МЕЛЬНИК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 50 (1159). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 54 – 58. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.**

Представлені сучасні методи, які використовуються при розробці нафтоносних пластів на нафтогазових родовищах, що знаходяться на кінцевій стадії розробки. Розглянуті основні методи інтенсифікації видобування нафти, а також способи підвищення нафтовітдачі пластів та удосконалення вивчаємих технологічних процесів. Проведені лабораторні дослідження відкладень кристалічних солей в насосно-компресорних трубах і знайдений їх кількісний склад. Запропоновані подальші шляхи досліджень.

**Ключові слова:** нафтоносні пласти, відкладення солей, кислотні обробки, обладнання нафтогазових скважин, насосно-компресорні труби, пластовий тиск.

**Вибір способу вилуговування молібдену на основі термодинамічних і кінетичних критеріїв / М.В. НІКОЛЕНКО, І.С. САМЧИЛЕСЬ, А.М. КАЛАШНИКОВА, В.А. КОТОК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2015. – № 50 (1159). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 59 – 78. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.**

Виконаний термодинамічний і кінетичний аналіз процесів кислотного та лужного вилучення молібдену на прикладі переробки оксидного залізо-молібденового каталізатора конверсії метанолу. Вилуговування проводили в умовах модельного циркуляційного реактора з нерухою твердою фазою. Знайдено, що при швидкості потоку розчинів через шар частинок твердої фази не менше 0,04 м/с процеси вилуговування лімітуються стадією дифузії через шар продукту хімічної реакції. Вперше теоретично і експериментально обґрунтовано вибір оптимального реагенту для вилуговування молібдену.

**Ключові слова:** молібдат заліза, розчинність, внутрідіфузійний режим, вилуговання, каталізатор, циркуляційний реактор.

УДК 576.8:663.12

**Вплив молочної кислоти на морфологічні, культуральні та фізико-хімічні властивості хлібопекарських дріжджів, збагачених мікроелементами / Т.О. ОВСЯННИКОВА, Л.В. КРИЧКОВСЬКА, В.Л. ДУБОНОСОВ // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 50 (1159). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 79 – 84. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.**

У статті представлений огляд літератури й власні спостереження, які стосуються використання молочної кислоти у виробництві хлібопекарських дріжджів, збагачених йодом і селеном. Метою роботи є вивчення впливу молочної кислоти на морфологію й культуральні властивості дріжджів, що збагачені йодом і селеном а також на фізико-хімічні показники (піднімальну силу, ферментативну активність, кислотність і стійкість дріжджів при зберіганні). Зроблені висновки про можливість використання молочної кислоти при виробництві хлібопекарських дріжджів, що збагачені мікроелементами.

**Ключові слова:** хлібопекарські дріжджі, молочна кислота, йодид калію, селеніт натрію, піднімальна сила, ферментативна активність, кислотність, стійкість.

УДК 336.201:504.054:556.11:628.396

**Екологічні проблеми оподаткування скидів забруднюючих речовин / В.І. УБЕРМАН, Л.А. ВАСЬКОВЕЦЬ // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 50 (1159). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 84 – 98. – Бібліогр.: 15 назв. – ISSN 2079-0821.**

Виявлено помилки оподаткування скидів забруднюючих речовин, що входять до структури показника «мінералізація води», досліджено протиріччя між вимогами екологічної безпеки спеціального водокористування та податкового законодавства. Показано, що нормативи ГДК, використані у Податковому кодексі, є неадекватними критеріями для визначення ставок екологічного податку, а принцип оподаткування не враховує господарського змісту водокористування. Досліджено ефект та визначено причини помилкового подвійного оподаткування компонентів мінералізації зворотної води. Оцінено об'єми помилкового оподаткування по Україні в цілому та по окремих регіонах.

**Ключові слова:** скид забруднюючих речовин, екологічні нормативи, екологічний податок, ставка податку на мінералізацію води, гармонізація екологічного та податкового законодавства.

УДК 666.9

**Дослідження продуктів гідратації спеціального рентгеноконтрастного барійвмісного цементу / Н.С. ЦАПКО // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 50 (1159). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 99 – 107. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.**

Стаття присвячена дослідженню продуктів гідратації вітчизняного рентгеноконтрасного цементу для потреб стоматології. Розглянута можливість отримання такого цементу на основі алюмінату кальцію та дисилікату барію. Наведено основні результати дослідження продуктів гідратації барійвмісного цементу, які проведено із залученням комплексу фізико-хімічних методів аналізу. Приведені дані специфічних стоматологічних випробовувань. Встановлено склад гідратованого цементу оптимального складу, який повністю відповідає вимогам, які висуваються до стоматологічних пломбувальних ендодонтичних матеріалів.

**Ключові слова:** оксид, цемент, стоматологія, рентгеноконтрасні матеріали, гідратація, структура, властивість.

УДК 666.943

**Оптимізація складу шлаколужного в'язучого матеріалу / Г.М. ШАБАНОВА, А.М. КОРОГОДСЬКА, А.С. КОРОЛЬОВ, А.О. НАГОРНИЙ, О.О. ГАПОНОВА, С.М. БИКАНОВ** // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 50 (1159). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 107 – 114. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті наведено результати розробки та оптимізації складу шлаколужного в'язучого матеріалу, отриманого з використанням гранульованого доменного шлаку ПАТ «Дніпровський металургійний комбінат ім. Ф.Е. Дзержинського». Як активатор тверднення шлаколужного в'язучого обрано портландцемент, для уповільнення термінів тужавіння та підвищення міцності запропоновано використовувати тонкомелений пісок. За допомогою симплекс-градчастого методу планування експерименту оптимізовано склад шлаколужного в'язучого для досягнення підвищеної міцності.

**Ключові слова:** шлак, шлаколушний в'язучий матеріал, портландцемент, тонкомелений пісок, міцність, умови тверднення, оптимізація.

УДК 666.9.015.66

**Вплив добавок-електролітів на фізико-механічні властивості портландцементу / Г.М. ШАБАНОВА, В.М. ШУМЕЙКО, Д.О. ЛІТВІНОВ** // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 50 (1159). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 114 – 121. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

Досліджено фізико-механічні властивості цементного каменю із застосуванням казеїну і тіосульфату натрію в якості добавок до портландцементу. Наведено експериментальні дані та встановлено оптимальний вміст використання зазначених добавок, що підвищують властивості портландцементу. Показано, що при використанні тіосульфату натрію цементний камінь мав підвищені показники міцності при стисненні. Застосування казеїну дає можливість використання його у якості пластифікуючої добавки, яка суттєво знижує водоцементне співвідношення, розширює інтервал технологічної придатності та забезпечує легкоукладальність цементвмісної композиції.

**Ключові слова:** портландцемент, добавки, властивості, міцність, терміни тужавіння, водоцементне співвідношення.

**До питання про характер зв'язку води в гідроксиді кальцію / В.П. ШАПОРЕВ, І.В. ПИТАК, М.І. ВАСИЛЬЄВ // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 50 (1159). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 121 – 127. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.**

Проаналізовано процеси отримання гідроксида кальцію ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) двома способами. Вивчені фізико-хімічні властивості одержуваного продукту, визначено температурний режим на останніх стадіях процесу. Рекомендовано режим сушіння для видалення фізично зв'язаної води в інтервалі температур 105 – 120 °С. Доведено, що в гідроксиді кальцію, отриманому сушінням пасти після її виділення з вапняного молока, крім фізично зв'язаної води, є адсорбційно-зв'язана вода по типу  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , видалення якої відбувається в інтервалі температур 120 – 360 °С.

**Ключові слова:** гідроксид кальцію, сушка, паста, структура, вода, волога, фізико-хімічні властивості, термогравіметричні криві.

**Технологічні параметри отримання легкого керамзиту методом екструзії / Л.П. ЩУКІНА, М.І. РИЩЕНКО, Л.О. МІХЕЄНКО, В.В. ЦОВМА, К.С. БЕЗУГЛА // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 50 (1159). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 127 – 133. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.**

Розроблені технологічні параметри отримання легкого керамзиту на основі слабоспучуваної глинистої породи. Визначений вплив зусилля формування на характеристики спучування керамзитових гранул, отриманих екструзійним методом при пластичному способі переробки маси. Встановлений оптимальний режим випалу керамзитових гранул з нормативними показниками технічних властивостей. Отримано дуже легкий керамзит однорідної форми і різних розмірів для його застосування як заповнювача керамзитобетонів та у вигляді теплоізоляційних засипок, використовуваних в енергоефективному будівництві.

**Ключові слова:** легкий керамзит, легкотопка глина, мазут, екструзійний метод формування, заповнювач для легких бетонів, насипна теплоізоляція.

**Нові електродні матеріали у вирішенні проблем водородної енергетики / Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, М.О. ПОДУСТОВ, І.В. СІНКЕВИЧ, А.Г. ТУЛЬСКАЯ // Вісник НТУ «ХП». – 2015. – № 50 (1159). – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 134 – 138. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.**

Обґрунтовано вибір матеріалу газодифузійного електрода для реалізації деполяризації анодного процесу при реалізації сульфатнокислотного циклу виробництва водню. В якості деполяризатора використаний  $\text{SO}_2$ . Газодифузійного електрод складається з пористої основи (графіт марки ПГ-50) і покриття з матеріалів, що показали каталітичну активність в окисленні  $\text{SO}_2$  активного вуглецю (АУ), Pt,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ . За каталітичної активності досліджені анодні матеріали можна

розташувати в наступний ряд  $Pt > RuO_2 > MoO_3 > WO_3 > Au$ . Встановлено синергетичний ефект від використання композиції Pt + Au, нанесених на графітову основу, в порівнянні з індивідуальними Pt і Au.

**Ключеві слова:** газодифузійний електрод, активний вуглець (Au), деполяризації анодного процесу, сірки оксид (IV).

УДК 66.095.26 : 547.722

**Поновлювані джерела сировини та полімери на їх основі / А.М. КАРАТЄЄВ, Д.О. ЛИТВИНОВ, А.Г. КОРЯГІН, О.С. КАЛКАМАНОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2015. – № 50 (1159). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 139 – 150. – Бібліогр.: 15 назв. – ISSN 2079-0821.**

Представлена робота є оглядом праць авторів, які працюють над створенням екологічно безпечних полімерних матеріалів на основі фурфурілгліцидного етеру (ЕФУ) та його похідних, одержуваних з продуктів переробки рослинної сировини. У роботі представлені нові похідні ЕФУ на основі жирних кислот та пентафталевих оліго етерів, кинетичні закономірності їх синтезу та механізм полімеризації ЕФУ та його похідних у присутності нових комплексних онієвих каталізаторів, а також на основі ЕФУ представлена нова концепція синтезу лінійних і сітчастих «неізоціанатних» полігідроксіуретанів, які володіють термооберненими властивостями.

**Ключові слова:** біомаса, екологічно безпечні полімерні матеріали, фурфурілгліцидний етер, комплексні онієві каталізатори, четвертинні амонієві та фосфонієві солі, неізоціанатні полігідроксіуретани.

## РЕФЕРАТЫ

УДК 621.794.48.436

**Технологическая схема регенерации отработанных сернокислотных растворов, содержащих сульфат натрия / В.И. БУЛАВИН, А.В. КРАМАРЕНКО, В.П. УЛЬЯНОВ, И.В. УЛЬЯНОВА // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 50 (1159). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 3 – 15. – Библиогр.: 1 назв. – ISSN 2079-0821.**

Предложена технологическая схема установки, обеспечивающая термическую переработку отработанных сернокислотных травильных растворов с возвратом серной кислоты в технологический цикл обработки стеклоизделий и утилизацией сульфата натрия. Схема предусматривает осветление ОР с коагуляцией органических примесей, предварительное упаривание осветленных ОР, подачу упаренных ОР в аппарат «кипящего» слоя для разделения на гранулированную твердую фазу сульфата натрия и газо-паровую смесь, которая конденсируется с получением концентрированной серной кислоты, пригодной для возврата в технологический цикл. Остаточный туман серной кислоты после конденсации отфильтровывается волокнистым фильтром. Разработаны основные требования к технологическому оборудованию промышленной установки.

**Ключевые слова:** регенерация, отработанный травильный раствор, серная кислота, сульфат натрия, стекловолокно, «кипящий» слой.

**Особенности фазообразования глиноземистого цемента на основе отходов химической промышленности / Р.М. ВОРОЖБИЯН, Г.Н. ШАБАНОВА, А.Н. КОРОГОДСКАЯ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 50 (1159). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 15 – 24. – Библиогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.**

В данной статье приведены результаты исследования процессов фазообразования протекающих при синтезе ресурсо-энергосберегающих цементов на основе отходов химической промышленности. Установлена возможность описания процессов фазообразования в соответствии с уравнением Гинстлинга-Броунштейна, определена зависимость степени превращения оксида кальция, рассчитана константа скорости реакции. Представленные результаты рентгенографического анализа позволят осуществить целенаправленный синтез и дают возможность технологического регулирования соотношения фаз при синтезе нового класса алюминатных цементов с использованием отходов химической промышленности.

**Ключевые слова:** фазообразование, глиноземистый цемент, отходы водоочистки, отход носителя катализатора, сырьевая смесь, рентгенограмма, дифракционный максимум.

УДК 536.416:667.613:667.633.22

**Определение внутренних напряжений покрытий на основе воднодисперсионных лакокрасочных материалов / И.Н. КАСЬЯНЕНКО, В.Ю. КРАМАРЕНКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 50 (1159). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 24 – 32. – Библиогр.: 13 назв. – ISSN 2079-0821.**

Представлено сравнительный анализ методов определения внутренних напряжений в низкомолекулярных лакокрасочных покрытиях, благодаря чему установлена ограниченность использования стандартного консольного метода со стальным субстратом. Предложена и экспериментально апробирована методика на основе измерения прогиба гибкого субстрата в форме свободной балки на двух опорах. Показано, что динамика роста прогиба в покрытии на основе воднодисперсионного лакокрасочного материала качественно совпадает с результатами гравиметрических измерений, что может быть использовано для расширения представлений о механизме пленкообразования подобных систем.

**Ключевые слова:** внутренние напряжения, модуль упругости, метод измерения прогиба балки, воднодисперсионные лакокрасочные материалы, полимерные покрытия, механизм пленкообразования.

УДК 544.42:543.57

**Неизотермическая кинетика в термическом анализе полимеров. 2. Изоконверсионный анализ. / В.Ю. КРАМАРЕНКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 50 (1159). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 32 – 41. – Библиогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.**

Большинство процессов образования и деструкции полимеров не могут быть представлены кинетическими уравнениями формально простых реакций. Как следствие, для решения кинетических задач широко используется изоконверсионный подход, предполагающий, что кажущаяся

энергия активации сложного процесса может изменяться в зависимости от его степени завершенности. В предлагаемой работе представлен алгоритм обработки экспериментальных данных неизотермических измерений и определения кинетических параметров на основании такого подхода. Апробация осуществлена на примере сравнения результатов простой реакции второго порядка и автокаталитической реакции отверждения эпоксиаминных систем.

**Ключевые слова:** термический анализ, неизотермическая кинетика, формальная кинетика, изоконверсионный анализ, сложные реакции, кинетика автокаталитических реакций.

УДК 661.842:666.3

**Исследование возможности синтеза гидроксилапатита биомедицинского назначения из растворов и гидротермальным методом / С.П. КРИВИЛЕВА // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 50 (1159). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 41 – 47. – Библиогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.**

В статье рассмотрены различные методы получения синтетического гидроксилапатита биомедицинского назначения. Выполнена оценка возможностей синтеза кристаллического  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  высокой чистоты «мокрым» способом из растворов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , и гидротермальным методом из  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и предварительно синтезированного  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Определены оптимальные концентрации растворов, сроки и параметры смешения, режимы термообработки, pH среды, время выдержки в исходных растворах, а также соотношение исходных компонентов и режимы автоклавирования. Определено, что для получения гидроксилапатита стехиометрического состава наиболее перспективным является растворный метод.

**Ключевые слова:** гидроксилапатит, трехкальциевый фосфат, гидратация, биокерамические материалы, рентгенофазовый анализ, процессы фазообразования.

УДК 666.9.015

**Методика расчета равновесного количества фаз при синтезе материалов системы  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  / С.М. ЛОГВИНКОВ, В.Г. КОБЗИН, Г.Н. ШАБАНОВА, А.Н. КОРОГОДСКАЯ, Е.В. ХРИСТИЧ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. № 50 (1159). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 47 – 54. – Библиогр.: 13 назв. – ISSN 2079-0821.**

В статье приведен способ определения начальных концентраций реагентов твердофазных реакций в системе  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  по заданному оксидному составу шихты для синтеза материалов. Предложена методика расчета параметра  $\lambda$ -координат твердофазных реакций, протекающих при синтезе материалов системы  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Рассчитанные для заданного оксидного состава шихты значения координат твердофазных реакций полностью определяют равновесные концентрации фаз при прогнозируемых температурах синтеза материалов.

**Ключевые слова:** система  $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , твердофазные реакции, координата реакций, методика расчета, равновесный состав фаз, изменение концентраций.

**Исследования эффективных методов защиты нефтегазового оборудования от солевых отложений / Т.В. МЕЛЬНИК // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 50 (1159). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 54 – 58. – Библиогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.**

Представлены современные технологии, применяемые при разработке нефтеносных пластов на нефтегазовых месторождениях, которые находятся на их конечной стадии разработки. Рассмотрены основные методы интенсификации добычи нефти, а также способы повышения нефтеотдачи пластов и усовершенствования изучаемых технологических процессов. Проведены лабораторные исследования отложений кристаллических солей в насосно-компрессорных трубах и определен их количественный состав. Предложены дальнейшие пути исследований.

**Ключевые слова:** нефтеносные пласты, отложения солей, кислотные обработки, оборудование нефтегазовых скважин, насосно-компрессорные трубы, пластовое давление.

УДК 66.061.34 : 546.723 : 546.776

**Выбор способа выщелачивания молибдена на основе термодинамических и кинетических критериев / Н.В. НИКОЛЕНКО, И.С. САМЧИЛЕЕВ, А.Н. КАЛАШНИКОВА, В.А. КОТОК // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 50 (1159). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 59 – 78. – Библиогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.**

Выполнен термодинамический и кинетический анализ процессов кислотного и щелочного извлечения молибдена на примере переработки оксидного железо-молибденового катализатора конверсии метанола. Выщелачивание проводили в условиях модельного циркуляционного реактора с неподвижной твердой фазой. Найдено, что при скорости потока растворов через слой частиц твердой фазы не менее 0,04 м/с процессы выщелачивания лимитируются стадией диффузии через слой продукта химической реакции. Впервые теоретически и экспериментально обоснован выбор оптимального реагента для выщелачивания молибдена.

**Ключевые слова:** молибдат железа, растворимость, внутридиффузионный режим, выщелачивание, катализатор, циркуляционный реактор.

УДК 576.8:663.12

**Влияние молочной кислоты на морфологические, культуральные и физико-химические показатели хлебопекарных дрожжей, обогащенных микроэлементами / Т.А. ОВСЯННИКОВА, Л.В. КРИЧКОВСКАЯ, В.Л. ДУБОНОСОВ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 50 (1159). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 79 – 84. – Библиогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.**

В статье представлен обзор литературы и собственные наблюдения, касающиеся использования молочной кислоты в производстве хлебопекарных дрожжей, обогащенных йодом и селеном. Целью работы является изучение влияния молочной кислоты на морфологию и культуральные свойства дрожжей, обогащенных йодом и селеном, а также на физико-химические показатели



(подъемную силу, ферментативную активность, кислотность и стойкость дрожжей при хранении). Сделаны выводы о возможности использования молочной кислоты при производстве хлебопекарных дрожжей, обогащенных микроэлементами.

**Ключевые слова:** хлебопекарные дрожжи, молочная кислота, йодид калия, селенит натрия, подъемная сила, ферментативная активность, кислотность, стойкость.

УДК 336.201:504.054:556.11:628.396

**Экологические проблемы налогообложения сбросов загрязняющих веществ / В.И. УБЕРМАН, Л.А. ВАСЬКОВЕЦЬ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 50 (1159). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 84 – 98. – Библиогр.: 15 назв. – ISSN 2079-0821.**

Выявлены ошибки налогообложения сбросов загрязняющих веществ, входящих в структуру показателя минерализация воды, исследованы противоречия между требованиями экологической безопасности специального водопользования и налогового законодательства. Показано, что нормативы ПДК, использованные в Налоговом кодексе, являются неадекватными критериями для определения ставок экологического налога, а принцип налогообложения не учитывает хозяйственного содержания водопользования. Обнаружен эффект и установлены причины ошибочного двойного налогообложения компонентов минерализации возвратной воды. Оценены объемы ошибочного налогообложения для Украины в целом и для отдельных регионов.

**Ключевые слова:** сброс загрязняющих веществ, экологические нормативы, экологический налог, ставка налога на минерализацию воды, гармонизация экологического и налогового законодательств.

УДК 666.9

**Исследование продуктов гидратации специального рентгеноконтрастного барийсодержащего цемента / Н.С. ЦАПКО // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 50 (1159). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 99 – 107. – Библиогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.**

Статья посвящена исследованию продуктов гидратации отечественного рентгеноконтрастного цемента для нужд стоматологии. Рассмотрена возможность получения такого цемента на основе алюмината кальция и дисиликата бария. Представлены основные результаты исследований продуктов гидратации барийсодержащего цемента проведенные с привлечением комплекса физико-химических методов анализа. Приведены данные специфических стоматологических испытаний. Установлен состав гидратированного цемента оптимального состава, который полностью соответствует требованиям, предъявляемым к стоматологическим пломбирочным эндодонтическим материалам.

**Ключевые слова:** оксид, цемент, стоматология, рентгеноконтрастные материалы, гидратация, структура, свойства.

**Оптимизация состава шлакощелочного вяжущего материала / Г.Н. ШАБАНОВА, А.Н. КОРОГОДСКАЯ, А.С. КОРОЛЕВ, А.А. НАГОРНЫЙ, Е.А. ГАПОНОВА, С.Н. БЫКАНОВ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 50 (1159). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 107 – 114. – Библиогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.**

В статье приведены результаты разработки и оптимизации состава шлакощелочного вяжущего материала, полученного с использованием гранулированного доменного шлака ПАО «Днепропетровский металлургический комбинат им. Ф.Э. Дзержинского». В качестве активатора твердения шлакощелочного вяжущего выбран портландцемент, для замедления сроков схватывания и повышения прочности предложено использовать тонкомолотый песок. С помощью симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента оптимизирован состав шлакощелочного вяжущего для достижения повышенной прочности.

**Ключевые слова:** шлак, шлакощелочной вяжущий материал, портландцемент, тонкомолотый песок, прочность, условия твердения, оптимизация.

**Влияние добавок-электролитов на физико-механические свойства портландцемента / Г.Н. ШАБАНОВА, В.Н. ШУМЕЙКО, Д.А. ЛИТВИНОВ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 50 (1159). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 114 – 121. – Библиогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.**

Исследованы физико-механические свойства цементного камня с применением казеина и тиосульфата натрия в качестве добавок к портландцементу. Приведены экспериментальные данные и установлено оптимальное содержание использования указанных добавок, повышающие свойства портландцемента. Показано, что при использовании тиосульфата натрия цементный камень имел повышенные показатели прочности при сжатии. Применение казеина дает возможность использования его в качестве пластифицирующей добавки, которая существенно понижает водоцементное отношение, расширяет интервал технологической пригодности и обеспечивает удобоукладываемость цементсодержащей композиции.

**Ключевые слова:** портландцемент, добавки, свойства, прочность, сроки схватывания, водоцементное отношение.

**К вопросу о характере связи воды в гидроксиде кальция / В.Л. ШАПОРЕВ, И.В. ПИТАК, М.И. ВАСИЛЬЕВ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 50 (1159). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 121 – 127. – Библиогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.**

Проанализированы процессы получения гидроксид кальция ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) двумя способами. Изучены физико-химические свойства получаемого продукта, определен температурный режим на последних стадиях процесса. Рекомендован режим сушки для удаления физически связанной воды

в интервале температур 105 – 120 °С. Доказано, что в гидроксиде кальция, полученном сушкой пасты после ее выделения из известкового молока, кроме физически связанной воды, имеется адсорбционно-связанная вода по типу  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , удаление которой происходит в интервале температур 120 – 360 °С.

**Ключевые слова:** гидроксид кальция, сушка, паста, структура, вода, влага, физико-химические свойства, термогравиметрические кривые.

УДК 666.972.125 : 666.64-492.3

**Технологические параметры получения легкого керамзита методом экструзии / Л.П. ЩУКИНА, М.И. РЫЩЕНКО, Л.А. МИХЕЕНКО, В.В. ЦОВМА, К.С. БЕЗУГЛАЯ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2015. – № 50 (1159). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 127 – 133. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.**

Разработаны технологические параметры получения легкого керамзита на основе слабовспучивающейся глинистой породы. Определено влияние усилия формования на характеристики вспучивания керамзитовых гранул, полученных экструзионным методом при пластическом способе переработки массы. Установлен оптимальный режим обжига керамзитовых гранул с нормативными показателями физико-механических свойств. Получен очень легкий керамзит однородной формы и разных размеров для его использования в качестве заполнителя керамзитобетон и в виде теплоизоляционных засыпок, применяемых в энергоэффективном строительстве.

**Ключевые слова:** легкий керамзит, легкоплавкая глина, мазут, экструзионный метод формования, заполнитель для легких бетонов, насыпная теплоизоляция.

УДК 621.35

**Новые электродные материалы в решении проблем водородной энергетики / Г.Г. ТУЛЬСКИЙ, М.А. ПОДУСТОВ, И.В. СЕНКЕВИЧ, А.Г. ТУЛЬСЬКА // Вестник НТУ «ХПІ». – 2015. – № 50 (1159). – Серия: Химия, химическая технология и экология. – С. 134 – 138. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821**

Обоснован выбор материала газодиффузионного электрода для реализации деполяризации анодного процесса при реализации сульфатнокислотного цикла производства водорода. В качестве деполяризатора использован  $\text{SO}_2$ . Газодиффузионного электрод состоит из пористой основы (графит марки ПГ-50) и покрытия из материалов, показавших каталитическую активность в окислении  $\text{SO}_2$  активного углерода (АУ), Pt,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ . По каталитической активности исследованные анодные материалы можно расположить в следующий ряд  $\text{Pt} > \text{RuO}_2 > \text{MoO}_3 > \text{WO}_3 > \text{АУ}$ . Установлен синергетический эффект от использования композиции Pt + АУ, нанесенных на графитовую основу, в сравнении с индивидуальными Pt и АУ.

**Ключевые слова:** газодиффузионный электрод, активный углерод (АУ), деполяризации анодного процесса, серы оксид (IV).

**Возобновляемые источники сырья и полимеры на их основе / А.М. КАРАТЕЕВ, Д.А. ЛИТВИНОВ, А.Г. КОРЯГИН, О.С. КАЛКАМАНОВА // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № XX (XXXX). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 139 – 150. – Библиогр.: 15 назв. – ISSN 2079-0821.**

Представленная работа является обзором трудов авторов, работающих над созданием экологически безопасных полимерных материалов на основе фурфурилглицидилового эфира (ЭФУ) и его производных, получаемых из продуктов переработки растительного сырья. В работе представлены новые производные ЭФУ на основе жирных кислот и пентафталевых олигоэфиров, кинетические закономерности их синтеза и механизм полимеризации ЭФУ и его производных в присутствии новых комплексных органических катализаторов, а также на основе ЭФУ представлена новая концепция синтеза линейных и сетчатых «неизоцианатных» полигидроксиуретанов, которые обладают термообратимыми свойствами.

**Ключевые слова:** биомасса, экологически безопасные полимерные материалы, фурфурилглицидиловый эфир, комплексные органические катализаторы, четвертичные аммониевые и фосфониевые соли, неизоцианатные полигидроксиуретаны.

## ABSTRACTS

UDC 621.794.48.436

**Technological scheme of regeneration of spent sulfuric acid solutions containing sodium sulfate / V.I. BULAVIN, A.V. KRAMARENKO, V.P. ULYANOV, I.V. ULYANOVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 50 (1159). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 3 – 15. – Bibliogr.: 1 name. – ISSN 2079-0821.**

In this paper we propose a flowchart of the equipment providing regeneration of spent solutions after the etching of glass fiber. These solutions contain sulfuric acid and sodium sulfate. Sulfuric acid can be returned in the production cycle with utilization sodium sulfate. Processing begins with a clarification of spent solution by coagulation of organic impurities. After that clarified solution must be partially evaporated in a special acid-resistant boiler heated by gas burner. It reduces the volume of solution by several times. The hot concentrated solution then sprays via nozzles to the "fluidized" bed reactor blown with hot products of combustion. Here the solution decomposes to sulfuric acid vapor and a granular sodium sulfate. The vapor condenses giving a concentrated sulfuric acid suitable for recycling. Residual sulfuric acid fog after the condensation can be eliminated by fibrous filter. The basic requirements to the industrial equipment for regeneration are developed.

**Keywords:** regeneration, the spent etching solution, sulfuric acid, sodium sulfate, glass fibers, "fluidized" bed.

**Features of phase formation aluminous cement based chemical waste / R.M. VOROZHBYAN, G.N. SHABANOV, A.N. KOROHODSKAYA // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 50 (1159). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 15 – 24. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.**

Alumina cement is one of the binders, which is used in different conditions and modes of operation, but the cost of the binder constitute it not available for widespread use. In connection with task is the development of optimum modes of producing alumina cement-based waste and selection of effective technological condition.

This article presents the results of a study of phase formation processes in the synthesis of cement based on resource energy-efficient chemical waste. The possibility of describing the processes of phase formation in accordance with the equation Ginstlinga-Brounshteyna, determine the dependence of the degree of conversion of calcium oxide, calculated reaction rate constant. The presented results of X-ray analysis allows implement synthesis and allow the process control phase ratio in the synthesis of a new class of aluminate cements with chemical waste. The interaction of calcium oxide with aluminum oxide, and nickel in the raw mix composition of a given phase as the main phase formed dialyuminat calcium, monoaluminate calcium, as well as ternary compound at the diffraction maximums corresponding gehlenite.

**Keywords:** phase formation, aluminous cement, waste water treatment, waste catalyst carrier, raw meal, X-ray, diffraction peak.

UDC 536.416:667.613:667.633.22

**Determination of internal stresses of coatings based on water-borne coating materials / I.M. KAS'YANENKO, V.Yu. KRAMARENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 50 (1159). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 24 – 32. Bibliogr.: 13 names. – ISSN 2079-0821.**

Since the developing of internal stresses is involved in all stages of coating life, its measurement is important for a better understanding of coating properties and for life prediction at different conditions of exposure. The effect of spontaneous cracking is well known for water-borne coating materials if their minimum film-forming temperature is exceed of the temperature of application. Therefore the problem of correct determination of internal stresses, even at low level of absolute values, is important for same materials. In this study the technique of internal stresses estimation by measurement of the flexible substrate deflection has been proposed and applied for coatings based on facade water-borne coating material. The possibility to measure with high accuracy for internal stresses below 1 MPa has been predicted and shown for polyethyleneterephthalate strips proposed as substrate. The similarity for dependencies of deflection development and mass losses of the film has been established at the time of film-formation facade paint at ambient conditions.

**Keywords:** internal stresses, elastic modulus, method of beam deflection measurement, console method, water-borne coating materials, mechanism of film-formation.

**Non-isothermal kinetics in the thermal analysis of polymers. 2. Isoconversional analysis.** / *V.Yu. KRAMARENKO* // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 50 (1159). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 32 – 41. – Bibliogr.: 12 names. – ISSN 2079-0821.

The kinetic studies of thermally induced reactions of polymers, such as cure of oligomers or thermal destruction, are traditionally performed by thermal analysis in non-isothermal regime. Investigations of such complex processes do not allow a change of a measured heat (DSC) or mass loss (thermogravimetry) to be separated into contributions from single reactions. The isoconversional method or free-model approach is widely used for kinetic description of such complex processes by assumption of possible dependency of apparent activation energy from the extent of reaction. An algorithm of experimental data treatment for non-isothermal measurements has been presented in this study. Two types of reactions, namely of two-order and autocatalytic reactions of epoxyamine cure have been considered for comparison of results of isoconversional analysis. In spite of similarity of extent reaction dependencies from temperature in non-isothermal regime, the modeling curves in isothermal conditions are demonstrated clear distinctions between two reaction types.

**Keywords:** thermal analysis, non-isothermal kinetics, formal kinetics, isoconversional analysis, complex reactions, autocatalytic kinetics.

**Study the possibility of synthesis hydroxyapatite for biomedical applications from the solution and the hydrothermal method** / *S.P. KRIVILYOVA* // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 50 (1159). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 41 – 47. – Bibliogr 5 names. – ISSN 2079-0821.

The article describes on various methods for producing a synthetic hydroxyapatite. Hydroxyapatite of biomedical use produces by hydrolysis, anhydrous calcium phosphate, pyrolysis (decomposition solutions of base components in the hot zone of the reactor with their subsequent interaction) and deposition from solutions followed by freeze-drying and sublimation. The evaluation of the feasibility of synthesis of the crystalline  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  of high purity is made of solutions and a hydrothermal method. It is established that the stoichiometric ratio of the components and the geometrical dimensions of the produced crystals varies the regulation of phosphate ions state in the initial solution and the aging time. The parameters of the transition of the materials obtained in the crystalline state (due to residual absorption of calcium from the initial solution by mutual ordering of the primary microelements, and combining into crystals). The optimal concentration and time of components mixing, the environment of pH and parameters of endurance in the initial solution for receiving materials of the set composition and structure are defined. Schemes of formation, the modes of crushing and heat treatment providing ensure synthesis  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  of high purity with autoclave method are developed. It is defined that receiving a hydroxyapatite in the "wet" way which less energy-intensive is more perspective.

**Keywords:** hydroxyapatite, tricalcium phosphate, hydration, bioceramic materials, X-ray phase analysis, the processes of phase formation.

**Methods of calculating the equilibrium number of phases in the synthesis of materials MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> / S. LOGVINKOV, G. SHABANOVA, A. KOROHODSKA O. KHRYSTYCH // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 50 (1159). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 47 – 54. – Bibliogr.: 13 names. – ISSN 2079-0821.**

The paper presents a method for determining the initial concentration of the reactants in the solid phase reaction system MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> oxide for a given composition of the charge for the synthesis of materials. The main technological problem – forecasting qualitative and quantitative composition of phases in the synthesized materials based on quantitative content of the starting oxides in the raw material mixture. This qualitative and quantitative composition of the phases set microstructure and mechanical properties of synthesized materials. The method of calculation of the parameter  $\lambda$ -coordinates of solid-phase reactions that occur in the synthesis of materials of MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>. The system of equations is advantageously carried out using automated computer programs (MathCad), which greatly simplifies the process of calculating. Calculated for a given oxide composition of the charge coordinate values of solid state reactions completely determine the equilibrium concentration phase at temperatures projected synthesis of materials .

**Key words:** the system MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, solid-phase reactionm, the coordinate responses, method of calculation, the equilibrium composition of the phases, the change of concentrations.

**The study of effective methods to protect oil and gas equipment from salt deposits / T.V. MELNICK // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 50 (1159). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – C. 54 – 58. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.**

It is known that each year the interest in enhanced oil recovery methods increases, and there is development of research aimed at finding evidence-based approach to the selection of the most effective technologies for the development of deposits. The contemporary technologies used in the development of oil reservoirs for oil and gas fields that are in their final stages of development are presented. The basic methods of intensification of oil, as well as ways to intensify oil recovery and improvement of the studied technological processes are discussed. The laboratory study of crystalline deposits of salts in the tubing is made, which results in determination of number of their members. Further avenues of research, which represent a set of measures aimed at determining the quality and quantity of the materials used; analysis and prediction of the rate of corrosion damage to the operating conditions; selection inhibitor compositions, foams as well as other technological solutions for the implementation of measures to restore the equipment of oil and gas wells and enhanced oil reservoirs are suggested. These methods will allow enhancing technology of oil extraction in oil and gas fields, which are on the last stage of their development.

**Keywords:** oil-bearing strata, salt deposits, acid treatment equipment oil and gas wells, tubing, reservoir pressure.

**The selection of molybdenum leaching process based on thermodynamic and kinetic criteria / N.V. NIKOLENKO, I.S. SAMCHILEEV, A.N. KALASHNIKOVA, V.A. KOTOK // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 50 (1159). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 59 – 78. – Bibliogr.: 12 names. – ISSN 2079-0821.**

A thermodynamic and kinetic analysis of the processes of acid and alkaline extraction of molybdenum oxide considered in example of processing iron-molybdenum catalyst methanol conversion was carried out. Leaching was realized in cycled reactor model with a solid fixed phase. It was found that at a flow rate of solutions through the layer of solid particles is not less than 0.04 m/s is limited by the leaching step by the diffusion layer of the product of the chemical reaction. First time theoretically and experimentally based choice of the optimal reagent for the leaching of molybdenum was done. Furthermore, comparative analysis of the leaching process of molybdenum showed that the best reagent should be considered a concentrated solution of ammonia. Also it was showed that in a row  $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NH}_4\text{OH}$  speed of iron molybdate decomposition decreases. Thermodynamic data showed that the optimal pH value of leaching is 12 – 13. In case if pH value more than 13, the degree of purity of molybdate solutions is increases. It was found that the decomposition of iron molybdate by sulfuric acid solution is possible only in excess of solution of sodium sulfate or ammonium.

**Key words:** iron molybdate, the solubility, internal diffusion mode, leaching, catalyst, loop reactor.

**Effect of lactic acid on morphological, cultural and physical and chemical properties of bakers yeast, enriched with microelements / T.A. OVSYANNIKOVA, L.V. KRICHKOVSKAYA, V.L. DUBONOSOV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 50 (1159). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 79 – 84. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.**

The article presents a review of the literature and our own observations regarding the use of lactic acid in the production of baker's yeast, fortified with iodine and selenium. The aim is to study the effect of lactic acid on the morphology and properties of yeast culture, enriched with iodine and selenium, as well as the physico-chemical parameters (lift force, enzymatic activity, acidity and firmness of yeast during storage). The study used the yeast *Sascharomyces cerevisiae*, strain LK14 of museum cultures Kharkiv yeast plant in the form of yeast milk. In yeast cream administered potassium iodide (GOST 4232-74), sodium selenite (TU 6-09-17-209-88) and lactic acid (GOST 490-2006) in an amount of 2 – 6 % of the dry matter (DM) yeast. A control sample was used yeast cream without any additives. According to the experimental results the following conclusions: it has been shown that the presence of potassium ions in the additive, which enriches stimulate growth of colonies on dense nutrient medium. It has been determined that the presence of lactic acid inhibits the growth of foreign microflora. Indicators enzymatic activity, acidity and lift remained within normalized values, indicating the possibility of using lactic acid production of baker's yeast, enriched in trace elements.

**Keywords:** bakers yeast, lactic acid, potassium iodide, sodium selenite, lift force, enzymatic activity, acidity, firmness.



**Environmental problems of taxation for discharges of pollutants / V.I. UBERMAN, L.A. VASKOVETS** // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 50 (1159). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 84 – 98. – Bibliogr.: 15 names. – ISSN 2079-0821.

Found the errors in principles of taxation for discharges of pollutants included in the structure of the indicator mineralization of water and explored the contradictions between the requirements for environmental safety of special water use and tax legislation. The Tax Code of Ukraine wrongly provides payment from water users with dual environmental tax: as for water mineralization, as and for its components - chlorides and sulfates. Shown that maximum admissible concentrations (MACs) for water bodies which given in the Tax Code must be considered as inadequate criterions for determining the environmental taxation. Also the principle of taxation does not takes into the account industrial content of water use, resulting the tax applies to the mass of discharged pollutant as a whole, rather than to mass increment due to the use of water. Discovered the effect and the causes of erroneous double taxation for components of mineralization of returned water. Evaluated the sum of erroneous taxation in general for Ukraine and for different regions. Shown that the taxation of the masses mineralization, chlorides and sulfates, discharged in Ukraine and its regions in 2014, performed at the rates stipulated in the Tax Code, it leads to absurd a large amount of taxes (comparable to the income of the state budget of Ukraine) and indicates methodically wrong approach to the principles of taxation for discharge of pollutants. It is shown that in the Tax Code of Ukraine it is necessary to distinguish between two cases: for which the MAC is needed, but not yet installed, and when the MAC do not must installed.

**Key words:** discharge of pollutants, environmental standards, environmental tax, tax on mineralization of water, harmonization of environmental and tax legislation.

UDK 666.9

**The study of hydration products of special radiopaque barium-containing cement / N.S. TSAPKO** // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 50 (1159). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 99 – 107. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The article is devoted to the study of hydration products of domestic radiopaque cement for the needs of dentistry. A comparative analysis of existing dental materials. The possibility of receiving domestic rentgencontrastnoe cement based on calcium aluminate and barium disilicate is a silica for the needs of clinical dentistry. Describes a general view of the hydration process of barium-containing radiopaque cement based on calcium aluminate and barium silicate. When hydrated barium-containing cement is observed the influence of individual, components, phases, therefore, present as quasirational and topochemically mechanisms. The basic results of research of hydration products of barium-containing cement held involving complex physico-chemical methods of analysis. Given the description of the microstructure of hydrated cement, it is established that the structure of the presented sample is fine-grained with uniform distribution of crystals in the volume. The data specific dental test. Set the composition of hydrated cement composition optimal, which fully complies with the requirements for dental endodontic filling materials.

**Keywords:** oxide, cement, dental, radiopaque materials, hydration, structure, properties.

**Optimization of alkali – slag binder / H. SHABANOVA, A. KOROHODSKA, A. KOROLYOV, A. NAHORNII, O.O. HAPONOVA, S. BYKANOV // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 50 (1159). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 107 – 114. – Bibliogr.: 8 names. – ISSN 2079-0821.**

The results of the development of alkali – slag binders compositions on the base of granulated blast furnace slag of PJSC «Dniprovsk Metallurgical Plant named after F.E. Dzerzhinsky», Portland cement PC 1-500-N JSC of «Eurocement Ukraine» and fine grinding sand of Novovodolazhskoe field. It was determined the chemical and phase composition of the slag, the results of which established the possibility of using it to get high-quality alkali – slag binders. As activators used caustic soda and sodium water glass. Optimization of the proportion of components alkali – slag composition was performed using the simplex -lattice method of experiment planning. According to the results of experimental data calculated coefficients of expressing the dependence of the strength ( $Y_{\sigma}$ ) on the proportion of the components of the alkali – slag composition, construct of simplex – diagrams «composition – strength» and the projection of lines of equal level for the compositions, hardening in air and under water. It was found that for alkali – slag composition of high strength (above 25 MPa) is necessary to observe a certain proportion of slag, fine grinding sand and Portland cement.

**Keywords:** slag, alkali – slag binder, Portland cement, fine grinding sand, strength, hardening conditions, optimization.

**Influence of additives-electrolytes on physical and mechanical properties of Portland cement / G.N. SHABANOVA, V.N. SHUMEJKO, D.A. LITVINOV // Visnyk NTU "KhPI". – 2015. – № 50 (1159). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 114 – 121. – Bibliogr.: 2 names. – ISSN 2079-0821.**

Studies concerning estimation of compatibility of additives-electrolytes with Portland cement as well as efficiency of their application were carried out. Physical and mechanical properties of cement stone with the use of casein and sodium thiosulfate as additives to Portland cement were investigated. Studying Portland cement containing above mentioned additives it is determined that normal consistency of cement past is achieved with reduced water-cement ratio. Experimental data are presented and optimum content for application of given additives improving the Portland cement properties has been ascertained. It is shown that by using the sodium thiosulfate the cement stone was characterized with increased compressive strength. Acceleration of hardening processes to 7 days of curing is observed and a significant increase of strength to 28 days is provided in the presence of small quantities of sodium thiosulfate in Portland cement composition. Besides strength is increased in early stages of hardening due to rising the additive concentration. Casein application permits to use one as a plasticizer which reduces significantly the water-cement ratio, expands the range of technological serviceability, and provides placeability of cementations composition.

**Keywords:** Portland cement, additives, properties, strength, setting time, water-cement ratio.

**To a question about the nature of the relationship of water to calcium hydroxide / V.P. SHAPOREV, I.V. PITAK, M.I. VASILIEV // Visnyk NTU "KhPI". – 2015. – № 50 (1159). – (Series: Khimia, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 121 – 127. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.**

The processes of preparation of the calcium hydroxide in two ways: slaking excess water to the lime milk, separating the calcium hydroxide paste with subsequent drying; slaked lime to calcium hydroxide, bypassing the stage of milk of lime. The physicochemical properties of the resulting product is defined temperature range in the last stages of the process. When playing process in the laboratory revealed that drying in this temperature range does not allow to obtain a product with a high content of  $\text{Ca(OH)}_2$ , although the amount of undesirable impurities is minimized. It was suggested a different nature due to water  $\text{Ca(OH)}_2$  prepared in various ways. In order to test hypotheses, experiments were conducted. Was obtained by the activation energy is very close to the value of heat decomposition of  $\text{Ca(OH)}_2$  is equal to 125 kJ/mole. IR calcium hydroxide, confirmed the formation of hydrate forms other than  $\text{Ca(OH)}_2$ , for example,  $\text{Ca(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . The results of these studies showed that calcium hydroxide obtained by drying the paste after its discharge from the milk of lime but physically bound water, there is an adsorption-bound water type  $\text{Ca(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , removal takes place in the temperature range 120 – 360 °C

**Keywords:** calcium hydroxide, drying, paste structure, water, humidity, physical-chemical properties, thermogravimetric curves.

**Technological parameters of obtaining of lightweight expanded clay by extrusion method / L.P. SHCHUKINA, M.I. RYSHCHENKO, L.A. MIKHEENKO, V.V. TSOVMA, K.S. BEZUGLAYA // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 50 (1159). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 127 – 133. – Bibliogr.: 5. – ISSN 2079-0821.**

The technological parameters of obtaining of lightweight expanded clay on the base clay which slightly expands are worked out. The influence of molding pressure on swelling characteristics of extrusion expanded clay granules at the soft-mud process of mass treatment is defined. It is shown that the extrusion molding method produces expanded clay granules of regular shape. The paper also noted that one of the factors affecting the swelling in the preparation of granules by extrusion, a molding pressure. The optimal regime of burning of clay granules with normative indexes of technical properties is set. The temperature of a thermal treatment, the temperature of blistering, swelling ratio and spacing – it is the main characteristics of swelling clays. In terms of water absorption and frost resistance expanded clay pellets, in the expansion area which are obtained, they are fully consistent with the standard documentation requirements. The very lightweight expanded clay of homogeneous form and different sizes is obtained. Such expanded clay can be used as aggregate for lightweight concretes and in the form of heat-insulating granules which are applied in power effective building.

**Keywords:** lightweight expanded clay, fusible clay, fuel oil, method of extrusion formation, aggregate for lightweight concretes, heat-insulating granules.

**New electrode materials for hydrogen economy problems solving / G.G. TULSKIY, M.A. PODUSTOV, I.V. SENKEVICH, A.A. TULSKAYA // Visnyk NTU "KhPI". – 2015. – № 50 (1159). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 134 – 138. – Bibliogr.: 3 names.– ISSN 2079-0821**

The choice of anodic material for SO<sub>2</sub> – depolarized hydrogen producing was justified. Gas – diffusion electrode consists of a porous graphite support and the coating materials, which demonstrate catalytic activity in SO<sub>2</sub> oxidation process: active carbon (AC), Pt, RuO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>. According to the catalytic activity investigated anode materials can be placed in the following order Pt > RuO<sub>2</sub> > MoO<sub>3</sub> > WO<sub>3</sub> > AC. The synergistic effect of using the composition Pt + AC supported on graphite-hand basis, compared with the individual Pt and AC was determined. The composition of the active coating of the gas diffusion anode, exhibits high kinetic parameters in a wide range of current densities, and a method of its application were proposed. The durability of anode materials has been tested. The results of kinetic studies confirmed the laboratory cell. The possibility of using sulphur-acid method of producing hydrogen for utilization of SO<sub>2</sub>. It was determined that the specific energy consumption was 2.6 ... 3.1 kW · h · nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> at a current density of 500 ... 1000 A·m<sup>-2</sup>. Conducted pilot tests, which proved the feasibility of the depolarization of the anodic process of SO<sub>2</sub> in sulphur-acid method of producing hydrogen.

**Keywords:** a gas diffusion electrode, active carbon (AC), the depolarization of the anodic process, the sulfur oxide (IV).

UDC 66.095.26 : 547.722

**Renewable raw materials and polymers based on them / A.M. KARATEEV, D.A. LITVINOV, A.G. KORIAGIN, O.S. KALKAMANOVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2015. – № 50 (1159). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 139 – 150. – Bibliogr.: 15 names. – ISSN 2079-0821.**

This scientific paper is the review paper included in the transactions of the authors that work on the creation of ecologically friendly polymer materials based on furfuryl glycidyl ether (FGE) and its derivatives that are produced from the products of raw material processing. This paper gives new FGE derivatives based on fat acids and pentaphthalic oligoethers, kinetic mechanisms of their synthesis and polymerization mechanisms of FGE and its derivatives in the presence of new complex onium catalysts (COC) are investigated by differential scanning calorimetry (DSC) in a non-isothermal mode. It presents a new conception of the synthesis of linear and cross-linked “nonisocyanate” polyhydroxy urethanes using Diels-Alder reaction based on derivative of the FGE – furfuryl oxypropyl cyclocarbonate. These polymers have thermally reversible properties and, if necessary, they break up into their original components, which makes it possible to use them repeatedly. Also shows physical and mechanical properties of the polymers and coatings based on them and their structure confirmed using the methods of IR and PMR spectroscopy.

**Keywords:** biomass, ecologically friendly polymer materials, furfuryl glycidyl ether, complex onium catalysts, quaternary ammonium and phosphonium salts, nonisocyanate polyhydroxy urethanes.

## Зміст

1.	<b>В.И. БУЛАВИН, А.В. КРАМАРЕНКО, В.П. УЛЬЯНОВ, И.В. УЛЬЯНОВА</b> ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТ НАТРИЯ	3
2.	<b>Р.М. ВОРОЖБИЯН, Г.Н. ШАБАНОВА, А.Н. КОРОГОДСКАЯ,</b> ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ .....	15
3.	<b>І.М. КАСЬЯНЕНКО, В.Ю. КРАМАРЕНКО</b> ВИЗНАЧЕННЯ ВНУТРІШНІХ НАПРУГ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ВОДНОДИСПЕРСІЙНИХ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ .....	24
4.	<b>В.Ю. КРАМАРЕНКО</b> НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА В ТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПОЛИМЕРОВ. 2. ИЗОКОНВЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ. ....	32
5.	<b>С.П. КРИВИЛЕВА</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ГИДРОКСИЛАПАТИТА БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ .....	41
6.	<b>С.М. ЛОГВИНКОВ, В.Г. КОБЗИН, Г.Н. ШАБАНОВА, А.Н. КОРОГОДСКАЯ, Е.В. ХРИСТИЧ</b> МЕТОДИКА РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО КОЛИЧЕСТВА ФАЗ ПРИ СИНТЕЗЕ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ .....	47
7.	<b>Т.В. МЕЛЬНИК</b> ИССЛЕДОВАНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ НЕФТЕГАЗОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ СОЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ .....	54
8.	<b>Н.В. НИКОЛЕНКО, И.С. САМЧИЛЕЕВ, А.Н. КАЛАШНИКОВА, В.А. КОТОК</b> ВЫБОР СПОСОБА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МОЛИБДЕНА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ КРИТЕРИЕВ .....	59
9.	<b>Т.О. ОВСЯННИКОВА, Л.В. КРИЧКОВСЬКА, В.Л. ДУБОНОСОВ</b> ВПЛИВ МОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ НА МОРФОЛОГІЧНІ, КУЛЬТУРАЛЬНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ХЛІБОПЕКАРСЬКИХ ДРІЖДЖІВ, ЗБАГАЧЕНИХ МІКРОЕЛЕМЕНТАМИ .....	79
10.	<b>В.И. УБЕРМАН, Л.А. ВАСЬКОВЕЦ</b> ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ НАЛОГООБЛОЖЕНИЯ СБРОСОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ .....	84
11.	<b>Н.С. ЦАПКО</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРАТАЦИИ СПЕЦИАЛЬНОГО РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОГО БАРИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕМЕНТА .....	99
12.	<b>Г.М. ШАБАНОВА, А.М. КОРОГОДСЬКА, А.С. КОРОЛЬОВ, А.О. НАГОРНИЙ, О.О. ГАПОНОВА, С.М. БИКАНОВ</b> ОПТИМІЗАЦІЯ СКЛАДУ ШЛАКОЛУЖНОГО В'ЯЖУЧОГО МАТЕРІАЛУ ...	107

13.	<b>Г.Н. ШАБАНОВА, В.Н. ШУМЕЙКО, Д.А. ЛИТВИНОВ</b> ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК-ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА .....	114
14.	<b>В.П. ШАПОРЕВ, И.В. ПИТАК, М.И. ВАСИЛЬЕВ</b> К ВОПРОСУ О ХАРАКТЕРЕ СВЯЗИ ВОДЫ В ГИДРОКСИДЕ КАЛЬЦИЯ ...	121
15.	<b>Л.П. ЩУКІНА, М.І. РИЩЕНКО, Л.О. МІХЕСЬКО, В.В. ЦОВМА, К.С. БЕЗУГЛА</b> ТЕХНОЛОГІЧНІ ПАРАМЕТРИ ОТРИМАННЯ ЛЕГКОГО КЕРАМЗИТУ МЕТОДОМ ЕКСТРУЗІЇ .....	127
16.	<b>Г.Г. ТУЛЬСКИЙ, М.А. ПОДУСТОВ, И.В. СЕНКЕВИЧ, А.Г. ТУЛЬСКАЯ</b> НОВЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ .....	134
17.	<b>А.М. КАРАТЕЕВ, Д.А. ЛИТВИНОВ, А.Г. КОРЯГИН, О.С. КАЛКАМАНОВА</b> ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ ИСТОЧНИКИ СЫРЬЯ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ .....	139
19.	<b>РЕФЕРАТИ</b> .....	151
20.	<b>РЕФЕРАТЫ</b> .....	157
21.	<b>ABSTRACTS</b> .....	164

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

**ВІСНИК**

**НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ**

**«ХПІ»**

**Збірник наукових праць**

Серія:

Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 50 (1159)

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](mailto:szelentcov@mail.ru)*

*Обл.-вид. № 52-15*

Підп. до друку 08.12.2015 р. Формат 60×84 1/16.

Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.

Друк – різнограф. Ум. друк. аркушів 9,8

Наклад 300 прим. Зам. 801374. 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.