



ISSN 2079-0821
35' 2016

ВІСНИК

Національного технічного університету
«ХПІ»

Харків

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

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ «ХПІ»

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 35(1207) 2016

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

Харків
НТУ «ХПІ», 2016

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – 125 с.

Державне видання

Свідоцтво Держкомітету з інформаційної політики України

КВ № 5256 від 2 липня 2001 року

Мова статей – українська, російська та англійська.

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 рішенням Атестаційної колегії МОН України щодо діяльності спеціалізованих вчених рад, від 15 грудня 2015 р., Наказ № 1328 (додаток 8) від 21.12.2015.

Координаційна рада:

Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф. (**голова**);

К.О. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук, доц. (**секретар**);

А.П. МАРЧЕНКО, д-р техн. наук, проф.; Є.І. СОКОЛ, д-р техн. наук, чл.-кор. НАН України;

Є.Є. АЛЕКСАНДРОВ, д-р техн. наук, проф.; А.В. БОЙКО, д-р техн. наук, проф.;

Ф.Ф. ГЛАДКИЙ, д-р техн. наук, проф.; М.Д. ГОДЛЕВСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф.;

А.І. ГРАБЧЕНКО, д-р техн. наук, проф.; В.Г. ДАНЬКО, д-р техн. наук, проф.;

В.Д. ДМИТРИЄНКО, д-р техн. наук, проф.; І.Ф. ДОМНІН, д-р техн. наук, проф.;

В.В. СПІФАНОВ, канд. техн. наук, проф.; Ю.І. ЗАЙЦЕВ, канд. техн. наук, проф.;

П.О. КАЧАНОВ, д-р техн. наук, проф.; В.Б. КЛЕПІКОВ, д-р техн. наук, проф.;

С.І. КОНДРАШОВ, д-р техн. наук, проф.; В.І. КРАВЧЕНКО, д-р техн. наук, проф.;

Г.В. ЛІСАЧУК, д-р техн. наук, проф.; О.К. МОРАЧКОВСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф.;

В.І. НІКОЛАЄНКО, канд. іст. наук, проф.; П.Г. ПЕРЕРВА, д-р екон. наук, проф.;

В. А. ПУЛЯЄВ, д-р техн. наук, проф.; М.І. РИЩЕНКО, д-р техн. наук, проф.;

В.Б. САМОРОДОВ, д-р техн. наук, проф.; Г.М. СУЧКОВ, д-р техн. наук, проф.;

Ю.В. ТИМОФІЄВ, д-р техн. наук, проф.; М.А. ТКАЧУК, д-р техн. наук, проф.

Редакційна колегія серії:

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

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

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

Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.; В.П. Георгіївський, д-р фарм. наук, проф.;

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

О.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.; Г.В. Лісачук, д-р техн. наук, проф.;

М.О. Подустов, д-р техн. наук, проф.; М.Д. Сахненко, д-р техн. наук, проф.;

С.О. Слободський, д-р техн. наук, проф.; Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф.;

Г.Г. Тульський, д-р техн. наук, проф.; В.П. Шапорев, д-р техн. наук, проф.

*Вісник Національного технічного університету «ХПІ», серія «Хімія, хімічна технологія та екологія», індексується в наукометричних базах **WorldCat** і **Google Scholar** і включений у довідник періодичних видань бази даних «**Ulrich's Periodicals Directory**» (New Jersey, USA).*

Рекомендовано до друку Вченою радою НТУ «ХПІ».

Протокол № 1 від 27 січня 2017 р.

ЗМІСТ

1.	Винниченко В. И., Крот А. Ю., Виценко Н. Ю. Энергосберегающая технология производства силикатных изделий	3
2.	Винниченко В. И., Виценко Н. Ю., Рязанов А. Н. Термодинамическая оценка возможности протекания реакций силикатообразования в системах $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - MgCO_3$ и $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - MgCO_3 - C$	8
3.	Шумейко В. Н., Шабанова Г. Н., Логвинков С. М., Корогодская А. Н., Нагорный А. О. Электрокинетические и микроструктурные особенности гидратации портландцемента в присутствии добавок в воде затворения	14
4.	Доценко О. О., Бабаев М. В. Екологічно безпечна технологія очистки шахтних вод шахти «Любельська» № 1-2	25
5.	Бобух А. О., Дзевочко О. М., Подустов М.О., Переверзева А.М. Синтез адаптивних методів керування технологічними об'єктами хімічної промисловості	31
6.	Винниченко В. И., Супряга Н. Н. Переработка фосфогипса в полугидрат сульфата кальция	37
7.	Гринь Г. И., Кузнецов П. В., Филенко О. Н., Гринь С. А. Энергетические методы фиксации атмосферного азот	42
8.	Волошина Л. И., Беспалова И. И., Вягин О. Г., Малюкин Ю. В. Параметри пористості SiO_2 -матриць, отриманих золь-гель методом	49
9.	Гриднева Т.В., Кравченко А.В., Барский В.Д., Рябик П.В. Получение аморфного диоксида кремния повышенной чистоты из рисовой шелухи	55
10.	Байрачний Б. І., Желавська Ю. А., Вороніна О. В., Ковальова А. А. , Руденко Н. А. Дослідження впливу природи електродного матеріалу на параметри електросинтезу водню	64
11.	Герман Е. Є., Шутинський О. Г. , Маковоз О. М. Використання нечіткого регулятора в системі управління карбонізації у содовому виробництві	70
12.	Ивашура М. Н. Геометро-топологический анализ базовых физико-химических систем для получения композиционных материалов с кобальтовой или никелевой матрицей и корундовым волокном	80
13.	Самойленко С. О., Шмигарьов Ю. М., Бровін О. Ю., Тичина В. Й. Дослідження морфології оксидних плівок сформованих двохстадійним анодуванням алюмінію в оксалатному та цитратному електролітах	85
14.	Смірнова О. Л., Рутковська К.С. Кінетика катодного відновлення міді в кислих тіокарбамидно-цитратних електролітах	90
15.	Смирнова О. Л., Беляк М. А. Анодные процессы на серебряном электроде в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах	96
16.	Тесленко А. А., Калашников А. А. Горючие газы, пары горючих жидкостей в химической технологии и безопасность людей	102
17.	Тульский Г. Г., Терещенко А. А., Тульская А. Г., Березовский И. С. Влияние каталитически активных покрытий на свойства газодиффузионного электрода	107
18.	Хитрова І. В., Криворучко О. С. Дослідження можливості використання природного мезопористого вугілля Львівсько-Волинського родовища в якості дешевого адсорбенту	111
19.	Шкуропатенко В. А. Получение нанопорошка состава 85 вес. % Al_2O_3 + 15 вес. % $ZrO_2 (Y_2O_3)$ методом совместного осаждения	117

УДК 691.175

В. И. ВИННИЧЕНКО, А. Ю. КРОТ, Н. Ю. ВИЦЕНКО**ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКАТНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Показано причины підвищеної енергосмності існуючих технологій виробництва пресованих силікатних виробів. Обґрунтовано проведення хімічних реакцій утворення гідросилікатів кальцію в одну стадію. При цьому буде використано тепло, яке виділяється реакціями, для утворення гідросилікатів. Досліджено поєднання механічної і хімічної активації для збільшення питомої поверхні суміші, істинної щільності і міцності на стиск сформованих зразків. Запропоновано нову енергозберігаючу технологію. Представлені порівняльні показники витрат енергетичних ресурсів за існуючою технологією і запропонованою.

Ключові слова: силікатні матеріали, цегла, гідросилікати кальцію, теплова енергія, механічна активація, хімічна активація, вапно, кварцовий пісок, попереднє гасіння, питома поверхня, дійсна густина, безавтоклавне твердіння.

Показаны причины высокой энергоёмкости существующих технологий производства прессованных силикатных изделий. Обосновано проведение химических реакций образования гидросиликатов кальция в одну стадию. При этом будет использовано выделяемое реакциями тепло для образования гидросиликатов. Исследовано совмещение механической и химической активации для увеличения удельной поверхности смеси, истинной плотности и прочности сформованных образцов. Предложена энергоэкономная технология. Представлены сравнительные показатели расхода энергетических ресурсов по существующей технологии и предлагаемой.

Ключевые слова: силикатные материалы, кирпич, гидросиликаты кальция, тепловая энергия, механическая активация, химическая активация, известь, кварцевый песок, предварительное гашение, удельная поверхность, истинная плотность, безавтоклавное твердение.

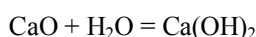
Was shown the reasons for the increased power consumption of the existing production technologies of pressed silicate products. It proves the correctness of carrying out chemical reactions of calcium Hydrosilicates formation in a single step. If the process is carried out in a single step, the heat that is released will be used for the formation of calcium silicate. In experiments combined mechanical activation with the chemical activation lime is not subjected to the preliminary damping. The effect of mechanical activation to the specific surface of the mixture, the density and strength of the obtained samples. A power-saving and resource-saving technology. Presents energy consumption figures for a final product on the Normal and technology offered. It is found that the quality of the existing bricks meets standards. It was shown that the deletion of thermal energy flow from outside into the process is possible to obtain a quality product.

Keywords: silicate materials, brick, calcium hydrosilicates, process, thermal energy, mechanical activation, chemical activation, lime, silica sand, lime-silica mixture, prequenching, specific surface area, true density, energy-saving technology, non-autoclave curing.

Введение. Среди стеновых строительных материалов кирпич традиционно занимает одно из ведущих мест. Причина кроется в целом наборе преимуществ, которыми он обладает: технологичность укладки, продолжительный срок службы, экологическая безопасность, высокая прочность, хорошие теплоаккумулирующие свойства, презентабельный внешний вид. Однако при производстве силикатного кирпича наиболее актуальна проблема снижения энергозатрат.

Постановка проблемы. В настоящее время изготовление силикатных изделий осуществляется с применением автоклавной тепловой обработки при твердении. В реально существующих технологиях тепловая энергия, которая выделяется при реакциях взаимодействия компонентов, напрасно теряется в окружающую среду. А процесс протекания химических реакций разделен на две стадии.

На первой стадии в отдельных агрегатах протекает экзотермическая реакция гашения извести



Тепло, которое выделяется, является утраченным для процесса потому, что смесь выдерживают до

окончания реакции, а потом ее транспортируют и за этот промежуток времени вся выделенная тепловая энергия теряется из материала в окружающую среду. Вторая стадия процесса – это использование в смеси гашеной извести и диоксида кремния для получения гидросиликатов кальция. Процесс осуществляют в автоклаве. А поскольку образование гидросиликатов кальция из гашеной извести и кварцевого песка – это эндотермический процесс, то на этой стадии подают извне тепловую энергию.



Тепловлажностная обработка в автоклаве является энергоёмким процессом, а поскольку стоимость энергетических ресурсов постоянно растет, то синтез силикатного кирпича становится нерентабельным. Основным решением этой проблемы при производстве силикатного кирпича является исключение автоклавной обработки изделий, как наиболее затратной статьи в себестоимости готовой продукции.

Анализ литературных данных. Большинство проводимых исследований посвящены повышению удельной поверхности песка – механическая актива-

ция [1] или химической активации при помощи добавок [2 – 6], причем, эти методы, как правило, не совмещают. Результатом исследований является создание энергосберегающей технологии за счет уменьшения времени автоклавной обработки или замены автоклава ямной пропарочной камерой.

Теоретический подход. Термодинамическим анализом установлено, что при осуществлении химических реакций в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ образование таких гидросиликатов как тоберморит, риверсайт, афвиллит, ксонотлит и гиллебрандит возможно только при подводе энергии к системе [7], поскольку реакции являются эндотермическими. Применение негашеной извести вместо гашеной позволяет направить процесс образования этих гидросиликатов по экзотермическому принципу – они образуются с выделением тепла.

В результате теоретического анализа энергетики химических реакций образования гидросиликатов в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, показано, что ту тепловую энергию, которая выделяется при взаимодействии, можно применить в технологическом процессе без добавления энергии извне.

Экспериментальные исследования. При проведении экспериментальных исследований мы совместили механическую активацию с химической, а известь не подвергалась предварительному гашению. Смесь, которая состояла из кварцевого песка, негашеной извести и добавки, подвергали механической активации в активаторе.

Механическая активация ведёт к увеличению удельной поверхности всей смеси, изменению поверхностной структуры частиц, возникновению физических дефектов в подрешетках и решетках минералов, ускоряющих элементарные взаимодействия поверхностного слоя с водой [8]. Поэтому реакции образования гидросиликатов кальция протекают легче и быстрее. При обычном же смешении известь не покрывает равномерным слоем поверхность зерен мелкозернистого песка.

На рисунке 1 показана зависимость прочности образцов в трехсуточном возрасте при различном времени активации: 5, 6, 8, 10 и 11 мин. При этом изменялось процентное содержание извести и добавки.

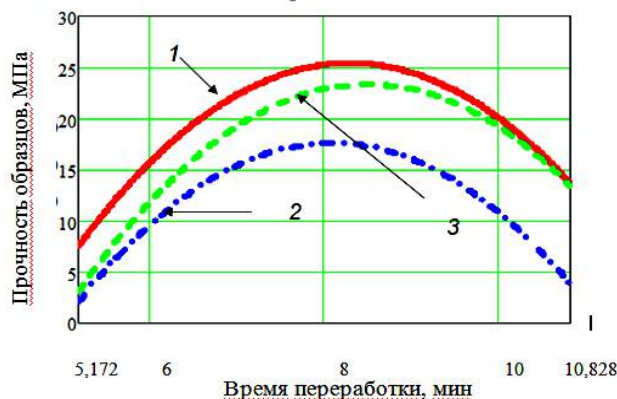
Наибольшее значение прочности около 25 МПа отмечено кривой под № 1 (при содержании извести и добавки шесть и восемь процентов соответственно).

Что касается длительности переработки, то следует отметить, что при активации в пять минут прочность составляла 7,5 МПа, при дальнейшей активации в шесть минут прочность увеличилась в два раза

(15 МПа).

При активации в восемь минут показания увеличились до 25 МПа и остались таковыми же и при девяти минутах.

После которых замечено снижение до 20 МПа при десяти минутах, а к одиннадцати до 14 МПа.



- 1 – при процентном содержании извести 6 % и добавки 8 %
 2 – при процентном содержании извести 5 % и добавки 6 %
 3 – при процентном содержании извести 7 % и добавки 10 %

Рис. 1 – Зависимость прочности на сжатие от времени переработки в возрасте 3-х суток для безавтоклавных образцов из силикатной смеси с добавкой

Удельная поверхность силикатной смеси определялась физическим способом методом воздухопроницаемости. Метод основан на зависимости сопротивления, оказываемого столбиком порошка прохождению через него воздуха, от величины суммарной поверхности зерен [9].

Исследовались такие смеси: обычная заводская силикатная смесь Купянского завода силикатных изделий и три смеси с добавкой фосфогипса, но с различным временем активации: 3, 7 и 20 минут.

Проводилось измерение удельной поверхности, истинной плотности смесей и прочности на сжатие.

Полученные данные приведены в таблице 1.

Удельная поверхность силикатной смеси без активации составляет $320 \text{ см}^2/\text{г}$, а плотность $2,25 \text{ г}/\text{см}^3$.

Воздействие активацией продолжительностью в 3 минуты увеличивает значение до $413,38 \text{ см}^2/\text{г}$, плотность при этом составляет $2,47 \text{ г}/\text{см}^3$.

Активация продолжительностью в 7 минут незначительно увеличивает удельную поверхность до $416,72 \text{ см}^2/\text{г}$, значение плотности: $2,28 \text{ г}/\text{см}^3$. Увеличение удельной поверхности до $737,34 \text{ см}^2/\text{г}$ наблюдалось при активации в течении 20 минут, плотность составила $2,34 \text{ г}/\text{см}^3$.

Данные результаты показывают, что сама активация и ее продолжительность незначительно влияют на истинную плотность смеси, а удельная поверхность

увеличивается на 29 % при активации 3 мин, при 7 мин на 30 %, а при 20 мин на 130 %.

Таблица 1 – Влияние времени механической активации смеси

№ п/п	Вид силикатной смеси	Значение удельной поверхности смеси, $\text{см}^2/\text{г}$	Значение истинной плотности, $\text{г}/\text{см}^3$	Прочность при сжатии образцов в возрасте 7 суток, МПа
1	Обычная «заводская» силикатная смесь	320	2,25	15,0
2	Смесь с добавкой и активацией 3 мин	413	2,47	25,7
3	Смесь с добавкой и активацией 7 мин	416	2,28	26,0
4	Смесь с добавкой и активацией 20 мин	737	2,34	41,0

Прочность же образцов, сформованных из данных смесей прямо пропорционально зависит от удельной поверхности.

Проведенные исследования позволили получить силикатный строительный материал безавтоклавного твердения, который не уступает характеристикам обычного силикатного кирпича автоклавного твердения.

После семи суток твердения (время активации – 3 мин, количество извести в смеси – 5 %, содержание добавки в смеси – 10 %) при нормальных условиях получены образцы со следующими характеристиками: морозостойкость – F50; водопоглощение – 8 %; предел прочности при сжатии – 25 МПа; средняя плотность – $1650 \text{ кг}/\text{м}^3$.

На основании результатов проведенных исследований предложена энергосберегающая и ресурсосберегающая технология.

Технологическая схема представлена на рисунке 2.

Со складов хранения материалы (известь, песок, добавка) транспортируются для взвешивания, причем количество извести и песка корректируется исходя из содержания активного СаО в извести.

Смесь поступает в бункер-накопитель, куда подается вода, в объеме, учитывающем влажность смеси.

Из бункера смесь подается в смесительное отделение, где производится тщательное перемешивание и активация.

Активированная смесь направляется в бункер пресса, где формируется сырец.

Прессованный кирпич-сырец автоматом-укладчиком пакуется на поддоны вагонеток и транспортируется на склад готовой продукции.



Рис. 2 – Технологическая схема

По сравнению с общепринятой технологией, представленная не требует такого оборудования как шаровая мельница; смеситель перед гашением известково-песчаной смеси и гасильный барабан, так как отсутствует операция гашения.

Энергоемкий и металлоемкий автоклав также отсутствует в технологической линии, поскольку отпадает необходимость в тепловлажностной обработке изделий при помощи пара.

Предлагаемая технология позволяет экономить материально-энергетические ресурсы при производстве прессованного неавтоклавного силикатного кирпича путем совместного применения механической и химической активации известково-кремнеземистой смеси.

Основные преимущества разработанной технологии: отличается от известных меньшими расходами топлива, сниженным расходом электроэнергии, пониженной металлоемкостью, полной безотходностью технологии, снижением выбросов парниковообразующих газов в атмосферу, уменьшением трудоемкости и производственной площади.

В технологической линии Куряжского завода силикатных изделий расход электроэнергии на 1 тысячу штук условного кирпича составляет – 40 кВт·час на 1000 шт, расход пара – 0,9 т. на 1000 шт.

В предлагаемом варианте расход пара нулевой, а расход электроэнергии 22 кВт·час на 1000 шт.

Выводы.

Выполнен анализ современного автоклавного производства прессованных силикатных изделий.

Показана нерациональность производства с точки зрения энергетических затрат.

Экспериментальными исследованиями подтвер-

ждена гипотеза о возможности перехода на одностадийный характер осуществления реакций образования гидросиликатов кальция из негашеной извести, кварцевого песка и добавки с использованием активации.

Установлено, что исключив подачу тепловой энергии извне в процесс, возможно получение качественного продукта за счет рационального подбора компонентов смеси, применения механической активации и использования внутреннего тепла химических реакций.

Приведены сравнительные характеристики энергозатрат существующей технологии и энергосберегающей.

Список литературы

1. Hint J. *Über den Wirkungsgrad der mechanischen Aktivierung. Einige Ergebnisse der Aktivierung von Feststoffen mittels grosser mechanischen Energien.* Zeitschrift "Aufbereitungs-Technik", 1971, No 2, pp. 3 – 10.
2. Shabanova G. N., Kiseleva S. A., Shabanov D. N. *Intensification of Phase Formation in the CaO – SiO₂ – H₂O System.* 18 International Baustofftagung, Weimar, Bundesrepublik, Deutschland, 2012. Band 2, pp. 1248 – 1253.
3. Shinkevich E., Lutskin E., Tchesskii Yu., Bondarenko G. *Researches and mathematic modelling structure and properties of cellular silicate compositionc.* 2-nd International Symposium Non-Traditional Cement & Concrete, Brno University of Technology Publ., 2005, pp. 148 – 153.
4. Shinkevich E. Lutskin E. *The Influence of Structure Modification of Silicate Materials after Hardening in Non-autoclave Conditions on Their Coefficient of Heat Conductivity.* Proceeding of International Conference "Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilization", Prague, 2007, pp. 621 – 635.
5. Hien Thi Thu HIEN, Takashi SHIRAI, Masayoshi FUJI. *Mechanical modification of silica powders.* Journal of the Ceramic Society of Japan, 2012, No 120, pp. 429 – 435.
6. Avvakumov E. G., Senna M., Kosova N. V. *Soft mechanochemical synthesis. A basis for new chemical technologies.* Kluwer Academic Publishers., Hardboun, The Netherlands, 2001, 216 p.
7. Vinnichenko V. Krot A., Vitsenko N. *Theoretical and experimental research into manufacturing of silicate products without thermal treatment.* Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Technology organic and inorganic substances,

2016, Vol. 5, No 6(83), pp. 29 – 36.

8. Хинт Й. А. Опыт завода «Кварц» по дезинтеграторному способу подготовки сырья для производства силикатных изделий. – М.: Промстройиздат, 1952. – 12 с.
9. Буров Ю. С. Минеральные вяжущие вещества: лабораторный практикум / Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1974. – 180 с.

References (transliterated)

1. Hint J. *Über den Wirkungsgrad der mechanischen Aktivierung. Einige Ergebnisse der Aktivierung von Feststoffen mittels grosser mechanischen Energien.* Zeitschrift "Aufbereitungs-Technik", 1971, No 2, pp. 3 – 10.
2. Shabanova G. N., Kiseleva S. A., Shabanov D. N. *Intensification of Phase Formation in the CaO – SiO₂ – H₂O System.* 18 International Baustofftagung, Weimar, Bundesrepublik, Deutschland, 2012. Band 2, pp. 1248 – 1253.
3. Shinkevich E., Lutskin E., Tchesskii Yu., Bondarenko G. *Researches and mathematic modelling structure and properties of cellular silicate compositionc.* 2-nd International Symposium Non-Traditional Cement & Concrete, Brno University of Technology Publ., 2005, pp. 148 – 153.
4. Shinkevich E. Lutskin E. *The Influence of Structure Modification of Silicate Materials after Hardening in Non-autoclave Conditions on Their Coefficient of Heat Conductivity.* Proceeding of International Conference "Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilization", Prague, 2007, pp. 621 – 635.
5. Hien Thi Thu HIEN, Takashi SHIRAI, Masayoshi FUJI. *Mechanical modification of silica powders.* Journal of the Ceramic Society of Japan, 2012, No 120, pp. 429 – 435.
6. Avvakumov E. G., Senna M., Kosova N. V. *Soft mechanochemical synthesis. A basis for new chemical technologies.* Kluwer Academic Publishers., Hardboun, The Netherlands, 2001, 216 p.
7. Vinnichenko V. Krot A., Vitsenko N. *Theoretical and experimental research into manufacturing of silicate products without thermal treatment.* Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. Technology organic and inorganic substances, 2016, Vol. 5, No 6(83), pp. 29 – 36.
8. Hint J. A. *Opyt zavoda «Kvarts» po dezintegratornomu sposobu podgotovki syr'ya dlya proizvodstva silikatnykh izdeliy.* Moscow, Promstroyizdat, 1952, 12 p.
9. Burov Y. S., Kolokol'nikov V. S. *Laboratornyy praktikum po kursu mineral'nyye vyazhushchiye veshchestva.* Moscow, Stroyizdat, 1974, 172 p.

Поступила (received) 14.12.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Енергозберігаюча технологія виробництва силікатних виробів / В. І. Вінниченко, О. Ю. Крот, Н. Ю. Віценко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 35 (1207). – С. 3 – 7. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Энергосберегающая технология производства силикатных изделий / В. И. Винниченко, А. Ю. Крот, Н. Ю. Виценко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 35 (1207). – С. 3 – 7. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Energy saving technology of production of silicate products / V. I. Vinnichenko, A. Y. Krot, N. Y. Vitsenko // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, chemical technology and ecology. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. – No. 35 (1207). – P. 3 – 7. – Bibliogr.: 9 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Вінниченко Варвара Іванівна – доктор технічних наук, професор, Харківський національний університет будівництва та архітектури, професор кафедри механізації будівельних процесів; тел.: (050) 167-97-05; e-mail: vvinnichenko@ukr.net.

Винниченко Варвара Ивановна – доктор технических наук, профессор, Харьковский национальный университет строительства и архитектуры, профессор кафедры механизации строительных процессов; тел.: (050) 167-97-05; e-mail: vvinnichenko@ukr.net.

Vinnichenko Varvara Ivanovna – Doctor of Technical Sciences, Full Professor, Kharkov National University of Civil Engineering and Architecture, Professor at the Department of mechanization of construction processes; tel.: (050) 167-97-05; e-mail: vvinnichenko@ukr.net.

Крот Олександр Юлійович – доктор технічних наук, доцент, Харківський національний університет будівництва та архітектури, професор кафедри механізації будівельних процесів; тел.: (057) 700-02-32; e-mail: tank_tank@i.ua.

Крот Александр Юльевич – доктор технических наук, доцент, Харьковский национальный университет строительства и архитектуры, профессор кафедры механизации строительных процессов; тел.: (057) 700-02-32; e-mail: tank_tank@i.ua.

Alexander Krot Yul'evich – Doctor of Technical Sciences, Docent, Kharkov National University of Civil Engineering and Architecture, Professor at the Department of mechanization of construction processes; tel.: (057) 700-02-32; e-mail: tank_tank@i.ua.

Виценко Наталія Юрїївна – кандидат технічних наук, Придніпровська державна академія будівництва і архітектури, старший науковий співробітник кафедри технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій; тел.: (095) 789-21-07; e-mail: vitsenko.n@ukr.net.

Виценко Наталья Юрьевна – кандидат технических наук, Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры, старший научный сотрудник кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций; тел.: (095) 789-21-07; e-mail: vitsenko.n@ukr.net.

Vitsenko Natalia Yur'evna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture, Senior Research Officer at the Department of Technology of building materials, products and structures; tel.: (095) 789-21-07; e-mail: vitsenko.n@ukr.net.

УДК 666.941

В. И. ВИННИЧЕНКО, Н. Ю. ВИЦЕНКО, А. Н. РЯЗАНОВ**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ СИЛИКАТООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - MgCO_3$ И $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - MgCO_3 - C$**

Представлені результати термодинамічних досліджень можливості утворення при тепловій обробці первинних клінкерних мінералів, здатних взаємодіяти з водою в процесі набору міцності доломитового цементу. В якості основних компонентів сировинної суміші прийняті відходи доломіту і відходи збагачення вугілля. Виконано порівняльні дослідження термодинамічної можливості протікання реакцій з появою двухкальцієвого силікату при наявності у вихідних компонентах органічної складової і без неї. Теоретично встановлено, що наявність в суміші вуглецю сприяє термодинамічній ймовірності зниження температури початку протікання реакції утворення двухкальцієвого силікату.

Ключові слова: відхід доломіту, відходи збагачення вугілля, випал, енергія Гіббса, реакції, двухкальцієвий силікат, вуглець, зниження температури, термодинамічна ймовірність.

Представлены результаты термодинамических исследований возможности образования при тепловой обработке первичных клинкерных минералов, способных взаимодействовать с водой в процессе набирания прочности доломитового цемента. В качестве основных компонентов сырьевой смеси приняты отходы доломита и отходы обогащения углей. Выполнены сравнительные исследования термодинамической возможности протекания реакций с появлением двухкальциевого силиката при наличии в исходных компонентах органической составляющей и без нее. Теоретически установлено, что наличие в смеси углерода способствует термодинамической вероятности снижения температуры начала протекания реакции образования двухкальциевого силиката.

Ключевые слова: отход доломита, отходы обогащения углей, обжиг, энергия Гиббса, реакции, двухкальциевый силикат, углерод, снижение температуры, термодинамическая вероятность.

Dolomite cements currently saline soluble which makes them uncompetitive due to higher prices salt. Although fired of dolomite clinker requires significantly less expenditure of thermal energy to the process. The results of thermodynamic analysis capabilities formation during heat treatment of the primary clinker minerals capable of reacting with the water during the strength development of cement dolomite. The main components of the raw mixture made of dolomite wastes and waste coal enrichment. Made comparative studies of reactions thermodynamic possibility with the advent of dicalcium silicate in the presence of a source component and organic components without it. It was found that the most likely to have a reaction to the result of the course which also formed of dicalcium silicate, tricalcium aluminate and calcium monoaluminate. This fact indicates that in a mixture of dolomite and waste coal tailings during firing clinker minerals can be formed that can gain their strength when mixing with water. It is found that the appearance of the organic component in the composition of the raw mix helps reduce the onset temperature of the chemical reaction. On the basis of theoretical research suggests that waste dolomite and waste coal enrichment can be considered as a promising component for binders dolomite.

Keywords: waste dolomite, coal tailings, roasting, the Gibbs energy of the reaction, dicalcium silicate, carbon, drop in temperature, the thermodynamic probability.

Введение. В результате развития человечества все более интенсивно увеличивается нагрузка на природу, а количество отходов промышленного производства непрерывно растет. В итоге подвергаются загрязнению воздух, вода и почва. Поэтому в настоящее время резко возрастает необходимость рационального использования природных ресурсов и защиты окружающей природной среды от дальнейшего загрязнения.

Постановка проблемы. Несмотря на значительное внимание, уделяемое проблеме отходов во всем мире, уровень накопления отходов разных отраслей промышленности все более возрастает. Одним из путей уменьшения количества отходов, является увеличение степени их использования в производстве строительных материалов взамен природных ресурсов. Заслуживают внимания с этой точки зрения отходы переработки твердого топлива и отходы доломита. Минеральная составляющая отходов переработки уг-

лей представляет собой алюмосиликатную породу, а доломит – это карбонат кальция и магния. Кроме того, обжиг доломитового клинкера осуществляется со значительно меньшими затратами тепловой энергии, чем портландцементного клинкера. Значит, они могут использоваться для получения ресурсо- и энергосберегающих вяжущих, практически с полной заменой природных материалов на отходы. Но, с другой стороны, доломитовый цемент затворяют растворами дорогостоящих солей. Это полностью аннулирует все преимущества технологии и делает производство доломитовых цементов неконкурентоспособными.

Цель исследований. В данной работе предпринята попытка теоретического определения возможности протекания реакций взаимодействия с получением низкоосновных клинкерных минералов в системах $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - MgCO_3$ и $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O - CaCO_3 - MgCO_3 - C$.

Результаты исследований. С целью установления возможности протекания реакций между глинистыми минералами углеотходов, их органической составляющей, а также карбонатами кальция и магния выполнен термодинамический анализ некоторых возможных реакций.

Исходные данные, использованные в расчетах и представленные в табл. 1, заимствованы из [1 – 4].

Для того, чтобы установить возможность протекания процесса образования первичных клинкерных

минералов, выполнены термодинамические расчеты реакций образования β - C_2S , MA, CA, C_3A и др. минералов из смесей, где карбонатным компонентом был доломит, а глинистым – каолинит. Бабушкиным В. И., Матвеевым Г. М. и Мчедловым-Петросяном О. П. [1] показано, что необходимым условием сопоставления термодинамической возможности протекания реакций в одной и той же системе является принцип расчета энергии Гиббса по составам.

Таблица 1 – Термические константы исследуемых веществ

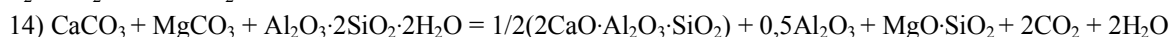
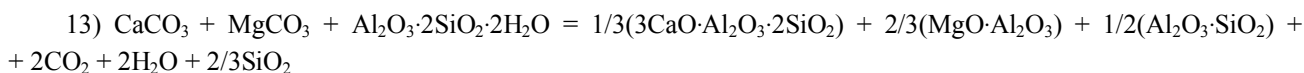
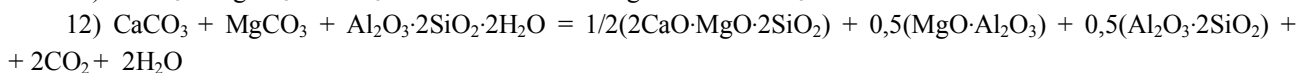
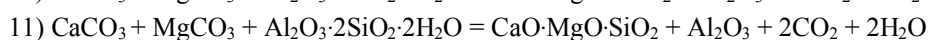
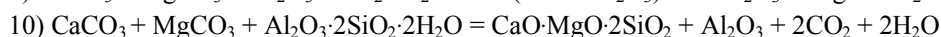
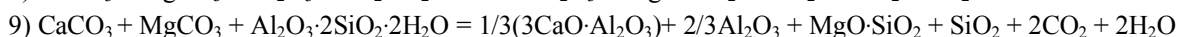
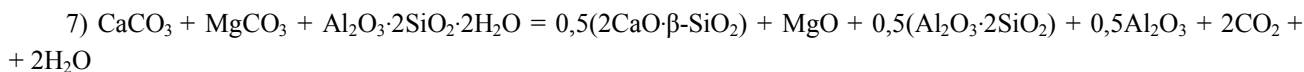
Формула вещества	$\Delta H^0_{298,15}$, ккал/ моль	$\Delta G^0_{298,15}$, ккал/ моль	$C_p = f(t)$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	288,45	269,78	24,98	5,24	- 6,2
MgCO ₃	266	246	18,62	13,8	- 4,16
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	984	907,4	57,47	35,3	- 7,86
2CaO·SiO ₂ (бетта)	551,74	524,19	36,25	8,83	- 7,24
MgO·SiO ₂	370,25	349,48	24,56	4,74	- 6,23
Al ₂ O ₃	400,48	378,2	27,4	3,06	- 8,47
CO ₂	94,05	94,26	10,55	2,16	- 2,04
H ₂ O	68,315	56,687	12,65	11,38	1,73
SiO ₂	217,75	204,75	11,22	8,2	- 2,7
MgO·Al ₂ O ₃	546,054	549,9	36,8	6,4	- 9,78
MgO	143,84	136,13	10,18	1,74	- 1,48
Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (андалузит)	619,57	584,72	41,22	6,24	- 12,22
Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (кианит)	620,11	585,91	41,05	6,98	- 12,46
Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (силлиманит)	618,83	583,75	39,3	8,04	- 11,02
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1631,62	1539,98	115,9	11,2	- 37
Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	807,46	758,46	7,06	5,1	- 4,87
CaO · Al ₂ O ₃	556,18	527,7	36,01	9,98	- 7,96
3CaO·Al ₂ O ₃	851	808,4	62,28	4,58	- 12,09
CaO·MgO·2SiO ₂	765,46	723,837	52,87	7,84	- 15,74
CaO·MgO·SiO ₂	540,88	512,776	34,54	9,21	6,81
2CaO·MgO·2SiO ₂	926,66	879,49	60,9	11,40	11,40
3CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1091,64	1037,332	72,97	11,96	14,44
2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	945,55	898,74	53,73	17,68	- 0,89

Сущность этого принципа состоит в том, что для всех рассматриваемых реакций в данной системе в левых частях уравнений берется одинаковое количество исходных веществ. Когда каждая из возможных реакций соотносится с одним и тем же

количеством исходных веществ, тогда значения энергии Гиббса этих реакций являются сопоставимыми.

При протекании реакций (1 – 14) рассмотрены взаимодействия только минеральных составляющих смеси.

- 1) $CaCO_3 + MgCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = 0,5(2CaO \cdot \beta-SiO_2) + MgO \cdot SiO_2 + Al_2O_3 + 2CO_2 + 2H_2O + 0,5SiO_2$
- 2) $CaCO_3 + MgCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = 0,5(2CaO \cdot \beta-SiO_2) + MgO \cdot Al_2O_3 + 1,5SiO_2 + 2CO_2 + 2H_2O$
- 3) $CaCO_3 + MgCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = 0,5(2CaO \cdot \beta-SiO_2) + MgO + Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (андалузит) + $2CO_2 + 2H_2O + 0,5SiO_2$
- 4) $CaCO_3 + MgCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = 0,5(2CaO \cdot \beta-SiO_2$ (бетта)) + MgO + $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (кианит) + $2CO_2 + 2H_2O + 0,5SiO_2$
- 5) $CaCO_3 + MgCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = 0,5(2CaO \cdot \beta-SiO_2) + MgO + Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (силлиманит) + $2CO_2 + 2H_2O + 0,5SiO_2$
- 6) $CaCO_3 + MgCO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = 0,5(2CaO \cdot \beta-SiO_2) + MgO + 1/3(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (муллит) + $5/6SiO_2 + 2CO_2 + 2H_2O$



Результаты термодинамического анализа изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры графически представлены на рисунке 1.

Как показывают результаты расчетов, образование двухкальциевого силиката $\beta\text{-C}_2\text{S}$ – реакции 1 – 7 из смесей каолинита с карбонатами кальция и магния термодинамически невозможно в интервале температур 900 – 1300 К, а при достижении температуры 1400 К появляется термодинамическая возможность образования двухкальциевого силиката – $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

А реакции образования моноалюмината кальция CA (реакция 8) и трехкальциевого алюмината C_3A (реакция 9) термодинамически невозможно во всем рассматриваемом интервале температур 900 – 1500 К.

Далее представлены реакции (15 – 28) взаимодействия карбонатов кальция и магния с каолинитом при одновременном протекании реакции окисления углерода кислородом воздуха с образованием тех же конечных продуктов.

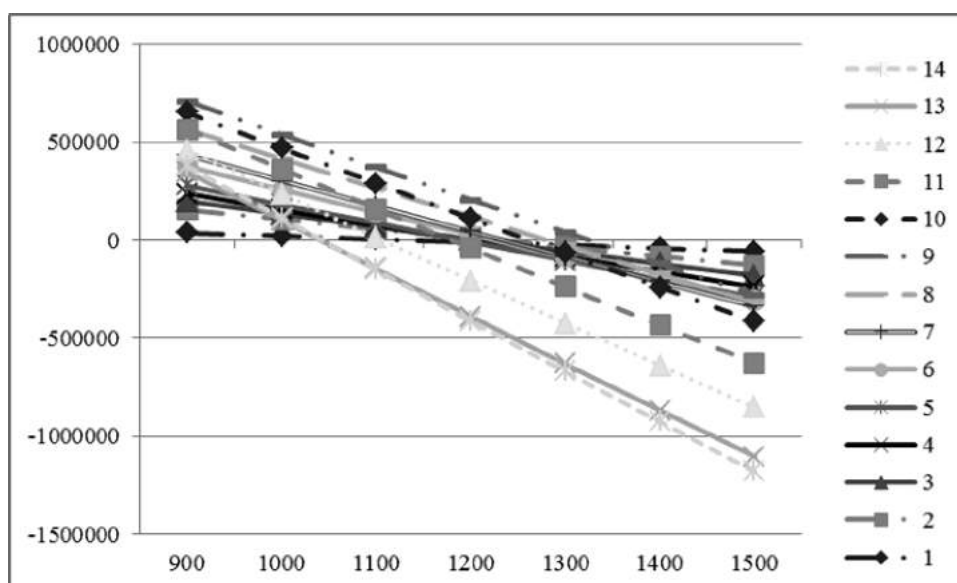
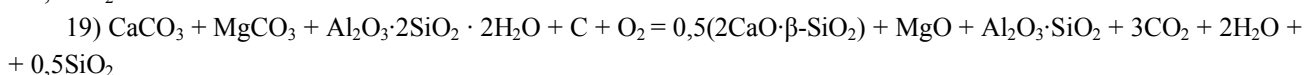
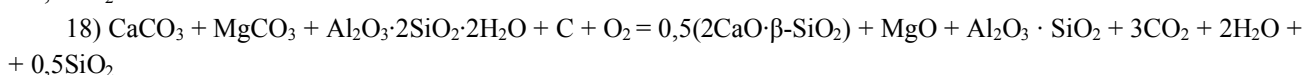
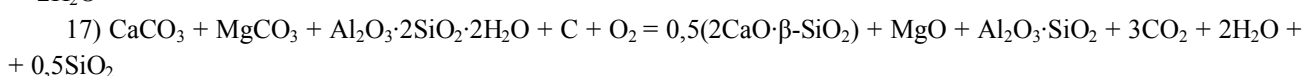
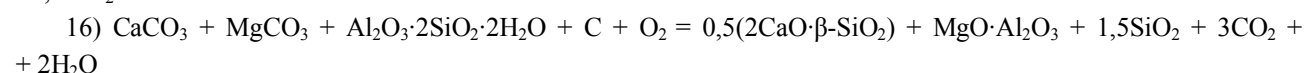
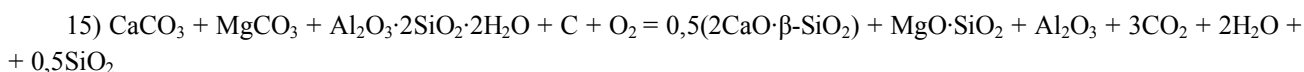
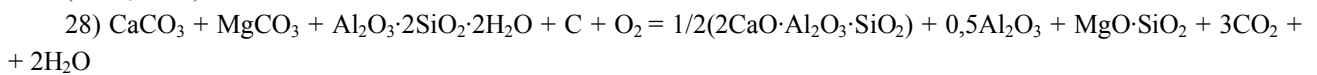
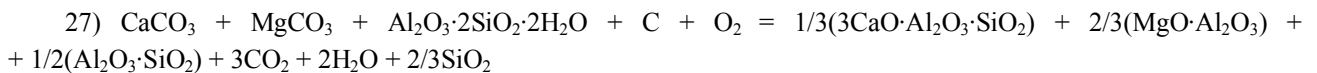
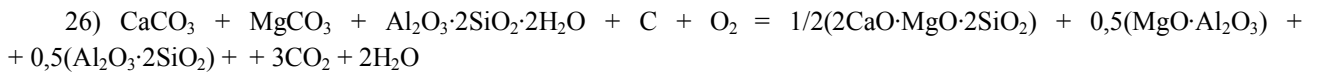
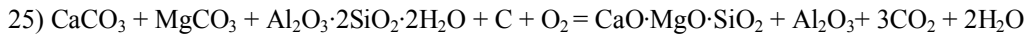
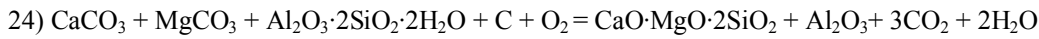
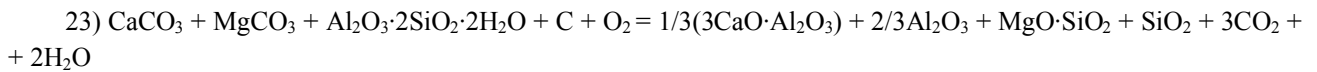
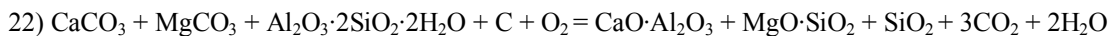
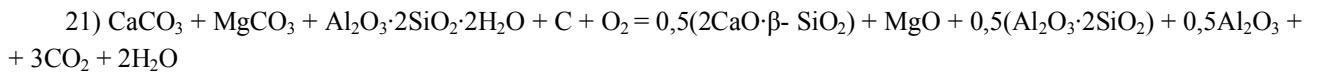
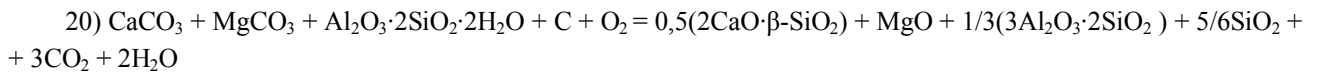


Рис. 1 – Зависимость энергии Гиббса от температуры (реакции 1 – 14)





Сравнивая результаты реакций взаимодействия вышеуказанных компонентов (рис. 2) с образованием двухкальциевого силиката (реакции 15 – 21), следует отметить, что реакции становятся термодинамически возможны, начиная с температуры 1000 К, т.е. появ-

ление углерода в смеси способствовало термодинамической возможности понижения температуры появления $\beta\text{-C}_2\text{S}$. В то время как появление минералов СА и C_3A (реакции 22 – 23) возможно только после 1200 К.

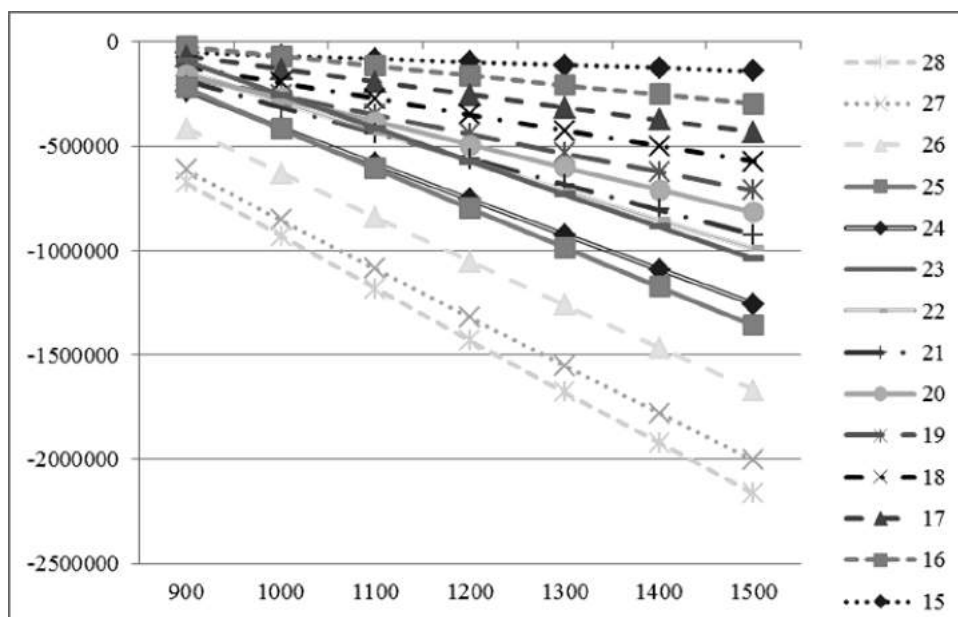


Рис. 2 – Зависимость энергии Гиббса от температуры (реакции 15 – 28)

Выводы.

Дана термодинамическая оценка протекания реакций в системах $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{C}$.

Показано, что синтез бетта-двухкальциевого силиката, моноалюмината кальция и трехкальциевого алюмината при одновременном окислении углерода в смеси термодинамически возможен при более низких температурах, чем при условиях обжига без наличия углерода в смеси.

На основании проведенных теоретических исследований можно предположить, что отходы доломита и отходы обогащения углей могут рассматриваться в качестве перспективных компонентов для получения ресурсосберегающих доломитовых вяжущих.

Список литературы

1. Бабушкин В. И. Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мchedlov-Петросян. – М.: Госстройиздат, 1965. – 352 с.
2. Глушко В. И. Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках. Выпуск IV (C, Si, Ge, Sn, Pb). Часть I. Таблицы принятых значений / Под ред. акад. В. П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1970. – 510 с.
3. Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии / Н. А. Ландия. – Тбилиси, 1962. – 224 с.
4. Наумов Г. Б. Справочник термодинамических величин (для геологов) / Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
5. Landiya N. A. Raschet vysokotemperaturnykh teploemkostej tverdykh neorganicheskikh veshchestv po standartnoj ehntropii [Calculation of high-temperature heat capacities of solid inorganic substances at the standard entropy], Tbilisi, 1962, 224 p.
6. Naumov G. B., Ryzhenko B. N., Hodakovskij I. L. Spravochnik termodinamicheskikh velichin (dlya geologov) [Directory of thermodynamic quantities (geologists)], Moscow: Atomizdat, 1971. – 240 p.

References (transliterated)

1. Babushkin V. I., Matveev G. M., Mchedlov-Petrosyan O. P. Termo-

Поступила (received) 06.04.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Термодинамічна оцінка можливості протікання реакцій сілікатоутворення в системах $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ і $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{C}$ / В. І. Вінниченко, Н. Ю. Віценко, О. М. Рязанов // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2016. – № 35 (1207). – С. 8 – 13. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Термодинамическая оценка возможности протекания реакций силикатообразования в системах $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{C}$ / В. И. Винниченко, Н. Ю. Виценко, А. Н. Рязанов // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2016. – № 35 (1207). – С. 8 – 13. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Thermodynamic assessment of the possibility of occurrence of silicate formation reactions in systems $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{C}$ / V. I. Vinnichenko, N. Y. Vitsenko, A. N. Ryazanov // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, chemical technology and ecology. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. – No. 35 (1207). – P. 8 – 13. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Вінниченко Варвара Іванівна – доктор технічних наук, професор, професор кафедри механізації будівельних процесів Харківського національного університету будівництва та архітектури, м. Харків; тел.: (057) 71-78-017; e-mail: vvinnichenko@ukr.net

Винниченко Варвара Ивановна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры механизации строительных процессов Харьковского национального университета строительства и архитектуры, г. Харьков; тел.: (057) 71-78-017; e-mail: vvinnichenko@ukr.net

Vinnichenko Varvara Ivanovna – Dr. Sc. Sciences, Professor, Department of mechanization of construction processes of the Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture, Kharkov; tel.: (057) 71-78-017; e-mail: vvinnichenko@ukr.net

Віценко Наталя Юрївна – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник кафедри технології будівельних матеріалів, виробів і конструкцій Придніпровської державної академії будівництва та архітектури, м. Дніпропетровськ; тел.: (095) 78-92-107; e-mail: vitsenko.n@ukr.net

Виценко Наталья Юрьевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Приднепровской государственной академии строительства и архитектуры, г. Днепропетровск; тел.: (095) 78-92-107; e-mail: vitsenko.n@ukr.net

Vitsenko Natalia Yuryevna – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), Senior Researcher of Department of Building Materials, Products and Structures Technology of Prydniprov'ska State Academy of Civil Engineering and Architecture, Dnepropetrovsk; tel.: (095) 7892107; e-mail: vitsenko.n@ukr.net

Рязанов Олександр Миколайович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник кафедри технології будівельних матеріалів, виробів і конструкцій Придніпровської державної академії будівництва та архітектури, м. Дніпропетровськ; тел.: (050) 68-17-661; e-mail: aryazanov@hotmail.com

Рязанов Александр Николаевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций Приднeпровской государственной академии строительства и архитектуры, г. Днепропетровск; тел.: (050) 68-17-661; e-mail: aryazanov@hotmail.com

Ryazanov Alexander Nikolaevich – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), Senior Researcher of Department of Building Materials, Products and Structures Technology of Prydniprovsk'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture, Dnepropetrovsk; tel.:(050) 68-17-661; e-mail: aryazanov@hotmail.com

УДК 666.9.015.66

В. Н. ШУМЕЙКО, Г. Н. ШАБАНОВА, С. М. ЛОГВИНКОВ, А. Н. КОРОГОДСКАЯ, А. О. НАГОРНЫЙ**ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ И МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТАЦИИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК В ВОДЕ ЗАТВЕРЖДЕНИЯ**

Представлені результати електрокінетичних вимірювань в реакційній системі “портландцемент – вода – добавка”. Проведено співставлення змін температури, окислювально-відновлювального потенціалу, концентрації OH^- -іонів і значень рН у системі “портландцемент – вода – добавка” в залежності від часу гідратації. Встановлено закономірності та особливості впливу кожної з добавок, що досліджується, на процеси гідратаційного структуро- і фазоутворення в портландцементному тісті у ранні терміни тверднення. Досліджено мікроструктуру і поверхні зламу зразків цементного каменя, що утворився при твердненні цементного тіста з оптимальним вмістом добавок. Відображені особливості гідратаційних процесів в мікроструктурі цементного каменя.

Ключові слова: портландцемент, добавка, електрокінетичні параметри, гідратація, цементний камінь, мікроструктура.

Представлены результаты электрокинетических измерений в реакционной системе “портландцемент – вода – добавка”. Проведено сопоставление изменений температуры, окислительно-восстановительного потенциала, концентрации OH^- -ионов и значений рН в системе “портландцемент – вода – добавка” в зависимости от времени гидратации. Установлены закономерности и особенности влияния каждой из исследуемых добавок на процессы гидратационного структуро- и фазообразования в портландцементном тесте в ранние сроки твердения. Исследовано микроструктуру и поверхности излома образцов цементного камня, образовавшегося при твердении цементного теста с оптимальным содержанием добавок. Отображены особенности гидратационных процессов в микроструктуре цементного камня.

Ключевые слова: портландцемент, добавка, электрокинетические параметры, гидратация, цементный камень, микроструктура.

The paper sets out the resultant electrokinetic evaluations of “Portland-cement – water – additive” investigated system. A comparison of the temperature, redox potential, OH^- ions amount and pH values changes in “Portland-cement – water – additive” system depending on the hydration time has been carried out. Influence features of additives investigated on structure and phase forming processes of hardened Portland-cement paste in early curing times were determined. A probability of directed synthesis the crystalhydrate phases required combination, the desired morphology crystal growth, and also unstable solid solutions structure stabilization along with cement stone density and strength increasing are critically dependent on effect of reaction system electrokinetic variables. The microstructure and fracture surface of cement stone specimens obtained during the cement paste with optimum additives amount curing have been investigated. The cement stone microstructure hydration processes features are shown. The mutual individual phase arrangement into the crystalhydrate splices of cement stone and its microstructure porosity were studied. It is directly correlated to the electrokinetic variables performance corresponds with the latest curing times of cement stone.

Key words: Portland-cement, additive, electrokinetic variables, hydration, cement stone, microstructure.

Введение. Эффективным технологическим решением в обеспечении гарантированной прочности цементного камня является модифицирование его фазового состава и микроструктуры полифункциональными добавками для регулирования раннего коагуляционно-кристаллизационного твердения без развития микронапряжений до критического уровня при армировании гелевой фазы за счет синтеза новообразований игольчатой морфологии.

Из основных фаз цементного клинкера основную роль в обеспечении прочности играет алит – твердый раствор на основе трехкальциевого силиката Ca_3SiO_5 , так как цементный камень из монокристаллов Ca_3SiO_5 имеет по данным [1] предел прочности при сжатии 68 МПа, Ca_2SiO_4 – 63 МПа, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ – 8 МПа и $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ – 17 МПа. Однако, полифазный состав портландцемента вносит значительные изменения в механизм гидратационного твердения каждого из минералов. По мнению [2] лишь в начальный момент гидратации цемента, механизм взаимодействия остается таким же, как в индивидуальных системах. Последующее наличие в водном

растворе наряду с ионами, входящими в состав индивидуальных фаз, других ионов приводит к наложению на первичные реакции гидратации вторичных, с участием продуктов первичных реакций и образованием в цементном тесте комплексных соединений. Процессы взаимодействия клинкерных минералов с водой и перевод продуктов гидратации в раствор чрезвычайно сложны, относятся к атомно-молекулярному нерархическому уровню взаимодействия [3] и дополняются развитием электрогетерогенных контактов [4]. Исследование этих процессов входит в область научных направлений деятельности ведущих специалистов по вяжущим материалам и является актуальным для управления микроструктурой и свойствами цементного камня.

Цель исследований предусматривала сопоставление изменений температуры, окислительно-восстановительного потенциала, концентрации OH^- -ионов и значений рН в системе “портландцемент – вода – добавка” в зависимости от времени гидратации и отображение особенностей гидратационных процессов в микроструктуре цементного камня.

Матеріали і методи дослідження. В роботі применялся бездобавочный портландцемент марки ПЦ I-500-Н (ДСТУ Б В.2.7-46:2010), производства ОАО “Евроцемент-Украина”.

В качестве добавок использовали:

– натриевые соли фосфорных кислот: гексаметафосфат натрия (ГМФН) и триполифосфат натрия (ТПФН) по ГОСТ 201-76, ТУ 6-09-03-384-73;

– азотнокислый кальций (НК) по ТУ 2181-068-32496445-2010;

– комплексная добавка, представленная смесью ГМФН, ТПФН и НК в определенном соотношении (с условным обозначением НКФН).

Электрокинетические измерения проводили на автоматическом рН-метре CYBERSCAN PH700, предварительно проводя его калибровку по дистиллированной воде (рН = 6,46, концентрация ионов OH^- ($C_{[\text{OH}^-]}$), редокс-потенциал (ORP) = 20,5 мВ, температура (t) = 19,9 °С). Исследуемая реакционная система “портландцемент – вода – добавка” приготавливалась путем раздельного растворения добавок в ранее установленном оптимальном количестве [5] в 100 мл дистиллированной воды с последующим введением 10 г цемента и началом замеров с интервалом 15 мин до начала схватывания (2 ч 25 мин).

Микроструктуру образцов цементного камня, образованную при твердении цементного теста нормальной густоты и с оптимальным содержанием добавок различного вида, исследовали на микроскопе МИН-8 в проходящем поляризованном свете иммерсионным методом и на прозрачных шлифах при увеличении 160 – 480 раз. Кроме того, исследовались поверхности излома образцов с применением микроскопа BRESSER Advance ICD с помощью $\times 20$ -кратного широкоугольного окуляра с линзой Барлоу. Необходимость применения комплекса оптических методов изучения микроструктуры была обусловлена известной сложностью изготовления качественных прозрачных шлифов из-за частичной дегидратации кристаллогидратов цементного камня при шлифовке и термопропитке смолами [6].

Кроме того, малый размер зерен в совокупности с высоким показателем светопреломления (часто выше 2,00) и интенсивной окраской “промежуточных” [6] – железосодержащих кристаллогидратов и значительного количества аморфных или скрытокристаллических фаз, – затрудняет надежную идентификацию соединений.

Отмеченные обстоятельства обусловили тщательность и длительность операций по приготовлению прозрачных шлифов.

Осколки образцов (до 1 см³) проваривались в канвазе – смесь канифоли и вазелинового масла. В зависимости от вида работ (проварка, наклейка образцов на предметное стекло, наклейка покровного стекла) соотношение ингредиентов канвазы варьировалось и подбиралось экспериментально. Проваренные осколки образцов шлифовали с применением корундовых порошков, начиная от более крупных к более мелким и постоянно добавляя воду для охлаждения и удаления сошлифованных частиц. В процессе шлифовки образцы приобретали вид пластинки толщиной до 2 мм, одну сторону которой полировали до зеркального блеска и к которой приклеивалось предметное стекло. Приклеенную пластинку продолжали шлифовать и полировать до толщины 0,02 – 0,03 мм, при которой обеспечивается оптическая прозрачность, после чего наклеивалось покровное стеклышко.

Результаты исследований и их обсуждение. Измеренные значения электрокинетических параметров систем “портландцемент – вода – добавка” отображены графическими зависимостями от времени гидратации на рисунках 1 – 4.

На рисунке 5 зафиксировано явление, наблюдавшееся только в системах с добавками НК и ГМФН (в меньшей степени) и достигшее максимального развития через 15 минут после начала экспериментов. На рисунке 5 видно, что в осевших слоях портландцементных частиц (вблизи центра) вспучился купол в форме шарового сектора. Данное специфическое явление обусловлено нарушением седиментационного равновесия Перрена, которое известно и давно исследовалось в коллоидных системах, называемых суспензиями [7, 8]. Суть такого равновесия в том, что частичка, локализуемая у дна, попадает в область более высокой концентрации и будет получать за счет движений других частиц (подобно броуновскому движению) значительно больше толчков снизу, чем сверху, – в результате чего оказывается определенное противодействие силе тяжести и устанавливается некоторый градиент концентрации частиц по вертикали седиментационного слоя. Поэтому в слое осевших частиц портландцемента существуют силы, разделяющие их. Если частички велики, то обоюдные толчки не смогут доставить тот минимум энергии, который необходим для их приведения в движение против силы тяжести [8]. Соответственно, формирование купола обусловлено диспергацией частиц портландцемента к 15 мин гидратации. Локализация купола вблизи центра слоя осадка, очевидно, обусловлена тем, что именно там наиболее затруднен

теплообмен при повышении температуры из-за экзотермичности реакций гидратации, особенно, НК и

ГМФН (рис. 5).

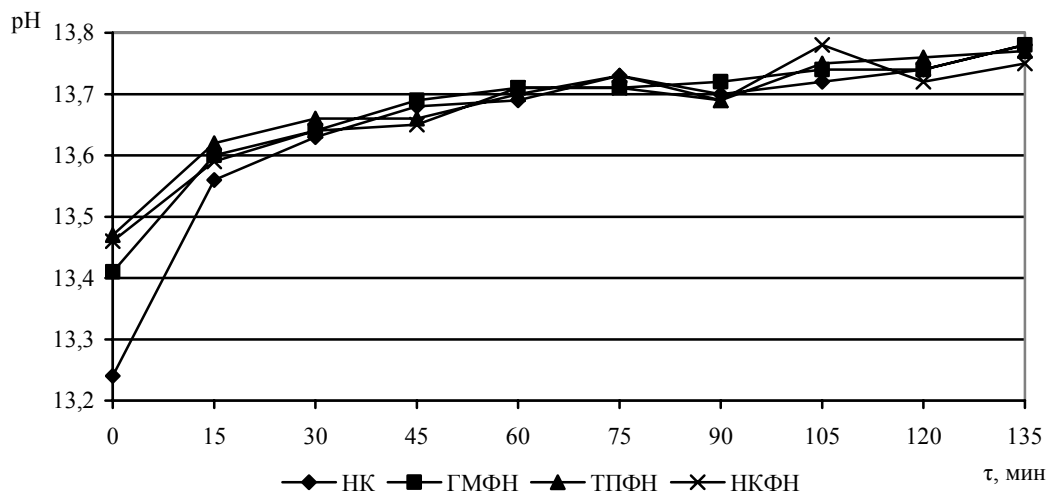


Рис. 1 – Графическая зависимость изменения рН от времени гидратации для всех видов исследуемых добавок

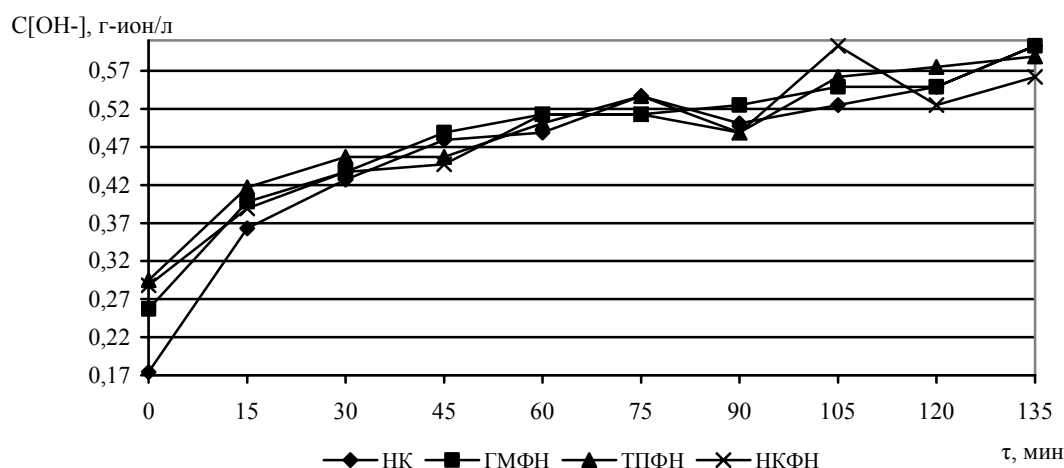


Рис. 2 – Графическая зависимость изменения концентрации ионов ОН⁻ от времени гидратации для всех видов исследуемых добавок

Непосредственная причина нарушения седиментационного равновесия Перрена имеет электрокинетическую природу и объясняется различным влиянием добавок на реакционное формирование кристаллогидратных фаз.

Предваряя анализ влияния добавок на гидратацию портландцемента, отметим аналогию кривых для изменения рН и концентрации ионов ОН⁻ (рис. 1, 2) для всех видов исследуемых добавок, что подчеркивает доминирующее влияние гидроксильных анионов, образующихся в результате гидратации основных кристаллических фаз портландцемента, в сравнении с другими анионными остатками в реакционной системе (SO₄²⁻ – от растворения гипса – добавки на помол клинкера; NO₃⁻, PO₃⁻ и др. – от растворения исследуемых добавок).

Столь же очевидна аналогия в обратных зависимостях рН, С[ОН⁻] в сравнении с зависимостями для изменения окислительно-восстановительного потенциала, который в отличие от концентрации гидроксильных анионов выступает мерой способности присоединять электроны (рис. 1 – 3). Изменение температуры от времени (рис. 4) отображает более сложные процессы, в том числе с наложением тепловыделения от протекания реакций гидратации различных фаз, процессов диссоциации и адсорбции, перекристаллизации кристаллогидратов, теплообмена с окружающей средой и т.д.

Подчеркнем важную особенность изменения всех измеряемых электрокинетических параметров – в ранней стадии гидратации портландцемента (до 3 часов, по мнению [2]) выделяются три периода:

1 – очень быстрый (на рис. 1 – 4 не отображается и его наличие следует из сопоставления значений параметров калибровки до начала измерений с первыми

значениями параметров при $\tau = 0$); 2 – быстрый (от $\tau = 0$ до $\tau = 15$ мин) и 3 – медленный (от $\tau = 15$ мин и более).

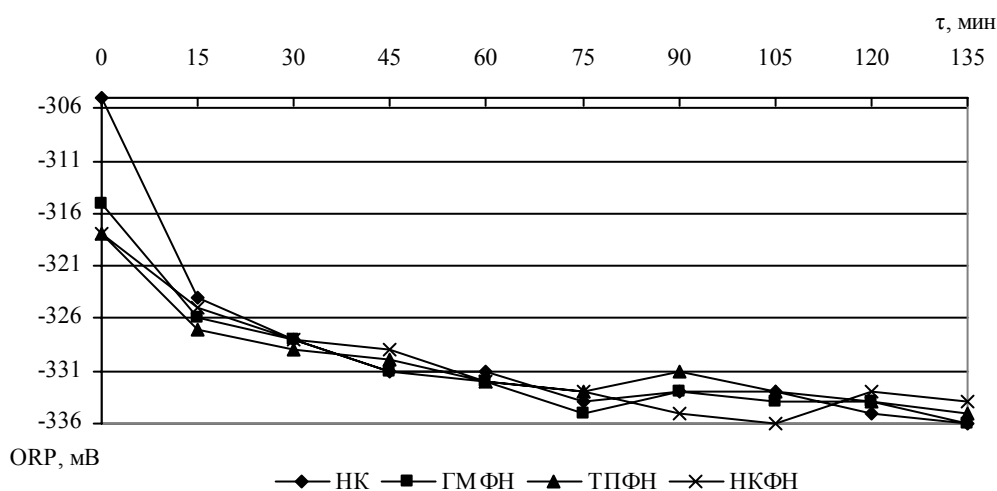


Рис. 3 – Графическая зависимость изменения окислительно-восстановительного потенциала от времени гидратации для всех видов исследуемых добавок

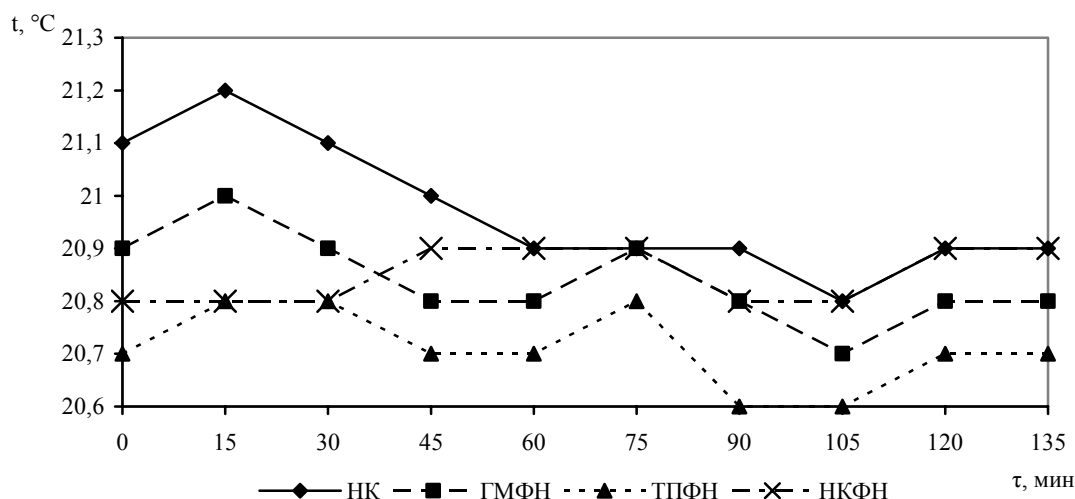


Рис. 4 – Графическая зависимость изменения температуры от времени гидратации для всех видов исследуемых добавок

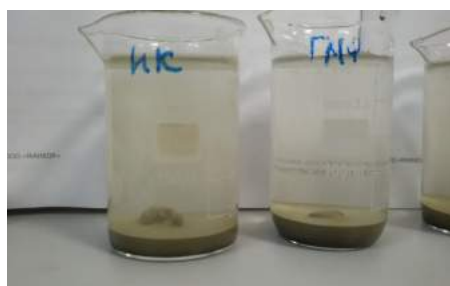


Рис. 5 – Формирование купола в системах с добавками НК и ГМФН

Различие периодов 2 и 3 отчетливо наблюдается на рисунках 1 – 3 по изменению угла наклона соответствующих зависимостей к оси τ , что характеризует скорость процессов.

Кроме того, в первом периоде гидратации наиболее значимо влияние добавок ТПФН и НКФН, а во

втором периоде наибольшая скорость изменения значений электрокинетических параметров обеспечивается добавкой НК и немного медленнее – добавкой ГМФН. В третьем периоде гидратации влияние всех добавок имеет симбатный характер, наиболее плавное развитие зависимостей изменения электрокинетических параметров отмечается для добавки ТПФН, а в период от 75 до 120 мин характерно инверсионное развитие процессов с образованием локальных экстремумов (наиболее ярко выраженные под действием добавки НКФН). Вместе с тем, добавки НК и ГМФН обеспечивают наибольшие абсолютные значения и скорость роста температуры в 1 и 2 периодах гидратации, затем температура понижается до минимума на соответствующих зависимостях (рис. 4) при 105 минутах. Наименьшие температурные изменения

наблюдаются для добавки НКФН (в пределах 0,1 °С), соответствующая зависимость имеет “размытые” формы максимума и минимума и очевидно объединяет в себе индивидуальные особенности температурного поведения от добавок НК, ГМФН и ТПФН, которые слагают состав добавки НКФН. Наибольшая скорость изменения электрокинетических параметров и температуры в течение 15 минут с начала эксперимента для добавок НК и ГМФН (рис. 1 – 4) обуславливают значительное развитие диспергации продуктов гидратационного взаимодействия вплоть до перегрева и проявления эффекта нарушения седиментационного равновесия Перрена с образованием купола (рис. 5).

Механизм фазо- и структурообразования в продуктах гидратации портландцемента до настоящего времени остается дискуссионным из-за полиминеральности, различий в фазовом составе клинкера, в дисперсности, в степени дефектности кристаллических соединений, концентраций компонентов в алите и белите (твердые растворы на основе трех- и двукальциевого силиката, соответственно), содержания стеклофазы и многих других причин. В связи с этим результаты исследований трактуются с наиболее общих позиций [1 – 4] протекания гидратации:

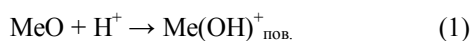
- адсорбция молекул воды на активных центрах поверхности частиц цемента с возможностью электролитического разложения части молекул воды на H^+ и OH^- дополняемое влиянием добавок с соответствующим выделением их ионов в раствор;

- усиление адсорбционного взаимодействия с развитием хемосорбционных связей;

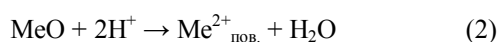
- возникновение условий для ионного обмена типа $Ca^{2+} \leftrightarrow 2H^+$ (протонизация), обуславливающего перевод части структурных единиц кристаллических фаз портландцемента (Ca^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ и др.) в водный раствор и возможность доступа ионов из раствора к другим структурным единицам с образованием первичных зародышей метастабильных кристаллогидратов нестехиометрического состава;

- интенсификация перехода в раствор простых и сложных гидратированных ионов типа $Ca(OH)^+$, $H_2SiO_4^{2-}$ и т.п. до насыщения и пересыщения.

Некоторые современные исследователи, например [3], дополняют общие положения схематической записью отдельных процессов протонизации поверхности клинкерных минералов по типу топохимических реакций:



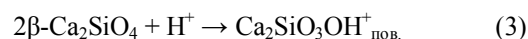
или



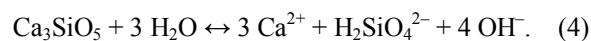
Подобным взаимодействием с протонизацией оксидного иона объясняется нарушение связи в кристаллической решетке и эстафетный перевод ионов металла (Me) под влиянием сил гидратации в раствор.

При этом механизм протонизации применим не только к простым оксидам, но и к сложным соединениям типа силикатов, алюминатов, а способность к реализации этого механизма характеризуется минимальным значением pH, необходимым для разрыва связи Me – O.

Для оксидов CaO, MgO значение pH = 10 – 11 полагают [3] достаточным для протонизации, для более сложных оксидов эффект протонизации, сопровождаемый переводом оксида в раствор, возможен только при более высоких концентрациях протона, что требует подкисления исходной воды затворения. В исследуемых системах эффект протонизации возможен за счет применения добавок и схема передачи протона сложным оксидам может быть представлена как:



Для подобных оксидов характерно наличие ионного характера связей Ca – O – Me из-за более значительной электроотрицательности Me в сравнении с Ca, но пониженная способность к их протонизации обуславливается одновременным возрастанием степени ковалентности связей при увеличении электроотрицательности Me. Поэтому в ряду Ca – O – Ca, Ca – O – Al, Ca – O – Fe, Ca – O – Si при ионном механизме растворения активность по отношению к воде должна возрастать, в то время как для топохимического механизма взаимодействия с передачей протона – должна падать. Соответственно, логично обосновать более высокую гидравлическую активность Ca_3SiO_5 в сравнении с $\beta-Ca_2SiO_4$ повышенным содержанием связей Ca – O – Ca, что предполагает возможность реализации механизма растворения в начальный момент контакта Ca_3SiO_5 с водой по схеме:



В алюминатных фазах портландцемента межфазный процесс по механизму топохимической реакции протонизации должен протекать более легко, перевод части структурных единиц их кристаллов следует ожидать затрагивающим более глубокие слои, поскольку алюминий менее электроотрицателен, чем кремний. Некоторые исследователи, в частности [3], обосновывают кроме топохимического механизма, еще и автокаталитический характер гидра-

таци по механизму гидролиза трехкальциевого алюмината с переводом в раствор гидроксилалюминатных комплексов. Общий процесс растворения рассматривают как многостадийное разрушение поверхности клинкерных частиц: подвод растворителя к твердой поверхности, собственно химические реакции на границе раздела фаз “твердое – жидкость” и отвод в объем жидкости молекул и ионов, образующих раствор, в котором образование гидросиликатов, гидроалюминатов, гидроферритов и других гидратированных фаз является результатом химического взаимодействия продуктов гидролиза и гидратации.

Отметим, что изменением pH воды затворения равновесие реакции (4) и ей подобным может смещаться: избыток H^+ (или H_3O^+) понижает pH и смещается равновесие вправо, вплоть до образования геля ортокремниевой кислоты H_4SiO_4 ; увеличение pH за счет избытка ионов OH^- смещает равновесие вправо из-за повышения вероятности образования $Ca(OH)_2$ и соответственного понижения его растворимости.

Кроме того, исследуемые добавки различаются по значениям энтальпии в реакциях их гидратации, что соответствующим образом детерминирует различие в начальных значениях исследуемых параметров (рис. 1 – 3).

Дополнительный эффект ускорения процесса гидратации по реакциям типа (4) обусловлен различием в схеме гидролиза добавок.

Добавки, которые гидролизуются по схеме:



могут способствовать ускорению гидратации за счет транспорта ионов типа $MeOH^+$ при его движении к поверхности цементной частицы не только молекулы H_2O , но и ионов OH^- . Безусловно, что катионная составляющая добавок также вносит свой вклад в возможное ускорение реакций гидратации, так как Na^+ (добавки ГМФН, ТПФН и НКФН) может обеспечивать воздействие подобное протонизации, а Ca^{2+} (добавки НК и НКФН) является слишком крупным катионом и, к тому же, присутствует в правой части реакции (4). Поэтому ускоряющее действие добавок в начальном периоде гидратации выстраивает их в ряд ТПФН, НКФН, ГМФН, НК.

Ускоренное развитие реакций типа (4) определяет очень быстрый рост значения pH исследуемых систем (рис. 1) до 13,24 – 13,47 (обычные значения при гидратации портландцемента близки 11,5) и закладывают основу формирования кристаллогидратов в продуктах взаимодействия. Сопоставляя темпера-

турные зависимости (рис. 4) с зависимостями для измеряемых электрокинетических параметров (рис. 1 – 3) во втором периоде гидратации (до $\tau = 15$ мин), можно предположить, что фосфатные добавки наиболее существенно ускоряют реакции гидратации с меньшим экзотермическим эффектом (с участием силикатов кальция: теплота гидратации 500 кДж/моль Ca_3SiO_5 и 260 кДж/моль Ca_2SiO_4 [2]), а азотнокислый кальций ускоряет более экзотермические реакции (с участием алюмината и алюмоферрита кальция: 865 – 1090 и примерно 419 кДж/моль, соответственно [2]). При этом на основе силикатных соединений формируется гель и образуются тоберморитоподобные фазы разной степени кристалличности и основности ($xCaO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$, которые принято [1 – 4] обозначать CSH(I), CSH(II) или CSH(A), CSH(B)), а на основе алюминатных и алюмоферритных соединений формируется гидрогранат состава $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, гидроалюминатные AF_m и AF_t фазы.

Индексы m и t в гидроалюминатных фазах отвечают понятиям моно и три, которые характеризуют повторяемость портландитоподобных слоев в их кристаллических решетках. Вероятность образования кубических кристаллов гидрограната мала из-за его термодинамической стабильности выше 25 °C [1], а температуры реакционного взаимодействия не превышают 21,2 °C (рис. 4).

Поэтому, во втором периоде гидратации (до $\tau = 15$ мин) характерным является синтез AF_t и AF_m фаз, чему в наибольшей мере способствует добавка НК. Эти фазы кристаллизуются в гексагональной и тригональной сингониях, где крупные катионы Ca^{2+} располагаются в середине пакетов из OH^- -групп.

Кристаллохимическую основу AF_m фаз составляют группировки [1] $[Ca_2Al(OH)_6]^+$, а AF_t фаз – $[Ca_3Al(OH)_3 \cdot 12H_2O]^{3+}$.

Вероятность их синтеза зависит от соотношения OH^-/Ca^{2+} :

- если меньше 2, то Ca^{2+} и Al^{3+} разделены в отдельные слои столбчатой структуры и образуются эттрингитоподобные кристаллы AF_t фаз с игольчатым габитусом;

- если отношение от 2 до 3, то часть Ca^{2+} занимает в портландитовых слоях позиции Al^{3+} , что определяет кристаллическую гексагональную упаковку AF_m фаз. AF_m фазы структурно подобны двойным гидроксидом $[(Me^{2+})_{1-x} (Me^{3+})_x(OH)_2] \cdot [xX \cdot nH_2O]$, в которых третья часть Ca^{2+} может быть замещена на катионы Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и т.п., а анионами могут быть [1]: одновалентные анионы $X = OH^-, Cl^-, Br^-, NO_3^-, ClO_4^-$; двухвалентные анионы $X = 0,5 [CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-},$

CrO_4^{2-}] и даже трехвалентные комплексные катионы, например, $X = 1/3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Важно отметить, что тонкие игольчатые кристаллы эттрингитоподобных фаз способны в более поздние периоды гидратации перекристаллизовываться в менее низкоосновные гексагональные гидроалюминаты кальция и твердые растворы на их основе (AF_m фазы), а также в кубический $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Такая перекристаллизация до начала схватывания цементного теста не вызывает технологически негативных эффектов, но по мере набора прочности цементного камня может значительно увеличить его пористость, обусловить усадочные деформации и понизить прочность.

В основе перекристаллизационных процессов такого типа лежит значительное различие катионных радиусов Ca^{2+} и Al^{3+} , что обуславливает возможность стабилизации эттрингитоподобных кристаллических фаз за счет частичного замещения анионных группировок OH^- на CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_3^- и т.п., которые способны уменьшить размерную несокомпенсированность в портландитоподобных слоях.

Именно этим обстоятельством обусловлено аномальное (не аддитивное по отношению к слагающим ингредиентам) влияние добавки НКФН на изменение электрокинетических параметров во втором периоде гидратации, особенно характерное при $\tau = 90$ и 105 мин (рис. 1 – 3).

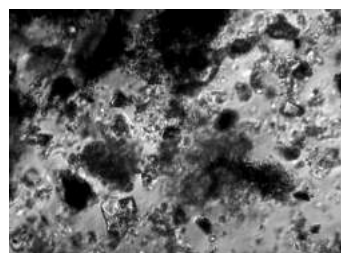
Повышенная способность к образованию гидратных кристаллов смешанного типа обусловлена

наиболее разнообразным набором катионных и анионных групп в добавке НКФН, что проявляется в ранние сроки гидратации, не вызывает упругих напряжений и сопровождается затратами тепловой энергии (рис. 5) на стабилизацию эттрингитоподобных фаз.

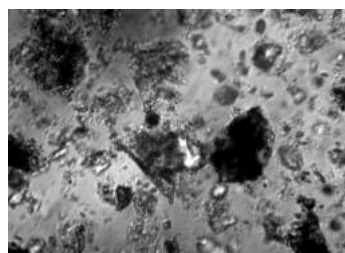
Кроме того, стабилизация эттрингитоподобных фаз со смешанным составом анионной подрешетки и высоким содержанием связанной воды способствует снижению значений pH реакционной системы (рис. 1), что создает условия для продления высокой гидратационной активности всех компонентов и полноты протекания дальнейших кристаллизационных процессов.

Микроструктура образцов цементного камня с исследованными добавками имеет лишь незначительные различия (рис. 6).

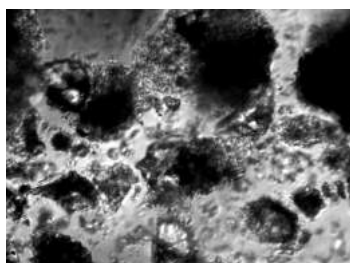
Основную массу исследованных петрографических проб составляет полупрозрачная криптокристаллическая масса и густой сросток из мелких (< 4 мкм) кристаллов неправильной формы, оптически не ориентированных, что придает материалу образца тонкомозаичное погасание и позволяет их идентифицировать как портландит и вторичный кальцит. В межкристаллическом пространстве отмечаются многочисленные скрученные тонкопленочные и нитевидные образования, морфологические особенности которых указывают на их принадлежность к наполовину закристаллизованным тоберморитам (CSH(I) , CSH(II)) и эттрингитоподобным фазам.



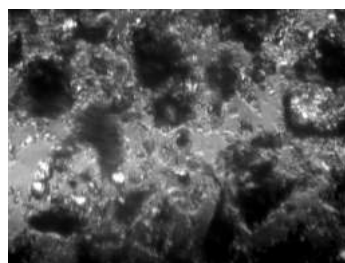
а



б



в



г

Рис. 6 – Микроструктура цементного камня в возрасте 28 суток (увеличение $\times 480$): а – НК, б – ГМФН, в – ТПФН, г – НКФН.

Игольчатый габитус кристаллов и наличие нитевидных форм более характерно в пробах (рис. 6).

Во всех образцах присутствуют в небольших количествах исходные кристаллические фазы портланд-

цемента – Ca_3SiO_5 и Ca_2SiO_4 , окаймленные плотным и более темным (бурым) веществом – гидроалюмоферриты кальция. Кроме того, изредка присутствуют слабо перерожденные зерна ферритов и алюмоферритов кальция (в более значительном количестве в образцах с добавкой ТПФН (рис. 7)).

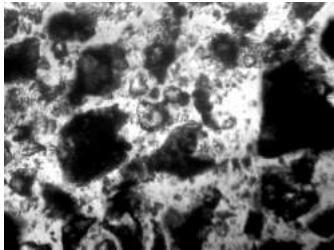


Рис. 7 – Реликтовые зерна ферритов и алюмоферритов в цементном камне с добавкой ТПФН (увеличение $\times 480$, 28 суток).

Вторичный кальцит в пробах наблюдается в виде отдельных зерен размером до 6 мкм и, редко, в виде скоплений до 20 мкм.

Хорошо развитых кристаллических граней во всех образцах не отмечалось, обычными являются округлые формы частиц и их агломератных процессов. Высокое двупреломление и мелкозернистость кристаллов вторичного карбоната кальция часто перекрывают и маскируют другие продукты гидратации, что характерно для идентифицируемых кристаллов [10].

Поверхности скола образцов цементного камня с исследуемыми добавками (рис. 8 – 11) проходят через

наименее прочные структурные элементы, результатом чего является вскрытие значительного количества пор, зерен вторичного кальцита (светлые точечные вкрапления) и их скоплений.

Вместе с тем, отмечается плотная мелкозернистая структура материала всех образцов с неравномерно распределенными порами (в цементном камне с добавками ГМФН и ТПФН (рис. 10 и рис. 11)).

В отличие от образцов с добавкой НКФН (рис. 8), на изломе образцов с добавкой НК отмечались участки с извилистым характером пор (рис. 9, а), располагающиеся на значительной площади.

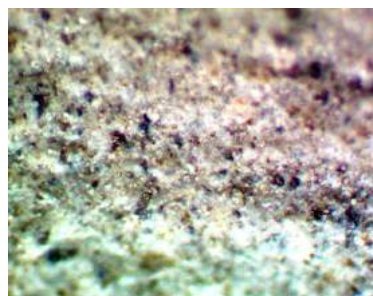
В образцах с добавкой ГМФН наблюдалось (по сравнению с НКФН и НК) большее число пор (преобладающий размер около 6 мкм), основное их количество имеет изометрическое сечение, однако, встречаются и отдельные более крупные поры (до 30 мкм) с характерным округлым сечением (рис. 10 б). Внутренняя часть поверхности таких пор в неполной мере заполнена тоберморитоподобными частично закристаллизованными фазами.

В образцах с добавкой ТПФН подобные поры встречаются в большем количестве и даже отмечаются области их скоплений (рис. 11, в).

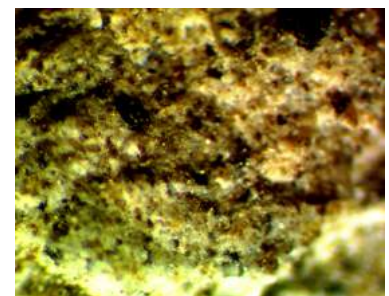
Кроме того, в образцах цементного камня с добавкой ТПФН отмечена очень крупная пористая пора (90 мкм диаметром), сечение которой близко к идеальной окружности (рис. 12, б).



а

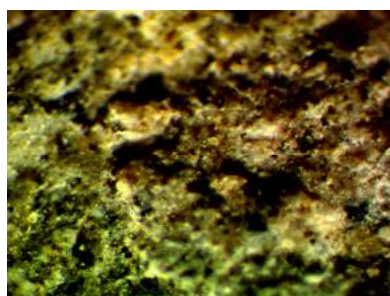


б

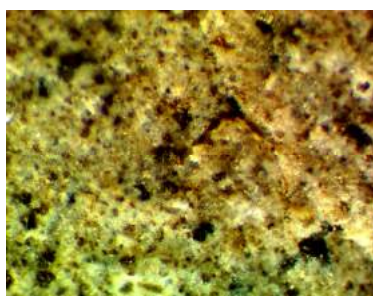


в

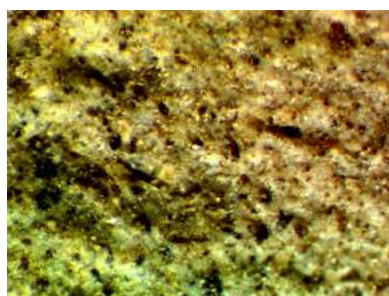
Рис. 8 – Скол образца цементного камня с добавкой НКФН (28 суток): а, б, в – различные участки поверхности скола.



а



б



в

Рис. 9 – Скол образца цементного камня с добавкой НК (28 суток): а, б, в – различные участки поверхности скола.

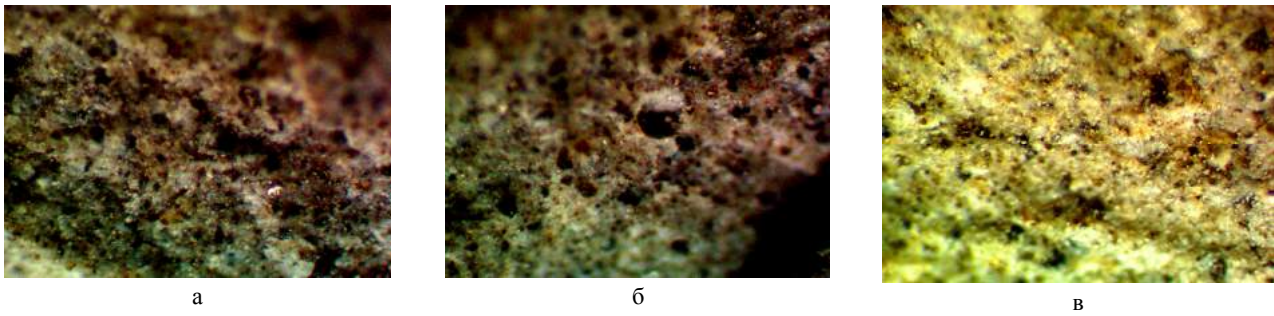


Рис. 10 – Скол образца цементного камня с добавкой ГМФН (28 суток): а, б, в – различные участки поверхности скола.

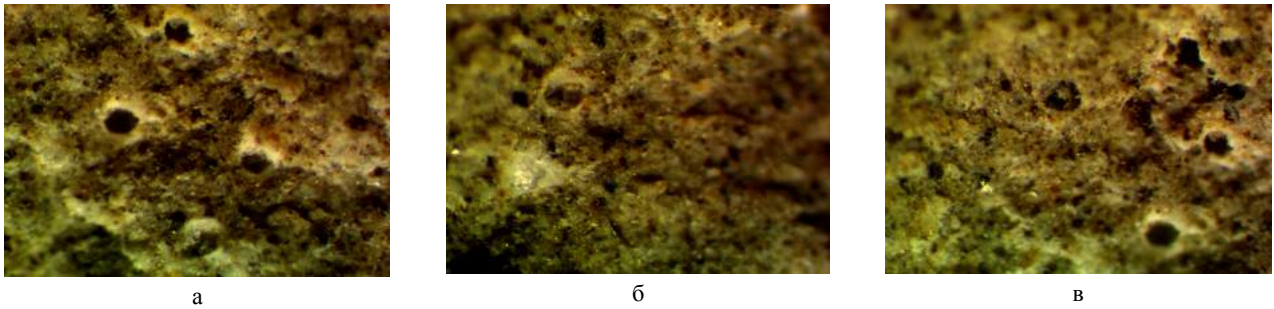


Рис. 11 – Скол образца цементного камня с добавкой ТПФН (28 суток): а, б, в – различные участки поверхности скола.

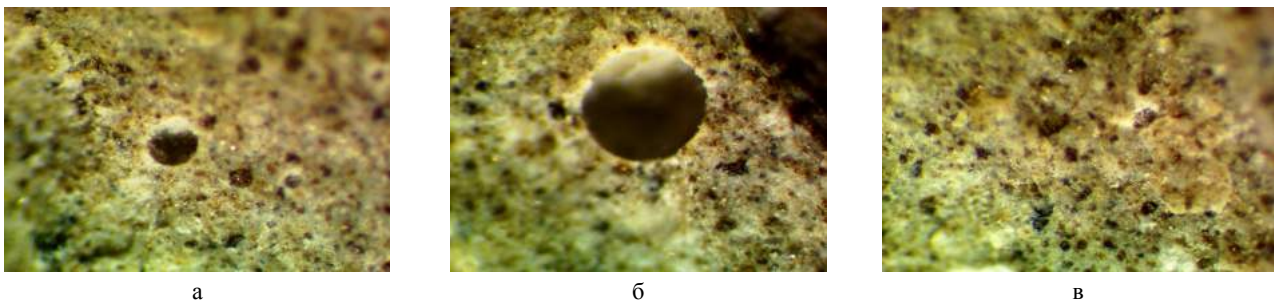


Рис. 12 – Характерная пористость в цементном камне с добавкой ТПФН (28 суток): а, б, в – различные участки поверхности скола.

Выводы.

Выполненный комплекс исследований по установлению кинетики изменения концентрации OH^- ионов, окислительно-восстановительного потенциала и pH среды в системе “портландцемент – вода – добавка” позволил установить закономерности и особенности влияния каждой из добавок на процессы гидратационного структуро- и фазообразования в портландцементном тесте в ранние сроки твердения.

Обнаруженные эффекты в кинетическом поведении электрокинетических параметров реакционной системы предоставляют технологам дополнительные возможности в направленном регулировании синтеза заданной комбинации кристаллогидратных фаз, роста кристаллов с желательной морфологией, а также обеспечении стабилизации структурно-неустойчивых твердых растворов с повышением плотности и прочности цементного камня.

Изучение особенностей взаиморасположения отдельных фаз в кристаллогидратных сростках цементного камня, а также характера пористости его микро-

структуры подтверждает наличие общих качественных корреляций с поведением электрокинетических параметров исследуемых систем, аппроксимируемых на более поздние сроки твердения цементного камня.

Список литературы

1. Рунова Р. Ф. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження у будівництво: монографія / [Р. Ф. Рунова, В. І. Гоц, І. І. Назаренко та ін.]. – К.: УВПК “ЕксОб”, 2008. – 360 с.
2. Кузнецова Т. В. Физическая химия вяжущих материалов: учебник для хим.-технол. спец. вузов / Т. В. Кузнецова, И. В. Кудряшов, В. В. Тимашов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
3. Шмитько Е. И. Химия цемента и вяжущих веществ: учебное пособие / Е. И. Шмитько, А. В. Крылова, В. В. Шаталова. – Воронеж: Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т, 2005. – 164 с.
4. Плугин А. Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: в 3-х т. / [А. Н. Плугин, А. А. Плугин, О. А. Калинин и др.]; под ред. А. Н. Плугина. – К.: Наукова думка, 2012. – Т. 2. Теория твердения портландцемента. – 224 с.
5. Шабанова Г. Н. Оптимизация вида и количества комплексной добавки, повышающей прочностные характеристики портландцементного камня / [Г. Н. Шабанова, В. Н. Шу-

- мейко, И. М. Рыщенко и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – Вип. 53(1095). – С. 153 – 160.
- Инсли Г. Микроскопия керамики, цементов, стекол, шлаков и формовочных песков / Г. Инсли, В. Д. Фрешетт // Пер. с англ. З. М. Ларионовой; под ред. В. В. Лапина. – М.: Гос. изд. лит. по строит., архитект. и строймат., 1960. – 298 с.
 - Рабинерсон А. К. Проблемы коллоидной химии: Стабилизирующие коллоидные слои. Устойчивость. Сверхмицеллярные структуры / А. К. Рабинерсон. – Л.: ОНТИ Химтеорет, 1937. – 379 с.
 - Льюис У. Химия коллоидных и аморфных веществ (теория и приложения) / У. Льюис, Л. Скуайрс, Дж. Брутон // Пер. с англ. Н.И. Никурашиной; под ред. С. А. Гликмана. – М.: Гос. изд-во иностранной литературы, 1948. – 535 с.
 - Рыбьев И. А. Строительное материаловедение: учебное пособие / И. А. Рыбьев. – М.: Изд-во Юрайт, 2012. – 701 с.
 - Винчелл А. Н. Оптические свойства искусственных минералов / А. Н. Винчелл, Г. Винчелл // Пер. с англ. Н. Н. Курцевой, Н. И. Овсянниковой; под ред. В. В. Лапина. – М.: «Мир», 1967. – 526 с.
- References (transliterated)**
- Runova R. F., Hots V. I., Nazarenko I. I., Sivko V. Y., Shilyuk P. S. *Konstruktivni materialy novoho pokolinnya ta tekhnolohiyi yikh vprovadzheniya u budivnytstvo* [A new generation of construction materials and technologies of their application in construction]. Kyiv, UVPK “EksOb”, 2008, 360 p.
 - Kuznecova T. V., Kudrjashov I. V., Timashov V. V. *Fizicheskaja himija vjazhushhih materialov* [Physical chemistry of binders]. Moscow, Vysshaja shkola, 1989, 384 p.
 - Shmit'ko E. I., Krylova A. V., Shatalova V. V. *Himija cementa i vjazhushhih veshhestv: uchebnoe posobie* [Chemistry of cement and binders]. Voronezh, Voronezh. gos. arh.-stroit. un-t, 2005, 164 p.
 - Plugin A. N., Plugin A. A., Kalinin O. A., Miroshnichenko S. V., Plugin D. A., Kaganovskij A. S., Plugin Al. A., Gradoboev O. V. *Osnovy teorii tverdenija, prochnosti, razrushenija i dolgovечnosti portlandcementsa, betona i konstrukcij iz nih: v 3-h t. T. 2. Teorija tverdenija portlandcementsa* [The hardening, strength, destruction and longevity theory basics of Portland-cement, concrete and their constructions: 3 Vols. Vol. 2 The Portland-cement hardening theory]. Kiev, Naukova dumka, 2012, 224 p.
 - Shabanova G. N., Shumejko V. N., Ryshhenko I. M., Mirgorod O. V., Ligezin S. L. *Optimizacija vida i kolichestva kompleksnoj dobavki, povyshajushhej prochnostnye karakteristiki portlandcementnogo kamnja* [The complex additive kind and amount optimization that improves the strength properties of Portland - cement stone] // *Visnyk NTU “KhPI”* [Bulletin of the National Technical University “KhPI”]. Kharkiv: NTU «KhPI» Publ., 2014, no. 53, pp. 153 – 160.
 - Insley H., Frechette V. D. *Microscopy of Ceramics and Cements. Including Glasses, Slags, and Foundry Sands*. New York, Academic Press, 1955. 282 p. (Rus. ed.: Insli G., V. D. Freshett *Mikroskopiya keramiki, cementov, stekol, shlakov i formovochnyh peskov*. Moscow, Gos. izd. lit. po stroit., arhitekt. i strojmat. Publ., 1960. 298 p.).
 - Rabinerson A. K. *Problemy kolloidnoj himii: Stabilizirujushhie kolloidnye sloi. Ustojchivost'. Sverhmiceljarnye struktury* [The problems of colloid chemistry: The colloidal stabilizing layers. Sustainability. Super micellar structures]. Leningrad, ONTI Himteoret, 1937, 379 p.
 - Lewis Warren K., Squires Lombard, Broughton Geoffrey. *Industrial chemistry of colloidal and amorphous materials*. New York, Macmillan Compony, 1943, 540 p. (Rus. ed.: L'juis U., Skuajrs L., Bruton Dzh. *Himija kolloidnyh i amorfnyh veshhestv (teorija i prilozhenija)*. Moscow, Gos. izd-vo inostrannoj literatury Publ., 1948, 535 p.).
 - Ryb'ev I. A. *Stroitel'noe materialovedenie* [Construction Materials Science]. Moscow, Izd-vo Jurajt, 2012, 701 p.
 - Winchell Alexander Newton, Winchell Horace. *The microscopical characters of artificial inorganic solid substances: optical properties of artificial minerals*. New York and London, Academic Press, 1964. (Rus. ed.: Vinchell A. N., Vinchell G. *Opticheskie svojstva iskusstvennyh mineralov*. Moscow, Mir Publ., 1967, 526 p.)

Посмунила (received) 07.12.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Електрокінетичні і мікроструктурні особливості гідратації портландцементу в присутності добавок у воді замішування / В. М. Шумейко, Г. М. Шабанова, С. М. Логвінков, А. М. Корогодська, А. О. Нагорний // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 35 (1207). – С. 14 – 24. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Электрокинетические и микроструктурные особенности гидратации портландцемента в присутствии добавок в воде затворения / В. Н. Шумейко, Г. Н. Шабанова, С. М. Логвинков, А. Н. Корогодская, А. О. Нагорный // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 35 (1207). – С. 14 – 24. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Electrokinetic and microstructure features of Portland-cement hydration in the presence of additives into the tempering water / V. N. Shumejko, G. N. Shabanova, S. M. Logvinkov, A. N. Korohodska, A. O. Nagorniy // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2016. – No 35 (1207). – P. 14 – 24. – Bibliogr.: 10 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Шумейко Віта Миколаївна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: shum-vita@ukr.net

Шумейко Віта Николаевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», младший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: shum-vita@ukr.net

Shumeyko Vita Nikolaevna – National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Junior Research at the Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel: (057)707-60-51; e-mail: shum-vita@ukr.net

Шабанова Галина Миколаївна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», головний науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

Шабанова Галина Николаевна – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», главный научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

Shabanova Galina Nikolaevna – Doctor of Technical Sciences (Dr. Sc.), Full Professor, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Chief Researcher at the Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

Логвінков Сергій Михайлович – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, завідувач кафедри технології, екології та безпеки життєдіяльності; тел.: (057) 758-77-08; e-mail: Sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua

Логвинков Сергей Михайлович – доктор технических наук, старший научный сотрудник, Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеця, заведующий кафедрой технологии, экологии и безопасности жизнедеятельности; тел.: (057) 758-77-08; e-mail: Sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua

Logvinkov Sergey Mikhailovich – Doctor of Technical Sciences (Dr. Sc.), Senior Researcher, Simon Kyznets Kharkov National University of Economics, Head at the Department of Technology, Ecology and Safety of Vital Activity; tel: (057) 758-77-08; e-mail: Sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua

Корогодська Алла Миколаївна – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net

Корогодская Алла Николаевна – доктор технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net

Korohodska Alla Nikolaevna – Doctor of Technical Sciences (Dr. Sc.), National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Senior Researcher at the Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net

Нагорний Андрій Олегович – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: nagorniy@profkom-khpi.org

Нагорный Андрей Олегович – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057) 707-60-51; e-mail: nagorniy@profkom-khpi.org

Nagorniy Andriy Olegovich – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Associate Professor at the Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057) 707-60-51; e-mail: nagorniy@profkom-khpi.org

УДК 622.793.5; 669.2

О. О. ДОЦЕНКО, М. В. БАБАЄВ**ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ОЧИСТКИ ШАХТНИХ ВОД ШАХТИ
«ЛЮБЕЛЬСЬКА» № 1-2**

Вивчені існуючі методи демінералізації шахтних вод. Висвітлені переваги технології опріснення води зворотним осмосом. Визначені технічні й економічні переваги метода зворотно осмотичного знесолення води. Наведена коротка характеристика комплексу демінералізації шахтної води, її технології, яка побудована за блоковим принципом та повинна забезпечувати безвідходне виробництво. Проведені аналіз і оцінка потенційного впливу комплексу демінералізації шахти «Любельська» № 1-2 на поверхневі та підземні води. Надано рекомендації щодо збереження екологічної рівноваги в районі функціонування шахти.

Ключові слова: шахтні води, комплекс демінералізації, метод зворотного осмосу, блоковий принцип, шлам реагентного пом'якшення, безвідходна технологія.

Изучены существующие методы деминерализации шахтных вод. Освещены преимущества технологии опреснения воды обратным осмосом. Определены технические и экономические преимущества метода обратно осмотического обессоливания воды. Приведена краткая характеристика комплекса деминерализации шахтной воды, ее технологии, которая построена по блочному принципу и должна обеспечивать безотходное производство. Проведены анализ и оценка потенциального воздействия комплекса деминерализации шахты «Любельская» № 1-2 на поверхностные и подземные воды. Даны рекомендации по сохранению экологического равновесия в районе функционирования шахты.

Ключевые слова: шахтные воды, комплекс деминерализации, метод обратного осмоса, блочный принцип, шлам реагентного умягчения, безотходная технология.

We studied the existing methods of demineralization of mine waters. It highlights the advantages of the technology of desalination by reverse osmosis. To determine the technical and economic advantages of the method back to osmotic desalination. A brief description of the complex mine water demineralization, its technology, which is built on a block basis and must ensure waste-free production. The analysis and assessment of the potential impact of complex demineralization of mine "Lubel'ska" N° 1-2 in the surface water and groundwater. The recommendations for the conservation of the ecological balance in the area of the mine operation.

Complex technology of demineralization of mine waters, based on the use of reverse osmosis in conjunction with the method of evaporation, provides waste-free, environmentally friendly cleaning system highly mineralized drainage water. Based on the composition and nature of the planned works, it is possible to distinguish the following main types of potential impacts of the negative nature of the environment: air – emissions technology vehicles during the construction period, and from the locomotive - in the period of operation; emissions of water vapor; boiler emissions from coal combustion; hydrosphere – possible negative impact on the underground water by filtration costs in places of accumulation of mine water.

Expected positive impact on the surface water on hydrochemical and hydrological regimes channel "Butynsky" and rivers Ratha, a row of ponds in the region of the central production site of mine "Lubel'ska" N° 1-2, a result of the receipt of fresh water in the operational period of the complex demineralisation. The functioning of the projected objects to the work of all utilities in the nominal mode will preserve the ecological balance in the area of accommodation and do not have a negative impact on soil, vegetation, air, water and other environmental components.

Keywords: mine water, the complex of demineralization, reverse osmosis method, block principle, slurry reagent softening, non-waste technology.

Вступ. Одним з джерел наповнення сировинного ринку України вугіллям високої якості є будівництво нових, сучасних шахт.

Однією з таких буде шахта «Любельська» № 1-2, будівництво якої почалося в 2008 на території Жовківського району Львівської області. Це перспективна і високоефективна шахта держави.

На цій шахті видобуватимуть в півтора рази більше вугілля, ніж всі нині діючі вуглевидобувні підприємства Західної України.

Після введення в дію шахти «Любельська» № 1-2, держава крім економічного ефекту отримає значний соціальний ефект, це більше 2,0 тисяч додаткових робочих місць з високим рівнем заробітної плати.

Разом з тим, процеси вуглевидобутку супроводжуються утворенням значних обсягів шахтних вод, які характеризуються високою мінералізацією в зале-

жності від літологічного складу порід покрівлі і підшви робочих вугільних пластів (горизонтів).

Основним і характерним показником складу шахтних вод є мінералізація, обумовлена вмістом хлоридів, сульфатів, кальцію, магнію, натрію і бактеріальне забруднення. Традиційно шахтні води відводяться в річки. Основною технологією їх підготовки перед скиданням в даний час є хлорування, відстоювання і освітлення в ставках-відстійниках [1].

Загальний вплив гірничого виробництва на водні ресурси здійснюється через складні й різноманітні процеси порушення підземної гідросфери та зміни режиму підземних і поверхневих вод. Основний результат такого впливу на підземні води виражається у порушенні природного водообміну, втраті запасів при формуванні водопритоку у гірські вироблення й у переводі підземного стоку вже в забрудненому виді в

поверхневий, у процесі шахтного водовідливу. Частина підземних вод губиться на випар з технічних вододім і відкритих водних поверхонь, які штучно створюються при затопленні й підтопленні території в результаті їхнього підробітку й просідання [2].

Основними факторами впливу виробничої діяльності шахт, на режим природних вод є: власне ведення самих гірничих робіт і відходи виробництва: породний відвал та шахтні води.

Виділяються дві основні групи шахтних вод: хлоридно-натрієві, мають, як правило, вміст солі понад 7 г/дм^3 (3,3 %) і сульфатно-хлоридно-натрієві води з різними співвідношеннями сульфату і хлориду натрію, що мають солеміст до 7 г/дм^3 (96,5 %). Кожна з цих груп вимагає особливої технології обробки.

Результати попередніх багаторічних досліджень показали, що в залежності від етапів будівництва та експлуатації шахт, концентрації забруднюючих речовин в шахтних водах перевищують встановлені нормативи і створюють підвищену екологічну небезпеку в місцях їх скидання в річки-приймачі.

Екологічно й економічно обґрунтовані рішення щодо розвитку вугледобувної промисловості регіону повинні гарантувати екологічну безпеку населення, сприятливі умови проживання, мінімальну шкоду природному середовищу, впровадження сучасних технологій при стійкому соціально-економічному розвитку території.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. В даний час розпочато підготовчий період будівництва шахти «Любельська» № 1-2 Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну України.

За попередніми опрацюваннями максимальні водоприпливи при розробці родовищ очікуються в обсязі до $300 \text{ м}^3/\text{год}$. Прогнозована мінералізація вод буде перебувати в межах 20 г/дм^3 , досягаючи в окремі періоди експлуатації $32,0 \text{ г/дм}^3$.

Скидання шахтних вод у водні об'єкти (р. Рата – ліва притока 1-го порядку р. Західний Буг) з такими показниками не представляється можливим. Закачування мінералізованих вод в глибокі водоносні горизонти також неприйнятна, оскільки сприятливі геологічні структури в радіусі 100 км відсутні [3].

Таким чином, однією з серйозних проблем при відпрацюванні Любельського вугільного родовища є утилізація шахтних вод.

З метою вирішення зазначеної проблеми в Інституті Проблем машинобудування Національної Академії Наук України за ініціативи та безпосередньої участі Науково-дослідної установи «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем» для шахти «Любельська» № 1-2 розроблена безвідходна техноло-

гія демінералізації шахтних вод, яка дозволяє отримати товарні мінеральні продукти або напівфабрикати для інших виробництв.

Для усунення шкідливого впливу мінералізованих стічних вод на природні водойми на практиці застосовується ряд заходів, в тому числі будівництво ставків-накопичувачів і ставків-випарників, регульований скид в водотоки, максимальне використання на виробничі потреби підприємств вугільної та інших галузей промисловості, а також в сільському господарстві [4, 5]. Однак застосовувані методи недостатньо ефективні. Радикальне вирішення проблеми знешкодження мінералізованих вод, особливо з солемістом понад $2 - 3 \text{ г/дм}^3$, полягає в будівництві демінералізаційних установок з комплексною переробкою розсолів, які утворюються, на товарні солепродукти.

Зниження солемісту води до лімітів ДержСанПіН № 383 «Вода питна» або до концентрації близької до вмісту солей у дистильованій воді називають відповідно опрісненням і знесоленням.

На підставі вивчення світового досвіду та виконання науково-дослідних робіт визначено основні способи демінералізації і область їх застосування:

- електродіаліз – солеміст $2 - 7 \text{ г/дм}^3$ (96,5 % обсягу мінералізованих вод);
- зворотний осмос – $7 - 20 \text{ г/дм}^3$ (2 %);
- дистиляція – більше 20 г/дм^3 (1,5 %).

Існуючі методи опріснення й знесолення води підрозділяють на дві основні групи: зі зміною й без зміни агрегатного стану води [6]. До першої групи методів відносять дистиляцію, нагрівання води понад критичну температуру ($350 \text{ }^\circ\text{C}$), заморожування, газогідратний метод; до другого – іонообмін, електродіаліз, зворотний осмос (гіперфільтрацію), ультрафільтрацію, екстракцію й ін.

Найпоширеніші в практиці – дистиляція, іонообмін, електродіаліз і зворотний осмос [7].

Переваги технології опріснення води зворотним осмосом. Зазвичай, вхідна шахтна вода має солеміст, що багаторазово перевищує вимоги до очищеної води. З вище перерахованих методів знесолення води, єдиним технічно й економічно доцільним є метод зворотно осмотичного знесолення води.

Застосування мембранної технології на основі методу зворотного осмосу має цілий ряд переваг, які полягають в наступному:

1. Вода не перетерплює фазових перетворень (випари або замерзання), що забезпечує низьку енергоємність способу, у порівнянні з відомими методами її демінералізації.
2. Висока селективність поліамідних мембран (96 – 99,8 %).

3. Низькі експлуатаційні витрати.
4. Простота технологічної схеми.
5. Технічно простий контроль якості очищеної води.

6. Екологічність способу досягається завдяки тому, що, по-перше, вторинний продукт не складається й не вимагає переробки, а зливається в накопичувальний бак і підлягає переробці – випарюванню; по-друге, потребується невелика кількість реагентів (типу NaCl, NaOH, HCl, H₂SO₄), що застосовуються для регенерації мембран, а отже, немає проблеми щодобової обробки великих об'ємів регенераційних розчинів (як після іонного обміну), які небезпечно забруднюють навколишнє середовище. Крім того, відсутні витрати на придбання реагентів [8].

7. Має місце повна бактерицидна обробка води завдяки сполученню схем демінералізації води і її знезараження за рахунок малості діаметра пор мембран, що не пропускають бактерії. Однак при подачі води у водогінні мережі необхідно додатково проводити знезараження води.

Мета роботи. У зв'язку з цим перспективним і актуальним напрямком є розробка технічних рішень, спрямованих на удосконалення підготовки шахтних вод перед скиданням і тим самим – на поліпшення екологічного стану підземних і поверхневих вод в районах функціонування вугледобувних шахт. Важливо також виконувати оцінку потенційного впливу на стан навколишнього природного середовища в районі розміщення комплексу демінералізації шахтних вод, який проектується. Одним із найважливіших і актуальних завдань при цьому є контроль стану і за-

хист компонентів природного середовища, а особливо – поверхневих вод та підземних вод.

Основний матеріал. Характеристика комплексу демінералізації шахтної води як споживача природних ресурсів. Проектований комплекс призначений для демінералізації шахтної води з одержанням прісної води з мінералізацією 0,1 г/дм³, що відповідає за основними показниками ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая», а також попутних продуктів:

- десятиводного сульфату натрію (мірабіліту);
- технічного хлористого натрію;
- шламу коагуляції й реагентного пом'якшення сировини для цементної промисловості.

Комплекс розрахований на переробку 150 м³/год вихідної шахтної води, прогнозні показники якої наведені в таблиці 1.

Технологія комплексу демінералізації шахтної води забезпечує безвідходне виробництво, побудована за блоковим принципом і включає:

1. блок попередньої підготовки;
2. блок коагуляції і першого освітлювання;
3. блок реагентного зм'якшування;
4. блок фільтрування;
3. блок реагентного зм'якшування;
4. блок фільтрування;
5. блок зворотно осмотичного знесолення;
6. блок випаровування і кристалізації солей.

Орієнтовні розрахункові показники якості води (при температурі 6 °С) наведені в таблиці 2, при більш високій температурі знесолення буде відбуватися ефективніше.

Таблиця 1 – Уточнений прогноз хімічного складу дренажної води шахти «Любельська» № 1-2

Період експлуатації шахти	Приток води, м ³ /год			Підсумок прогнозу						
	Q	Q ₁	Q ₂	K, г/дм ³	HCO ₃ ⁻ , мг/дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	Cl ⁻ , мг/дм ³	Na ⁺ + K ⁺ , мг/дм ³	Ca ²⁺ , мг/дм ³	Mg ²⁺ , мг/дм ³
Початковий	145,5	90,9	54,6	18,7	238,2	1909,8	9123,5	5465,0	891,4	327,4
Стабільний приток води	132,8	49,8	83,0	11,7	346,2	1181,5	5569,8	3394,7	557,5	211,4
Початковий, мекв./дм ³	300,693A/309,462K			0,508	3,903	39,788	257,0	237,609	44,57	27,283
Стабільний, мекв./дм ³	187,186A/193,088K			0,315	5,675	24,615	156,896	147,596	27,88	20,958

З екологічної та економічної доцільності в якості найкращої передбачено використання безвідходної технології демінералізації шахтної води.

Попередня обробка води полягає в обробці її повітрям та наступній витримці у ставку-відстійнику шахтної води. На цій стадії утворюється твердий відхід у вигляді шламу накопичувального басейну.

Кількість й якісний склад цих відходів, що виванта-

жують із накопичувального басейну, можуть бути оцінені після проходки стовбура шахти й появи реальної води з механічними й нестабільними домішками. Місткість ставка-відстійника шахтної води обрано з розрахунку накопичення осаду за весь термін експлуатації шахти.

Кількість й якісний склад цих відходів, що вивантажують із накопичувального басейну, можуть бути оцінені після проходки стовбура шахти й появи реальної води з

механічними й нестабільними домішками. Місткість ставка-відстійника шахтної води обрано з розрахунку накопичення осаду за весь термін експлуатації шахти.

З метою вилучення з води органічних домішок та комплексних водорозчинних сполук заліза передбачена коагуляційна обробка води сполуками алюмінію.

Таблиця 2 – Розрахункові показники шахтної води до й після знесолення

Стадія тех. процесу		pH	Жорст., мг-екв./дм ³	SO ₄ ²⁻ , мг-екв./дм ³	Cl ⁻ мг-екв./дм ³	Na ⁺ + K ⁺ , мг-екв./дм ³	Ca ²⁺ , мг/дм ³	Mg ²⁺ , мг/дм ³
Після содо-вапняного пом'якшення	145,5	12	1,5	39,788	257,0	304,057	20,0	24,0
	132,8	12	1,5	24,615	156,896	185,913	20,0	24,0
Після нейтралізації	145,5	4,3	0,1	41,188	257,0	304,057	20,0	24,0
	132,8	4,3	0,1	26,015	156,896	185,913	20,0	24,0
Пермеат зворотного осмосу	48,5	4,8	–	0,1405	3,52	3,68	0,052	0,063
	44,3	4,8	–	0,1405	3,52	3,68	0,052	0,063
Концентрат зворотного осмосу	97	4,1	0,15	62,8	393,5	452,3	30,7	37,4
	88,5	4,1	0,15	36,92	235,34	221,4	30,7	37,4

На стадії коагуляційного вилучення органічних речовин утворюється твердий відхід – шлам коагуляції. Він є першим діловим відходом. Його кількість можна оцінити після проходки шахтного стовбура й появи реальної води.

Потім вода піддається реагентному пом'якшенню. На стадії реагентного пом'якшення води утворюється твердий відхід – шлам реагентного пом'якшення. Кількість шламу становить 27,797 т/добу у початковий період роботи шахти й 16,343 т/добу у період стабільної роботи.

Таким чином, хімічне пом'якшення води супроводжується утворенням значної кількості другого виробничого відходу – шламу реагентного пом'якшення.

Очікуваний склад цього шламу:

- вологість – 35 %;
- гідроксид магнію – 10 %;
- карбонат кальцію – 55 %.

Шлам реагентного пом'якшення передбачається використовувати в якості сировини для цементного виробництва.

Стадія реагентного пом'якшення також супроводжується утворенням пилових викидів, що з'являються під час розвантаження кальцинованої соди та приготування вапняного молока. Розрахунок свідчить, що кількість вапняного пилу, що викидається з силосу, не перевищує 5 кг/рік, а максимальна концентрація у точці викиду складає 0,72 мг/м³. Кількість пилу кальцинованої соди, що викидається з відділення мокрого зберігання, з урахуванням заходів запобігання пилоутворенню, не перевищить 2 кг/рік. Викиди такого масштабу істотно не вплинуть на стан довкілля.

Для вилучення дрібних часток крейди та гідроксиду магнію воду піддають фільтруванню на зернистих фільтрах. На стадії фільтрування утворюється стічна вода, яка містить завислі частки карбонату

кальцію і гідроксиду магнію. Ця вода спрямовується на вхід освітлювача реагентного пом'якшення.

Підготовлена таким чином вода спрямовується на знесолення зворотним осмосом.

Цей процес супроводжується періодичним утворенням стічної води, яка представляє собою відпрацьовані розчини промивання зворотного осмотичних мембран. Цей стік містить хлориди натрію, кальцію, магнію й заліза, а також невеликі кількості триполіфосфату натрію й силікату натрію. Зазначений розчин скидають в промислову каналізацію, звідки повертають в ставок-відстійник вхідної шахтної води. Загальна кількість солей, що повертаються у ставок-відстійник шахтної води, не перевищить 100 кг/рік.

Не частіше одного разу за три роки проводиться заміна зворотного осмотичних мембран. Відпрацьовані мембрани разом з відпрацьованими картриджами фільтрів є твердими відходами. Вони здаються для утилізації на підприємство з переробки пластмасових відходів.

Концентрат зворотного осмосу спрямовується на стадію випарки-кристалізації. Результатом роботи блоку випарки-кристалізації є утворення ще двох виробничих твердих відходів – десятиводного сульфату натрію (мірабіліту) та хлориду натрію [9].

Ці відходи планується реалізувати на підприємства з виробництва скла (сульфат натрію) та у теплову мережу або на комунальні підприємства м. Львова (хлорид натрію).

Їх кількість складе: для десятиводного сульфату натрію 22 т/добу у початковий період роботи шахти та 16 т/добу у період стабільної роботи. Кількість хлориду натрію – 52,5 т/добу у початковий період роботи шахти й 29,253 т/добу у період стабільної роботи шахти.

Із ставка-накопичувача після змішування зворотні води шахти по напірному колектору відводяться в річку Рата, ліву притоку річки Західний Буг.

У технологічній схемі блоку випарки-кристалізації є холодильна машина.

Якщо вона зіпсується, для здійснення ремонту треба утилізувати аміак. Для цього існує установка поглинання аміаку.

Основним продуктом демінералізації є очищена незсолена вода в кількості до 150 м³/год.

За своїми хімічними показниками вона перевершує СНІП 4630-88 «Охрана поверхностных вод от загрязнения». Вода також загалом відповідає вимогам ДержСанПіН № 383 «Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання» за виключенням нормативів фізіологічної повноцінності (практично повна відсутність лужності, жорсткості та фторидів). Зазначену воду планується використати для задоволення всіх санітарно-технічних потреб шахти, а надлишок скидати після охолодження до 25 °С у басейн річки Рата. При цьому якість води в річці не тільки не погіршиться, а трохи покращиться.

Установка є споживачем значної кількості тепла – до 18 Гкал/ч (20,95 МВт). В остаточному підсумку, це тепло викидається в атмосферу у вигляді водяної пари.

Джерелом тепла є спалювання вугілля у котельні шахти. При цьому з котельні через димар додатково буде скидатися вуглекислота в кількості 82000 т/рік. Крім того, спалювання в котельні бурого вугілля або відходів коксівного вугілля з'явиться джерелом викиду в атмосферу чадного газу СО, оксидів азоту, а також значної кількості пилоподібних часток.

Таким чином, комплекс демінералізації шахтної води буде джерелом утворення викидів в атмосферу, скидання стічної води й твердих відходів.

Висновки.

Основними відходами демінералізації являється очищена демінералізована вода з мінералізацією 0,1 г/дм³, яка за хімічними показниками відповідає ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая», в кількості 150 м³/год.

Після задоволення всіх санітарно-технічних потреб шахти, залишки води, охолоджені до + 25 °С планується скидати в басейн р. Рата. При цьому якість води в річках буде значно покращуватися за рахунок розпріснення.

Технологія комплексу демінералізації шахтних вод, що ґрунтується на застосуванні зворотного осмосу у поєднанні з методом випарювання, буде забезпе-

чувати безвідходну, екологічно чисту систему очистки високомінералізованих шахтних вод.

Функціонування проектного об'єкту – комплексу по демінералізації шахтних вод з утилізацією розсолу для шахти «Любельська» № 1-2 (в період експлуатації шахти) – з роботою всіх інженерних комунікацій у номінальному режимі дозволить зберегти екологічну рівновагу в районі розміщення комплексу демінералізації.

Проектований об'єкт не буде чинити негативного впливу на ґрунт, рослинність, атмосферне повітря, водні ресурси й інші компоненти природного середовища.

Список літератури:

1. *Матлак Е. С.* Снижение загрязненности шахтных вод в подземных условиях / *Е. С. Матлак, В. Б. Малеев.* – К.: Техника, – 1991. – 136 с.
2. *Майдуков Г. Л.* Шахтная вода как природный ресурс / *Г. Л. Майдуков, М. Е. Григорюк* // Уголь Украины. – 2006. – № 12 – С. 22 – 28.
3. *Удалов И. В.* Оценка возможности захоронения шахтных вод шахты «Любельская» в глубокие непродуктивные водонесные горизонты / [*И. В. Удалов, Н. К. Маркина, Я. С. Маркина, Я. В. Яроха*] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2008. – № 39. – С. 77 – 85.
4. *Пилипенко А. Т.* Комплексная переработка шахтных вод / [*А. Т. Пилипенко, И. Т. Гороновский, В. Д. Гребенюк и др.*]; под ред. А.Т. Пилипенко. – К.: Техника, 1985. – 183 с.
5. *Резников Ю. Н.* Шахтные и карьерные воды: кондиционирование, использование, обессоливание и комплексная переработка / *Ю. Н. Резников, В. Г. Львов, В. В. Кульченко.* – Донецк: Изд-во «Каштан», – 2003. – 242 с.
6. *Матлак Е. С.* До питання про можливу зміну регіональних норм якості шахтних вод, що скидають, та особливості їх використання / *Е. С. Матлак, В. К. Костенко, О. В. Луньова* // Проблеми екології. – 2010. – № 1-2. – С. 46 – 50.
7. *Долина Л. Ф.* Сточные воды предприятий угольной промышленности и методы очистки / *Л. Ф. Долина.* – Донецк: 2000. – 190 с.
8. *Гребенкин С. С.* Физико-химические основы технологии деминерализации шахтных вод: монография / *С. С. Гребенкин, В. К. Костенко, Е. С. Матлак*; под общ. ред. В. К. Костенко. – Донецк: «ВИК». – 2008. – 287 с.
9. *Синяевский С. А.* О проблеме деминерализации шахтных вод / *С. А. Синяевский* // Уголь Украины. – 2010. – № 2 – С. 22 – 24.

References (transliterated)

1. *Matlak E. S., Maleev V. B.* *Snizhenie zagryaznennosti shakhtnykh vod v podzemnykh usloviyakh* [Reduced pollution of mine water in underground conditions]. Kiev, Tekhnika Publ., 1991, 136 p.
2. *Maydukov G. L., Grigoryuk M. E.* *Shakhtnaya voda kak prirodnyy resurs* [Mine water as a natural resource]. Ugol' Ukrainy, 2006, No 12, pp. 22 – 28.
3. *Udalov I. V., Markina N. K., Markina Ya. S., Yarokha Ya. V.* *Otsenka vozmozhnosti zakhoroneniya shakhtnykh vod shakhty «Lyubel'skaya» v glubokie neproduktivnye vodonosnye gorizonty* [Evaluation mine "Lubelska" possible burial mine water in deep aquifers unproductive]. Visnyk NTU "KhPI", 2008, No 39, pp. 77 – 85.

4. Pilipenko A. T., Goronovskij I. T., Grebenyuk V. D., Zapol'skij A. K., Kucheruk D. D., Maksin V. I., Rud' A. M., Zagorodnyuk A. K. *Kompleksnaya pererabotka shakhtnykh vod* [Complex processing of mine water]. Kiev.: Tekhnika Publ., 1985, 183 p.
5. Reznikov Yu. N., L'vov V. G., Kul'chenko V. V. *Shakhtnye i kar'ernye vody: konditsionirovanie, ispol'zovanie, obessolivanie i kompleksnaya pererabotka* [Mine and quarry water: air-conditioning, use, desalination and complex processing]. Donetsk, "Kashan" Publ, 2003, 242 p.
6. Matlak E. S., Kostenko V. K., Lun'ova O. V. *Do pitannya pro mozhlivu zminu regional'nikh norm yakosti shakhtnykh vod, shcho skidayut', ta osoblivosti ikh vikoristannya* [On the question of a possible change to the regulations governing the quality of mine water discharges, and especially their use] *Problemi ekologii*. [Ecological problems], 2010, No 1 – 2, pp. 46 – 50.
7. Dolina L. F. *Stochnye vody predpriyatiy ugol'noy promyshlennosti i metody ochistki* [Waste water of the coal industry and purification methods]. Donetsk, 2000, 190 p.
8. Grebenkin S. S., Kostenko V. K., Matlak E. S. *Fiziko-khimicheskie osnovy tekhnologii demineralizatsii shakhtnykh vod: monografiya* [Physical and chemical bases of technology of demineralization of mine waters: monograph]. Donetsk, «VIK» Publ., 2008, 287 p.
9. Sinyavskiy S. A. *O probleme demineralizatsii shakhtnykh vod* [On the problem of mine water demineralization]. *Ugol' Ukrainy*, 2010, No 2, pp. 22 – 24.

Надійшла (received) 09.12.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Екологічно безпечна технологія очистки шахтних вод шахти «Любельська» № 1-2 / О. О. Доценко, М. В. Бабаєв // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 25 – 30. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Экологически безопасная технология очистки шахтных вод шахты «Любельская» № 1-2 / О. О. Доценко, М. В. Бабаев // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 25 – 30. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Environmentally friendly cleaning technology of mine water mine "Lubel'ska» No 1-2 / O.O. Dotsenko, M.V. Babaev // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. – 2016. – No 35 (1207). – P. 25 – 30. – Bibliogr.: 9 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Доценко Олена Олександрівна – аспірант, науковий співробітник, Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», м. Харків; тел.: (067) 578-74-90; e-mail: lenochkadotsenko@mail.ru.

Доценко Елена Александровна – аспірант, научний сотрудник, Научно-исследовательское учреждение «Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем», г. Харьков; тел.: (067) 578-74-90; e-mail: lenochkadotsenko@mail.ru.

Dotsenko Elena Oleksandrivna – Postgraduate Student, Researcher, Research Institution "Ukrainian Scientific Research Institute of Ecological Problems", Kharkov; tel.: (067) 578-74-90; e-mail: lenochkadotsenko@mail.ru.

Бабаєв Михайло Вікторович – кандидат геолого-мінералогічних наук, старший науковий співробітник, Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», м. Харків; тел.: +38 (057) 702-15-89; e-mail: ekohydro@ukr.net.

Бабаев Михаил Викторович – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Научно-исследовательское учреждение «Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем», г. Харьков; тел.: +38 (057) 7021589; e-mail: ekohydro@ukr.net.

Babaev Mikhail Viktorovich – Candidate of Geological-mineralogical Sciences (Ph. D.), Senior Researcher, Research Institution "Ukrainian Scientific Research Institute of Ecological Problems", Kharkov; tel.: +38 (057) 702-15-89; e-mail: ekohydro@ukr.net.

УДК 681.513.6:66

*А. О. БОБУХ, О. М. ДЗЕВОЧКО, М. О. ПОДУСТОВ, А. М. ПЕРЕВЕРЗЄВА***СИНТЕЗ АДАПТИВНИХ МЕТОДІВ КЕРУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИМИ ОБ'ЄКТАМИ ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ**

Розглянуто теоретичні підстави синтезу адаптивних методів керування технологічними об'єктами хімічної промисловості в умовах априорної невизначеності відносно характеристик технологічних об'єктів та алгоритми для оптимального керування ними на основі теорії адаптивних дискретних систем керування. В результаті досліджень встановлено, що оптимальним за швидкодією можна вважати одно-кроковий алгоритм керування Качмажа, впровадження якого при розробці комп'ютерно-інтегрованих виробництв хімічної промисловості буде сприяти ефективному керуванню ними та підвищенню їх енергозбереження.

Ключові слова: адаптивна дискретна система керування, априорна невизначеність, комп'ютерно-інтегроване виробництво.

Рассмотрены теоретические основы синтеза адаптивных методов управления технологическими объектами химической промышленности в условиях априорной неопределенности относительно характеристик технологических объектов и алгоритмы для оптимального управления ими на основе теории адаптивных дискретных систем управления. В результате исследований установлено, что оптимальным по быстродействию можно считать одношаговый алгоритм управления Качмажа, внедрение которого при разработке компьютерно-интегрированных производств химической промышленности будет способствовать эффективному управлению ими и повышению их энергосбережения.

Ключевые слова: адаптивная дискретная система управления, априорная неопределенность, компьютерно-интегрированное производство.

Theoretical bases of synthesis of adaptive methods for control of technological objects of the chemical industry in conditions of a priori uncertainty about the relatively characteristics of technological objects and algorithms for optimal control by them based on the theory of discrete adaptive control systems are considered in this article. The study found that for optimal performance can be considered a one-step control algorithm of Kachmazh with minimizing it using modifications of recursive least squares method. The recurrent algorithms are obtained by minimizing a quadratic functional and use to build their assessments directly measure input and output parameters of the technological object of control are reviewed in this article. Introduction of the single-step control Kachmazh algorithm recommended with the use of modern instrumentation and automation and a compact, high-performance, highly functional and highly reliable microprocessor-based controllers with developed special software. Introduction of the single-step control Kachmazh algorithm recommended with the use of modern instrumentation and automation and a compact, high-performance, highly functional and highly reliable microprocessor-based controllers with developed special software.

Keywords: adaptive discrete control system, a priori uncertainty, computer integrated manufacturing.

Вступ. Більшість сучасних систем автоматичного керування технологічними об'єктами хімічних підприємств слід відносити до нелінійних та нестационарних, оскільки в залежності від режимів та часу роботи процеси в системах керування описуються інтегральними, диференціальними або еквівалентними їм відмінними рівняннями із перемінними коефіцієнтами (рівняннями регресії). Одною з основних особливостей технологічних об'єктів керування (ТОК) є наявність високого рівня априорної невизначеності відносно їх характеристик. На прикладі синтезу адаптивних методів керування такими об'єктами, коли в реальному часі одночасно вимірюється велика кількість вхідних та вихідних параметрів, за результатами яких і реалізується адаптивне керування із використанням методів активної або пасивної ідентифікації. Виконані дослідження свідчать про те, що адекватним математичним апаратом для вирішення проблеми синтезу оптимальних законів керування в умовах априорної невизначеності може стати теорія дискретних адаптивних систем керування [1 – 3].

Мета роботи. Розглянути теоретичні підстави

синтезу адаптивних методів керування технологічними об'єктами хімічної промисловості в умовах априорної невизначеності відносно характеристик технологічних об'єктів та алгоритми для оптимального керування ними на основі теорії адаптивних дискретних систем керування, який буде сприяти ефективному керуванню цими об'єктами та підвищенню їх енергозбереження.

Викладення основного матеріалу дослідження. Промисловий технологічний об'єкт з невизначеністю відносно характеристик ТОК як лінійний динамічний стохастичний об'єкт може бути описаний відмінним рівнянням вигляду:

$$y(k) = a_1 y(k-1) + \dots + a_{N_A} y(k-N_A) + b_1 u(k-1) + \dots + b_{N_B} u(k-N_B) + w(k), \quad (1)$$

де $y(k)$ – контрольований вихід об'єкту,

$u(k-1)$ – вхід об'єкту (вихід регулятора),

$a_1, a_2, \dots, a_{N_A}, b_1, b_2, \dots, b_{N_B}$ – параметри об'єкту,

$w(k)$ – випадкова нормально розподілена перешкода типу «білого» гаусовського шуму, така що

$M\{w(k)\} = 0$, $M\{w^2(k)\} = \sigma_w^2$, $M\{\cdot\}$ – символ математичного очікування, $k = 0, 1, 2, \dots$ – дискретний час.

У рівнянні (1) представлена найбільш проста модель шуму. В роботах [1, 4] розглянуті моделі збурення типу кольорового шуму, які інтерпретуються як пропущений через лінійний фільтр білий шум. Такого роду процеси отримали назву авторегресії – ковзного середнього та записуються відмінним рівнянням вигляду:

$$\begin{aligned} n(k) + c_1 n(k-1) + \dots + c_{N_c} n(k-N_c) = \\ = w(k) + d_1 w(k-1) + \dots + d_{N_d} w(k-N_d), \end{aligned} \quad (2)$$

де $n(k)$ та $w(k)$ – послідовності реалізацій об'єктом кольорового та білого шуму відповідно.

Для реалізації блоків керування такими об'єктами застосовували пропорційні (П-), пропорційно-інтегральні (ПІ-) або пропорційно-інтегрально-диференціальні (ПІД-) регулятори, що дозволяло використовувати накопичений досвід роботи з аналоговими регуляторами та використовувати відомі правила їх налаштування [2].

Факторами, які зумовили широке застосування, особливо ПІД-регуляторів, стали простота їх структури та висока надійність. Але ці регулятори мають також деякі недоліки.

Основним із них є необхідність ручної переналадки параметрів цього регулятора при змінненні параметрів об'єкта або – зовнішніх збурень, при цьому трудність переналадки значно збільшується, якщо об'єкт характеризується наявністю внутрішніх взаємодіючих контурів. Окрім того, алгоритми отримання оцінок параметрів ПІД-регуляторів також мають недоліки. Так, метод Зіглера-Нікольса [2 – 5] чутливий до шумів, оскільки його оцінки засновані на результатах промислових експериментів із розімкненою системою, а для реалізації методу Нішікави [3], коли потрібна переналадка параметрів ПІД-регулятора, необхідне втручання оператора для формування тестових входних сигналів.

Тому ефективними можуть бути методи адаптивного керування технологічними об'єктами. Основна ідея цього керування полягає в змінненні параметрів регулятора в залежності від критерію оптимальності замкненої системи. Перші адаптивні регулятори були розроблені на основі класичної теорії автоматичного керування та теорії керування нелінійними об'єктами, при цьому вплив шуму урахувався шляхом його апроксимації деякими тестовими сигналами.

Сучасні адаптивні регулятори створюються з використанням статистичних моделей для оцінки зміннення параметрів як ТОК, а також – шумів. Розрахунок закону керування виконується на основі двох принципів, перший називається еквівалентом визначеності, а другий – гіпотезою роздільності.

Принцип еквіваленту визначеності застосовується тоді, коли є можливість спочатку вирішити детерміновану задачу з відомими параметрами, а потім визначити оптимальний тип регулятора, параметри якого треба замінити їх оцінками, при цьому невизначеність поточних оцінок ігнорується.

Гіпотеза роздільності оснований на апріорному допущенні, що синтез адаптивних методів ТОК можна розділити на дві частини (процеси): ідентифікації та керування. При цьому параметри регулятора звичайно є функціями параметрів, що ідентифікуються, ТОК. Для оцінки параметрів ТОК використовуються різні методи ідентифікації, зокрема: метод найменших квадратів, узагальнений метод найменших квадратів, метод інструментальних змінних, фільтр та розширений фільтр Калмана тощо [5 – 6].

Широкое розповсюдження отримали адаптивні системи керування з ідентифікатором в контурі [1 – 7]. Для розгляду лінійного динамічного стохастичного ТОК, запишемо вираз для його виходу ($y(k)$) у вигляді [1]:

$$y(k) = \theta^T q(k) + w(k), \quad (3)$$

де $\theta = (a_1, a_2, \dots, a_{N_A}, b_1, b_2, \dots, b_{N_B})^T$ – вектор параметрів ТОК,

$$q(k) = (-y(k-1), \dots, -y(k-N_A),$$

$u(k-1), \dots, u(k-N_B))^T$ – вектор стану ТОК; інші позначення дивись до формули (1).

Поставимо в відповідність ТОК модель, яка настраюється, у вигляді:

$$y(k) = \theta^T (k-1)q(k), \quad (4)$$

де $y(k)$ – вихід моделі; $u(k-1) - (N_A + N_B)$ – мірний вектор параметрів моделі, які настраюються.

Формулу (4) можна також отримати, якщо використовувати другі описи процесів, які керуються. Тоді, розглядаючи критерій (J) у вигляді:

$$J_k = M \left\{ (y(k) - y(k))^2 \right\} = M \left\{ (y(k) - \theta^T (k-1)q(k))^2 \right\} \quad (5)$$

та виконавши мінімізацію його за θ , прийдемо до оптимального за швидкодією одно-кроковому алгоритму Качмажа, а мінімізація критерію (5):

$$J_k = \sum_{i=0}^k (y(i) - \theta^T(i-1)q(i))^2 \quad (6)$$

приводить до рекурентного методу найменших квадратів (РМНК) [6].

Нажаль, не існує спільного способу порівняння різних адаптивних методів керування технологічними об'єктами, але можна виділити три основних: аналітичне дослідження (як правило, асимптотичне), імітаційне моделювання та тестування на реальних даних. Не існує також єдиного критерію порівняння цих методів. Отримуючи оцінки невідомих коефіцієнтів математичної моделі, блок настроювання параметрів регулятора виконує корекцію до отримання потрібної якості процесів керування. Таким чином, адаптивний регулятор із самонастроюванням змінює закон керування, настроюючи свої коефіцієнти під керуючий процес. При вирішенні задачі настроювання параметрів регулятора використовуються ті ж саме підходи, що і для традиційних не адаптивних систем: забезпечення заданого розташування полюсів замкненої системи, використання правила настроювання, оптимізація прийнятого критерію якості керування тощо.

Не лінійність та не стаціонарність рівнянь, які описують реальні технологічні процеси хімічних підприємств, призводять до того, що при керуванні ними значення параметрів регулятора вибирають такими, щоб забезпечити найкраще керування в деякій компромісній точці. Для оптимізації ж системи в декількох точках необхідно виконувати корекцію параметрів регулятора відповідно зміненню робочих умов. А тому для вирішення задачі керування такими процесами доцільно застосовувати адаптивний підхід, при якому складна нелінійна модель замінюється лінійною моделлю із змінними параметрами, оцінювання яких виконується в реальному часі.

Для опису такої моделі звичайно використовують рівняння псевдолінійної регресійної моделі виду, який показано за формулою (3), але тоді [4]: $\theta(k)$ – в загальному випадку нестационарний вектор параметрів, який підлягає оцінюванню; $q(k)$ – узагальнений вектор вхідних параметрів моделі; $w(k)$ – перешкоди вимірювання, тобто до вигляду за формулою (3) можна привести різні рівняння, що описують лінійні та нелінійні динамічні ТОК [1].

З урахуванням вище наведеного в якості основної

процедури адаптивної ідентифікації використовується РМНК [6] у вигляді:

$$\theta(k) = \theta(k-1) + \frac{P(k-1)q(k)}{1 + q^T(k)P(k-1)q(k)} [y(k) - \theta^T(k-1)q(k)], \quad (7)$$

$$P(k) = P(k-1) - \frac{P(k-1)q(k)q^T(k)P(k-1)}{1 + q^T(k)P(k-1)q(k)}, \quad (8)$$

та різні його модифікації (позначення дивись вище).

Модифікація РМНК пов'язана з необхідністю оцінювання параметрів ТОК, які змінюються в часі. Для цього до них додають деякий механізм, котрий надає більшу вагу інформації, яка надходить, наступним чином:

$$J = \sum_{i=1}^k \lambda(k-i) (y(k-i) - \theta^T q(k-i))^2, \quad (9)$$

де $\lambda(k-i)$ – функція вірогідності i -того виміру відносно поточного моменту часу k .

Для зручності реалізації розрахункових процедур, а також фізичного тлумачення моделі та її особливостей, функцію $\lambda(k-i)$ частіше всього задають у двох варіантах:– у вигляді «експоненціального зменшення цінності інформації»:

$$\lambda(k-i) = \lambda^{k-i}, \quad 0 \leq \lambda \leq 1; \quad (10)$$

у вигляді «плинного вікна» розміром χ (алгоритм застосовує χ останніх вимірювань):

$$\lambda(k-i) = \begin{cases} 1, & \text{якщо } 0 \leq i \leq \chi \\ 0, & \text{якщо } \chi < i \leq k. \end{cases} \quad (11)$$

Застосовується також модифікація РМНК, в якій використовується «експоненціальне зважування інформації» у вигляді:

$$\theta(k) = \theta(k-1) + \frac{P(k-1)q(k)}{\lambda(k) + g(k)} e(k); \quad (12)$$

$$P(k) = \frac{1}{\lambda} \left[P(k-1) - \frac{P(k-1)q(k)q^T(k)P(k-1)}{\lambda + g(k)} \right]. \quad (13)$$

Більше простими та достатньо ефективними є наступні два алгоритми.

Проекційний алгоритм оцінювання, який називають алгоритмом Качмажа, для ідентифікації лінійних об'єктів [8], який має вигляд (14) та використовує

проекційну операцію на вектор $q(k)$:

$$\theta(k) = \theta(k-1) + \frac{y(k) - \theta^T(k-1)q(k)}{\|q(k)\|^2} q(k), \quad (14)$$

В той самий час алгоритм (14) не використовує матричних обчислень, а наявність в ньому проекційної операції робить його найбільше швидкодіючим серед одно крокових алгоритмів. Наявність перешкод вимірювання приводить до необхідності модифікації алгоритму за формулою (14), шляхом запровадження до нього деякого параметру $\gamma(k) \in (0,2)$, до вигляду:

$$\theta(k) = \theta(k-1) + \gamma(k) \frac{y(k) - \theta^T(k-1)q(k)}{\|q(k)\|^2} q(k). \quad (15)$$

Оскільки при ідентифікації реальних ТОК доводиться виконувати стандартизацію, тобто центрування та нормування вхідних та вихідних параметрів, можливо на деяких тактах виникнення малих значень компонента вектора $q(k)$, який використовується в формулі (15). В цьому випадку $\|q(k)\|^2 \approx 0$ та алгоритм стає числено нестійким. Щоб не допустити подібних ситуацій, в знаменник формули (15) необхідно ввести деяку позитивну константу $\alpha > 0$, в результаті отримуємо формулу (16):

$$\theta(k) = \theta(k-1) + \gamma(k) \frac{y(k) - \theta^T(k-1)q(k)}{\alpha + \|q(k)\|^2} q(k), \quad (16)$$

яка забезпечує обчислювальну стійкість алгоритму (16) навіть у випадку $\|q(k)\|^2 = 0$.

Ортогональний проекційний алгоритм, який займає проміжне положення між РМНК та одно кроковим проекційним алгоритмом Качмажа [1 – 6], має вигляд:

$$\theta(k) = \theta(k-1) + \frac{P(k-1)q(k)}{q^T(k)P(k-1)q(k)} \cdot [y(k) - \theta^T(k-1)q(k)], \quad (17)$$

$$P(k) = P(k-1) - \frac{P(k-1)q(k)q^T(k)P(k-1)}{q^T(k)P(k-1)q(k)}, \quad (18)$$

$$P(0) = I.$$

Матриця $P(k)$, яка використовується в формулах (17) та (18), є також ортогональною проекційною матрицею.

За аналогією з формулою (16) для підвищення обчислювальної стійкості алгоритмів (17) та (18) в їх знаменники введемо позитивну константу $\alpha > 0$, в результаті отримуємо:

$$\theta(k) = \theta(k-1) + \frac{P(k-1)q(k)}{\alpha + q^T(k)P(k-1)q(k)} [y(k) - \theta^T(k-1)q(k)], \quad (19)$$

$$P(k) = P(k-1) - \frac{P(k-1)q(k)q^T(k)P(k-1)}{\alpha + q^T(k)P(k-1)q(k)}, \quad (20)$$

$$\alpha > 0.$$

Вибір $\alpha = 1$ приводить до рекурентному методу найменших квадратів.

Усі розглянуті рекурентні алгоритми отримують шляхом мінімізації квадратичного функціоналу та використовують для побудови їх оцінок безпосередній виміри вхідних та вихідних параметрів ТОК.

Висновок.

Розглянуто теоретичні підстави синтезу адаптивних методів керування технологічними об'єктами хімічної промисловості в умовах апріорної невизначеності відносно характеристик технологічних об'єктів та алгоритми для оптимального керування ними на основі теорії адаптивних дискретних систем керування.

В результаті досліджень встановлено, що оптимальним за швидкодією можна вважати одно кроковий алгоритм керування Качмажа з мінімізацією його за допомогою модифікацій рекурентного методу найменших квадратів та реалізацією на сучасних багатофункціональних мікропроцесорних контролерах.

Впровадження цього алгоритму при розробці комп'ютерно-інтегрованих виробництв хімічної промисловості буде сприяти ефективному керуванню ними та підвищенню їх енергозбереження.

Список літератури

1. Изерман Р. Цифровые системы управления / Р. Изерман; [пер. с англ.: С. П. Забродина, А. И. Титкова, А. В. Шалашова; под ред. И. М. Макаров]. – М.: Мир, 1984. – 541 с.
2. Goodwin G. C., Ramadge P. J., Caines P. E. *Discrete time multivariable adaptive control*. IEEE Tr. Aut. Control, 1978, Vol. 25, No 2, pp. 449 – 456.
3. Nagumo J-I., Noda A. *A learning method for system identification*. IEEE Tr. Aut. Control, 1967, Vol. 12, No 3, pp. 282 – 287.
4. Себер Дж. Линейный регрессионный анализ / Дж. Себер; [пер. с англ.: В. П. Носко]. – М.: Мир, 1980. – 456 с.
5. Поляк Б. Т. Сравнение скорости сходимости одношаговых и многошаговых алгоритмов оптимизации при наличии помех / Б. Т. Поляк // Техническая кибернетика. – 1977. – № 1. – С. 9 – 12.
6. Дорф Р. Современные системы управления / Р. Дорф,

- Р. Бишон*, [пер. с англ.: Б. И. Копылова]. – М.: Лаборатория Базовых Знаний, 2004. – 832 с.
7. *Соколов Ю. Н.* Компьютерное проектирование ПИД-регуляторов / *Ю. Н. Соколов*. // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2010. – № 1 (68). – С. 43 – 45.
 8. *Романенко В. Д.* Методи автоматизації прогресивних технологій / *В. Д. Романенко*. – К.: Вища школа, 1995. – 519 с.

References (transliterated)

1. Isermann R. *Digital control systems*. Berlin, Springer-Verlag; New-York, Heidelberg, 1981, 438 p.
2. Goodwin G. C., Ramadge P. J., Caines P. E. *Discrete time multi-variable adaptive control*. IEEE Tr. Aut. Control, 1978, Vol. 25, No 2, pp. 449 – 456.
3. Nagumo J-I., Noda A. *A learning method for system identifica-*

- tion*. IEEE Tr. Aut. Control, 1967, Vol. 12, No 3, pp. 282 – 287.
4. Seber Dzh. *Linear regression analysis*. New-York, Gardners Books, 1977, 832 p.
 5. Polyak B. T. *Comparison of the Convergence Rates for Single-Step and Multi-Step Optimization Algorithms in the Presence of Noise*. *Engrg. Cybern.*, 1977, No. 1, pp. 9 – 12.
 6. Dorf R. C., Bishop R. H. *Modern control systems*. [4-th ed.]. New Jersi, Prentice-Hall Inc, 1988, 730 p.
 7. Sokolov Yu. N. *Komp'yuternoe projektirovanie PID-regulyatorov* [Computer design of PID controlles]. *Aviatsionno-kosmicheskaya tekhnika i tekhnologiya*, 2010, No 1 (68), pp. 43 – 45.
 8. Romanenko V. D. *Metody avtomatizatsii progressivnykh tekhnologii* [Automation methods of progressive technologies]. Kyiv, Vishcha shkola Publ., 1995, pp. 519.

Поступила (received) 01.11.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Синтез адаптивних методів керування технологічними об'єктами хімічної промисловості / А. О. Бобух, О. М. Дзевочко, М. О. Подустов, А. М. Переверзева // Вісник НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 31 – 36. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

Синтез адаптивных методов управления технологическими объектами химической промышленности / А. А. Бобух, А. М. Дзевочко, М. А. Подустов, А. Н. Переверзева // Вісник НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 31 – 36. – Бібліогр.: 8 назв. – ISSN 2079-0821.

Synthesis of adaptive methods for control of technological objects of the chemical industry / А. О. Bobukh, О. М. Dzevchko, М. О. Podustov, А. М. Pereverzieva // *Visnyk NTU «KhPI»*. – 2016. – № 35 (1207). – (Series: *Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiea*). – P. 31 – 36. – Bibliogr.: 8 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Бобух Анатолій Олексійович – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри автоматизації хіміко-технологічних систем та екологічного моніторингу; тел.: (096) 233-47-96; e-mail: aabobukh@ukr.net.

Бобух Анатолий Алексеевич – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», профессор кафедры автоматизации химико-технологических систем и экологического мониторинга; тел.: (096) 233-47-96; e-mail: aabobukh@ukr.net.

Bobukh Anatoliy Alekseevich – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate professor, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Associate professor of Department of automation of the chemical-technological systems and ecological monitoring; tel.: (096) 233-47-96; e-mail: aabobukh@ukr.net.

Дзевочко Олександр Михайлович – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри автоматизації хіміко-технологічних систем та екологічного моніторингу; тел.: (096) 937-46-68; e-mail: sashadzevchko2@mail.ru.

Дзевочко Александр Михайлович – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры автоматизации химико-технологических систем и экологического мониторинга; тел.: (096) 937-46-68; e-mail: sashadzevchko2@mail.ru.

Dzevoochko Alexander Mikhajlovich – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate professor, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Associate professor of Department of automation of the chemical-technological systems and ecological monitoring; tel.: (096) 937-46-68; e-mail: sashadzevchko2@mail.ru.

Подустов Михайло Олексійович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедрою автоматизації хіміко-технологічних систем і екологічного моніторингу; тел.: (067) 577-65-57; e-mail: podustov@kpi.kharkov.ua.

Подустов Михаил Алексеевич – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», заведующий кафедрой автоматизации химико-технологических систем и экологического мониторинга; тел.: (067) 577-65-57; e-mail: podustov@kpi.kharkov.ua.

Podustov Mikhail Alekseevich – Doktor of Technical Sciences, Full Professor, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Head of Department of automation of the chemical-technological systems and ecological monitoring; tel.: (067) 577-65-57; e-mail: podustov@kpi.kharkov.ua.

Переверзева Алевтина Миколаївна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірантка; тел.: (095) 253-12-63; e-mail: pereverzieva_alya@ukr.net.

Переверзева Алевтина Николаевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирантка; тел.: (095) 253-12-63; e-mail: pereverzieva_alya@ukr.net.

Pereverzieva Alevtyna Mykolaivna – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", post-graduate student; tel.: (095) 253-12-63; e-mail: pereverzieva_alya@ukr.net.

УДК 691.175

В. И. ВИННИЧЕНКО, Н. Н. СУПРЯГА**ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОГИПСА В ПОЛУГИДРАТ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ**

Проведен обзор и сделаны выводы о повышенной энергоёмкости существующих машин для производства строительного гипса. Обоснована целесообразность применения обжига материала в тонкодисперсном состоянии. Представлены результаты проведенного обжига фосфогипса во взвешенном состоянии помольно-обжиговой установке. Установлено, что качество полученного из фосфогипса строительного гипса соответствует требованиям существующих стандартов, а время обжига сокращается на несколько порядков по сравнению с применяемыми в настоящее время машинами. Полученное вяжущее можно применять для получения широкой номенклатуры строительных материалов и изделий

Ключевые слова: фосфогипс, гипс строительный, обжиг во взвешенном состоянии, энергоёмкость, металлоёмкость, пониженный расход топлива и электроэнергии, гипсоварочный котел, вращающийся барабан, автоклав, совместный помол и обжиг фосфогипса с вращением его в гипс строительный.

Зроблено висновки про підвищену енергоємність існуючих машин для виробництва будівельного гіпсу. Теоретично обґрунтовано, що доцільно випалювати матеріал в тонкодисперсному стані. Представлені результати випалу фосфогіпсу у зваженому стані на створеній установці – помольно-випалювальній. Встановлено, що якість отриманого із фосфогіпсу будівельного гіпсу відповідає вимогам стандартів, що існують, а час випалу скорочується на кілька порядків у порівнянні з застосовуваними в даний час машинами.

Ключові слова: фосфогіпс, гіпс будівельний, випал в зваженому стані, енергоємність, металоємність, знижена витрата палива і електроенергії, гіпсоварочний котел, обертовий барабан, автоклав, спільний помел й випал фосфогіпсу з перетворенням його в гіпс будівельний.

Presented a study on recycling gypsum-containing waste tonnage production of fertilizers and phosphoric acid - phosphogypsum. A review of existing production lines and systems for the processing of phosphogypsum in stucco, in particular machines for his firing. The conclusions of the environmental inappropriate and loss of production due to the increased power consumption. Expediency of firing the material in a finely divided state. The results of the firing phosphogypsum suspended on established Entirely-roasting plant. It is found that the quality of the obtained phosphogypsum plaster comply with existing standards, and the firing time is reduced by several orders of magnitude compared to currently used machines. The resulting binder may be used to produce a wide range of gypsum building materials and products. The developed equipment makes it possible not only to obtain high-quality building materials, but also to solve the environmental problem of disposal tonnage phosphogypsum dumps and thereby free up vast tracts of land designated for the production of waste.

Keywords: phosphogypsum, gypsum plaster, firing in suspension, power consumption, metal consumption, lower fuel consumption and electricity gipsovachny boiler, rotary drum autoclave joint milling and baking phosphogypsum to convert it into gypsum plaster.

Введение. В мире запатентовано более 70 технологий по превращению фосфогипса в строительный гипс. Но почти все они экологически нецелесообразны или убыточны по причине высокой энергоёмкости предложенных технологий.

Постановка проблемы. Научные работы последних лет свидетельствуют об интересе производителей и ученых к фосфогипсу и получению из него строительного гипса и других строительных материалов и изделий. Результаты исследований позволили расширить представления об области применения. Однако главная проблема заключается в отсутствии энергосберегающего оборудования, при помощи которого происходит преобразование двухводного сульфата кальция в полуводный – строительный гипс – а среди производителей и ученых нет единого мнения по вопросу наиболее целесообразной машины для осуществления этого процесса.

Анализ применяемого оборудования. Самыми распространенными в настоящее время маши-

нами для получения гипсового вяжущего являются: вращающиеся печи (барабаны), гипсоварочные котлы, демпферы и автоклавы [1 – 3].

Во вращающихся барабанах (рис. 1) обжигают материал, подаваемый в виде щебня. Материал во время вращения барабана движется от верхнего – загрузочного конца барабана к нижнему – разгрузочному. Газовый поток, полученный при сжигании топлива, передает тепло разнофракционным кускам материала. Крупные куски выходят из барабана недообожженными внутри, а мелкие – с пережогом. В результате – степень обжига получается неоднородной.

В технологических схемах с применением вращающихся барабанов в качестве помольного оборудования, как правило, используют шаровую мельницу. Фосфогипс при помолу в шаровой мельнице обладает способностью к агрегированию и на выходе из мельницы появляются сплюснутые частички, которые по тонкости помола не соответствуют стандартам качества.

В гипсоварочном котле (рис. 2) исходным материалом является порошок. Гипсовый порошок получают,

как правило, в шахтной мельнице, а затем направляют его на тепловую обработку в гипсоварочный котел. Гипсоварочный котел представляет собой сосуд со сферическим днищем, внутри которого вращается мешалка, перемешивающая порошок.

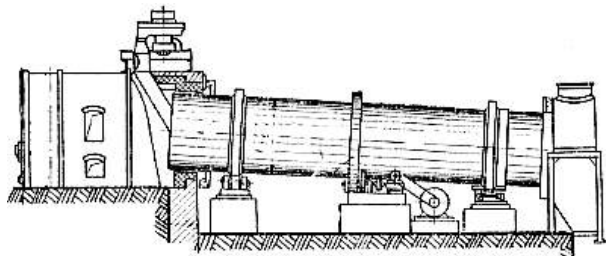


Рис. 1 – Вращающийся барабан

В котле порошок нагревается и протекает реакция отщепления полутора молекул воды от двуводного гипса. Выделившиеся при сжигании топлива в топке горячие газы омывают днище и стенки котла, передавая тепло теплопроводностью через металлическую стенку внутрь котла к слою гипса. Иногда трубы, по которым проходят дымовые газы, встраивают внутрь котла.

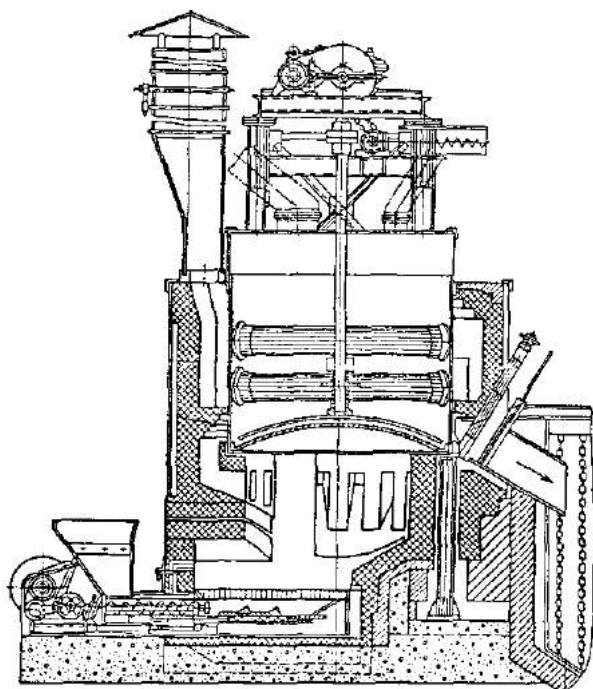


Рис. 2 – Гипсоварочный котел

Внешний обогрев котла приводит к значительной разнице температур, между материалом, прилегающим к стенкам и находящимся на расстоянии. Водяные пары, выделяющиеся при дегидратации, поднимаются вверх внутри гипсового порошка, приводя в движение порошок. Объем порошка внутри котла увеличивается, а внешне поведение массы гипсового порошка напоминает кипение

жидкости. Поэтому процесс обжига гипса в гипсоварочных котлах назвали варкой гипса. Важным фактором интенсификации процесса обжига гипса является тщательное перемешивание материала, благодаря чему быстрее достигается более равномерное распределение температуры в материале.

При обжиге фосфогипса в гипсоварочном котле фосфогипсовый порошок прилипает к внутренним стенкам котла, и убирать приваренный материал приходится вручную.

В рассмотренных выше машинах процесс обжига протекает при атмосферном давлении. Качество полученного вяжущего, определяемого прочностью на сжатие соответствует марке 5 – 8 МПа.

Более высокую марку получают в герметичных аппаратах: демпферах и автоклавах при повышенном давлении пара. В демпфере давление создается паром, выделяемым при преобразовании двуводрата сульфата кальция в полугидрат, а в автоклав пар еще и нагнетают извне.

Автоклав (рис. 3) представляет собой аппарат, чаще всего, цилиндрической формы. В автоклав материал для тепловой обработки подают в виде щебня или прессованных изделий.



Рис. 3 – Автоклав

Общим недостатком технологических линий с применением демпферов и автоклавов является значительная длительность цикла тепловой обработки [2].

Этот факт способствует значительному повышению удельного расхода тепла – примерно в два и более раза (табл. 1) на единицу готовой продукции по сравнению с гипсовыми вяжущими, полученными в гипсоварочных котлах и вращающихся барабанах, что делает гипс, полученный с помощью таких технологий очень дорогостоящим.

Значительное разнообразие технологических схем получения гипсовых вяжущих является свидетельством того, что рациональная технология и машина для дегидратации двуводного гипса еще не найдена.

Таблица 1 – Основные показатели оборудования для получения строительного гипса

Оборудование	Время тепловой обработки	Удельный расход		Продукт, прочность на сжатие
		Условного топлива, кг/тонну	Электроэнергии, кВт·час/тонну	
Гипсоварочный котел	1 – 3 часа	45 – 52	26 – 30	(β -CaSO ₄ ·0,5H ₂ O), 5 – 8 МПа
Вращающийся барабан	45 – 60 минут	48 – 56	30	(β -CaSO ₄ ·0,5H ₂ O), 5 – 8 МПа
Демпфер	5 часов	110 – 120	20	(α -CaSO ₄ ·0,5H ₂ O), 10 – 20 МПа
Автоклав	4 – 6 часов	259 – 282	30 – 32	(α -CaSO ₄ ·0,5H ₂ O), 10 – 20 МПа

Теоретический подход. Согласно известному закону Фурье количество тепла, передаваемого материалу от теплоносителя в единицу времени при постоянстве разности температур и коэффициента, характеризующего интенсивность передачи тепла, количество переданного тепла в единицу времени тем выше, чем больше поверхность материала, которая контактирует с теплоносителем.

Другими словами, чем мельче частицы материала и чем лучше они соприкасаются с теплоносителем, тем большее количество тепловой энергии в единицу времени воспринимает материал.

$$Q = \alpha \cdot F \cdot \Delta t,$$

где Q – тепловой поток, передаваемый материалу от теплоносителя, Вт; Δt – среднелогарифмическая разность температур, °С; F – поверхность соприкосновения материала, воспринимающего теплоносителя, м²/с; α – коэффициент, характеризующий интенсивность передачи тепла.

Таким образом, с точки зрения энергетической целесообразности, тепло лучше передается материалу в ряду изделия – куски – порошок, т.е. если имеется

такая возможность, то для более быстрой передачи тепла используется тонкомолотый материал.

За последние годы значительного прогресса в этом отношении достигла цементная промышленность. Появились печные агрегаты с циклонными теплообменниками и декарбонизаторами, в которых тонкомолотая сырьевая смесь нагревается газовым потоком во взвешенном состоянии [4].

А почему бы не использовать опыт цементников для получения гипсовых вяжущих?

Экспериментальные исследования. В Харьковском национальном университете строительства и архитектуры создана машина для совместного помола и обжига фосфогипса с превращением его в гипс строительный [7 – 8]. Теоретические исследования обосновали правомерность [9 – 10] обжига фосфогипса во взвешенном состоянии.

Проведенные эксперименты показали, что за 3 – 6 секунд возможно получение из фосфогипса гипса полуводного, качество которого удовлетворяет требованиям существующих стандартов.

На рис. 4 представлена зависимость прочности на сжатие фосфогипсового вяжущего от времени тепловой обработки.

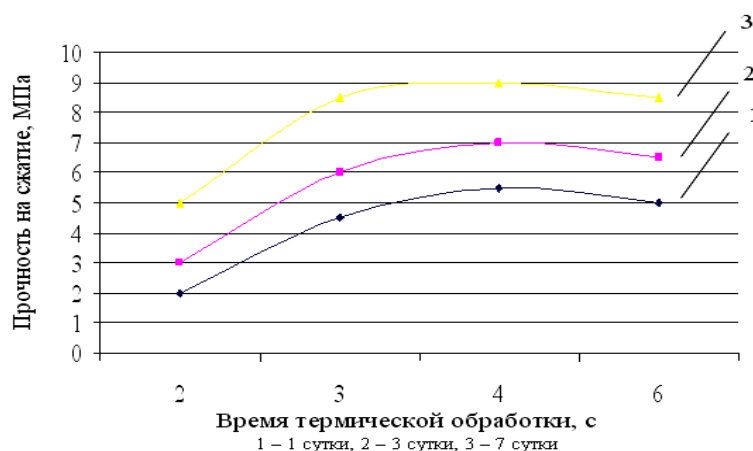


Рис. 4 – Зависимость прочности на сжатие фосфогипсового вяжущего от времени тепловой обработки

На основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработана технология

и выдано техническое задание на проектирование технологической линии и помольно-обжигового агрегата для превращения фосфогипса в строительный гипс.

Сушность технологии: в технологии помол и обжиг осуществляются в одной машине – помольно-обжиговом агрегате, что способствует снижению энергетических и эксплуатационных затрат, а также уменьшению занимаемой производственной площади (табл. 2).

Таблица 2 – Сравнительные показатели

Показатели	Гипсоварочный котел (существующее)	Помольно-обжиговый агрегат (предлагаемое)
Производительность, т/час	5	5
Расход электроэнергии, кВт ч/тонну	26 – 30	20
Расход топлива, кг условного топлива/т	40 – 45	35
Металлоемкость, т	43	9
Занимаемая площадь, м ²	100	10

В настоящее время изготовлен помольно-обжиговый агрегат и осуществляется строительство цеха по производству строительного гипса корпорацией «Экология-Днепр» в г. Днепродзержинск Днепропетровской области.

Основные преимущества разработанной технологии:

- отличается от известных меньшими расходами топлива,
- сниженным расходом электроэнергии,
- сокращенным временем обжига,
- пониженной металлоемкостью,
- полной безотходностью технологии,
- снижением выбросов парниковообразующих газов в атмосферу.

В таблице 2 приведены сравнительные показатели гипсоварочного котла и предлагаемого помольно-обжигового агрегата. Как следует из табл. 2 одинаковой производительности при работе помольно-обжигового агрегата расход электроэнергии снижается более чем на 30 %, расход топлива – 10 %, металлоемкость уменьшается примерно в 4 раза, а занимаемая площадь – в 10 раз.

Выводы.

Выполнен анализ оборудования для переработки фосфогипса в гипс строительный. Показано, что применяемые в настоящее время машины имеют высокие показатели энергоёмкости.

Экспериментально подтверждено, что получение строительного гипса во взвешенном состоянии способствует снижению энергетических показателей процесса.

Установлено, что за несколько секунд обжига возможно получение качественного продукта.

Приведены сравнительные характеристики основных показателей работы гипсоварочного котла и вновь созданного – помольно-обжигового агрегата.

Список литературы

1. Пащенко А. А. Вяжущие материалы / А. А. Пащенко, В. П. Сербин, Е. А. Старчевская. – К.: Высшая школа, 1985. – 435 с.
2. Иваницкий В. В. Производство и применение высокопрочных гипсовых вяжущих в СССР и за рубежом / В. В. Иваницкий. – М.: ВНИИЭСМ, 1982. – 54 с.
3. Волженский А. В. Минеральные вяжущие вещества / А. В. Волженский, Ю. С. Буров, В. С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1979. – С. 23 – 60.
4. Иваницкий В. В. Классификация сырья для производства гипсовых и ангидритовых вяжущих / В. В. Иваницкий // Сб. тр. ВНИИ строительных материалов и конструкций. – 1987. – № 60(80). – С. 37 – 44.
5. Дуда В. Цемент / В. Дуда; [пер. с нем. Е. Ш. Фельдмана]; под ред. Б. Э. Юдовича. – М.: Стройиздат, 1981. – 464 с.
6. Винниченко В. І. Технологічний комплекс з виробництва гіпсового в'язучого з відходів / В. І. Винниченко, В. В. Котляренко // Дороги і мости. – 2008. – Вип. 10. – С. 66 – 68.
7. Винниченко В. І. Анализ установок для дегидратации гипса и сравнение их по продолжительности тепловой обработки / В. І. Винниченко, В. В. Котляренко, А. В. Бабинцев // Вісник НТУ «ХПІ». – 2007. – № 26. – С. 123 – 127.
8. Винниченко В. І. К вопросу о продолжительности обжига гипса / В. І. Винниченко // Науковий вісник будівництва. – 2002. – № 16. – С. 144 – 147.
9. Винниченко В. І. Перспективы обжига гипса во взвешенном состоянии / [В. І. Винниченко, И. Э. Казимагомедов, В. І. Бабушкин, А. А. Мамедов] // Строительные материалы и изделия. – 2001. – № 4. – С. 35 – 36.
10. Винниченко В. І. Теоретическое определение основных параметров установки для термообработки твердой взвеси материала в потоке теплоносителя / [В. І. Винниченко, А. В. Бабинцев, В. В. Котляренко, Д. В. Лусин] // Научный вестник строительства. – 2008. – № 46. – С. 128 – 131.

References (transliterated)

1. Pashenko A. A., Serbin V. P., Starchevskaya E. A. *Vyazhushchie materialy* [Knitting materials]. Kiev, Vysshaya shkola Publ., 1985, 435 p.
2. Ivanitskij V. V. *Proizvodstvo i primenenie vysokoprochnyx gipsovyyh vyazhushhix v SSSR i za rubezhom* [The production and use high strength gypsum binders in the USSR and abroad]. Moscow, VNIIESM Publ., 1982, 54 p.
3. Volzhenskij A. V., Burov Y. S., Kolokolnikov V. S. *Mineralnye vyazhushhie veshhestva* [Mineral binders]. Moscow, Strojizdat, 1979, pp. 23 – 60.
4. Ivanitskij V. V. *Klassifikaciya syrja dlya proizvodstva gipsovyyh i angidritovyh vyazhushih* [Classification of raw materials for the production of gypsum and anhydrite binders]. Sbornik trudov VNII str. materialov i konstrukcij, 1987, No 60(80), pp. 37 – 44.
5. Walter H. Duda. *Cement – Data – Book. Internationale Verfahrenstechniken der Zementindustrie. 2. Völling neybearbeitete und erweiterte Auflage.* Wiesbaden und Berlin, Bauverlag GmbH, 1977, 464 p.
6. Vinnichenko V. I., Kotlyarenko V. V. *Texnologichnij kompleks z virobniictva gipsovogo v'язучого z vidxodiv* [Technological

- complex for the production of gypsum binder from waste]. *Dorogi i mosti*, 2008, Iss. 10, pp. 66 – 68.
7. Vinnichenko V. I., Kotlyarenko V. V., Babincev A. V. *Analiz ustanovok dlya degidratacii gipsa i sravnenie ih po prodolzhitel'nosti teplovoj obrabotki* [Analyzing installations for dehydration of gypsum and compare them for the duration of the heat treatment]. *Visnyk NTU «KhPI»* [Bulletin of the National Technical University «KhPI»]. Kharkov, NTU «KhPI» Publ., 2007, No 26, pp. 123 – 127.
 8. Vinnichenko V. I. *K voprosu o prodolzhitel'nosti obzhiga gipsa* [On the question of the duration of the firing of gypsum]. *Naukovij visnik budivnictva*. – 2002. – No 16, pp. 144 – 147.
 9. Vinnichenko V. I., Kazimagomedov I. E., Babushkin V. I., Mamedov A. A. *Perspektivy obzhiga gipsa vo vzveshenom sostoyanii* [The prospect of roasting of gypsum in suspension]. *Stroitelnye materialy i izdeliya*. 2001, No 4, pp. 35 – 36.
 10. Vinnichenko V. I., Babincev A. V., Kotlyarenko V. V., Lisin D. V. *Teoreticheskoe opredelenie osnovnykh parametrov ustanovki dlya termoobrabotki tverdoj vzvesi materiala v potoke teplonositel'ya* [Theoretical determination of the basic installation options for heat treatment of solid material suspended in the flow of coolant]. *Nauchnyj vestnik stroitelstva*. – 2008, No 46, pp. 128 – 131.

Поступила (received) 22.07.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Переробка фосфогіпсу в напівгідрат сульфату кальцію / В. І. Вінниченко, Н. М. Супряга // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 37 – 41. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Переработка фосфогипса в полугидрат сульфата кальция / В. И. Винниченко, Н. Н. Супряга // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 37 – 41. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Processing of phosphogypsum in hemi-calcium sulfate / V. I. Vinnichenko, N. N. Supryaga // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, chemical technology and ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2016. – No. 35 (1207). – P. 37 – 41. – Bibliogr.: 10 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Вінниченко Варвара Іванівна – доктор технічних наук, професор, професор кафедри механізації будівельних процесів Харківського національного університету будівництва та архітектури, м. Харків; тел.: (057) 71-78-017; e-mail: vvinnichenko@ukr.net

Винниченко Варвара Ивановна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры механизации строительных процессов Харьковского национального университета строительства и архитектуры, г. Харьков; тел.: (057) 71-78-017; e-mail: vvinnichenko@ukr.net

Vinnichenko Varvara Ivanovna – Dr. Sc. Sciences, Professor, Full Professor Department of mechanization of construction processes of the Kharkiv National University of Civil Engineering and Architecture, Kharkov; tel.: (057) 71-78-017; e-mail: vvinnichenko@ukr.net

Супряга Наталія Миколаївна – Харківський національний університет будівництва та архітектури, молодший науковий співробітник кафедри механізації будівельних процесів; тел.: (099) 66-82-063; e-mail: supryaganataliya@ukr.net

Супряга Наталия Николаевна – Харьковский национальный университет строительства и архитектуры, младший научный сотрудник кафедры механизации строительных процессов; тел.: (099) 66-82-063; e-mail: supryaganataliya@ukr.net

Supryaga Nataliya Nikolaevna – Kharkiv National University of Construction and Architecture, junior researcher of the department of mechanization of construction processes; tel.: (099) 66-82-063; e-mail: supryaganataliya@ukr.net

УДК 504.064.4.

Г. И. ГРИНЬ, П. В. КУЗНЕЦОВ, О. Н. ФИЛЕНКО, С. А. ГРИНЬ**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФИКСАЦИИ АТМОСФЕРНОГО АЗОТА**

Розглянуто важливий метод для хімічної промисловості, метод фіксації атмосферного азоту через аміак і вказана його не енергоємність. Показано, що застосування при цьому вуглеводневої сировини тягне необґрунтоване використання ресурсів в сучасних умовах, а також дає додаткове техногенне навантаження на навколишнє середовище. У зв'язку з цим, були розглянуті і запропоновані більш сучасні способи фіксації азоту повітря на основі генної інженерії, розвитку біології і мікробіології. Доведено, що ці багатообіцяючі методи фіксації азоту необхідні для потреб землеробства, в результаті чого, будуть створені такі умови, коли вищі рослини зможуть самі засвоювати для свого харчування азот повітря і буде фіксація молекулярного азоту. Це призведе до підвищення врожаю і заміні мінеральних азотовмісних добрив на біологічно зв'язаний азот, що збільшить кількість харчових ресурсів і знизить їх дефіцит у сучасному світі.

Ключевые слова: фіксація, азот, аміак, енергоресурси, генетика, біологія, мікробіологія.

Рассмотрен важный метод для химической промышленности, метод фиксации атмосферного азота через аммиак и указана его не энергоёмность. Показано, что применяемое при этом углеводородное сырьё влечет необоснованное использование ресурсов в современных условиях, а также даёт дополнительную техногенную нагрузку на окружающую среду. В связи с этим, были рассмотрены и предложены более современные способы фиксации азота воздуха на основе генной инженерии, развития биологии и микробиологии. Доказано, что эти многообещающие методы фиксации азота необходимы для нужд земледелия, в результате чего, будут созданы такие условия, когда высшие растения смогут сами усваивать для своего питания азот воздуха и будет фиксация молекулярного азота. Это приведёт к повышению урожая и замене минеральных азотсодержащих удобрений на биологически связанный азот, это увеличит количество пищевых ресурсов и снизит их дефицит в современном мире.

Ключевые слова: фиксация, азот, аммиак, энергоресурсы, генетика, биология, микробиология.

Considered an important method for the chemical industry, the method of fixation of atmospheric nitrogen by ammonia and it is not specified power consumption. It is shown that employed in the hydrocarbon feedstock for a long time, involves unwarranted use of resources in the current conditions, as well as provides additional human impacts on the environment. Considered scientific solution to the problem of atmospheric nitrogen fixation, based on new principles. To those include: biological methods of nitrogen fixation, fixation atmospheric nitrogen by chemical, genetic engineers have in-bound nitrogen and microbiological on-board, or rather biochemical. In this regard, we proposed and considered more modern methods of fixing atmospheric nitrogen based on genetic engineering, developmental biology and microbiology. It is proved that these promising methods of nitrogen fixation are necessary for the needs of agriculture, as a result, conditions are created when higher plants will be able to assimilate themselves to their supply of air and nitrogen fixation is molecular nitrogen. This will lead to an increase in the harvest and replacement of mineral nitrogenous fertilizers on the biologically fixed nitrogen, it will increase the amount of food resources and reduce their deficit in the world today.

Keywords: fixation, nitrogen, ammonia, energy, genetics, biology, microbiology.

Введение. Экологический кризис и мощные источники техногенных эмиссий Украины представляют ощутимую глобальную опасность. Экономическое и социальное напряжение, региональные кризисы, беженцы, трансграничные переносы радионуклидов, кислотные оксиды, парниковые газы, дым от лесных пожаров, ядерные свалки и склады отравляющих веществ – все это стало крупным национальным «вкладом» во всемирное ухудшение экологической мировой обстановки. Несмотря на то, что Украина в настоящее время находится в условиях значительной экономической и социальной напряженности, что ей приходится решать беспрецедентные по сложности задачи в условиях военных и оборонительных действий, она все-таки должна нести ответственность за трансграничное загрязнение и нарушение квот на выбросы парниковых газов, когда они случаются.

Выполнение указанных требований за короткий срок кажется практически невозможным, так как много для этого социально-психологических, политических, экономических, этических, религиозных и

прочих препятствий. Но, продекларировав поворот к гражданскому обществу и обеспечению прав человека, необходимо параллельно с проблемами и обороны и безопасности страны, ставить экологические приоритеты, ведь хуже всего обстоит дело как раз с обеспечением права людей на безопасную среду жизни, на гарантированную защиту от техногенного загрязнения и поражения.

Анализ состояния вопроса. Самые важные потребности человека – пища, кислород, жилище, вода – как и тысячелетие тому назад удовлетворяются, в основном, продуктами живой природы. Весь экономический рост, уровень благосостояния людей, почти полностью обусловлен нарастанием использования надбиологических ресурсов, с огромным расширением эксплуатации ресурсов недр и именно на этой основе разрослась техносфера. По многим параметрам антропогенная нагрузка превысила предел устойчивости природных комплексов и экосферы в целом. Человечество вышло на один из самых важных рубежей в своей истории – необходима экологизация всего соци-

ально-экономического уклада и развития общества, переход от природохищнической, технократической парадигмы развития к экоразвитию, экологически ориентированного социально-экологического развития. Поэтому общество, заботясь о росте благосостояния каждого своего члена, должно качественно преобразовывать производство, чтобы не было ухудшения качества среды и угнетения природных систем, чтобы под угрозой не оказался природный базис жизнеобеспечения. Необходим переход на новую ступень материальной культуры, совместимой и сбалансированной с уже оскудевшим природным потенциалом планеты, необходима полная «перезагрузка» не только техники, но и методов и технологий производств, скорее технологических процессов, лежащих на грани живого и неживого [1].

Одним из источников вредных эмиссий являются технологии химической промышленности со всеми ее отраслями. Список твердых, жидких и газообразных отходов химической промышленности огромен и по массе загрязнителей, и по их токсичности. Технология производства азотной кислоты не составляет исключение, она разработана на основе синтетического аммиака, для которого необходимы водород и азот.

Производство аммиака отличается значительной энергоемкостью, связанной с собственно химическими превращениями исходного сырья в синтез-газ, а затем в аммиак и азотную кислоту. Рождение промышленности синтеза аммиака большую роль оказало и на увеличение выпуска азотных удобрений, применять которые требует сельское хозяйство для повышения урожайности и эффективности сельскохозяйственной продукции. Существует мощная промышленная фиксация атмосферного азота через синтез аммиака. Старая технология аммиачного синтеза, себя, в основном, исчерпала. И здесь для решений вставшей перед промышленностью и сельским хозяйством задачи не обойтись без понимания развития науки, техники, технологии. Необходимо искать принципиально новые направления в связывании атмосферного азота [2].

Цель работы. Целью данной работы было рассмотрение научных решений насущной проблемы фиксации атмосферного азота, исходя из новых принципов современных способов фиксации азота воздуха на основе генной инженерии, развития биологии и микробиологии.

Основная часть. Без связанного азота жизнь на Земле не возможна. В конце XIX века раздавались предупреждающие голоса ученых о том, что на человечество надвигается опасность азотного голода. Окруженная морем изобилия молекулярного азота воз-

духа, почва испытывала постоянный острый хронический дефицит. Земледелие не имело в своем распоряжении мощного возобновляемого источника связанного азота. Фиксация атмосферного азота в форме аммиака было блестящим открытием XX века, технология аммиачного синтеза стала эталоном научно-технического уровня химической промышленности, техническим совершенством. Однако этот процесс не является оптимальным с точки зрения получения дешевого связанного азота и, в частности, для сельского хозяйства в любой точке земного шара, где он необходим. И вновь наука начинает рассматривать свои возможности, чтобы решить эту проблему, исходя из новых принципов. Решения намечаются в разных направлениях, которые еще раз показывают, что, смотря в будущее, нельзя забывать о прошлом [2].

Победы новых методов фиксации азота диктуются экологией и экономикой: экономией энергии, материалов, а в конечном итоге, экономией рабочего времени, о чем свидетельствуют факты современного развития земледелия. За высокие урожаи нужно платить значительными затратами энергии. Так, на получение азотных удобрений расходуется до 30 % от всех энергозатрат в сельском хозяйстве [3].

В энергетическом плане производство связанного азота самое энергоемкое, так как в нем расходуется почти 85 % энергоресурсов, потребляемых в производстве удобрений в целом [4]. Такая ситуация сдерживает дальнейшее развитие современных, доведенных до высокого технического совершенства методов связывания атмосферного азота.

В природе элементарный азот реагирует уже при комнатной температуре с образованием аминокислот и белков в клубнях некоторых растений. Реакцию катализируют ферменты, а энергию, необходимую для протекания эндотермических процессов, обеспечивают фотосинтез (солнце). В промышленности, однако, фиксация азота протекает иначе: существует мощная промышленная фиксация азота через аммиак при высоких давлениях и температурах.

Несомненно, крупным научно-техническим шагом по фиксации атмосферного азота явилась бы промышленная реализация принципиальной схемы окисления азота с использованием атомной энергии. Эта задача тем более интересна, что ее подсказывает само развитие ядерной техники, предполагающей энергетически емкого потребителя. Открывается возможность организации мощного азотного производства вдали от источников органического топлива. В этом случае воздух, вода, атомная энергия или ее комбинация с органическим горючим могут стать источником плодородия для любой географической точки [5].

Биологические методы фиксации атмосферного азота.

Осуществление интенсивного земледелия приводит к поискам новых методов фиксации азота, связанных с затратами невозобновляемых источников энергии (уголь, нефть, природный газ, уран). Реконструкция биосферы протекает за счет использования солнечной энергии. Этот неисчерпаемый источник первичной энергии целесообразно применять и для фиксации атмосферного азота. Биологическое использование энергетических ресурсов солнца для связывания азота воздуха явилось бы новой научно-технической революцией в решении нужд земледелия. Сейчас стало ясным для всех, что биотехнология должна стать составной частью сельскохозяйственного производства; в ней заложен перспективный путь его снабжения связанным азотом. В сферу «биологизация» земледелия входит и выпуск бактериальных удобрений, которые обеспечивают фиксацию атмосферного азота, используя для этого солнечную энергию. В цепи важнейших биологических превращений, происходящих в природе под влиянием солнечной энергии, наряду с обогащением атмосферы кислородом в ходе фотосинтезирующей деятельности высших и низших зеленых растений должна занять биологическая фиксация атмосферного азота микроорганизмами [6].

Введение в севооборот таких азотфиксаторов, как многолетние бобовые (клевер, люцерна и т. д.), позволяет существенно увеличить урожай сельскохозяйственных культур, причем минеральные удобрения, вносимые в почву, создают при этом дополнительный эффект. Таким образом, биологическая фиксация азота дополняет химизацию земледелия в пользу урожая, и речь идет не об их противопоставлении, а о мобилизации дополнительных источников солнечной энергии для нужд сельского хозяйства. Биологическая ассимиляция молекулярного азота воздуха осуществляется только микроорганизмами – свободноживущими или симбиотическими, т. е. «работающими» в симбиозе с растениями (связывают азот воздуха также микроскопические сине-зеленые водоросли на рисовых полях). Это наиболее многообещающее направление решения проблемы фиксации азота для нужд земледелия: создание таких комплексных условий, когда высшие растения смогут сами, используя солнечное излучение, усваивать для своего питания азот воздуха. В этом случае неисчерпаемая энергия солнечного излучения, запасаемая в зеленых листьях растений, будет использоваться и для фиксации молекулярного азота. Такие методы, применяемые в широких масштабах, могут превратить растения не только в источник пищи, но и энергетических ресурсов. Потребление энер-

гетических средств в сельском хозяйстве резко бы снизилось [6].

Фиксация атмосферного азота химическим путем.

Связь между биохимией фиксации атмосферного азота и его физико-химическими свойствами удалось установить М. Е. Вольпину и В. Б. Шуру, которые исследовали реакции молекулярного азота в растворах с участием соединений переходных металлов и сильных восстановителей. После гидролиза получаемых продуктов реакций был выделен аммиак [7].

В настоящее время установлено, что главную роль в биологической фиксации азота играет фермент нитрогеназа. Он состоит из двух металлопротеидов-белков, содержащих молибден и железо или только железо. Для проявления активности нитрогеназы необходимо присутствие аденозинтрифосфорной кислоты – АТФ. Реакция восстановления катализируется нитрогеназой. Выделение фермента нитрогеназы, катализирующего биологическое восстановление азота до аммиака, определило непосредственный интерес к этой проблеме как к проблеме химической.

Изучение механизма биологической фиксации азота говорит о том, что активными центрами ферментов, катализирующих реакцию восстановления азота воздуха до аммиака, могут быть ионы молибдена, а в некоторых случаях – ионы ванадия [7]. М. Е. Вольпин и В. Б. Шур показали, что соединения переходных металлов способны в апротонных средах вводить молекулярный азот в реакции с сильными восстановителями, например, магнием, литием. Получающиеся при гидролизе продукты дают аммиак. Реакции указанного типа протекают через стадию образования комплексов азота с соединениями переходных металлов. Все рассмотренные химические процессы имеют много общего с биологической фиксацией молекулярного азота. Это объясняется тем, что в обоих случаях в активный центр системы входит переходной металл. Но задача была в том, чтобы осуществить эти процессы в протонной среде, например, в воде.

В результате многолетних исследований в Институте химической физики АН СССР удалось открыть двухъядерные нестабильные комплексы, способные восстанавливать азот воздуха до аммиака при нормальных условиях вне организма [8]. Чтобы промоделировать биологическую фиксацию азота, необходимо было получить аммиак в водном растворе. Реакция азота водой требует значительных затрат энергии. В природе бактерии или сине-зеленые водоросли с помощью фермента нитрогеназы используют для этого неисчерпаемые запасы солнечной энергии, которая поставляется в результате аэробного или ана-

эробного окисления растительных остатков, служащих пищей для азотфиксирующих бактерий. В химическом синтезе для этой цели необходимы сильные восстановители. Схему такого технологического процесса можно представить в следующем виде. При поступлении к азоту электронов в протонных электролитах, воде, он будет восстанавливаться до аммиака. Координация молекулярного азота должна происходить на электродах, содержащих активные центры. Если будет найден эффективный электрод для восстановления азота при атмосферном давлении, появится возможность получать аммиак на простых установках, непосредственно расположенных сельскохозяйственных местностях [8]. Для энергетического питания таких установок можно использовать энергию ветра, солнечное излучение или подключать непосредственно к общей энергетической системе, когда в ней имеется избыток электроэнергии.

За последние годы в ряде научно-исследовательских лабораторий СНГ, Европы и США проводят исследования по получению аммиака из азота воздуха с использованием компонентов молибдена, вольфрама, ванадия, железа [9]. Исследователи считают, что реакция фиксации молекулярного азота синтетическими соединениями, по существу, аналогична реакции фиксации азота энзимами при обычных температурах и давлениях. Были найдены условия, при которых азот воздуха при комнатной температуре реагирует с соединениями переходных металлов и при действии воды на полученные соединения образуется аммиак. Таким образом, установлены азотфиксирующие системы. Дело заключается в том, чтобы, исходя из возобновляемых источников энергии (солнце) или других источников дешевой энергии, эти системы работали с необходимым выходом аммиака [10].

Генетическая инженерия связанного азота.

Известно, что без участия микроорганизмов высшие растения молекулярный азот из атмосферного воздуха не усваивают: они получают его в виде неорганических солей из почвы или от симбиотических клубеньковых бактерий. Сейчас делаются попытки вывести растения с азотфиксирующими функциями. Для этого искусственно создают симбиотическое сообщество, в котором в качестве одного партнера используют протопласты высших растений, поскольку именно эти клетки способны задавать начало новому растению. Кроме того, в протопласты лишённые целлюлозной оболочки, могут проникнуть микроорганизмы. В качестве другого симбиоза применяют цианобактерии, которые удачно сочетают фотосинтез и азотфиксацию.

Генетическая инженерия, как указывает академик А. А. Бабаев [11], предлагает уникальный способ создания микроорганизмов, своего рода рекорсменов по продуктивности: ввести в микробную клетку соответствующие чужеродные гены, управляющие синтезом нужных соединений. При условии стабильности новой генетической структуры этот способ будет эффективным и рентабельным. Таким путем, возможно создание бактерий-симбиотов, приспособленных к тем полевым или луговым культурам, которые в отличие от бобовых не имеют собственных поставщиков азота.

Можно получить такие биологические фиксаторы азота, которые в отличие от клубеньковых бактерий, будут обладать высокими азотфиксирующими свойствами и не будут подавляться азотом в виде минеральных удобрений, вносимых в почву дополнительно. Для азотного питания растений будет использоваться энергия солнца. И это будет иметь место, если в клетку высших растений пересаживать или привить гены наследственного аппарата азотфиксирующих бактерий. В этом случае, повинувшись командам этих генов, растение и его последующие поколения начнут усваивать азот воздуха, как это делают микроорганизмы, передавшие им свои гены.

На первых этапах этот ген можно ввести в какую-нибудь почвенную бактерию. Тогда в земле появятся продукты жизнедеятельности этой бактерии, содержащие связанный азот для питания растений. С помощью генетического подхода возможно и создание новых симбиотов, например, азотфиксирующих бактерий с некоторыми зерновыми культурами (пшеницей, рисом). С теоретических позиций нет препятствий для расширения числа азотфиксирующих организмов путем переноса соответствующих генов. Энергию для фиксации азота будут поставлять листья растений и растения будут получать аммиак там, где в этом есть необходимость, и в нужное время. Это был бы идеальный путь фиксации азота. Но дело не только в том, чтобы дать азотное питание растению. Дело состоит в том, что бы полученный азот в виде урожая растений наиболее целесообразно и полно использовать в пище человека [12].

Сегодня генетическая инженерия бурно развивается, и на наш взгляд, скоро она скажет весомое слово и внесет свой вклад в фиксацию атмосферного азота в живой клетке для возможного использования этого метода в виде его технического аналога.

Микробиологическое получение белка.

Организмы человека и сельскохозяйственного животного должны получать в составе белка животной и растительной пищи усваиваемый организмом азот. Большая часть белка идет на потребности самого

животного, и следовательно потребляется безвозвратно. Человеку животные возвращают в виде мяса, молока только 15 – 20 % полученного из корма белка. Таким образом, выращенный урожай и связанный в нем азот, внесенный в почву в виде той или иной формы удобрений, пропадает. Между тем, есть возможность этот белок сохранить. Химическим путем можно выделить весь белок любого вида растительных кормов и превратить, минуя скормливание его животным, в пригодную для потребления человеком белковую пищу и, таким образом увеличить производство белка при том же расходе связанного азота для нужд сельского хозяйства [12].

Связанный азот в виде удобрения (жидкого или твердого) очень часто не достигает своей цели – растения и уходит со сточными водами, значительная же его часть пропадает с отходами сельскохозяйственного производства (ботва, солома и т. д.) и часто тратится непроизводительно.

При микробиологическом получении белка или синтетическом получении аминокислот использование аммиака, производимого в промышленности, или связанного азота, усвоенного растениями из воздуха или почвы, станет наиболее полноценным и экономичным. Таким образом, ресурсы связанного азота кроются не только в новых методах его фиксации в промышленности и сельском хозяйстве, но и в применении связанного азота для получения наиболее ценных белковых веществ, необходимых для питания человека [12].

Место связанного азота в человеческой цивилизации расширяется, история фиксации атмосферного азота продолжается как социальное, общественное, научное и технологическое влияние.

Выводы.

1. Обоснованно и показано, что промышленный метод фиксации атмосферного азота через аммиак сложен в управлении, требует значительных капитальных затрат, энергоёмкий и имеет негативные выбросы в окружающую среду. Эта старая технология аммиачного синтеза себя исчерпала, поэтому необходимо искать принципиально новые направления в связывании атмосферного азота.

2. Рассмотрены научные решения проблемы фиксации атмосферного азота, исходя из новых принципов. К таковым можно отнести: биологические методы фиксации атмосферного азота, фиксацию атмосферного азота химическим путем, генетическую инженерию связанного азота и микробиологическое направление или, скорее, биохимическое.

3. Доказано, что эти многообещающие методы фиксации азота необходимы для нужд земледелия: будут созданы такие условия, когда высшие растения смогут сами используя солнечное излучение, усваивать для своего питания азот воздуха, будет фиксация молекулярного азота, это привело бы и к повышению урожая и замене минеральных азотсодержащих удобрений на биологически связанный азот. Такие методы, применяемые в широких масштабах, могут превратить растения в источник не только пищи, но и энергетических ресурсов.

Список литературы:

1. *Гринь С. О.* Аналіз критеріїв нормування екологічної безпеки водних об'єктів / *С. О. Гринь, П. В. Кузнецов, О. М. Філенко* // Екологія та промисловість. – 2013. – № 3 (36). – С. 107–111.
2. *Янковський М. А.* Технологія аміаку: навчальний посібник / [*М. А. Янковський, І. М. Деміденко, Б. І. Мельников та ін.*]. Дніпропетровськ: УДХТУ, 2004. – 300 с.
3. *Красновський А. А.* Биологическое использование солнечной энергии / *А. А. Красновський* // Известия АН СССР. – 1979. – № 1. – С. 83–96.
4. *Дедов А. Г.* Экономика химической промышленности капиталистических стран. / *А. Г. Дедов, Н. А. Устинова, И. Л. Сафронова*. – М.: Химия, 1989. – 400 с.
5. *Кузнецов Л. Д.* Синтез аммиака. / *Л. Д. Кузнецов*. – М.: Химия, 1982. – 296 с.
6. *Тимирязев К. А.* Жизнь растений / *К. А. Тимирязев*. – М.: Сельхозиздат, – 1949. – 336 с.
7. *Вольпин М. Е.* Фиксация азота системами на основе дициклопентадиенилтитандихлорида / *М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, М. А. Илатовская* // Изв. АН СССР, сер. Хим. – 1964. – С. 1728–1729.
8. *Денисов Н. Т.* Каталитическое восстановление молекулярного азота в протонных средах / [*Н. Т. Денисов, В. Ф. Шувалов, Н. И. Шувалова и др.*] // Кинетика и катализ. – 1970. – Т. 11, № 3. – С. 813–817.
9. *Никонова Л. А.* Восстановление ацетилен в водных растворах комплексами двухвалентного ванадия. / [*Л. А. Никонова, О. Н. Ефимов, А. Г. Овчаренко и др.*] // Кинетика и катализ, – 1972, Т. 13, № 1, – С. 249–253.
10. *Вольпин М. Е.* Реакции металлоорганических соединений переходных металлов с азотом и углекислым газом / *М. Е. Вольпин* // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1972. – № 17. – С. 396–402.
11. *Дубинин Н. П.* Генетическая инженерия: задачи современных исследований / *Н. П. Дубинин, С. И. Городецкий* // Известия АН СССР. 1978. № 3. – С. 67–72.
12. *Гамбург Д. Ю.* Синтез аммиака: история и современность / *Д. Ю. Гамбург* // Химическая промышленность. – 1992. – № 4. – С. 36–40.

References (transliterated):

1. *Grin S. O., Kuznetsov P. V., Filenko O. M.* *Analiz kryteriyiv normuvannya ekologichnoyi bezpeky vodnykh obyektiv* [The analysis of the valuation of ecological safety of water bodies]. Ecology and Industry., 2013, No 3 (36), pp. 106–111.
2. *Jankowski M. A., Demidenko I. M., Melnikov B. I., Loboiko O. J., Korona G. M.* *Texnologiya amiak: navchal'nyy posibnyk*

- [Technology ammonia: a textbook]. Dnepropetrovsk: UDXTU Publ., 2004, 300 p.
- Krasnovsky A. A. *Biologicheskoe ispolzovanie solnechnoj jener-gii* [The biological use of solar energy]. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, 1979, No 1, pp. 83 – 96.
 - Dedov A. G., Ustinova N. A., Safronova I. L. *Jekonomika himicheskoy promyshlennosti kapitalisticheskikh stran* [Chemical industry economy of the capitalist countries]. Moscow, Chemistry Publ., 1989, 400 p.
 - Kuznetsov L. D. *Sintez ammiaka* [Synthesis of ammonia]. Moscow: Chemistry Publ., 1982, 296 p.
 - Timiryazev K. A. *Zhizn rastenij* [Plant Life]. Moscow: Selhozizdat Publ., 1949, 336 p.
 - Volpin M. E., Shur V. B., Ilatovsky M. A. *Fiksacija azota sistematami na osnove ditsiklopentadieniltitandihlorida* [Nitrogen fixation systems on the basis of ditsiklopentadieniltitandihlorida]. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Ser. Chem, 1964, pp. 1728 – 1729.
 - Denisov N. T., Shuvalov V. F., Shuvalova N. I., Shilov A. K., Shilov A. E. *Kataliticheskoe vosstanovlenie molekulyarnogo azota v protonnyh sredah* [Catalytic reduction of molecular nitrogen in protic media]. Kinetics and Catalysis, 1970, Vol. 11, No 3, pp. 813 – 817.
 - Nikonov L. A., Efimov O. N., Ovcharenko A. G., Shilov A. E. *Vosstanovlenie acetilena v vodnyh rastvorah kompleksami dvuhvalentnogo vanadija* [Recovery of acetylene in the aqueous solution of divalent vanadium]. Kinetics and Catalysis, 1972, Vol. 13, No 1, pp. 249 – 253.
 - Volpin M. E. *Reakcii metalloorganicheskikh soedinenij perehodnykh metallov s azotom i uglekislym gazom* [Reaction of organometallic compounds of transition metals with nitrogen and carbon dioxide]. Journal WMO by Mendeleev, 1972, No 17, pp. 396 – 402.
 - Dubinina N. P., Gorodetsky S. I. *Geneticheskaja inzhenerija: zadachi sovremennykh issledovanij* [Genetic Engineering: challenges of current research]. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, 1978, No 3, pp. 67 – 72.
 - Hamburg D. Y. *Sintez ammiaka: istorija i sovremennost* [Ammonia Synthesis: Past and Present]. Chemical Industry, 1992, No 4, pp. 36 – 40.

Поступила (received) 18.11.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Енергетичні методи фіксації атмосферного азоту / Г. І. Гринь, П. В. Кузнецов, О. М. Філенко, С. О. Гринь // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 42 – 48. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.

Энергетические методы фиксации атмосферного азота / Г. И. Гринь, П. В. Кузнецов, О. Н. Филенко, С. А. Гринь // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 42 – 48. – Бібліогр.: 12 назв. – ISSN 2079-0821.

Energy methods of atmospheric nitrogen fixation / G. I. Grin, P. V. Kuznetsov, O. M. Filenko, S. O. Grin // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. – 2016. – No 35 (1207). – P. 42 – 48. – Bibliogr.: 12 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Гринь Григорій Іванович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, професор кафедри хімічної технології неорганічних речовин каталізу та екології; тел.: (057) 707-62-56; e-mail: gryn@kpi.kharkov.ua.

Гринь Григорий Иванович – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, профессор кафедры химической технологии неорганических веществ катализа и экологии; тел.: (057) 707-62-56; e-mail: gryn@kpi.kharkov.ua.

Grin Grigory Ivanovich – Doctor of Technical Sciences, Professor, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Professor at the Department of Chemical Technology of inorganic substances, catalysis and ecology; tel.: (057) 707-62-56; e-mail: gryn@kpi.kharkov.ua.

Кузнецов Павел Владимирович – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, доцент кафедри економічної кібернетики і маркетингового менеджменту; тел.: (057) 707-65-53; e-mail: eim.kh.ua@gmail.com.

Кузнецов Павел Владимирович – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, доцент кафедры экономической кибернетики и маркетингового менеджмента; тел.: (057) 707-65-53; e-mail: eim.kh.ua@gmail.com.

Kuznetsov Pavel Volodymyrovich – Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Docent, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Associate Professor at the Department of Economic Cybernetics and Marketing Management; tel.: (057) 707-65-53; e-mail: eim.kh.ua@gmail.com.

Філенко Оляся Миколаївна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, доцент кафедри хімічної техніки та промислової екології; тел.: (099) 25-65-163; e-mail: olesya.n.filenko@gmail.com.

Філенко Оляся Николаевна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, доцент кафедры химической техники и промышленной экологии; тел.: (099) 25-65-163; e-mail: olesya.n.filenko@gmail.com.

Filenko Olesya Mykolayivna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Docent, National Technical University “Kharkov Politechnic Institute”, Associate Professor at the Department of Chemical Engineering and Industrial Ecology; tel.: (099) 25-65-163; e-mail: olesya.n.filenko@gmail.com.

Гринь Світлана Олександрівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, доцент кафедри хімічної техніки та промислової екології; тел.: (057) 707-66-81; e-mail: kafedrahtpe@i.ua.

Гринь Светлана Александровна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, доцент кафедры химической техники и промышленной экологии; тел.: (057) 707-66-81; e-mail: kafedrahtpe@i.ua.

Grin Svetlana Olexandrivna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Docent, National Technical University “Kharkov Politechnic Institute”, Associate Professor at the Department of Chemical Engineering and Industrial Ecology; tel.: (057) 707-66-81; e-mail: kafedrahtpe@i.ua.

УДК 546.284; 544.77.023.55; 542.06

*Л. І. ВОЛОШИНА, І. І. БЕСПАЛОВА, О. Г. ВЯГІН, Ю. В. МАЛЮКІН***ПАРАМЕТРИ ПОРИСТОСТІ SiO₂-МАТРИЦЬ, ОТРИМАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Охарактеризовано структурні параметри зразків SiO₂-матриць, отриманих при температурах 120 °С, 500 °С і 750 °С золь-гель методом. Визначені основні характеристики пористості синтезованих зразків: питома площа поверхні за допомогою моделі BET та загальний об'єм пор, розміри пор та їх розподіл за розмірами за моделлю ВІН. Встановлено, що синтезовані зразки SiO₂-матриць є мезопористими матеріалами з питомою площею поверхні 400 – 900 м²/г та пористістю 20 – 55 % та середнім діаметром пор 2 – 3 нм в залежності від температури отримання.

Ключові слова: золь-гель метод, SiO₂-матриця, високодисперсні зразки, питома площа поверхні, об'єм пор, модель BET, модель ВІН.

Охарактеризованы структурные параметры образцов SiO₂-матриц, полученных при температурах 120 °С, 500 °С и 750 °С золь-гель методом. Определены основные характеристики пористости синтезированных образцов: удельная площадь поверхности с помощью модели BET и общий объем пор, размеры пор и их распределение по размерам по модели ВІН. Установлено, что синтезированные образцы SiO₂-матриц являются мезопористыми материалами с удельной площадью поверхности 400 – 900 м²/г и пористостью 20 – 55 % и средним диаметром пор 2 – 3 нм в зависимости от температуры получения.

Ключевые слова: золь-гель метод, SiO₂-матрица, высокодисперсные образцы, удельная площадь поверхности, объем пор, модель BET, модель ВІН.

Characterized the structural parameters SiO₂-matrix samples obtained at temperatures of 120 °С, 500 °С and 750 °С by sol-gel method. The main characteristics of the synthesized samples porosity: specific surface area by BET model and total pore volume, pore size and size distribution by ВІН model. The synthesized samples SiO₂-matrix are mesoporous materials with the specific surface area of 400 – 900 м²/g and the porosity of 20 – 55 % and with an average pore diameter of 2 – 3 nm depending on the preparation temperature.

Keywords: sol-gel method, SiO₂-matrix, highly dispersed samples, specific surface area, pore volume, BET model, ВІН model.

Вступ. Останнім часом зростає інтерес до композитних люмінесцентних матеріалів на основі високопористих оксидних сполук. Такі композити отримують, як правило, на основі оптично прозорих і хімічно інертних пористих матриць, наприклад, оксиду кремнію SiO₂, оксиду цирконію ZnO₂, оксиду титану TiO₂, оксиду алюмінію Al₂O₃ та інших, вводячи у їх пори люмінесцентні або сцинтиляційні добавки [1 – 3].

Високопористі матеріали для таких застосувань повинні відповідати ряду вимог: мати досить великі значення питомої поверхні та загального об'єму пор, а також мінімальну дисперсію за розмірами, як самих частинок, так і діаметру пор, бути інертними по відношенню до більшості органічних розчинників, також не взаємодіяти з водою; методи їх отримання повинні мати високу відтворюваність і низьку собівартість [1, 2].

При розробці композитів на основі пористих оксидних матриць враховують загальний об'єм пор, характеристичні розміри пор і розподіл за розмірами, внутрішню поверхню пористої системи або питому площу поверхні S_{пит.} (м²/г). Загальний об'єм пор характеризують двома величинами – пористістю П (%) і питомим сумарним об'ємом пор V_Σ (см³/г). У загальному випадку сумарні об'єми П і V_Σ складаються з об'ємів відкритих пор, пов'язаних із зовнішньою поверхнею пористого тіла, і ізованих замкнутих пор

або їх ансамблів. За переважаючими поперечними розмірами пір виділяють три типи матеріалів: мікропористі, де ефективний діаметр пор від 0,5 до 2,0 нм при цьому поняття S_{пит.} для мікропор не має геометричного сенсу, мезопористі – діаметр пор від 2 до 50 нм та значення питомої поверхні S_{пит.} знаходиться в інтервалі від 10 м²/г до 400 м²/г, макропористі – діаметр пор більше 50 нм значення S_{пит.} знаходиться в інтервалі 0,5 – 2 м²/г [1, 7].

Завдяки великій питомій площі поверхні, високій пористості та високій прозорості матеріали на основі пористих SiO₂, ZnO₂, TiO₂ та Al₂O₃ широко використовуються як матриці для створення активних лазерних елементів, флуоресцентних екранів, детекторів заряджених частинок, рентгенівських детекторів, шляхом введення органічних і неорганічних домішок в їх пори, як у вигляді флуоресцентних барвників (родаміни, пірометіни, оксазін і т.п.), рідких органічних сцинтиляторів (p-PBD, p-TP, o-POPOP) так і у вигляді наночастинок [1 – 6].

Одними з перспективних матриць є нанопористі ксерогелі SiO₂, які отримують за допомогою золь-гель методу (т.з. золь-гель матриці). Раніш нами була показана принципова можливість отримання на основі таких матриць композитних люмінесцентних та сцинтиляційних матеріалів [6]. Однак, для подальшої розробки композитів на основі SiO₂-матриць та кращого ро-

змінення процесів сорбції різноманітних молекул флуорофорові треба було визначити характеристики пористості матриць та їх залежність від умов синтезу.

У даній роботі наведено результати характеристики пористості SiO_2 -матриць, отриманих золь-гель методом, та впливу температури відпалу зразків на основні характеристики пористості ($S_{\text{пит}}$, V_{Σ} , розподіл пор за розмірами), що було визначено за допомогою метода сорбції та капілярної конденсації газів.

Експериментальна частина.

Методика отримання SiO_2 -матриць. Синтез SiO_2 -матриць здійснювали за відомою модифікацією золь-гель методу [8]. Гідроліз обраного в якості прекурсору тетраметоксисилану (ТМОС, 98 %) проводили у водно-метанольному розчині з використанням соляної кислоти HCl у якості каталізатору.

До бюксу вносили 3,15 мл метанолу, потім до нього додавали 3,75 мл ТМОС та перемішували впродовж 5 хвилин. Потім до суміші приливали 4,5 мл дистильованої води та перемішували ще 5 хвилин, для прискорення реакції гідролізу додавали 0,525 мл розчину HCl .

Отриману суміш виливали до пластикової (ПММА) чашки Петрі розміром 35×10 мм та витримували 24 години при кімнатній температурі до утворення гелю, потім гель висушували при температурі 45°C впродовж 120 годин. Після чого проводили поетапний відпал отриманих зразків, при температурах 120°C , 500°C і 750°C , з витримкою 60 хвилин при кожній температурі. Отримані таким чином зразки SiO_2 -матриць являють собою прозорі безбарвні диски діаметром 20 мм і висотою 1 мм (рис. 1).

Визначені методом гідростатичного зважування значення щільності зразків в залежності від температури отримання дорівнює $1,10 - 1,40 \text{ г/см}^3$.

Необхідно зазначити, що у процесі отримання SiO_2 -матриць значно зменшується маса зразка, і як наслідок, його об'єм та лінійні розміри у декілька разів, що обумовлено процесам ущільнення сформованих наносфер диоксида кремнію SiO_2 розмір яких становить близько 20 нм [9].

Дослідження зразків SiO_2 -матриць методом сорбції та капілярної конденсації газів. Найбільш поширеним методом визначення значень питомої площі поверхні $S_{\text{пит}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$), пористості Π (%), об'єму пор V_{Σ} ($\text{см}^3/\text{г}$), розподілу пор за розмірами є метод сорбції та капілярної конденсації газів. При обробці даних адсорбції газу зразком може бути обчислена площа поверхні за допомогою ряду класичних моделей (модель ВЕТ (Brunauer-Emmett-Teller), метод Ленгмюра і ін. Загальноприйнятими способами опису пористості є визначення загального об'єму пор і розподіл пор за

розмірами (модель ВЖН (Barrett-Joyne-Halenda) та ін.). Найбільш вживаним адсорбатом для цих цілей є азот. Дослідження сорбції проводиться при температурі кипіння рідкого азоту (77 K) в діапазоні тисків від мінімально можливого до тиску насичених парів при даній температурі. Метод сорбції та капілярної конденсації вдало доповнює інші методи аналізу матеріалів, наприклад, такі як дифракційні методи аналізу і мікроскопія, даючи більш повну інформацію про зразок.



Рис. 1 – Зображення отриманих SiO_2 -матриць

У даній роботі для визначення значень $S_{\text{пит}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$), Π (%), V_{Σ} ($\text{см}^3/\text{г}$) і розподілу пор за розмірами, одержаних зразків SiO_2 -матриць при температурах термообробки 120°C , 500°C , 750°C , в якості приладу для вимірювання сорбції використовувався аналізатор сорбції газів ASAP 2000m V3.00 фірми Micromeritics (США), який являє собою автоматизовану систему для аналізу площі поверхні і дослідження пористої структури матеріалів із застосуванням методів фізичної сорбції та проводить повний аналіз мікро- і мезопор, їх розподілу за розмірам і визначення площі поверхні. Діапазон вимірювання діаметра пор від $0,35$ до 500 нм.

Визначення питомої поверхні SiO_2 -матриць з ізотерм в моделі ВЕТ. На рисунку 2 наведено отримані ізотерми адсорбції і десорбції для зразків SiO_2 -матриць при температурах термообробки 120°C , 500°C , 750°C .

Як видно з рисунку 2 ізотерми адсорбції для зразків SiO_2 -матриць, які пройшли термообробку при 120°C та 500°C ідентичні і їх можна віднести до ізотерм IV типу [6], і, отже, охарактеризувати їх як мезопористий матеріал, тобто діаметр пор лежить в інтервалі від 2 до 50 нм. Даний тип ізотерми дозволяє оцінити розподіл пор за розмірами і також розрахувати питому поверхню зразка. Ізотерма зразка SiO_2 -матриці після термообробки при 750°C описується ізотермою I типу, що характерно для мікропористих адсорбентів, для яких поняття «питома поверхня» не має фізичного сенсу [6]. З ізотерм такого типу можна визначити лише загальний об'єм мікропор; оцінити розподіл пор за

розмірами для таких адсорбентів можна досить грубо.

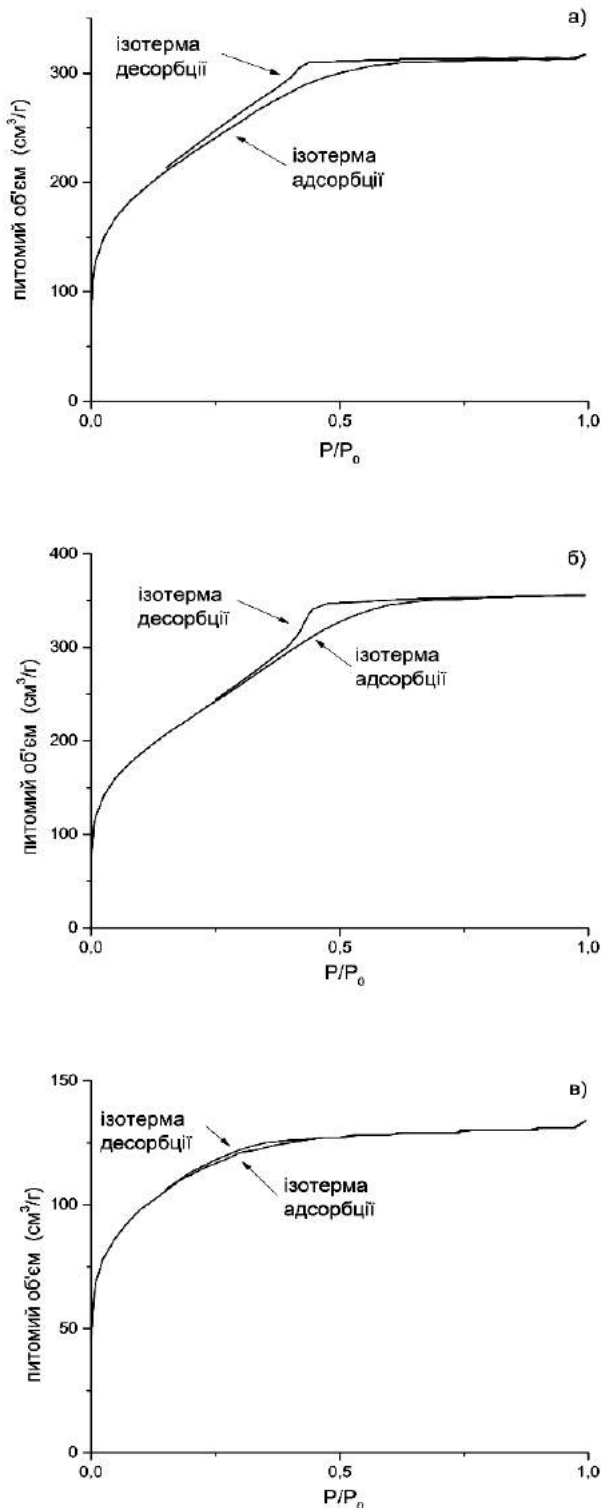


Рис. 2 – Ізотерми адсорбції і десорбції для зразків SiO₂-матриць при температурі отримання: а – 120 °С, б – 500 °С, в – 750 °С.

Найбільш успішною і найбільш відомою спробою визначити питому поверхню із експериментальної ізотерми адсорбції, отриманої для даного газу для певного зразка є теорія BET [6].

Для обробки експериментальних даних використовують наступну формулю рівняння BET:

$$\frac{1}{(W(P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} (P/P_0) \quad (1)$$

де P – тиск газу, P_0 – тиск його насиченої пари, W – маса газу, адсорбованого при відносному тиску P/P_0 , W_m – вага адсорбованої речовини, що утворює моносар покриваючу всю поверхню, C – константа BET, що відноситься до енергії адсорбції в першому адсорбованому шарі, тобто її значення характеризує взаємодію адсорбент/адсорбат, для більшості твердих поверхонь значення C знаходиться у діапазоні 50 – 250.

Рівняння BET (1) носить лінійний характер і може бути використано, якщо залежність $1/[W(P_0/P) - 1]$ від P/P_0 є лінійною у межах співвідношення P/P_0 від 0,05 до 0,35.

На рисунку 3 представлені графіки BET для зразків SiO₂-матриць при температурах термообробки 120 °С, 500 °С, 750 °С, які дозволяють переконатися в лінійності рівняння BET на ділянці в межах від 0,05 до 0,35 співвідношення P/P_0 , а значить умова необхідна для застосування даної моделі для розрахунку площі питомої поверхні виконується для всіх трьох досліджуваних зразків SiO₂-матриць.

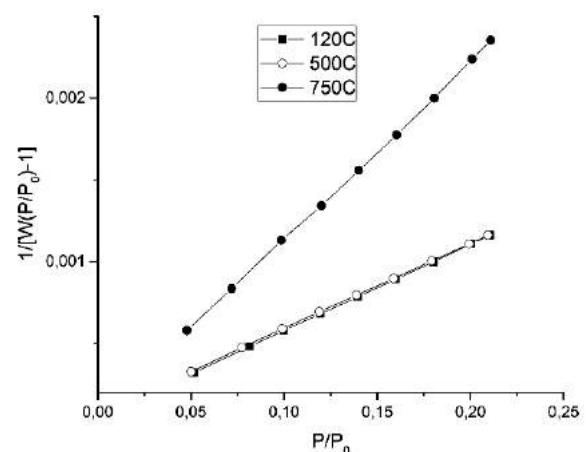


Рис. 3 – Графіки BET для зразків SiO₂-матриць при температурах термообробки: 1 – 120 °С, 2 – 500 °С, 3 – 750 °С.

Отримані значення W_m , C та $S_{\text{пит}}$ для зразків SiO₂-матриць при температурах термообробки 120 °С, 500 °С, 750 °С наведені в таблиці 1. Знайдені значення питомої площі поверхні характеризують дані зразки матриць, як матеріали з високо розвинутою поверхнею або високодисперсні пористі матеріали [6].

Таблиця 1 – Значення W_m , C та $S_{\text{шт}}$ для зразків SiO_2 -матриць, отриманих з моделі BET

Температура термообробки SiO_2 -матриць	Питома площа поверхні $S_{\text{шт}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	Вага моношару адсорбату, W_m , $\text{cm}^3/\text{г}$	Константа BET, C	Коефіцієнт кореляції, R
120 °C	817,86 ± 1,21	187,87	105,68	0,9999
500 °C	824,53 ± 2,54	189,41	74,63	0,9999
750 °C	399,13 ± 2,70	91,69	231,38	0,9998

Визначення розподілу пор за розмірами у зразках SiO_2 -матриць. Розподіл пор за об'ємом з урахуванням їх розміру (діаметра) називається розподілом пор за розмірами.

Для визначення такого розподілу ізотерма десорбції адсорбенту краще ізотерми адсорбції [6]. Десорбційна гілка ізотерми для того ж об'єму газу представляє менший відносний тиск, тобто використовуються менші енергії. Таким чином, ізотерма десорбції ближча до істинної термодинамічної рівноваги.

З рисунку 4 видно, що для зразків SiO_2 -матриць спостерігається гістерезис між ізотермами адсорбції і десорбції, який відноситься до типу А і властивий для пор циліндричної форми [6].

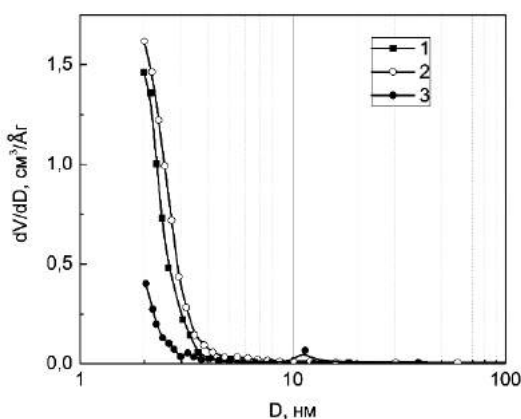


Рис. 4 – Розподіл пор за об'ємом з урахуванням їх розміру у діапазоні від 2 до 50 нм для зразків SiO_2 -матриць при температурах термообробки: 1 – 120 °C, 2 – 500 °C, 3 – 750 °C.

Загальний об'єм пор виходить з кількості газу, адсорбованого при відносному тиску близьким до одиниці, в припущенні, що пори потім будуть заповнені рідким адсорбатом.

Якщо тверда речовина не містить макропор, як і в випадку досліджуваних зразків SiO_2 -матриць, ізотерма залишається майже горизонтальною в діапазоні P/P_0 що наближається до 1 і об'єм пор в цьому випадку визначається добре. Так в роботі було визначено об'єм пор зразків SiO_2 -матриць за допомогою обробки ізотерм адсорбції методом ВН.

Визначені наступні значення для зразків матриць

отриманих при 120 °C $V_{\Sigma} = 0,4913 \text{ cm}^3/\text{г}$, при 500 °C $V_{\Sigma} = 0,5508 \text{ cm}^3/\text{г}$ та при 750 °C $V_{\Sigma} = 0,2073 \text{ cm}^3/\text{г}$.

Дослідження показали, що основний об'єм пор складає саме об'єм пор з розміром від 2 до 5 нм в середньому для всіх зразків SiO_2 -матриць, що видно з рисунка 4, при цьому максимальний розмір пор для SiO_2 -матриці, відпаленій при 120 °C становить 412 нм при $P/P_0 = 0,9953$, при 500 °C – 363 нм при $P/P_0 = 0,9947$, при 750 °C – 594 нм при $P/P_0 = 0,9968$ (діаметр макропор відповідає тиску поблизу $P/P_0 = 1$).

Висновки.

Таким чином зразки SiO_2 -матриць отримані за допомогою золь-гель методу представляють собою високодисперсні зразки з розвиненою поверхнею, значення якої знаходиться в межах від 400 $\text{m}^2/\text{г}$ до 900 $\text{m}^2/\text{г}$ залежно від температури відпалу зразка.

Всі три зразка є мезопористими матеріалами із середнім діаметром пор 2 – 3 нм, які і вносять основний вклад в об'єм пор.

Слід зазначити, що зразки SiO_2 -матриць, отримані при 120 °C та 500 °C мають пористість на рівні 50 – 55 %, а зразок отриманий при 750 °C має пористість близько 20 %.

Ймовірно, зменшення об'єму пор пов'язано зі зменшенням об'єму зразка в результаті температурної обробки – при температурі 750 °C зменшення об'єму зразка відбувається в 3 рази від об'єму висушеного гелю та є наслідком ущільнення структурних елементів самої матриці – сфер SiO_2 діаметром близько 25 нм, а також відбувається температурне «заліковування» пор, що і призводить до значного зменшення об'єму пор.

Отже, проведенні дослідження показали, що шляхом зміни параметрів синтезу, а саме, температури обробки SiO_2 золь-гель матриць, можна варіювати їх параметри пористості, що дозволить більш цілеспрямовано використовувати матриці для розробки нових нанокompозитних матеріалів із заданими властивостями для рішення різноманітних наукових та технічних задач.

Автори статті висловлюють подяку чл.-кор. НАН України Рагулі А.В. та співробітникам відділу фізико-хімії і технології наноструктурної кераміки та нанокompозитів, ПІМ ім. І.М. Францевича НАН України за поміч в організації експерименту по дослідженню зразків SiO₂-матриць методом сорбції та капілярної конденсації газів.

Список літератури

1. Liu P. S., Chen G.F. *Porous Materials: Processing and Applications*. Oxford, Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2014, 576 p.
2. Reisfeld R., Jorgensen C. K. *Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application, Structure and Bonding*. Berlin-Heidelberg, Springer-Verlag Publ., 1996, 251 pp.
3. Voloshko A.V., Danilina V.V., Mateychenko P.V., Bespalova I.I. *Highly ordered nanoporous anodic aluminum oxide films* // *Functional materials* – 2012. – No 19, Vol. 1, pp. 44 – 47.
4. Nikl M., Solovieva N., Apperson K., Birch D. J. S., Voloshinovsky A. *Scintillators based on atomatic dye molecules doped in a sol-gel glass host* // *Applied Physics Letters*, 2005, No 86, Vol. 10, pp. 101914 – 101916.
5. Shionoya S., Yen W. H., Yamamoto H. *Phosphor Handbook: 2-nd ed.* Boca Raton, Florida, CRC Press, 2006, 1080 p.
6. Vyagin O. G., Bespalova I. I., Masalov A. A., Zelenskaya O. V., Tarasov V. A., Malyukin Yu. V. *Luminescent and scintillation properties of composites based on sol-gel SiO₂ matrices and organic scintillators* *Technical Physics Letters*, 2014, No 40, Vol. 11, pp. 953 – 956.
7. Condon J. B. *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory*. Elsevier, UK, 2006, 247 p.
8. Bezkravnaya O. N., Pritula I. M., Plakysi A. G., Tkachenko V. F., Vovk O. M., Slominskii Y. L., Kachkovskiy A. D., Gurkalenko O. V., Krivonogov S. N., Lopin A. V. *Composite materials based on nanoporous SiO₂-matrices*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014, No 389, pp. 11 – 16.
9. He Z.-W., Zhu S.-Q., Wang S.-L., Qi Z., Y.-Y. *Guan Effect of catalyst HF concentration on the electrical characteristics of ultra low-k materials*. *Processing and Application of Ceramics*, 2012, No 6, Vol. 2, pp. 97 – 101.

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Параметри пористості SiO₂-матриць, отриманих золь-гель методом / Л. І. Волошина, І. І. Беспалова, О. Г. Вягін, Ю. В. Малюкін // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 49 – 54. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Параметры пористости SiO₂-матриц, полученных золь-гель методом /Л. И. Волошина, И. И. Беспалова, О. Г. Вягин, Ю. В. Малюкин // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 49 – 54. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Porosity parameters SiO₂-matrix obtained by sol-gel method / L. I. Voloshina, I. I. Bespalova, O. G. Viagin, Y. V. Malyukin // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2016. – No 35 (1207). – P. 49 – 54. – Bibliogr.: 9 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Волошина Людмила Іллівна – провідний інженер, Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України м. Харків; тел.: (057) 341-01-26; e-mail: voloshina@isma.kharkov.ua.

Волошина Людмила Ильинична – ведущий инженер, Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины г. Харьков; тел.: (057) 341-01-26; e-mail: voloshina@isma.kharkov.ua

Voloshina Liudmila Illinichna - Senior engineer, Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine, Kharkiv; tel.: (057) 341-01-26; e-mail: voloshina@isma.kharkov.ua

Беспалова Ирина Игоревна – кандидат технических наук, Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины м. Харків; тел.: (057) 341-01-26; e-mail: ganina@isma.kharkov.ua

Беспалова Ирина Игоревна – кандидат технических наук, Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины г. Харьков; тел.: (057) 341-01-26; e-mail: ganina@isma.kharkov.ua.

Bespalova Iryna Igorevna - Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine, Kharkiv; tel.: (057) 341-01-26; e-mail: ganina@isma.kharkov.ua.

Вягин Олег Геннадійович – кандидат фізико-математичних наук, Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України м. Харків; тел.: (057) 341-04-87; e-mail: viagin@isma.kharkov.ua

Вягин Олег Геннадиевич – кандидат физико-математических наук, Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины г. Харьков; тел.: (057) 341-04-87; e-mail: viagin@isma.kharkov.ua.

Viagin Oleg Gennadevych – Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Ph. D.), Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine, Kharkiv; tel.: (057) 341-04-87; e-mail: viagin@isma.kharkov.ua.

Малюкін Юрій Вікторович – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, заступник директора Інституту сцинтиляційних матеріалів НАН України м. Харків; тел.: (057) 341-01-49; e-mail: malyukin@isma.kharkov.ua

Малюкин Юрий Викторович – член-корреспондент НАН Украины, доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора Института сцинтилляционных материалов НАН Украины г. Харьков; тел.: (057) 341-01-49; e-mail: malyukin@isma.kharkov.ua.

Malyukin Yuri Viktorovich – corresponding member of NAS of Ukraine, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Full Professor, Deputy Director of Science of Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine, Kharkiv; tel.: (057) 341-01-49; e-mail: malyukin@isma.kharkov.ua.

УДК 678.046.361:541.64(043)

*Т.В. ГРИДНЕВА, А.В. КРАВЧЕНКО, В.Д. БАРСКИЙ, П.В. РЯБИК***ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ПОВЫШЕННОЙ ЧИСТОТЫ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ**

Аморфный силиций (IV) оксид широко используется в электронике, медицине, у в производстве строительных материалов и других отраслей промышленности. Основными требованиями, которые выдвигаются к аморфному силиций(IV) оксиду являются аморфная структура, степень очистки и размер частиц. Необходимость создания экономически выгодных технологий с использованием нового сырьевого источника делает получение аморфного диоксида кремния актуальной проблемой. В работе путем максимального извлечения углеродсодержащих компонентов повышали содержание аморфного диоксида кремния в твердом остатке рисовой шелухи. В соответствии с гипотезой о механизме извлечения углеродсодержащих компонентов из рисовой шелухи жидкими экстрагентами подобраны экстрагенты и к числу основных технологических факторов отнесены температура, время процесса и концентрация экстрагента.

Ключові слова: Аморфний силіцій (IV) оксид, рисового лушпиння, вилучення, лігнін, целюлоза, механізм, гіпотеза.

Аморфный диоксид кремния широко используется в электронике, медицине, в производстве строительных материалов и других отраслях промышленности. Основными требованиями, предъявляемыми к аморфному диоксиду, являются аморфная структура, степень очистки и размер частиц. Необходимость создания экономически выгодных технологий с использованием нового сырьевого источника делает получение аморфного диоксида кремния актуальной проблемой. В работе путем максимального извлечения углеродсодержащих компонентов повышали содержание аморфного диоксида кремния в твердом остатке рисовой шелухи. В соответствии с гипотезой о механизме извлечения углеродсодержащих компонентов из рисовой шелухи жидкими экстрагентами подобраны экстрагенты и к числу основных технологических факторов отнесены температура, время процесса и концентрация экстрагента.

Ключевые слова: аморфный диоксид кремния, рисовая шелуха, извлечение, лигнин, целлюлоза, механизм, гипотеза.

Amorphous silicon dioxide is widely used in electronics, medicine, in the production of building manufacture materials and other branches of industry. Different demands are made in every case to amorphous silicon dioxide but the main ones are amorphous structure, purity level and particles size. Modern methods of amorphous silicon dioxide production are based on the silica processing and are power-consuming, expensive and its price and quality are not always satisfied for consumers. The necessity of making economically sound technologies with using a new raw source creation receiving amorphous silicon dioxide and urgent problem. In the work the results of learning processes of coaly components extraction, such as lignin and cellulose in the different technological conditions. Amorphous silicon dioxide content in the hard remainder of a rice peel was raised by maximum coaly components extraction. The hypothesis about mechanism of amorphous silicon dioxide (lignin and cellulose) transition from a rice peel to a liquid state with help of liquid extragents was formulated. In accordance with the hypothesis about mechanism of processing technological characteristics of processes providing maximum level of coaly components extraction were determined, liquid extragents were chosen. For lignin extraction ethyl alcohol with hydrochloric acid addition was used and for cellulose extraction aqueous solution of sulfuric acid was used. It has been stated that temperature, time of extraction process and liquid extragents concentration apply to a number of main technological factors.

Keywords: amorphous silicon dioxide, a rice peel, extraction, lignin, cellulose, the mechanism, a hypothesis.

Введение. В поисках альтернативных и возобновляемых источников энергии и сырья для химической промышленности [1, 2] обращают на себя внимание отходы рисового производства – рисовая шелуха (РШ) – как носитель аморфного диоксида кремния. Кроме того, из РШ можно получить карбид кремния, фурфурол, целлюлозу, лигнин, рисовое масло, кутин.

В состав рисовой шелухи входит лигнин (по [3] ~ 40 масс. %), целлюлоза (по [3] ~ 36 масс. %), около 24 масс. % оксидов кремния и металлов [4, 5].

Для получения аморфного диоксида кремния повышенной чистоты из рисовой шелухи исходное сырье подвергают помолу и химической обработке с целью максимального удаления из него углеродсодержащих компонентов [4, 5]. Обжигают полученный материал в кислородсодержащей среде.

Процесс извлечения углеродсодержащих компонентов из твердого материала (рисовой шелухи) с

использованием жидкого экстрагента рассматриваем с учетом особенностей структурно-химической организации твердой фазы.

Структурная организация твердых растительных материалов, также как и твердых ископаемых топлив, являющихся результатом непрерывной трансформации (метаморфизма) исходных материалов растительного происхождения, происхождения, условно может быть представлена следующими тремя уровнями:

- на микроуровне состояние и свойства материала определяются движением молекул различных органических и неорганических веществ;

- на макроуровне свойства и состояние материала определяют комплексы молекул различных веществ (макромолекулы), связанные силами межмолекулярного взаимодействия разной природы;

- на уровне твердой частицы свойства и состояние материала определяют объединения макромолекул.

кул, связь между которыми обеспечивается различными средствами полисопряжения (водородными связями, ЭДА-взаимодействиями, прочными С-С-связями).

С учетом этого механизм перехода углеродсодержащего компонента в жидкое состояние представляется следующим:

- жидкий селективный экстрагент проникает в поры твердой частицы и вступает в контакт с углеродсодержащим компонентом;

- как следствие взаимовлияния электронных оболочек молекул экстрагента и углеродсодержащего компонента меняется соотношение между средствами полисопряжения на 3-ем уровне и силами межмолекулярного взаимодействия на 2-ом уровне структурно-химической организации твердой частицы;

- в результате ослабления связей между элементами этой структуры она разрушается (переходит на 2-ой и даже 1-ый уровни структурной организации, которым соответствует жидкое состояние вещества) при тех же затратах энергии, подаваемой извне (при той же температуре), при которых была вполне устойчивой до воздействия жидким экстрагентом;

- с ростом концентрации экстрагента степень извлечения переходящего в жидкое состояние углеродсодержащего компонента растет до предельно возможного при данных условиях значения; при этом новый уровень результата процесса зависит не только от концентрации экстрагента, но и от уже достигнутого уровня.

Описанные выше явления, происходящие одновременно во множестве точек объема твердой частицы, облегчают массоперенос в системе твердое тело-жидкость, «разрыхляя» макроструктуру частицы и повышая содержание в ней неэкстрагируемых веществ (в нашем случае целевого продукта).

В рамках представленной гипотезы о механизме процесса извлечения компонента твердой частицы жидким экстрагентом удастся сформулировать ряд практических рекомендаций по технологическим операциям и факторам технологического режима, а также сформулировать в качестве модели процесса уравнение, устанавливающее связь степени извлечения углеродсодержащего компонента с основными технологическими факторами.

В частности, в число упомянутых операций должны входить:

1. Измельчение твердого материала с образованием частиц с максимальной суммарной поверхностью;

2. Интенсивное перемешивание фаз для эффективного использования поверхности их контакта;

3. Подбор жидкой фазы с малой величиной поверхностного натяжения.

К числу технологических факторов относим:

- температуру процесса;
- время процесса;
- концентрацию экстрагента.

Для вывода уравнения, связывающего степень извлечения твердого компонента с этими факторами, вводим обозначения:

y – степень извлечения, масс. %.

x – концентрация экстрагента об. %

$\frac{dy}{dx}$ – изменение степени извлечения в ответ на

изменение концентрации экстрагента (для простоты будем в дальнейшем называть это отношение скоростью извлечения).

В соответствии с гипотезой о механизме процесса запишем выражение

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y), \quad (1)$$

которое означает, что скорость извлечения зависит не только от концентрации экстрагента, но и от уже достигнутой величины степени извлечения.

В качестве частного случая рассматриваем упрощенное уравнение (1) в виде:

$$\frac{dy}{dx} = f_1(y) \cdot f_2(x), \quad (2)$$

или

$$\frac{dy}{f_1(y)} = f_2(x) dx. \quad (3)$$

Интегрирование (3) дает уравнение

$$F_1(y) = F_2(x) \quad (4)$$

которое определяет значение y как функцию от x .

Чтобы перейти от общих результатов к конкретному процессу извлечения твердого компонента жидким экстрагентом заметим, что предыдущее состояние системы определяется не только извлеченным, но и неизвлеченным количеством твердого компонента. Поэтому, учитывая зависимость скорости извлечения от достигнутого уровня извлечения и еще неизвлеченного (остаточного) количества компонента, вводим в качестве функции f_1 выражение

$$f_1(y) = y(y_{\max} - y), \quad (5)$$

где y_{\max} – максимально возможная степень извлечения.

Подставляя (5) в (2), получаем:

$$\frac{dy}{dx} = y(y_{\max} - y) \cdot f_2(x), \quad (6)$$

После преобразования уравнения (6) получаем:

$$d \ln y - d \ln(y_{\max} - y) = y_{\max} \cdot f_2(x) \cdot dx. \quad (7)$$

Уравнение (7) легко интегрируется (см. уравнение (3) и (4)):

$$\ln y - \ln(y_{\max} - y) = y_{\max} \cdot F_2(x) + c_1. \quad (8)$$

Из (8), решенном относительно y , получаем:

$$y = \frac{y_{\max}}{1 + b \cdot e^{-y_{\max} \cdot F_2(x)}}, \quad (9)$$

где $b = e^{-c_1}$, а постоянную интегрирования можно найти по заданному значению (x , y).

Если положить, что $f_2(x)$ линейна, т.е. $f_2(x) = bx$, то

$$F_2(x) = b \int x dx = \frac{1}{2} bx^2. \quad (10)$$

Подставив (10) в (9) и принимая

$$y_{\max} = a, \quad (11)$$

и

$$\frac{1}{2} \cdot y_{\max} \cdot b = c, \quad (12)$$

окончательно находим зависимость степени извлечения твердого компонента от концентрации экстрагента в виде:

$$y = \frac{a}{1 + b \cdot e^{-cx^2}}. \quad (13)$$

Параметры уравнения (13) можно найти по экспериментальным данным, имея ввиду, что:

- по (11) $a = y_{\max}$;
- при $x = 0$ и $y_{x=0} \neq 0$ из (13) следует:

$$b = \frac{a}{y_{x=0}} - 1, \quad (14)$$

- при $x=1$, $y_{x=1} \neq 0$ и $y_{x=0} \neq 0$ из (13) следует:

$$c = -\ln \frac{a - y_{x=1}}{b \cdot y_{x=1}}. \quad (15)$$

Таким образом, для определения параметров a , b и c план эксперимента должен включать опыты при $x = 0$, $x = 1$ и x , при котором достигается y_{\max} .

Можно предположить, что a , b и c являются функциями температуры и длительности процесса. В случае установления этих функций их можно включить в уравнение (13) и тогда оно превратится в зависимость степени извлечения одновременно от всех технологических факторов.

Экспериментальная часть. Перед извлечением углеродсодержащих компонентов рисовую шелуху промывали горячей водой и затем измельчали на горизонтальной мельнице ударно-центробежного типа и выделяли фракцию частиц крупности 40 – 150 мкм.

Исследования процесса извлечения лигнина из РШ проводили на лабораторной установке, представленной на рисунке 1.

Навеску измельченной РШ массой 5 г помещали в термостатированный реактор, в который заливали 50 мл экстрагента, в качестве которого использовали этиловый спирт с добавкой соляной кислоты [3, 4].

Для снижения поверхностного натяжения соляной кислоты ($\sigma = 0,0596$ Н/м [6]) и тем самым обеспечения условий для ее проникновения вглубь твердой частицы, кислоту подавали в смеси с 96 %-ным этиловым спиртом ($\sigma = 0,0173$ Н/м [6]).

Содержание соляной кислоты в этиловом спирте меняли в пределах от 0 до 3,5 масс. %.

Температуру процесса извлечения варьировали от 20 до 800 °С.

Продолжительность процесса изменяли от 0,5 до 6 часов.

Реакционную смесь интенсивно перемешивали с помощью пропеллерной мешалки.

После окончания опыта нерастворимый остаток отфильтровывали, многократно промывали до полного осветления фильтрата с рН = 7.

Промытый остаток высушивали при температуре 90 – 950 °С в воздушной среде до постоянной массы.

В связи с отсутствием точных данных о содержании лигнина в исходном образце РШ степень его извлечения оценивали косвенно по отношению к массе всей пробы по формуле:

$$\alpha = \frac{G_n - G_k}{G_n} \cdot 100\%, \quad (16)$$

где α – степень извлечения лигнина из РШ (масс. %);

G_n – начальная масса навески, г; G_k – масса остатка после извлечения, г.

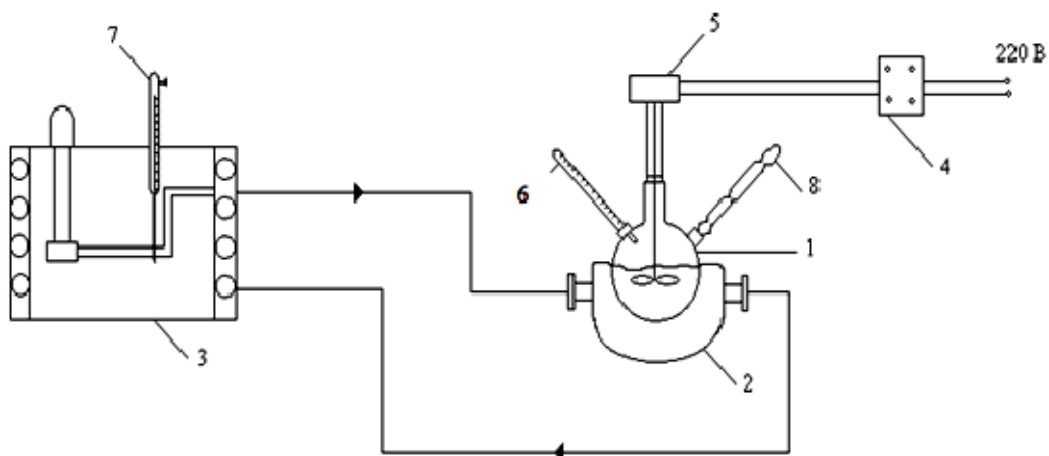


Рис. 1 – Схема лабораторной установки процесса извлечения лигнина из РШ: 1 – термостатированный реактор; 2 – рубашка термостатированного реактора; 3 – термостат; 4 – ЛАТР; 5 – мешалка с электродвигателем; 6 – термометр спиртовой; 7 – термометр контактный; 8 – водяной холодильник.

При этом следует учитывать, что прямое определение степени извлечения даст существенно более высокие значения. Так если считать, что лигнина в пробе 40 масс. %, а определенное по формуле (16) величина равна 30 масс. %, то фактическая степень извлечения лигнина составит 75 масс. %.

Опыты по извлечению целлюлозы из РШ прово-

дили аналогично.

При этом в качестве экстрагента, применяли водный раствор серной кислоты.

Температуру процесса изменяли в пределах 20–100 °С, а продолжительность – от 0,5 до 6 часов.

Все эксперименты проводили с РШ, характеристики которой проведены в таблице 1 и таблице 2.

Таблица 1 – Технический анализ и элементный состав РШ

Наименование показателя	Метод анализа		Символ, единица измерения	Фактическое значение
	ГОСТ	ISO		
Влага аналитическая	ГОСТ27314-91	ISO 589-81	W ^a ,%	1,90
Зольность на сухое состояние	ГОСТ11022-95	ISO 1171-97	A ^d ,%	20,90
Массовая доля общей серы	ДСТУ 3528-97	ISO 334-92	S _t ^d ,%	0,001
Выход летучих веществ	ГОСТ 6382-91	ISO 562-81	V ^{dar} ,%	75,00
Массовая доля углерода	ГОСТ 2408.1-95	ISO 625-96	C ^d ,%	35,51
Массовая доля водорода			H ^d ,%	5,70
Массовая доля азота	ГОСТ 28743-95	ISO 333-83	N ^d ,%	0,31
Массовая доля кислорода	ГОСТ 2408.3-95	ISO 1994-76	O ^d _b ,%	37,54

Таблица 2 – Вещественный состав минеральной (зольной) части РШ

Наименование показателя	Метод анализа	Символ, единица измерения	Фактическое значение	
			Зола РШ	Зола РШ после экстракции
диоксид кремния	ГОСТ 10538-87	SiO ₂ ,%	91,96	99,09
оксид алюминия		Al ₂ O ₃ ,%	0,67	0,21
оксид железа		Fe ₂ O ₃ ,%	4,15	0,21
оксид магния		MgO,%	0,14	0,05
оксид кальция		CaO,%	1,09	0,19
оксид натрия		Na ₂ O,%	0,20	0,09
оксид калия		K ₂ O,%	1,61	0,07
триоксид серы		SO ₃ ,%	0,18	0,08

Результаты и обсуждения. В таблице 3 представлены усредненные экспериментальные данные о степени извлечения лигнина из РШ в зависимости от

концентрации соляной кислоты в этиловом спирте, температуры и продолжительности процесса.

Таблица 3 – Экспериментальные данные о степени извлечения лигнина из РШ

Концентрация соляной кислоты	Степень извлечения лигнина из РШ, α			
	20 °С	40 °С	60 °С	80 °С
продолжительности процесса 4 часа				
0	1,9	3,9	6,4	8,2
0,5	2,5	4,6	7,5	9,6
1	4,6	7,5	11	13,9
1,5	12,1	16	18,9	26,6
2	12,8	17	20,3	28,3
2,5	12,9	17,1	20,5	28,8
продолжительности процесса 6 часов				
0	2,1	5,3	7,5	8,5
0,5	2,6	5,9	8,2	10
1	5,8	8,5	12,5	15
1,5	14	18	22,6	31
2	14,7	21	25,4	33
2,5	14,7	21,2	25,6	33

Усредненные экспериментальные данные о степени извлечения целлюлозы из РШ в зависимости от концентрации серной кислоты, температуры и продолжительности процесса представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Экспериментальные данные о степени извлечения целлюлозы из РШ

Концентрация водного раствора серной кислоты	Степень извлечения целлюлозы из РШ, α			
	20 °С	40 °С	60 °С	100 °С
продолжительности процесса 4 часа				
0	0	0	0	0
5	2	3,4	5,9	7,8
10	7,3	10,2	17,2	22
15	11,5	15,3	22	25,7
продолжительности процесса 6 часов				
0	0	0	0	0
5	2,5	3,8	6,4	8
10	10	15,2	21,1	26
15	14,2	18,9	25,2	29,9

В соответствии с гипотезой о механизме процесса извлечения углеродсодержащих компонентов из

РШ по результатам эксперимента были найдены значения параметров a , b , c уравнения (13).

В качестве оценки точности уравнения (13) при использовании значений a , b , c , в последних столбцах таблице 5 и таблице 6 приведены значения остаточного среднеквадратичного отклонения.

Эти значения для процессов извлечения лигнина и целлюлозы представлены в таблице 6 и таблице 7, соответственно.

На рисунке 2 и рисунке 3 приведены кривые, отражающие зависимости степеней извлечения лигнина и целлюлозы от температуры и от концентрации, соответственно, соляной кислоты в этиловом спирте и серной кислоты.

Близость расчетных (сплошные линии) и экспериментальных (точки) значений говорит об адекватности модели (13) и, как следствие, о справедливости гипотезы о механизме разрабатываемого процесса.

На рисунке 4 и рисунке 5 приведены данные, говорящие о зависимости коэффициента a от температуры и продолжительности процесса.

При этом ясно, что определяющая роль здесь принадлежит температуре, эффект от изменения которой в 3 – 5 раз превосходит эффект от продолжительности процесса.

Вместе с тем, очевидно, что для описания зависимостей, представленных на рисунке 4 и рисунке 5, необходимы дополнительные экспериментальные исследования.

Для более полного удаления углеродсодержащих компонентов из РШ промежуточный твердофазный продукт, полученный после удаления лигнина, подвергали обработке кислотным экстрагентом (2-ух стадийный процесс).

Усредненные экспериментальные данные о суммарной степени извлечения лигнина и целлюлозы при разной температуре и продолжительности процесса представлены в таблице 7.

Таблица 5 – Параметры уравнения (13) для процесса извлечения лигнина

Режим		Коэффициенты уравнения (13)			Оценка точности уравнения
$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	a	b	c	$S_{\text{ост}}$
20	4	10,9707	51,7183	2,8635	0,1299
	6	12,6000	38,43917	2,657247	0,2168
40	4	13,1648	36,4083	2,6309	0,0914
	6	15,8152	36,344	2,218453	0,0989
60	4	14,0248	19,224	2,24012	0,0855
	6	17,9552	25,344	2,208191	0,34192
80	4	20,3803	29,2457	2,4616	0,2467
	6	24,5653	38,43917	2,657247	0,2168

Таблица 6 – Параметры уравнения (13) для процесса извлечения целлюлозы

Режим		Коэффициенты уравнения(13)			Оценка точности уравнения
t, °C	τ, ч	a	b	c	S _{ост}
20	4	11,684	9,549091	0,690646	0,030022
	6	14,28	10,22	0,797	0,0744
40	4	15,6264	6,74975	0,635435	0,010613
	6	18,952	9,544	0,908	0,163637
60	4	22,176	5,5764	0,73607	0,196727
	6	25,376	6,758	0,867	0,3578
100	4	25,76853	5,225581	0,84892	0,2394
	6	29,832	6,317073	0,933575	0,151974

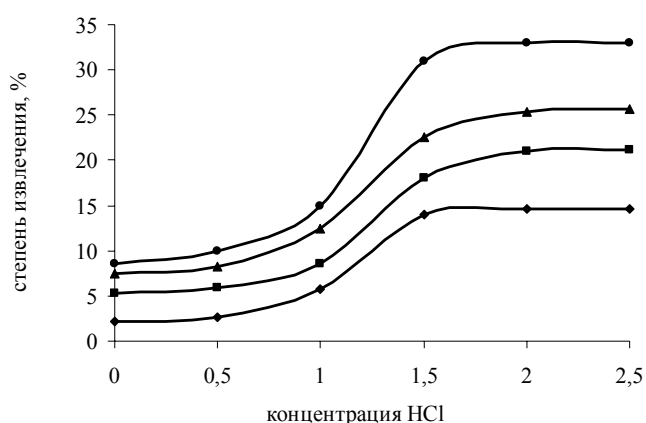


Рис. 2 – Зависимость степени извлечения лигнина из РШ от температуры и концентрации соляной кислоты в этиловом спирте при τ = 6 часов: ♦ – 20 °C; ■ – 40 °C; ▲ – 60 °C; ● – 80 °C.

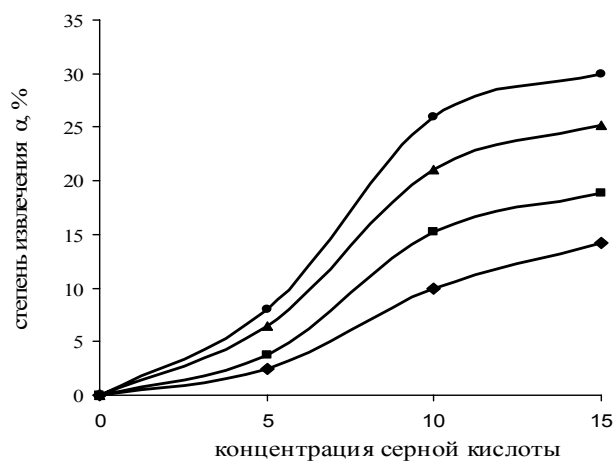


Рис. 3 – Зависимость степени извлечения целлюлозы из РШ от температуры и концентрации серной кислоты при τ = 6 часов: ♦ – 20 °C; ■ – 40 °C; ▲ – 60 °C; ● – 100 °C.

Полученные результаты послужили основой для реализации процессов извлечения лигнина и целлюлозы, как последовательных стадий одного процесса, что позволило увеличить степень извлечения до 55 % (рис. 6).

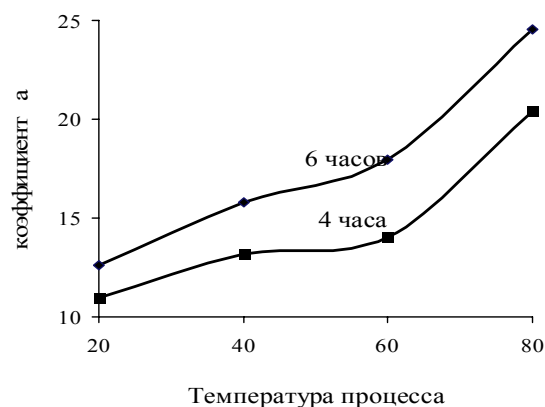


Рис. 4 – Зависимости коэффициента a от температуры и продолжительности процесса извлечения лигнина из РШ

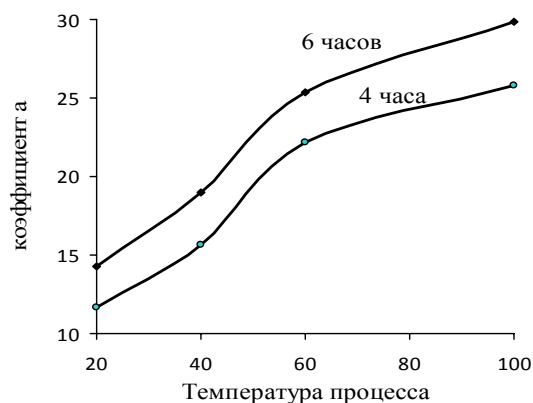


Рис. 5 – Зависимости коэффициента a от температуры и продолжительности процесса извлечения целлюлозы из РШ

Исходя из гипотезы о том, что в экстракт аморфный диоксид кремния практически не уходит с углеродсодержащими компонентами РШ, делаем вывод о том, что содержание SiO₂ в твердом остатке в результате двухстадийного процесса возрастает почти до $\frac{20,9 \cdot 91,96}{45} = 42,71$ масс. %.

При этом из сопоставления составов золы исходной РШ и ее твердого остатка после экстракции следует, что ощутимый вклад в рост содержания SiO₂

Таблица 7 – Экспериментальные данные о степени извлечения лигнина и целлюлозы (2-ух стадийный процесс)

Концентрация водного раствора серной кислоты	Степень извлечения лигнина и целлюлозы, α			
	20 °C	40 °C	60 °C	100 °C
продолжительности процесса 4 часа				
0	30	30	30	30
5	32	34,3	35,5	40
10	36,4	39,1	42,1	48,1
15	41,4	44,5	47,8	54
продолжительности процесса 6 часов				
0	30	30	30	30
5	33,6	35,9	38,1	41,3
10	39	42	45,5	49,1
15	43,2	46,8	49,9	55,4

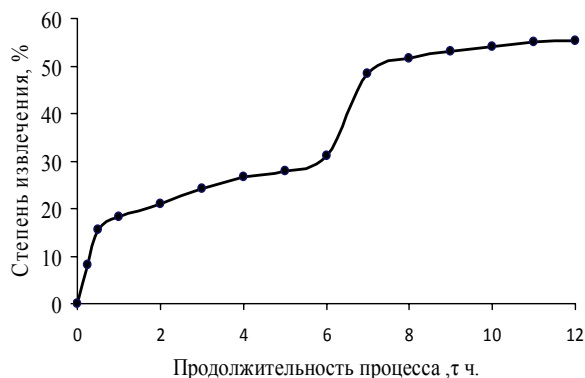


Рис. 6 – Зависимость степени извлечения лигнина и целлюлозы (2-ух стадийный процесс) от продолжительности процесса.

(7,13 масс. %) достигается за счет селективного извлечения всех, кроме SiO_2 , компонентов минеральной части вещества РШ. Это позволяет предположить, что упомянутые компоненты распределены в лигнине и целлюлозе, тогда как SiO_2 связан с более конденсированными углеродсодержащими структурами, не переходящими в исследуемых условиях в жидкое состояние.

В связи с этим для получения особо чистого SiO_2 в процесс включается стадия сжигания твердого остатка 2-ух стадийной экстракции РШ.

Выводы

1. Сформулирована гипотеза о механизме процесса получения аморфного SiO_2 путем экстракционного извлечения из рисовой шелухи углеродсодержащих компонентов (лигнина и целлюлозы). На этой основе выведено уравнение, связывающее концентрацию экстрагента со степенью извлечения углеродсодержащих компонентов, определены требования к экстрагентам и условиям проведения эксперимента.

2. Спланирован и реализован эксперимент, в ходе которого исследовано влияние на степень извлечения из РШ лигнина и целлюлозы концентрации экстрагентов (соляная кислота в этиловом спирте и водный раствор серной кислоты), температуры и продолжительности процесса.

3. Показано, что уравнение вида

$$y = \frac{a}{1 + b \cdot e^{-cx^2}},$$

связывающее степень извлечения с концентрацией экстрагента, адекватно описывает экспериментальные данные при любых сочетаниях температуры и продолжительности процесса в интервалах, соответственно, $20\text{ °C} \leq t \leq 100\text{ °C}$ и $0,5\text{ ч} \leq \tau \leq 6\text{ ч}$.

4. Исследование полученной модели показало, что при использовании фракции РШ крупностью 40 – 150 мкм

- извлечению лигнина смесью этилового спирта с соляной кислотой усредненная максимальная степень извлечения лигнина (33 масс. %) достигается при температуре 80 °C за 6 часов;

- извлечению целлюлозы 15 %-ным водным раствором серной кислоты усредненная максимальная степень извлечения (29,9 масс. %) достигается при температуре 100 °C за 6 часов.

5. Последовательная реализация этих стадий позволяет увеличить степень экстракции углеродсодержащих компонентов до 55 % и тем самым, увеличить содержание аморфного диоксида кремния в твердом остатке РШ от 20,90 до 42,71 масс. %.

Список литературы

1. Дроздник И. Д. Анализ технологических свойств и сырьевой базы альтернативного топлива Украины / И. Д. Дроздник, Н. И. Борискина, Я. С. Балаева // Углекислотный журнал. – 2015. – № 1-2. – С. 12 – 16.
2. Гордиенко М. А. О выходе продуктов газификации твердого углеродсодержащего сырья / М. А. Гордиенко // Углекислотный журнал. – 2015. – № 1-2. – С. 21 – 25.
3. Никитин В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М: Лесная промышленность. – 1964. – 368 с.
4. Гриднева Т. В. Исследование процессов экстракции лигнина из рисовой шелухи спиртовым экстрагентом / [Т. В. Гриднева, П. И. Сорока, О. А. Тертышный и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 6. – С. 212 – 214.
5. Сорока П. И. Исследование процессов подготовки рисовой шелухи для получения диоксида кремния / [П. И. Сорока, О. А. Тертышный, Т. В. Гриднева, П. В. Рябик] // Наукові праці ОНАХТ. – 2008. – № 32. – С. 139 – 143.
6. Павлов К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии: учебное пособие для вузов / К. Ф. Павлов, П. Г. Романков, А. А. Носков. – Л: Химия, 1987. – 576 с.

References (transliterated)

1. Drozdник I. D., Boriskina N. I., Balaeva Ja. S. *Analiz tehnologicheskikh svojstv i syr'evoy bazy al'ternativnogo topliva Ukrainy* [The Analysis of the Technological Properties of the Raw Material Base and Alternative Fuel in Ukraine]. *Uglehimicheskij zhurnal* [The Coal-chemical Journal], 2015, No 1, pp. 12 – 16.
2. Gordienko M. A. *O vyhode produktov gazifikacii tverdogo ugle- rodsoderzhashhego syr'ja* [About the Yield of the Solid Carbonaceous Feedstock Gasification Products]. *Uglehimicheskij zhurnal* [The Coal-chemical Journal], 2015, No 1-2, pp. 21 – 25.
3. Nikitin V. M., Obolenskaja A. V., Shhegolev V. P. *Himija drevesiny i cellulozy* [The Wood and Cellulose Chemistry]. Moscow: Lesnaja promyshlennost' [The Timber Industry], 1964, 368 p.
4. Gridneva T. V., Soroka P. I., Tertysnyj O. A., Riabik P. V., Smirnova H. S. *Issledovanie processov jekstrakcii lignina iz risovoj sheluhi spirtovym jekstragentom* [The Investigation of the Process of the Lignin Extraction from the Rice Peel by the Alcohol Extraction Vehicle]. *Voprosy himii i himicheskoy tehnologii* [The Questions of the Chemistry and the Chemical Engineering], 2007, No 6, pp. 212 – 214.
5. Soroka P. I., Tertysnyj O. A., Gridneva T. V., Riabik P. V. *Issledovanie processov podgotovki risovoj sheluhi dlja poluchenija dioksida kremnija* [The Investigation of the Process of Preparation of the Rise Peel for Getting the Amorphous Silicon Dioxide]. *Naukovi praci Odes'koї Nac. Akademii harchov. Tehnologij* [Odessa National Academy Tractate of Food Technologies], 2008, No 32, pp. 139 – 143.
6. Pavlov K. F., Romankov P. G., Noskov A. A. *Primery i zadachi po kursu processov i apparatov himicheskoy tehnologii: uchebnoe posobie dlja vuzov* [The Examples and Problems at the Rate of Processes and Apparatuses of Chemical Engineering: a Textbook for Universities]. – Leningrad: Himija [Chemistry], 1987, 576 p.

Поступила (received) 20.09.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Одержання аморфного силіції (IV) оксиду підвищеної чистоти із рисового лушпиння / Т. В. Гриднева, О. В. Кравченко, В. Д. Барський, П. В. Рябік // Вісник НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 55 – 63. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Получение аморфного диоксида кремния повышенной чистоты из рисовой шелухи / Т. В. Гриднева, А. В. Кравченко, В. Д. Барский, П. В. рябик // Вісник НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 55 – 63. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Reception amorphous dioxide silicon of the raised cleanliness from rice peel / T. V. Gridneva, A. V. Kravchenko, V. D. Barsky, P. V. Riabik // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2016. – No 35 (1207). – P. 55 – 63. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Гриднева Тетяна Василівна – Український державний хіміко-технологічний університет, старший викладач кафедри процесів, апаратів та загальної хімічної технології; тел (056) 47-35-49; e-mail: tasya.gridneva@gmail.com

Гриднева Татьяна Васильевна – Украинский государственный химико-технологический университет, старший преподаватель кафедры процессов, аппаратов и общей химической технологии; тел (056) 47-35-49; e-mail: tasya.gridneva@gmail.com

Gridneva Tatyana Vasilievna – Ukrainian State University of Chemical Technology, Senior Lecturer at the Department of the Processes, the Devices and the General Chemical Technology; Phone (056) 47-35-49; e-mail: tasya.gridneva@gmail.com

Кравченко Олександр Васильович – доктор технічних наук, Український державний хіміко-технологічний університет, проректор по педагогічній роботі та комплексному розвитку університету, завідувач кафедри процесів, апаратів та загальної хімічної технології; e-mail: kravshenko@drpm.dp.ua

Кравченко Александр Васильевич – доктор технических наук, Украинский государственный химико-технологический университет, проректор по педагогической работе и комплексному развитию университета, заведующий кафедрой процессов, аппаратов и общей химической технологии; e-mail: kravshenko@drpm.dp.ua

Kravchenko Aleksandr Vasilievich – Doctor of Technical Sciences, Ukrainian State University of Chemical Technology, Vice-rector of the educational work and the comprehensive development at the University, the Head of the Department of the Processes, the Devices and the General Chemical Technology; e-mail: kravshenko@drpm.dp.ua

Барський Вадим Давидович – доктор технічних наук, Український державний хіміко-технологічний університет, професор кафедри процесів, апаратів та загальної хімічної технології; e-mail: barsky.vadim@mail.ru

Барский Вадим Давыдович – доктор технических наук, профессор, Украинский государственный химико-технологический университет, профессор кафедры процессов, аппаратов и общей химической технологии; e-mail: barsky_vadim@mail.ru

Barskiy Vadim Davidovich – Doctor of Technical Sciences, Professor, Ukrainian State University of Chemical Technology, Professor at the Department of the Processes, Devices and General Chemical Technology; e-mail: barsky_vadim@mail.ru

Рябік Павло Васильович – кандидат технічних наук, доцент, Український державний хіміко-технологічний університет, доцент кафедри процесів, апаратів та загальної хімічної технології; тел (050) 566 76 85

Рябик Павел Васильевич – кандидат технических наук, доцент, Украинский государственный химико-технологический университет, доцент кафедры процессов, аппаратов и общей химической технологии; тел (050) 566 76 85

Riabik Pavel Vasilievich – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, Ukrainian State University of Chemical Technology, Associate Professor of the Department of Processes, Devices and General Chemical Technology; Phone (050) 566 76 85

УДК 621.357

Б. І. БАЙРАЧНИЙ, Ю. А. ЖЕЛАВСЬКА, О. В. ВОРОНІНА, А. А. КОВАЛЬОВА, Н. А. РУДЕНКО**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДИ ЕЛЕКТРОДНОГО МАТЕРІАЛУ НА ПАРАМЕТРИ ЕЛЕКТРОСИНТЕЗУ ВОДНЮ**

Досліджена поведінка електродних матеріалів при електросинтезі водню в 3 % розчину хлориду амонію. Доведено можливість використання сплаву ВТ6 як катодного матеріалу в практичному електролізі в широкому інтервалі густин струму та рН із-за його високої хімічної стійкості. Використання анодів зі сталі 12Х1МФ не є ефективним. Електроліз триває при високій напрузі, іони заліза та хрому накопичуються в електроліті. Встановлено, що при електросинтезі водню з електродними парами Ті (ВТ6) – Zn та Ni – Zn відбувається зниження напруги на електролізері на 1 – 1,2 В, що дозволяє заощаджувати електроенергію.

Ключові слова: електродні матеріали, водень, перенапруга, електросинтез, деполаризація, електродна пара.

Исследовано поведение электродных материалов при электросинтезе водорода в 3 % растворе хлорида аммония. Доказана возможность использования сплава ВТ6 как катодного материала в практическом электролизе в широком интервале плотностей тока и рН из-за его высокой химической стойкости. Применение анодов из стали 12Х1МФ не эффективно. Электролиз протекает при высоком напряжении, ионы железа и хрома накапливаются в электролите. Установлено, что при электросинтезе водорода с электродными парами Ті(ВТ6) – Zn и Ni – Zn происходит снижение напряжения на электролизере на 1 – 1,2 В, что позволяет экономить электроэнергию.

Ключевые слова: электродные материалы, водород, перенапряжение, электросинтез, деполаризация, электродная пара.

The behavior of electrode materials at the hydrogen electrosynthesis with 3 % ammonium chloride solution was investigated. Overvoltage of hydrogen evolution on the vanadium containing electrodes is less in comparison with nickel electrodes. The ability of using titan VT6 alloy as a cathode material in practical electrolysis in a wide range of current densities and pH values has been proved. This alloy has a high chemical resistance. The 12Н1МF steel using as the anode material is not effectively. Electrolysis occurs at high voltage and iron and chromium ions accumulate in the electrolyte. The decrease of voltage at the electrolyzer for 1 – 1,2 V at the hydrogen electro synthesis with electrode pairs Ti (VT6) – Zn and Ni – Zn has been established. Electricity saving is allowed by this fact. Voltage drop is caused by the effect of anodic depolarization reaction. In a solution of ammonium chloride on the zinc electrode, instead of the oxygen evolution reaction, the zinc dissolution is occurred.

Keywords: electrode materials, hydrogen, overvoltage, electrosynthesis, electrode pair.

Вступ. Сонячна та воднева енергетика широко використовується для потреб різних галузей техніки. Ця проблема має велику перспективу і для її рішення важливе значення мають дослідження та технологічні розробки, які використовують удосконалені процеси [1, 2, 3] та матеріали [4, 5] пов'язані з електрохімічними методами.

Методика. Дослідження зміни напруги на електролізері проводилися за допомогою електрохімічної схеми, яка включає в себе джерело струму, амперметр, електролізер з робочим та допоміжним електродом, а також срібно-хлоридний електрод порівняння. Для проведення дослідів використані розчини хлориду амонію (30 г/дм³) та електродні матеріали які приведе-

ні в таблиці 1.

Робоча поверхня електродів складала 0,5 – 2 см². Перед дослідженнями поверхня електродів проходила стандартну методику підготовки. Аналітична обробка експериментальних даних проводилася на основі перерахунку вольт-амперних залежностей в координатах $E - j$, а також в напівлогарифмічних координатах.

Результати та обговорення. З літературних джерел відомо, що природа електродного матеріалу суттєво впливає на кінетичні параметри електродної поляризації при електролізі водних розчинів [6].

В даній роботі досліджена перенапруга виділення водню та кисню на електродах – платині, нікелі, цинку, сплаві титану ВТ6, сталі 12Х1МФ з домішками

Таблиця 1 – Електрохімічні параметри електродних матеріалів

№	Катод	Анод	Електрохімічні параметри			
			Катодна перенапруга, а, В	Густина струму, lgj , [А/см ²]	Анодна перенапруга, а, В	Густина струму, lgj , [А/см ²]
1	Pt	Ст.12Х1МФ	0,1	3,5	0,95	3,5
2	Ni	Ст.12Х1МФ	0,1	3,5 – 2	0,2 – 0,25	3,5 – 2
3	Ni	Zn	0,125	3,5 – 2,5	2	4,5 – 2
4	Ti (BT6)	Pt	0,07	3,5 – 2	0,12	4 – 2,2
5	Ti (BT6)	ОРТА	0,07	4 – 2,5	1,1	3,5 – 2
6	Ti (BT6)	Ст.12Х1МФ	0,07	4 – 3	1	2 – 3,5
7	Ti (BT6)	Zn	0,13	3,5 – 2	0,2	3,5 – 2

ванадію та титаноксиднорутенійовому аноді.

На рисунку 1 показані вольтамперні залежності анодної поляризації сталі 12Х1МФ (кр. 1) та катодної поляризації платини (кр. 2) в напівлогарифмічних координатах. В інтервалі густини струму (1 – 10) mA/cm^2 потенціал аноду змінюється від стаціонарного значення до $E_a = 4$ В. Анод активно розчиняється з переходом заліза та хрому в іони Fe^{2+} та Cr^{3+} . На платині відновлюються іони H^+ з утворенням водню. Лінійні ділянки на анодній залежності мають місце при густині струму ($4 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-2}$) A/cm^2 з коефіцієнтом $b = 0,2$.

Такий характер залежності свідчить про складний механізм розчинення аноду з проявленням іоніза-

ції компонентів та можливою пасивацією анода при потенціалах більш позитивних ніж 2 В ($E_a > 2$ В).

Загальна напруга на комірці (рис. 2, кр. 1) зростає від 2 до 3 В. Високі значення загальної напруги на електролізері утворюють утворення пасивної плівки на аноді. Таким чином, використання сталі 12Х1МФ як анодного матеріалу не ефективно в практичному електролізі.

На рисунку 1 також показані вольтамперні залежності аноду зі сталі 12Х1МФ (кр. 3) та катоду з нікелю (кр. 4). Вони також змінюють потенціали в позитивну область на аноді та негативну на катоді.

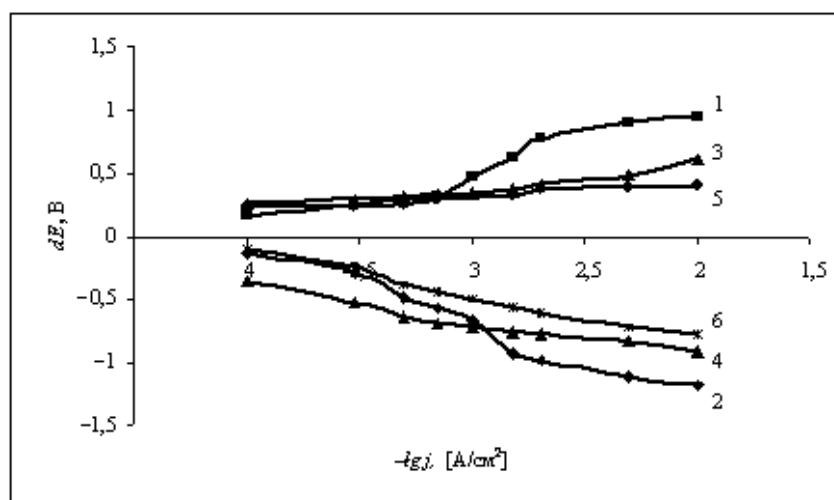


Рис. 1 – Вольтамперні залежності електролізу в 3 % розчині NH_4Cl з електродними парами: 1 – анод Ст. 12Х1МФ; 2 – катод Pt; 3 – анод Ст. 12Х1МФ, 4 – катод Ni; 5 – анод Zn, 6 – катод Ni.

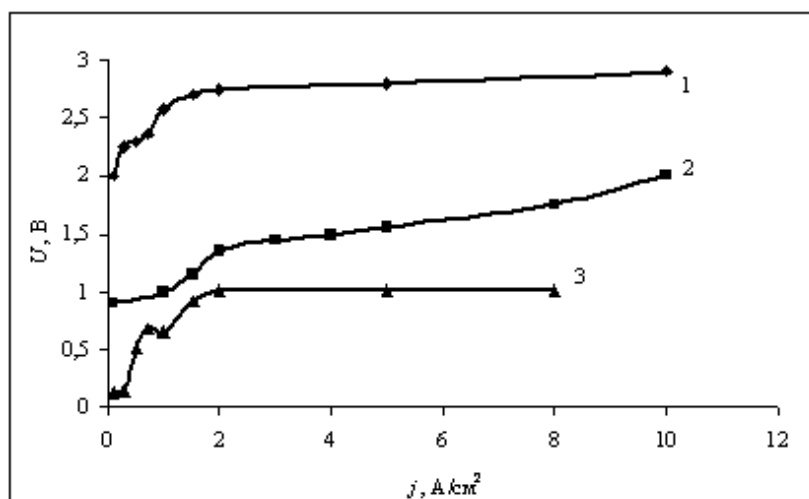


Рис. 2 – Зміна напруги електролізу в 3 % розчині NH_4Cl з електродними парами: 1 – анод Ст. 12Х1МФ, катод Pt; 2 – анод Ст. 12Х1МФ, катод Ni; 3 – анод Zn; катод Ni.

Анод активно розчиняється, а на катоді виділяється водень. Лінійні ділянки відмічаються на аноді при густинах струму ($5 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3}$) A/cm^2 , та ($6 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-3}$) A/cm^2 на катоді. При цих густинах струму на

даних електродах можливий електрохімічний контроль електродних процесів, пов'язаний з переносом зарядів через межу електрод – електроліт.

Напруга на комірці змінюється від 0,8 В до 2 В

(рис. 2, кр. 2) в інтервалі густин струму, що свідчить про проходження на аноді процесів пасивації ванадієвої сталі. Така електродна реалізує електроліз при високій напрузі і накопиченні іонів заліза та хрому в електроліті, а тому слід вважати її використання в електролізі не перспективним. електроліті, а тому слід вважати її використання в електролізі не перспективним.

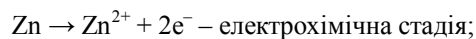
На рисунку 1 приведені напівлогарифмічні залежності електродної пари цинк (анод, кр. 5) та нікель (катод, кр. 6). В розчині NH_4Cl потенціал цинку змінюється від $-0,7$ до $-0,1$ В, а катода від $0,2$ до -1 В.

В інтервалі густин струму $j = 10^{-4} - 1 \text{ A/cm}^2$ на цинковому аноді мають місце дві лінійні ділянки з коефіцієнтом $b = 0,1$ та $0,2$, що свідчить про зміну механізму анодного розчинення цинку. Така зміна пов'язана з переходом цинку з металевої фази в розчин з утворенням аміачних комплексних іонів $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, яке пов'язане з хімічною стадією анодної реакції після переходу цинку в розчин. Слід відзначити, що лінійні ділянки проявляються тільки при густинах струму ($10^{-3} - 10^{-1}$) A/cm^2 , а при їх збільшенні не проявляються.

Напруга на комірці при густинах струму має ве-

личину $U = 0,2 - 1$ В (рис. 2, кр. 3), яка на $1,2$ В менша за напругу електролізу в лужному електроліті.

Таке її зменшення пов'язане з ефектом деполаризації анодної реакції. В розчині NH_4Cl на цинковому аноді замість виділення кисню протікає реакція його розчинення:



$\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_4^+ \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + 2\text{H}^+$ - хімічна стадія.

Нікелевий катод в цій електрохімічній системі проявляє високу стабільність. На ньому виділяється водень в дослідженому інтервалі густин струму. Електрохімічна поведінка цієї пари електродів дозволяє суттєво зменшити напругу на електролізері що має практичний інтерес при електросинтезі водню.

На рисунку 3 показані зміни потенціалів катода зі сплаву ВТ6 (кр. 1) та Pt аноду (кр. 2) в 3 % розчині NH_4Cl .

Потенціал сплаву в діапазоні густин струму $j_k = 10^{-4} - 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ зміщується в негативну область з величинами $\Delta E_k = 0,05 - (-0,5)$ В. При густинах струму $j_k = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ має місце лінійна ділянка кривої з величиною нахилу $b = 0,06 - 0,07$.

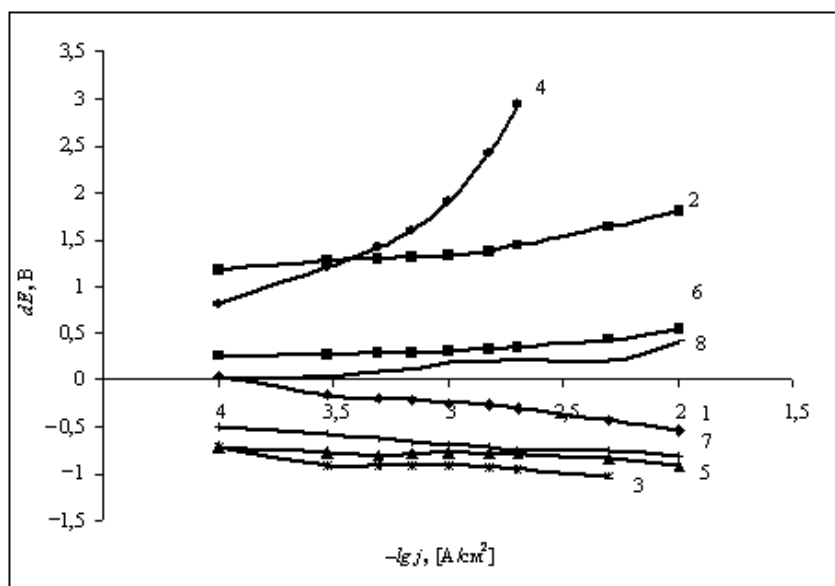


Рис. 3 – Вольтамперні залежності електролізу в 3 % розчині NH_4Cl з електродними парами: 1 – катод Ті (ВТ6); 2 – анод Pt; 3 – катод Ті (ВТ6); 4 – анод ОРТА; 5 – катод Ті (ВТ6); 6 – анод Ст. 12Х1МФ; 7 – катод Ті (ВТ6); 8 – анод Zn.

На цій ділянці для катодного процесу емпіричне рівняння для сплаву титан ВТ6 $\eta_{\text{H}_2} = -0,7 - 0,07 \lg j$.

На платині в даних умовах лінійна залежність виділення кисню має місце в незначному діапазоні потенціалів $\Delta E_a = 0,3$ В, з величиною нахилу $b = 0,12$ В. Таку залежність на платині можливо виразити емпіричним рівнянням: $\eta_{\text{O}_2} = 1,9 + 0,12 \lg j$.

Ці дані свідчать про порівняно невелику перена-

пругу катодного виділення водню на сплаві ВТ6 і значною перенапругою виділення кисню на платині.

На рисунку 4 (кр. 1) показані залежності напруги на комірці від густини струму при використанні Pt аноду та катода зі сплаву ВТ6. Ця залежність відтворює зміну напруги, яка відбувається в практичному електросинтезі водню. Така залежність свідчить про можливість використання сплаву ВТ6 як катодного мате-

ріалу. Враховуючи високу хімічну стійкість цього сплаву його можливо використовувати в практичному електролізі в широкому інтервалі густин струму та рН.

На рисунку 3 також приведені вольтамперні залежності в 3 % розчині NH_4Cl з катодом Ті (ВТ6) (кр. 3) та анодом ОРТА (кр. 4), катодом Ті (ВТ6) (кр. 5) та анодом зі сталі 12Х1МФ (кр. 6), катодом Ті (ВТ6) (кр. 7) та анодом з цинку (кр. 8). Зміна потенціалів на катодному електроді практично аналогічна. Лінійна ділянка спостерігається в інтервалі густин струму ($10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3}$) A/cm^2 . За винятком – залежності з цинковим анодом, де коефіцієнт b має величину 0,12, а не 0,07, як для інших анодних матеріалів.

Анодні залежності для ОРТА електрода (рис. 3, кр. 4) не мають лінійних ділянок з коефіцієнтом b майже одиницю. Таке значення коефіцієнта b свідчить про складність механізму окиснення, яке супроводжується розкладенням води та виділенням кисню через утворення очищених сполук, електрокаталітичні ефекти перенапруги виділення кисню. На сталі 12Х1МФ також анодні криві не мають лінійних ділянок

(рис. 3, кр. 6), що свідчить про наявність в сумарній анодній реакції стадій розчинення заліза, хрому, ванадію та молібдену, пасивації аноду та виділення кисню. На цинковому аноді (рис. 3, кр. 8) як і на кривій з нікелевим катодом (рис. 1, кр. 5) протікає анодне розчинення та утворення комплексних цинкатних іонів. Виділення кисню відсутнє в інтервалі густин струму ($10^{-4} - 10^{-1}$) A/cm^2 .

На рисунку 4 показані залежності зміни напруги на комірці з використанням електродних пар: катоду зі сплаву титану ВТ6 та аноду з ОРТА (рис. 4, кр 2), катоду зі сплаву титану ВТ6 та аноду зі сталі 12Х1МФ (кр. 3), а також катоду зі сплаву титану ВТ6 та аноду з Zn (кр. 4).

При використанні анода з ОРТА та катоду з ВТ6 напруга на електролізері в дослідженому інтервалі густин струму змінюється від 2 до 3,5 В. Така зміна визначається анодною поведінкою оксидно-рутенієвого аноду. Величина напруги при використанні електродів з ОРТА та сплаву ВТ6 аналогічна зміні напруги в водно-лужному електролізі [7].

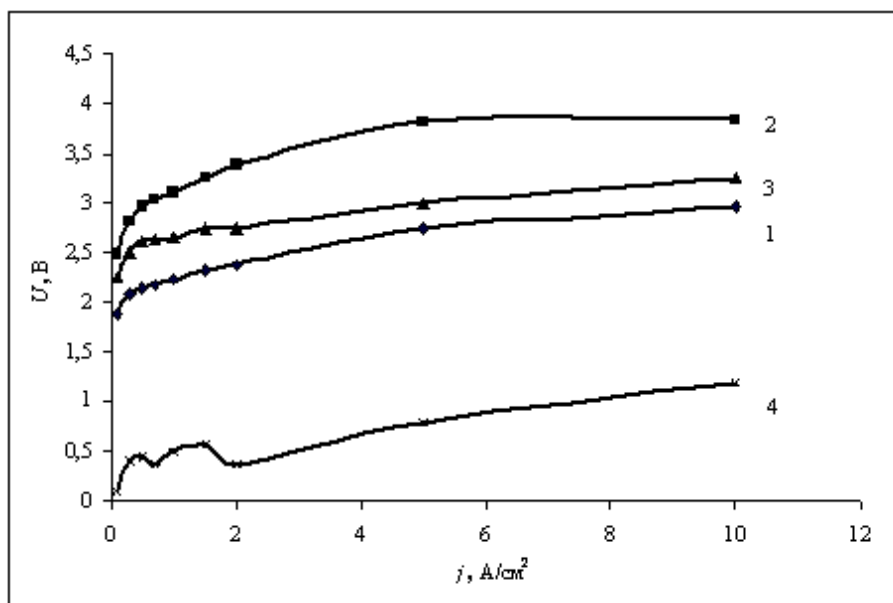


Рис. 4 – Зміна напруги електролізу в 3 % розчині NH_4Cl з катодом Ті (ВТ6) та анодом: 1 – Pt; 2 – ОРТА; 3 – Ст. 12Х1МФ; 4 – Zn.

Враховуючи цю залежність використання такої електродної пари для практичного електролізу небажане. На аноді з ванадієвої сталі напруга на комірці також має значення 2 – 3 В.

Висока напруга забезпечується головним чином анодним процесом, який протікає на ванадієвій сталі.

В зв'язку з величиною напруги використання такої електродної пари небажано.

Зміна напруги електролізу з використанням цинкового аноду та катоду ВТ6 має величини від 0,2 до

1 В, як і при використанні цинкового аноду та нікелевого катоду, відзначається значне зменшення напруги електролізу, що забезпечується еполяризацією.

При електролізі він в першу чергу розчиняється, при потенціалах значно негативніших за потенціал виділення цинку, який має величину +1,3 – (+1,5) В.

Така електродна пара має суттєво практичне значення і забезпечує менші витрати електроенергії на електроліз, а тому її використання слід вважати перспективним.

Аналіз приведених залежностей показує, що використання електродних пар з Zn аноду та катодів з Ni та сплаву ВТ6 забезпечує менші енергетичні витрати на електроліз і робить значно вигідними для практичного використання. Крім позитивного впливу на зменшення енерговитрат, негативним при використанні є розчинення Zn і накопичення сполук у розчині електроліту. Такі сполуки можливо в процесі електролізу та після його проведення утилізувати у вигляді нерозчинних сполук (ZnO) або осадити електрохімічно у вигляді цинкового порошку. Ці продукти можуть знайти себе при повторному використанні Zn в гальванотехніці або медицині. Проведені дослідження вказують на можливе практичне використання електродних пар з Zn анодів та катодів з Ni або титанового сплаву ВТ6 для практичної розробки електросинтезу водню.

Висновки.

Використання сталі 12Х1МФ як анодного матеріалу не ефективно в практичному електролізі.

Перенапряга виділення водню на ванадієвмісних електродах менша в порівнянні з нікелевими, що вказує на електрокаталітичну активність цих сплавів при електросинтезі водню.

При використанні цинкового аноду проявляється ефект деполаризації анодної реакції, що супроводжується анодним розчиненням цинку замість виділення кисню, зміщенням анодного потенціалу на 1 – 1,2 В у негативну область, що дозволяє суттєво зменшити напругу на електролізері.

Список літератури

1. Козин Л. Ф. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы / Л. В. Козин, С. В. Волков. – К.: Наукова думка, 2006. – 772 с.
2. Байрачний Б. І. Перспективи використання сонячних батарей у водневій енергетиці для автономного забезпечення тепловою енергією / [Б. І. Байрачний, Г. Г. Тульський, Ю. А. Желавська та інші] // Відновлювана енергетика. – 2015. – № 1. – С. 11 – 14.
3. Тульская А. Г. Выбор материала анода при электролизе растворов сульфатов с деполаризацией SO₂ / [А. Г. Тульская, Б. И. Байрачный, И. В. Сенкевич, С. Г. Желавский] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27. – С. 102 – 106.

4. Коваленко Ю. И. Электродные процессы на каталитических сплавах – железа с никелем, кобальтом, ванадием и титана с никелем / [Ю. И. Коваленко, Б. И. Байрачный, Е. Б. Мишина, А. Г. Тульская] // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4. – С. 44 – 46.
5. Коваленко Ю. И. Электрокаталитические свойства сплавов железа / Ю. И. Коваленко, Е. В. Воронина, Б. И. Байрачный // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 32. – С. 170 – 174.
6. Антропов Л. И. Теоретична електрохімія: підручник / Л. И. Антропов. – К.: Либідь, 1993. – 544 С.
7. Байрачний В. І. Перенапряга виділення кисню з лужних розчинів при високій густині струму / Б. І. Байрачний, А. Г. Тульська, А. А. Міхно // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 47. – С. 153 – 158.

References (transliterated)

1. Kozin L. F., Volkov S. V. *Sovremennaja jenergetika i jekologija. Problemy i perspektivy* [Modern energy and ecology. Problems and prospects]. Kyiv, Naukova dumka Publ., 2006. – 772 p.
2. Bajrachnyy B. I., Tul's'kij H. H., Zhelav's'ka Yu. A., Bajrachnyy V. B., Oliynyk O. A. *Perspektivy vykorystannya sonyachnykh batarey u vodnevij enerhetytsi dlya lavtonomnoho zabezpechennya teplovoju enerhijeyu* [Prospects for the use of solar batteries in hydrogen energy for autonomous heat supply]. *Vidnovlyuvana enerhetyka*, 2015, No 1, pp. 11 – 14.
3. Tul's'kaja A. G., Bajrachnyj B. I., Senkevich I. V., Zhelavskij S. G. *Vybor materiala anoda pri jelektrolize rastvorov sul'fatov s depolarizaciej SO₂*. [Choosing of material in electrolysis of sulphate solutions with SO₂ depolarization]. *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2014, No 27, pp. 102 – 106.
4. Bajrachnyj B. I., Mishina E. B., Kovalenko Ju. I., Tul's'kaja A. G. *Eelektrodnye processy na kataliticheskikh splavah – zheleza s nikel'em, kobal'tom, vanadiem i titana s nikel'em* [Electrode processes on catalytic alloys – iron with nickel, cobalt, vanadium and titanium with nickel]. *Voprosy himii i himicheskoi tehnologii*, 2011, No 4, pp. 44 – 46.
5. Kovalenko Ju. I., Voronina E. V., Bajrachnyj B. I. *Eelektrokataliticheskie svoystva splavov zheleza* [Electrocatalytic properties of iron alloys]. *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2012, No 32, pp. 170 – 174.
6. Antropov L. I. *Teoretychna elektrokhimiya: pidruchnyk* [Theoretical electrochemistry: textbook]. Kyiv, Lybid' Publ., 1993, 544 p.
7. Bajrachnyy B. I., Tul's'ka A. H., Mykhno A. A.. *Perenapruha vydilennya kysnyu z luzhnykh rozchyniv pry vysokyykh hustynakh strumu* [Overvoltage oxygen evolution from alkaline solutions at high densities]. *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2013, No 47, pp. 153 – 158.

Надійшла (received) 30.11.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Дослідження впливу природи електродного матеріалу на параметри електросинтезу водню / Б. І. Байрачний, Ю. А. Желавська, О. В. Вороніна, Г. А. Ковальова, Н. О. Руденко // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 35 (1207). – С. 64 – 69. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Исследование влияния природы электродного материала на параметры электролиза водорода / Б. И. Байрачный, Ю. А. Желавская, Е. В. Воронина, А. А. Ковалева, Н. А. Руденко // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 65 – 69. – Библиогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Study of the influence of electrode material nature on the parameters of the hydrogen electrosynthesis / B. I. Bairachnyi, Y. A. Zhelavska, E. V. Voronina, G. A. Kovaleva, N. A. Rudenko // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, chemistry technology and ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2016. – No. 35 (1207). – P. 65 – 69. – Bibliogr.: 7. – ISSN 2079–0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Байрачний Борис Іванович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри Технічної електрохімії; тел.: (057) 707-63-95, e-mail: bb-i@ukr.net.

Байрачный Борис Иванович – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковских политехнический институт», профессор кафедры Технической электрохимии, тел.: (057) 707-63-95, e-mail: bb-i@ukr.net.

Bairachnyi Boris Ivanovich – Doctor of Technical Sciences, Full Professor, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Professor at the Department of Technical electrochemistry, tel.: (057) 707-63-95, e-mail: bb-i@ukr.net.

Желавська Юлія Анатоліївна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», науковий співробітник кафедри Технічної електрохімії; тел.: (057) 707-66-61, e-mail: bb-i@ukr.net.

Желавская Юлия Анатольевна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковских политехнический институт», научный сотрудник кафедры Технической электрохимии, тел.: (057) 707-66-61 e-mail: bb-i@ukr.net.

Zhelavska Yulia Anatolyivna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", scientific researcher at the Department of Technical electrochemistry; tel.: (057) 707-66-61, e-mail: bb-i@ukr.net.

Вороніна Олена Володимирівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; тел.: (057) 707-66-61; e-mail: bb-i@ukr.net.

Воронина Елена Владимировна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант; тел.: (057) 707-66-61; e-mail: bb-i@ukr.net.

Voronina Olena Volodymyrivna – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", postgraduate student; tel.: (057) 707-66-61, e-mail: bb-i@ukr.net.

Ковальова Ганна Андріївна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; тел.: (057) 707-66-61; e-mail: bb-i@ukr.net.

Ковалева Анна Андреевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант; тел.: (057) 707-66-61; e-mail: bb-i@ukr.net.

Kovaleva Ganna Andriyivna – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", postgraduate student; tel.: (057) 707-66-61, e-mail: bb-i@ukr.net.

Руденко Наталія Олександрівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (057) 707-63-95, e-mail: bb-i@ukr.net.

Руденко Наталья Александровна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент; тел.: (057) 707-63-95, e-mail: bb-i@ukr.net.

Rudenko Nataliya Oleksandrivna – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", student; tel.: (057) 707-63-95, e-mail: bb-i@ukr.net.

УДК 519.5

*Е. Є. ГЕРМАН, О. Г. ШУТИНСЬКИЙ, О. М. МАКОВОЗ***ВИКОРИСТАННЯ НЕЧІТКОГО РЕГУЛЯТОРУ В СИСТЕМІ УПРАВЛІННЯ КАРБОНІЗАЦІЇ У СОДОВОМУ ВИРОБНИЦТВІ**

В статті пропонується використовувати нечіткі регулятори для управління відділенням карбонізації у виробництві кальцинованої соди. Проведено інформаційно-аналітичний огляд щодо використання теорії нечітких множин при розробці та застосуванні нечітких контролерів в промисловості. Представлено декілька типів нечітких ПІД контролерів в залежності від вибору кількості та форми функцій приналежності. Наведено узагальнені принципи синтезу нечіткого ПІД контролерів. Проведено моделювання контуру управління карбонізаційної колони з використанням запропонованих нечітких регуляторів. Результати демонструють, що будь який з запропонованих НПІДК дає кращі характеристики, ніж класичний ПІД регулятор. Найкращі характеристики з нечітких контролерів показали регулятори в яких блок нечіткого налаштування має гаусові функції приналежності. Побудовані порівняльні графіки перехідних процесів контуру регулювання для запропонованих регуляторів.

Ключові слова: нечіткий регулятор, карбонізація, кальцинована сода.

Предлагаются использование нечетких регуляторов для управления отделением карбонизации в производстве кальцинированной соды. Приведен информационно-аналитический обзор по использованию теории нечетких множеств при разработке и применении нечетких контроллеров в промышленности. Представлено несколько типов нечетких ПИД контроллеров в зависимости от выбора количества и формы функций принадлежности. Приведены обобщенные принципы синтеза нечеткого ПИД контроллеров. Проведено моделирование контура управления карбонизационной колонны с использованием предложенных нечетких регуляторов. Результаты показывают, что любой из предложенных нечетких контроллеров дает лучшие характеристики, чем классический ПИД регулятор. Лучшие характеристики с НПІДК показали регуляторы в которых блок нечеткого настройки имеет гауссовы функции принадлежности. Построенные сравнительные графики переходных процессов контура регулирования для предложенных регуляторов.

Ключевые слова: нечеткий регулятор, карбонизация, кальцинированная сода.

As shown by numerous studies, the use of fuzzy sets theory and fuzzy logic in industrial control is appropriate. Therefore, it was proposed to use methods of fuzzy control to control the carbonation department in the production of soda ash. Such control can be implemented by using fuzzy controllers. In this paper information and analytical review on the use of the theory of fuzzy sets in the development and application of fuzzy controllers in the industry is shown. Several types of fuzzy PID controllers depending on the choice of the number and shape of membership functions are represented. The generalized principle of synthesis of fuzzy PID controllers is shown. The mathematical model of the carbonization process in the production of soda ash is described. On the basis of a mathematical model the transfer function of control loop of carbonization column is obtained. The simulation of the control loop using the proposed fuzzy controllers is performed. The results showed that all of the proposed fuzzy controller gives better performance than a classic PID controller. Top performance with fuzzy regulators showed that the fuzzy tuner has a Gaussian membership functions. Built comparative graphs transient control loop for the proposed regulator.

Keywords: fuzzy controller, carbonation, soda ash.

Вступ. Багато понять, які постійно використовуються в повсякденному житті, по суті, є не точними, тобто, визначені “*нечітко*”.

Для того, щоб якимось поняття було визначене, воно повинне мати точне значення та виражене у формалізованому вигляді. У 1965 році Заде ввів поняття «нечіткої логіки», яка, по суті, заснована на якісних міркуваннях. Нечітка логіка і, заснована на ній, теорія нечітких множин пропонує рішення для завдань, які не вдається знайти на основі точних математичних моделей.

Нечітке логічне управління (НЛУ) поєднує в собі два різні типи інформації: чисельні значення вимірюваних та розрахункових показників з одного боку, і лінгвістичні інструкції і описи процесу та алгоритм управління, які виробляє експерт (досвідчений оператор).

Моделювання промислових процесів, і зокрема

карбонізації амонізованого розсолу у виробництві кальцинованої соди, є трудомістким. Це викликано насамперед нелінійністю процесів, які протікають як в просторі так і за часом. Основним завданням дослідження є розробка НЛК, який буде адаптуватись до змін процесу і на виході системи отримувати стійкий сигнал.

Рішення даної задачі можна отримати без застосування промислових установок якщо використати модельну установку для отримання математичної моделі, а потім провести аналіз отриманих результатів за допомогою сучасних апаратних та програмних засобів.

Аналіз літератури. У наш час є необхідність у комп'ютеризації всіх сфер суспільного життя, необхідність постійного вдосконалення технологій промислового виробництва і підвищення його ефективності. Період з 80-х років ХХ століття до теперішнього часу

характеризується широким використанням в різних галузях науки і техніки інтелектуальних інформаційно-керуючих систем.

До них відносяться системи нейро-нечіткого управління, які більшістю вчених і фахівців розглядаються як один з напрямків сучасних технологій управління [1]. Їх актуальність і перевага перед відомими класичними технологіями управління пов'язані з тенденціями збільшення складності математичних моделей реальних систем і необхідністю підвищити їх адекватність шляхом урахування більшої кількості різних факторів і їхнього впливу на процеси прийняття рішень.

Базова структура системи нечіткого управління (СНУ) складається з 4 основних компонентів: база знань (БЗ), блок фазифікації (БФ), або фазифікатор, і блок дефазифікації (БДФ), або дефазифікатор, а також логічна система прийняття рішень [2]. На рисунку 1 показана блокова діаграма СНУ.

База знань містить всі знання регулятора і включає базу правил (БП) нечіткого управління (НУ) і базу даних (БД).

БД – "декларативна" частина БЗ, яка описує визначення об'єктів/цілей (факти, умови, концепції) і визначення функцій приналежності, що використовуються в правилах НУ.

БП НУ – "виробнича" частина БЗ, яка містить інформацію щодо того, як ці об'єкти/цілі можуть використовуватися для виведення нових керуючих впливів.

Логічна система прийняття рішень – це механізм міркувань, який здійснює процедуру виведення на правилах нечіткого управління і задає умови для виведення необхідних керуючих впливів.

Це центральна частина системи нечіткого управління.

БФ визначає відображення дійсного простору в нечітку, а БДФ визначає відображення нечіткого простору, визначеного в предметній області виходу до дійсного простору.

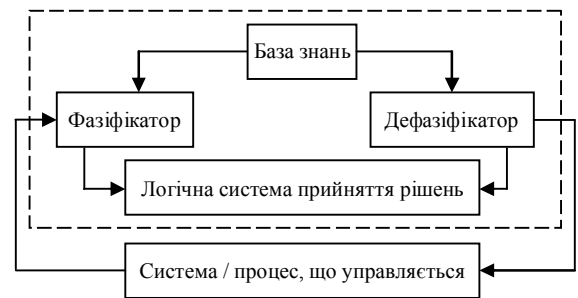


Рис. 1 – Структура системи нечіткого управління

В даний час у більшості промислових додатків використовуються контролери і моделі двох типів Мамдані [3] і Такагі-Сугено [4].

Більшість з них базуються на типових процедурах, властивим традиційним нечітким контролерам: фазифікації, агрегації локальних висновків, імплікації і дефазифікації.

Функціональна модель НЛК представлена на рисунку 2.

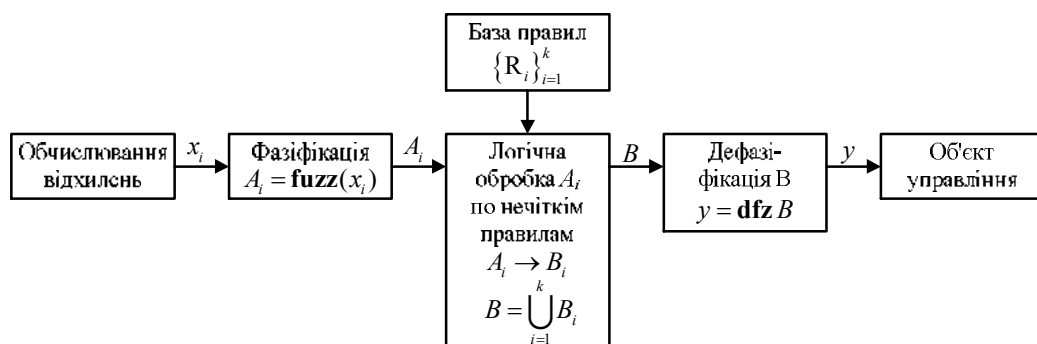


Рис. 2 – Функціональна модель нечіткого логічного контролера

Обчислення керуючих впливів в НЛК складається з чотирьох основних етапів:

- обчислення відхилень вхідний фізичної змінної e ;
- фазифікації: перетворення вхідної фізичної змінної в нечітку множину $A_i (i = 1, k) = \text{fuz}(e_i)$ значень вхідної змінної;
- логічної обробки множини нечітких змінних A_i

відповідно до бази правил та отримання локальних висновків B_i , а також виконання операції агрегації:

$$B = \bigcup_{i=1}^k B_i ; \quad (1)$$

- дефазифікація: процедура перетворення нечіткого загального висновку B в керуючий вплив:

$$\text{dfz}(B) = u. \quad (2)$$

Алгоритм функціонування НЛК описується наступною системою рівнянь, яка визначається послідовністю перетворень інформації в НЛК:

$$\left\{ R_i \right\}_{i=1}^k = \begin{cases} R_1 : A_1 \circ R_1 = A_1 \circ (A_1 \rightarrow B_1); \\ R_2 : A_2 \circ R_2 = A_2 \circ (A_2 \rightarrow B_2); \\ \dots \\ R_k : A_k \circ R_k = A_k \circ (A_k \rightarrow B_k); \end{cases} \quad (3)$$

$$B = \bigcup_{i=1}^k B_i; \quad \text{dfz}(B) = u;$$

де “ \circ ” – композиція нечітких відносин; “ \rightarrow ” – нечітка імплікація; $A_i (i = \overline{1, k}) = \text{fuz}(e_i)$; $B_i (i = \overline{1, k})$ – локальний висновок з правила R_i ; B – загальний висновок з бази правил $\{R_i\}_{i=1}^k$; fuz , dfz – функції (операції) фазифікації і дефазифікації, відповідно.

На практиці знаходять застосування різноманітні структури НПДК.

Наприклад, такі контролери реалізуються у вигляді цифрових пристроїв у двох варіантах, як показано на рис. 3.

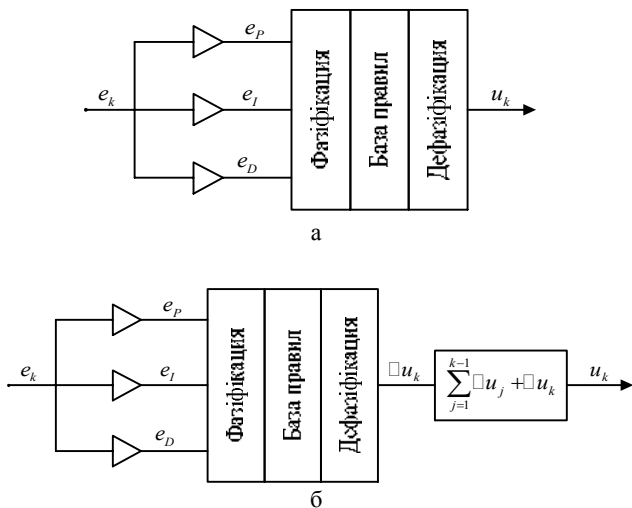


Рис. 3 – Структурні схеми НПДК: а – прямого управління; б – інкрементного управління.

У контролері прямої дії обчислюється на кожному кроці керуючий сигнал, а в інкрементному варіанті обчислюються тільки прирости значень вхідних змінних, що відповідають першій та другій похідній сигналу помилки [5].

На думку ряду авторів НПДК слід застосовувати виключно для управління нелінійними об'єктами.

Однак, як обґрунтовано в [6], управління базується на таких показниках як встановила помилка,

перерегулювання і час регулювання, які є нелінійними функціями параметрів контролера, навіть для лінійного об'єкта.

Таким чином, будь-яке управління, незалежно від виду контролера (лінійного або нелінійного) можна розглядати як нелінійне.

Тому НПДК набагато краще відповідає завданню оптимізації [7].

В останні роки інтенсивна ведуться дослідження по реалізації нечітких ПД контролерів, особливо їх гібридних варіантів [8].

На рисунку 4 наведена схема гібридного ПД контролера, до складу якого включений додатковий блок, що використовує нечіткі висловлювання щодо нелінійної залежності вхід-вихід.

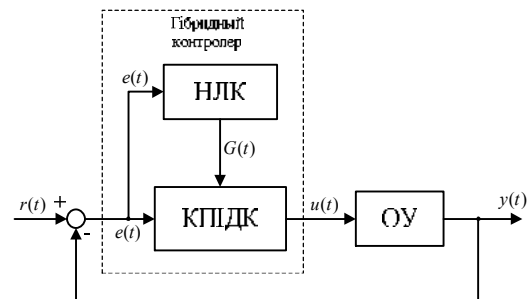


Рис. 4 – Структурна схема гібридного контролера на основі нечіткої бази правил, де $r(t)$ – керуючий вплив або уставка; $e(t)$ – сигнал неузгодженості; $u(t)$ – вихід контролера; $y(t)$ – регульована величина.

У гібридному контролері на базі нечітких висловлювань поліпшуються динамічні властивості системи.

Однак найбільшою проблемою в реалізації нечіткого управління є налаштування НЛК. Існує кілька підходів до проектування НПДК, деякі з яких базуються на евристичних знаннях, тоді як інші засновані на законах класичного ПД управління.

Тому можливо визначити деякі співвідношення між класичними і нечіткими ПД параметрами [9].

Існуючі методи розв'язання задачі. Багато сучасних задач НЛУ, такі як управління витратою рідини і системами автоматичного руху поїздів, управління ядерними реакторами, регулюванням трансмісією і багато інших показали ефективність використання НЛУ в комплексі завдань управління складними процесами [10 – 12].

Застосування нечіткої логіки в промислових системах управління визначає можливість створення інтелектуальних пристроїв управління в різних прикладних областях [13].

В [14] приводиться кількісний і якісний аналіз нечітких контролерів відповідно до структури НЛК.

Характеристики НЛК підсумовуються на основі трьох вхідних змінних, які дозволяють отримувати початкові значення масштабних коефіцієнтів НЛК на основі класичних ППД параметрів.

В [15] запропоновано метод проектування НППДК для керування контактними посиленнями шістьма ступенями свободи промислового робота при значних відхиленнях жорсткості контактного середовища.

Отримані задовільні експериментальні результати підтверджують ефективність використання НППДК в розглянутому прикладі.

В [16] запропоновані різні структури НППДК, які дозволили значно поліпшити характеристики систем управління складними промисловими об'єктами, традиційно керованих на основі використання КПДК.

Численні додатки з використанням НППДК довели, що нечітке управління може більш ефективно вирішувати складні практичні проблеми в стислі терміни [17].

В [18] було доведено, що при управлінні нелінійними об'єктами або об'єктами з затримкою, нечіткі контролери перевершували за швидкісним і динамічним характеристикам їх лінійні аналоги.

В [19] були формалізовані правила підбору функцій приналежності нечіткого блоку НППДК а також показаний метод визначення параметрів нечіткої настройки, які описують функції приналежності контролера.

У роботах розглядалися такі аспекти в проектуванні нечітких контролерів як структура, кількість входів і виходів нечітких блоків, кількість і форма функцій приналежності. Викладені результати були представлені на тестових моделях.

Мета роботи та постановка задачі. З вищесказаного можна зробити висновок, що в багатьох прикладних задачах, системи, що використовують у своїй основі НЛУ, за своїми характеристиками перевищували своїх класичних аналогів, проте наскільки НЛК буде краще його класичного аналога, залишається питанням. Тому виникає завдання моделювання кожного конкретного процесу, використовуючи формалізовані правила конфігурації та налаштування параметрів НЛК.

Математична модель процесу карбонізації у виробництві кальцинованої соди. Процес карбонізації амонізованого розсолу (насичення амонізованого розсолу діоксидом вуглецю) є основним процесом у виробництві кальцинованої соди і його перебіг має значний вплив на техніко-економічні показники. Основним технологічним апаратом відділення карбоні-

зації, в якому здійснюється досліджуваний процес, є карбонізаційна колона.

Складність процесу пояснюється існуванням оборотних реакцій, в яких беруть участь кілька реагуючих компонентів, що знаходяться в трьох фазах стану.

Ступінь утилізації натрію є основним показником якості процесу карбонізації.

Для досягнення максимальної утилізації натрію потрібні оптимальні умови по температурі і тиску.

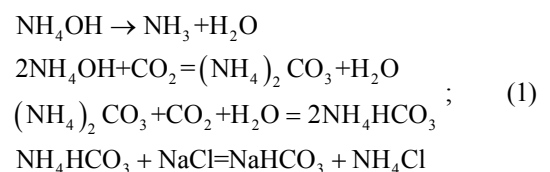
До складу об'єкта насичення амонізованого розсолу діоксидом вуглецю і виділення вологого гідрокарбонату входить об'єкт насичення амонізованого розсолу діоксидом вуглецю (карбонізація), який є основним об'єктом виробництва кальцинованої соди за аміачному способу і від його роботи залежить показники роботи виробництва в цілому.

При нормальній роботі продуктивність об'єкта карбонізації визначає продуктивність інших об'єктів, тому вибір ведучого потоку для реалізації комп'ютерно-інтегрованої системи управління цим об'єктом визначає провідний потік при такому ж управлінні.

В якості ведучого потоку об'єкта насичення амонізованого розсолу прийнято вважати потік діоксиду вуглецю з об'єкта одержання діоксиду вуглецю і вапняної суспензії.

В якості математичної моделі процесу карбонізації будемо розглядати кінетичну модель реакцій.

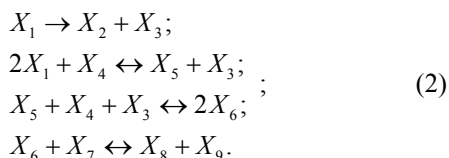
Механізми процесу карбонізації в даний час до кінця не вивчені, технологічний розрахунок, як правило, ведеться за наступним хімічним реакціям:



Введемо наступні позначення: X1 – амонію гідроксид (NH₄OH); X2 – аміак (NH₃); X3 – вода (H₂O); X4 – двоокис вуглецю (CO₂); X5 – амоній вуглекислий ((NH₄)₂CO₃); X6 – амоній двовуглекислий (NH₄HCO₃); X7 – хлорид натрію (NaCl); X8 – натрій двовуглекислий (NaHCO₃); X9 – амоній хлористий (NH₄Cl).

Матриця стехіометричних коефіцієнтів v_{ij} , $i = \overline{1,9}$, $j = \overline{1,4}$, яка відповідає кінетичним рівнянням, має вигляд, представлений в таблиці 1.

З урахуванням позначень хімічні реакції (1) приймуть вигляд:



Таблиця 1 – Математична модель та оптимізація процесу карбонізації амонізованого розсолу

	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4
X_1	-1	-2	0	0
X_2	1	0	0	
X_3	1	1	-1	0
X_4	0	-1	-1	0
X_5	0	1	-1	0
X_6	0	0	2	-1
X_7	0	0	0	-1
X_8	0	0	0	1
X_9	0	0	0	1
γ	1	-1	-1	0

Відповідно до закону діючих мас, кінетичні рівняння, відповідні схемі хімічних перетворень (2), для процесу карбонізації амонізованого розсолу можна виразити рівняннями:

$$\begin{aligned}
 \psi_1(C, T) &= k_1(T)C_1; \\
 \psi_2(C, T) &= k_2(T)C_1^2C_4 - k_2(T)C_3C_5; \\
 \psi_3(C, T) &= k_3(T)C_5C_4C_3 - k_6(T)C_6^2; \\
 \psi_4(C, T) &= k_4(T)C_6C_7 - k_7(T)C_8C_9,
 \end{aligned} \quad (3)$$

де C – вектор мольних концентрацій речовин; $\psi_j(C, T)$ – швидкість j -ї стадії, $j = \overline{1, 4}$ м³/год; $k_s(T)$ – константи швидкостей; d – порядок реакції, $s = \overline{1, 7}$.

Виходячи з рівняння Арреніуса

$$k_s(T) = k_s^0 e^{-\frac{E_s}{RT}},$$

де k_s^0 – преекспоненціальний множник; E_s – енергія активації стадії, кал/моль; T – абсолютна температура, К; R – універсальна газова постійна кал/(моль·К).

Оскільки сумарна концентрація змінюється по довжині карбонізаційної колони, то рівняння матеріального балансу з початковими умовами $x_i(0) = x_i^0$, $i = \overline{1, 9}$; $C(0) = C_0$, будуть мати вигляд:

$$\frac{v}{S} \frac{dCx_i}{dl} = \sum_{j=1}^5 v_{ij} \omega_j(C, T), \quad i = \overline{1, 9} \quad (4)$$

де x_i – концентрація i -го компонента в мольних долях; v – швидкість потоку в колоні карбонізації, м³/год; S – площа поперечного перерізу колони, м²; l – довжина колони, м.

Систему рівнянь (3) замикає умова нормування по компонентам $\sum_{i=1}^9 x_i = 1$. Початкова сумарна концентрація C_0 постійна при будь-яких температурах.

Тоді, розділивши (4) на C_0 , отримаємо систему диференціальних рівнянь:

$$\frac{v}{S} \frac{dNx_i}{dl} = \sum_{j=1}^4 v_{ij} W_j(x, T), \quad i = \overline{1, 9}; \quad (5)$$

де N – відносна зміна числа молей реакційного середовища; W_j – наведені швидкості хімічних реакцій, 1/ч.

Позначимо

$$F_i = \sum_{j=1}^4 v_{ij} W_j, \quad i = \overline{1, 9}. \quad (6)$$

Перетворивши систему рівнянь (5) з урахуванням умов нормування (4), отримаємо:

$$\begin{aligned}
 \frac{dx_i}{dl} &= \frac{S}{v} \frac{F_i - x_i F_n}{N}, \quad i = \overline{1, 9}, \\
 \frac{v dN}{S dl} &= -\frac{S}{v} F_n
 \end{aligned}$$

Функції F_n, F_i , $i = \overline{1, 9}$ з урахуванням матриці стехіометричних коефіцієнтів приймуть вигляд:

$$\begin{aligned}
 F_1(x, T) &= W_1(x, T) - 2W_4(x, T) \\
 F_2(x, T) &= W_1(x, T); \\
 F_3(x, T) &= W_1(x, T) + W_2(x, T) + W_3(x, T); \\
 F_4(x, T) &= -W_2(x, T) - W_3(x, T); \\
 F_5(x, T) &= W_2(x, T) - W_3(x, T); \\
 F_6(x, T) &= 2W_3(x, T) - W_4(x, T); \\
 F_7(x, T) &= -W_4(x, T); \\
 F_8(x, T) &= W_4(x, T); \\
 F_9(x, T) &= W_4(x, T); \\
 F_n(x, T) &= W_1(x, T) - W_2(x, T) - W_3(x, T).
 \end{aligned}$$

Розробка нечіткого ПІД регулятора. Для НПІДК безліч конструктивних параметрів в узагальненому вигляді можна розділити на дві групи: структурні параметри і параметри настройки (табл. 2).

Таблиця 2 – Конструктивні параметри НПДК

Структурні параметри	Параметри налаштування
Вхідні змінні нечіткого виводу	Пропорційний коефіцієнт посилення K_P
Вихідні змінні нечіткого виводу	Інтегральний коефіцієнт посилення K_I
Нечіткі лінгвістичні термножини	Диференціальний коефіцієнт посилення K_D
Функції приналежності	Параметри ФП
Нечіткі правила	Коефіцієнти нормування
Механізм нечіткого виводу	Параметри для комутуючих баз знань
Методи дефазифікації	Значення вагових коефіцієнтів дефазифікації
Структури компенсації інтегрального насичення	Параметри компенсації інтегрального насичення

При проектуванні структурні параметри контролера визначаються до початку його використання, в той час як параметри налаштування розраховуються в режимі онлайн для коригування контролера, з метою підвищення якості системи управління та забезпечення її адаптивних властивостей.

Наразі розроблено велику кількість різних варіантів структур ПД подібних нечітких контролерів.

В [16] наведені основні варіанти структур НПДК, які розрізняються за кількістю вхідних сигналів і керуючих впливів.

Таблиця 3 – Характеристики різних структур НПДК

Тип контролера	Роздільне обчислення управляючих впливів	Незв'язність виходів	Незалежність коефіцієнтів	Загальна кількість правил
КПДК	Так	Так	Так	0
НПЕК	3-в-1	Ні	Ні	N^3
	2-в-1	Ні	Ні	N^2
	1-в-1	Так	Так	N
	1-в-3	Так	Так	$3N$

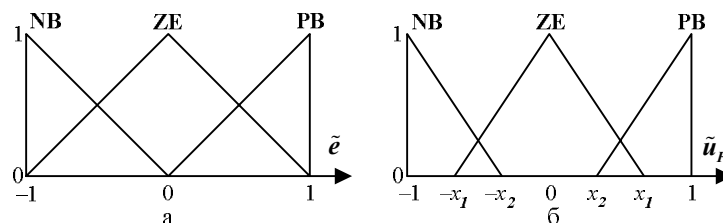


Рис. 5 – Функції приналежності: а – для нормованого сигналу помилки \tilde{e} ; б – вихідного сигналу нечіткого блоку контролера \tilde{u}_F .

У поданій структурі НПДК використовується два параметри нечіткого налаштування x_1 і x_2 .

Для зменшення складності обчислень керуючих впливів НПДК пропонується використовувати мінімальну кількість нечітких змінних, то є тільки дві –

Порівняльна таблиця характеристик структур представлена в таблиці 3.

У найпростішому варіанті структури НПДК з одним вхідною змінною в [20] запропоновано використовувати три нечітких правила, 6 розрахункових параметрів і два параметри нечіткої настройки x_1 і x_2 трьох нечітких змінних (N, Z, P).

Для нормованого сигналу помилки \tilde{e} і дефазифікованого вихідного сигналу нечіткого блоку контролера \tilde{u}_F база правил такого НПДК має вигляд:

Правило 1: якщо ($\tilde{e} \in N$), ТО ($\tilde{u}_F \in N$);

Правило 2: якщо ($\tilde{e} \in Z$), ТО ($\tilde{u}_F \in Z$); (11)

Правило 3: якщо ($\tilde{e} \in P$), ТО ($\tilde{u}_F \in P$);

де нечітка змінна N означає "негативний", Z – "близько нуля", P – "позитивний".

Функції приналежності такого контролера для \tilde{e} і \tilde{u}_F показані на рис. 5.

N і P, які відповідають безлічі нечітких значень ФП – "негативний" і "позитивний", відповідно [21].

Отже, НПДК буде має функції приналежності для \tilde{e} і \tilde{u}_F , як показано на рис. 6.

Відповідно, база правил НПДК прийме вигляд:

- Правило 1: якщо $(\tilde{e} \in N)$, ТО $(\tilde{u}_F \in N)$;
- Правило 2: якщо $(\tilde{e} \in P)$, ТО $(\tilde{u}_F \in P)$.

У новій структурі НПДК і введеної бази правил (12) є тільки один параметр нечіткої настройки, що дозволяє скоротити трудомісткість обчислень параметрів НПДК. Графічний приклад формування вихідної дії показаний на рисунку 7.

Зменшення числа функцій приналежності для нечітких контролерів, дозволяє скоротити число параметрів нечіткої настройки.

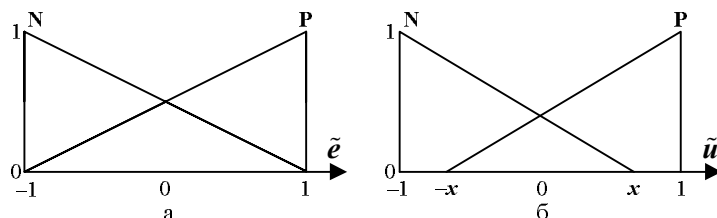


Рис. 6 – Функції приналежності: а – для нормованого сигналу помилки; б – вихідного сигналу нечіткого блоку контролера.

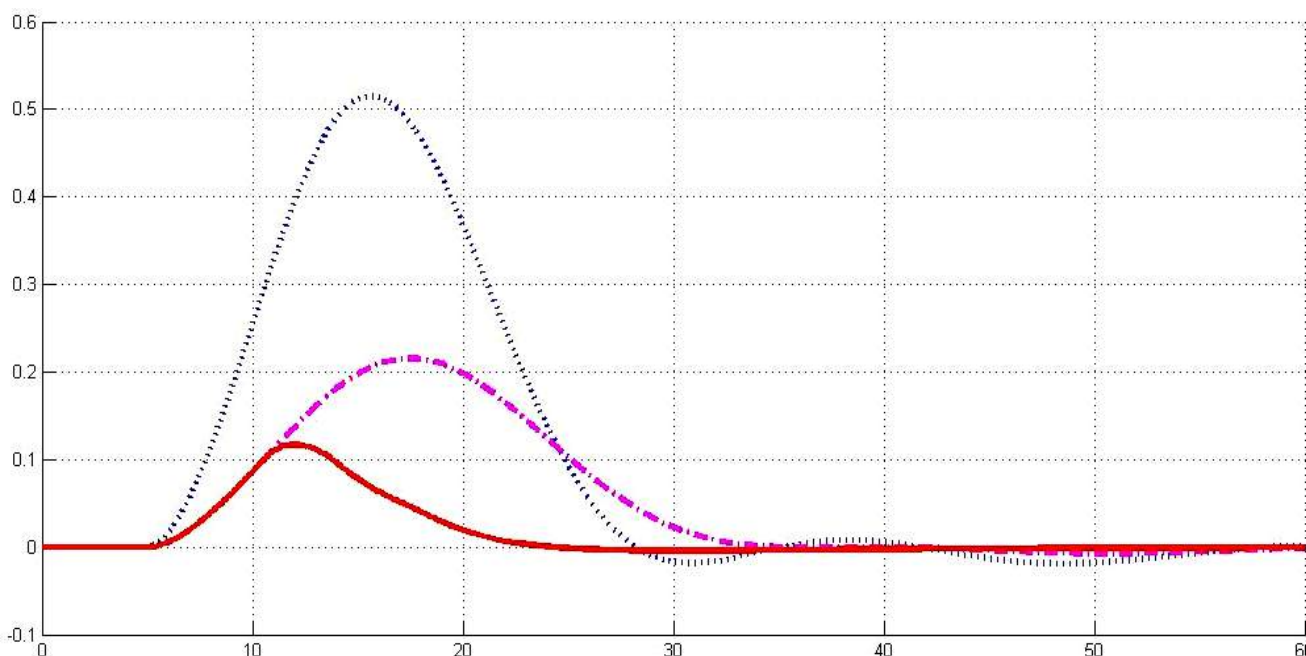
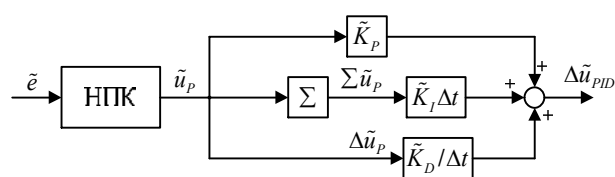


Рис. 7 – Перехідна характеристика для КПДК, НПДК з трикутними та гаусовими ФП.

Виходячи з правила простоти, замість трикутних ФП можна також використовувати гаусові ФП, так як вони визначаються такою ж кількістю параметрів.

Результати моделювання. Було розглянуто два НПДК зі структурою 1-в-1 структурна схема якого представлена на рисунку 8, які відрізняються формою ФП.

Виходячи з математичної моделі процесу карбонізації у виробництві кальцинованої води, управління можна звести до каналу температури, при цьому, передавальна функція об'єкта управління, отримана на основі аналітичних розрахунків та експериментальних даних буде мати вигляд:



$$W(s) = \frac{1.47e^{-5s}}{41s^2 + 15s + 1} \tag{13}$$

Рис. 8 – НПДК з одним входом і відображенням нечіткого виводу 1-в-1

На рисунку 8 показано порівняння перехідних характеристик контурів управління, які включають КПДК (пунктир), та два КПДК з блоком нечіткої настройки які відрізняються формою ФП – трикутними (точка-тире) та гаусовими (суцільна), відповід-

но. Результати моделювання наведені в таблиці 4.

Таблиця 4 – Результати моделювання

Параметри	КПДК	НПДК з трикутними ФП	НПДК з гаусовими ФП
Динамічна похибка	0.51486	0.2153	0.11679
Час регулювання при $D_{stat} = 0.005$	55.6	55.2	22.5
Статична похибка при $T_{reg} = 20$	0.36553	0.19676	0.018242
Підінтегральна площа	6.4399	3.1266	1.027
K_p	1.8849	1.8849	0.01
K_i	0.16919	0.16919	7.4226
K_d	6.6869	6.6869	78.9516

З наведених результатів (рис. 8 та таблиця 4) видно, що кращі характеристики дає НПДК з гаусовими ФП. Однак настроювальні ПД параметри можуть знаходитись на фізичних границях можливостей контролера, що в свою чергу може надати негативний вплив при використанні таких регуляторів в реальних умовах.

Висновки.

Проведено інформаційно-аналітичний огляд літератури щодо використання теорії нечітких множин при розробці та застосуванні нечітких контролерів в промисловості.

На підставі запропонованих методів синтезу нечітких ПД регуляторів розроблені структури НПДК з різними наборами параметрів нечіткого налаштування.

Побудовані графіки перехідних процесів контуру регулювання. З результатів видно, що будь який НПДК дає кращі показники, ніж класичний контролер, та найкращими з них є НПДК з гаусовими ФП.

Список літератури

1. Герман Э. Е. Современное состояние и перспективы развития систем нечеткого управления / Э. Е. Герман // Вісник НТУ «ХП». – 2008. – № 57. – С. 37 – 44.
2. Lee C. C. *Fuzzy Logic in control systems: Fuzzy Logic Controller. Part I.* IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, 1990, Vol. 20, No 2, pp. 404 – 418.
3. Mamdani E. H. *Application of fuzzy algorithms for the control of a dynamic plant.* Proceedings of the Institution of Electrical Engineers, 1974, Vol. 121, No 12, pp. 1585 – 1588.
4. Takagi T., Sugeno M. *Fuzzy identification of systems and its application to modeling and control.* IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, 1985, No 1, pp. 116 – 132.

5. Методы робастного, нейро-нечеткого и адаптивного управления: учебник / [под ред. Н. Д. Егунова]. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2002. – 744 с.
6. Jantzen J. *Design of fuzzy controllers* [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://faculty.petra.ac.id/resmana/private/fuzzy/design.pdf>.
7. Нечеткие множества в моделях управления и искусственного интеллекта / [под ред. Д. А. Поспелова]. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. – 312 с.
8. Герман Э. Е. Синтез гибридных контроллеров для управления процессами выращивания крупногабаритных монокристаллов / Э. Е. Герман // Інформаційно-керуючі системи на залізничному транспорті. – 2010. – № 3. – С. 53 – 56.
9. Li H.-X. *A comparative design and tuning for conventional fuzzy control.* IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, Part B. Cybernetics, 1997, Vol. 27, No 5, pp. 884 – 889.
10. Yasunobu S., Hasegawa T. *Evaluation of an automatic container crane operation system based on predictive fuzzy control.* Control Theory and Advanced Technology, 1986, No 2, pp. 419 – 432.
11. Yasunobu S., Hasegawa T. *Predictive fuzzy control and its application for automatic container crane operation system.* Proceedings of 2-nd International Fuzzy Systems Association Congress, 20-25 July, 1987. – Tokyo, Japan, 1987, pp. 349 – 352.
12. Fujitec F. *FLEX-8800 series elevator group control system.* Osaka, Japan, Fujitec Co., Ltd., 1988, 64 p.
13. Aström K. J., Hang C. P., Person P., Ho W. K. *Towards intelligent PID control.* Automatica, 1992. – Vol. 28, No 1, pp. 1 – 9.
14. Santos M., Dormido S., de la Cruz J. M. *Fuzzy-PID Controllers vs. Fuzzy PI Controllers.* Proceedings of the Fifth IEEE International Conference on Fuzzy Systems, 8-11 Sep., 1996. New Orleans, USA, 1996, Vol. 3, pp. 1598 – 1604.
15. Bicker R., Hu Z., Burn K. *Self-tuning Fuzzy Robotic Force Controller.* Proceedings of the 14th CISM-IFToMM Symposium on the Theory and Practice of Robots and Manipulators, RoManSy, 25-27 Apr., 2002, Udine, Italy, 2002, pp. 119 – 126.
16. Huang H. *Nonlinear PID controller and its applications in power plants.* Proceedings of PowerCon 2002, International Conference on Power System Technology, 13-17 Oct., 2002, Vol. 3, pp. 1513 – 1517.
17. Yen J., Langari R., Zadeh L. A. *Industrial applications of fuzzy control and intelligent systems.* New-York, IEEE Press, 1995, 458 p.
18. Ying H., Siler W., Buckley J. J. *Fuzzy control theory: A nonlinear case.* Automatica, 1990, Vol. 26, pp. 513 – 520.
19. Герман Э. Е. Методы проектирования нечетких ПИД контроллеров / Э. Е. Герман, А. И. Гапон, Л. В. Дербунович // Вісник НТУ «ХП». – 2005. – № 17. – С. 15 – 21.
20. Chen G. *Conventional and fuzzy PID controllers: An overview.* International Journal of Intelligent Control and Systems, 1996, Vol. 1, pp. 235 – 246.
21. Герман Э. Е. Оптимизация параметров нечетких ПИД контроллеров / Э. Е. Герман, Л. В. Дербунович, С. В. Белецкий // Вісник НТУ «ХП». – 2007. – № 36 – С. 3 – 8.

References (transliterated)

1. German E. E. *Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya sistem nechetkogo upravleniya* [Up-to-date and development prospects of fuzzy control systems]. Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the National Technical University "KhPI"], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2008, No 57, pp. 37 – 44.
2. Lee C. C. *Fuzzy Logic in control systems: Fuzzy Logic Controller. Part I.* IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, 1990, Vol. 20, No 2, pp. 404 – 418.

3. Mamdani E. H. *Application of fuzzy algorithms for the control of a dynamic plant*. Proceedings of the Institution of Electrical Engineers, 1974, Vol. 121, No 12, pp. 1585 – 1588.
4. Takagi T., Sugeno M. *Fuzzy identification of systems and its application to modeling and control*. IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, 1985, No 1, pp. 116 – 132.
5. *Metody robustnogo, neyro-nechetkogo i adaptivnogo upravleniya: Uchebnik [Methods of robust, neuro-fuzzy and adaptive control: a textbook]* pod red. N. D. Egupova. Moskva, MGTU im. N.E. Bauman Publ., 2002, 744 c.
6. Jantzen J. *Design of fuzzy controllers*. Available at: <http://faculty.petra.ac.id/resmana/private/fuzzy/design.pdf>.
7. *Nechetkie mnozhestva v modelyah upravleniya i iskusstvennogo intellekta [Fuzzy sets in control models and artificial intelligence]* pod red. D. A. Pospelova. Moskva, Nauka Publ, Gl. red. fiz.-mat. lit., 1986, 312 p.
8. German E. E. *Sintez gibridnyh kontrollerov dlya upravleniya protsessami vyrashchivaniya krupnogabaritnyh monokristallov [Synthesis of hybrid controllers for control of growing large single-crystals process]*. Informatsiyno-keruyuchi sistemi na zaliznichnomu transporti, 2010, No 3, pp. 53 – 56.
9. Li H.-X. *A comparative design and tuning for conventional fuzzy control*. IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, Part B. Cybernetics, 1997, Vol. 27, No 5, pp. 884 – 889.
10. Yasunobu S., Hasegawa T. *Evaluation of an automatic container crane operation system based on predictive fuzzy control*. Control Theory and Advanced Technology, 1986, No 2, pp. 419 – 432.
11. Yasunobu S., Hasegawa T. *Predictive fuzzy control and its application for automatic container crane operation system*. Proceedings of 2-nd International Fuzzy Systems Association Congress, 20-25 July, 1987. – Tokyo, Japan, 1987, pp. 349 – 352.
12. Fujitec F. *FLEX-8800 series elevator group control system*. Osaka, Japan, Fujitec Co., Ltd., 1988, 64 p.
13. Aström K. J., Hang C. P., Person P., Ho W. K. *Towards intelligent PID control*. Automatica, 1992. – Vol. 28, No 1, P. 1 – 9.
14. Santos M., Dormido S., de la Cruz J. M. *Fuzzy-PID Controllers vs. Fuzzy PI Controllers*. Proceedings of the Fifth IEEE International Conference on Fuzzy Systems, 8-11 Sep., 1996. New Orleans, USA, 1996, Vol. 3, pp. 1598 – 1604.
15. Bicker R., Hu Z., Burn K. *Self-tuning Fuzzy Robotic Force Controller*. Proceedings of the 14th CISM-IFTOMM Symposium on the Theory and Practice of Robots and Manipulators, RoManSy, 25-27 Apr., 2002, Udine, Italy, 2002, pp. 119 – 126.
16. Huang H. *Nonlinear PID controller and its applications in power plants*. Proceedings of PowerCon 2002, International Conference on Power System Technology, 13-17 Oct., 2002, Vol. 3, pp. 1513 – 1517.
17. Yen J., Langari R., Zadeh L. A. *Industrial applications of fuzzy control and intelligent systems*. New-York, IEEE Press, 1995, 458 p.
18. Ying H., Siler W., Buckley J. J. *Fuzzy control theory: A nonlinear case*. Automatica, 1990, Vol. 26, pp. 513 – 520.
19. German E. E., Gapon A. I., Derbunovich L. V. *Metody proektirovaniya nechetkih PID kontrollerov [Designing methods of fuzzy PID controllers]*. Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the National Technical University "KhPI"], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2005, №17, pp. 15 – 21.
20. Chen G. *Conventional and fuzzy PID controllers: An overview*. International Journal of Intelligent Control and Systems, 1996, Vol. 1, pp. 235 – 246.
21. German E. E., Derbunovich L. V., Beletskiy S. V. *Optimizatsiya parametrov nechetkih PID kontrollerov [Optimization of parameters of indistinct PID controllers]*. Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the National Technical University, "KhPI"], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2007, No 36, pp. 3 – 8.

Надійшло (received) 04.04.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Використання нечіткого регулятора для управління відділенням карбонізації у виробництві кальцинової соди / Е. Є. Герман, О. Г. Шутинський, О. М. Маковоз // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 70 – 79. – Бібліогр.: 21 назв. – ISSN 2079-0821.

Использование нечеткого регулятора для управления отделением карбонизации в производстве кальцинированной соды / Э. Е. Герман, А. Г. Шутинский, А. Н. Маковоз // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 70 – 79. – Бібліогр.: 21 назв. – ISSN 2079-0821.

Using fuzzy controller to control the carbonation department in the production of soda ash / E. E. German, O. G. Shutinsky, O. M. Makovoz // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2016. – No 35 (1207). – P. 70 – 79. – Bibliogr.: 26 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Герман Едуард Євгенович – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри автоматизації хіміко-технологічних систем та екологічного моніторингу; тел.: (050) 301-26-62; e-mail: Edward.E.German@gmail.com.

Герман Эдуард Евгеньевич – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры автоматизации химико-технологических систем и экологического мониторинга; тел.: (050) 301-26-62; e-mail: Edward.E.German@gmail.com.

German Eduard Eugenovich – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Associate Professor at the Department of Automation of Chemical-engineering Processes and Environmental monitoring; tel.: (050) 301-26-62; e-mail: Edward.E.German@gmail.com.

Шутинський Олексій Григорович – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри автоматизації хіміко-технологічних систем та екологічного моніторингу; тел.: (063) 480-58-25.

Шутинский Алексей Григорьевич – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры автоматизации химико-технологических систем и экологического мониторинга; тел.: (063) 480-58-25.

Shutynsky Oleksiy Grygorovich – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Associate Professor at the Department of Automation of Chemical-engineering Processes and Environmental monitoring; tel.: (063) 480-58-25.

Маковоз Олександра Миколаївна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (063) 451-27-85 alex.mako171@gmail.com.

Маковоз Александра Николаевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент; тел.: (063) 451-27-85 alex.mako171@gmail.com.

Makovoz Oleksandra Mykolayivna – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", student; tel.: (063) 451-27-85 alex.mako171@gmail.com

УДК 669.018.95

М. Н. ИВАШУРА**ГЕОМЕТРО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БАЗОВЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С КОБАЛЬТОВОЙ ИЛИ НИКЕЛЕВОЙ МАТРИЦЕЙ И КОРУНДОВЫМ ВОЛОКНОМ**

Представлены результаты геометро-топологического анализа трехкомпонентных физико-химических систем Ni – NiO – Al₂O₃ та Co – CoO – Al₂O₃, які є основою для отримання композиційних матеріалів з кобальтової або нікелевої металевією матрицею і корундовим волокном. Встановлено субсолідусну будову трикомпонентних фізико-хімічних систем Ni – NiO – Al₂O₃ та Co – CoO – Al₂O₃. Наведено результати розрахунків площ елементарних трикутників, їх ступенів асиметрії, геометро-топологічні характеристики фаз досліджуваних систем. Установлено, що для отримання композиційних матеріалів з металевією нікелевої або кобальтової матрицею і корундовим волокном оптимальними є області трикомпонентних фізико-хімічних систем Ni – NiO – Al₂O₃ и Co – CoO – Al₂O₃, розташовані поблизу конод (Ni, Co) – (NiAl₂O₄, CoAl₂O₄).

Ключові слова: трикомпонентна фізико-хімічна система, перетин, композиційний матеріал, металева матриця, кобальт, нікель, площа трикутника, ступінь асиметрії, ймовірність існування.

Представлены результаты геометро-топологического анализа трехкомпонентных физико-химических систем Ni – NiO – Al₂O₃ и Co – CoO – Al₂O₃, которые являются основой для получения композиционных материалов с кобальтовой или никелевой металлической матрицей и корундовым волокном. Установлено субсолідусное строение трехкомпонентных физико-химических систем Ni – NiO – Al₂O₃ и Co – CoO – Al₂O₃. Приведены результаты расчетов площадей элементарных треугольников, их степеней асимметрии, геометро-топологические характеристики фаз исследуемых систем. Установлено, что для получения композиционных материалов с металлической никелевой или кобальтовой матрицей и корундовым волокном оптимальными являются области трехкомпонентных физико-химических систем Ni – NiO – Al₂O₃ и Co – CoO – Al₂O₃, расположенные вблизи коннод (Ni, Co) – (NiAl₂O₄, CoAl₂O₄).

Ключевые слова: трехкомпонентная физико-химическая система, сечение, композиционный материал, металлическая матрица, кобальт, никель, площадь треугольника, степень асимметрии, вероятность существования.

The results of the geometric-topological analysis of physical-chemical ternary systems Ni – NiO – Al₂O₃ and Co – CoO – Al₂O₃, which are the basis for the production of composite materials with a cobalt or nickel metal matrix and fiber corundum. It is found that the fiber metal matrix composites have two major advantages over the more common composite matrix resin they can be used at much higher temperatures and more effective in relatively small highly loaded structural elements. It has been shown that ternary composite materials can be prepared on the basis of corundum fibers for metal matrix service temperatures not higher than 950 °C. To improve service temperatures up to 1000 °C should be chosen compositions, which are located near Ni – NiAl₂O₄ and Co – CoAl₂O₄ conodes, and avoid areas that are rich in oxides of nickel and cobalt, which help to reduce the using temperature. The largest areas of existence in the physical and chemical systems (Ni, Co) – (NiO, CoO) – Al₂O₃ and the lowest degrees of asymmetry have Ni – NiAl₂O₄ – NiO and Co – CoAl₂O₄ – CoO triangles (578.0 and 576.4 % respectively). The highest probability of existence have metal phase of Ni and Co, and spinels NiAl₂O₄ and CoAl₂O₄ (0,3333 rel. units for all phases). These data confirm the results of earlier calculations and rationale for the selection of areas of composite fiber materials compositions with metal matrix near Ni – NiAl₂O₄ and Co – CoAl₂O₄ conodes. Thus, for the production of composite materials with a metal cobalt or nickel matrix and corundum fiber with operating temperature over 1000 °C and stable parameters synthesis is necessary to vary the composition in the immediate vicinity to the tie lines connecting the metal and spinel compound whose quantity should be increased to increase the using temperature.

Keywords: three-component physical-chemical system, cross section, composite, metal matrix, cobalt, nickel, triangle area, the degree of asymmetry, the probability of existence.

Введение. Требования современной техники к повышению прочности и жесткости конструкционных материалов при одновременном снижении их плотности привели к созданию и применению нового класса материалов – композиционных с металлической матрицей.

Анализ состояния вопроса. Разработка современных волокнистых композиционных материалов стала возможной только в середине 60-х годов прошлого столетия после появления армирующих компонентов: высокопрочных, высокомодульных неорганических и органических волокон [1].

Уже в начальный период создания данных конструкционных материалов была выявлена возможность

существенного повышения их эксплуатационных свойств по сравнению с традиционными сплавами. Так, у композиционных материалов с металлической матрицей достигается повышение предела прочности, выносливости, малоциклового усталости и длительной прочности на 50 – 100 %, в 2 – 3 раза увеличивается модуль упругости и коэффициент жесткости, в несколько раз снижается склонность к трещинообразованию и повышается надежность деталей и узлов конструкций [2].

Волокнистые композиты с металлической матрицей имеют два основных преимущества по сравнению с более распространенными композитами с полимерной матрицей: они могут использоваться при значи-

тельно более высоких температурах и более эффективны в относительно малогабаритных сильно нагруженных элементах конструкций. Последний факт определяется возможностью существенно сократить массу стыковочных элементов конструкций благодаря большей прочности металлической матрицы по сравнению, например, с полимерной, и технологичностью обработки композитов с такой матрицей (возможность использования резьбовых соединений и т.д.) [3, 4].

Волокна в композитах с металлической матрицей несут основную нагрузку, при этом длина передачи нагрузки в такого типа композитах много меньше соответствующей длины в композитах с полимерной матрицей в силу больших возможных касательных напряжений в матрице (при условии достаточно прочной связи на границе раздела волокна и матрицы). Это обстоятельство сказывается положительным образом на прочностных свойствах композита в силу масштабной зависимости прочности волокна. Возможны также ситуации, в которых взаимодействие волокна и матрицы существенно повышает эффективную прочность волокна, в результате реальная прочность композита оказывается выше величины, полученной при использовании результатов испытаний отдельных волокон [5]. Такого типа эффекты делают волокнистые композиты с металлической матрицей перспективными материалами. Важной особенностью композитов с пластичной металлической матрицей является возможность конструирования структур с хрупкими волокнами, трещиностойкость которых превышает трещиностойкость неармированной матрицы.

Наиболее перспективными материалами для матриц металлических композиционных материалов являются никель и кобальт, широко применяемые в настоящее время в качестве основного компонента жаропрочных сплавов. Упрочнение никеля, кобальта и их сплавов волокнами В, С, Al_2O_3 повышает стоимость композиционных материалов, но при этом эффективнее улучшаются некоторые свойства: например, при армировании борными волокнами модуль упругости увеличивается в 3 – 4 раза, углеродные волокна способствуют снижению плотности [6 – 8].

Анализ предыдущих исследований. В предыдущей работе было произведено установление температур и составов эвтектик в бинарных и тройных сечениях физико-химических трехкомпонентных металлосодержащих системах $Ni - NiO - Al_2O_3$ и $Co - CoO - Al_2O_3$. Анализ полученных данных указывает на идентичность построения эвтектических сечений как физико-химических трехкомпонентных систем $Ni - NiO - Al_2O_3$ и $Co - CoO - Al_2O_3$, так и в их бинарных и тройных сечениях [9]. При этом в тройных

системах можно получать композиционные материалы на основе корундового волокна с металлической матрице для температур службы не выше $950\text{ }^\circ\text{C}$.

Для повышения температуры службы свыше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ следует выбирать составы, располагающиеся вблизи коннод $Ni - NiAl_2O_4$ и $Co - CoAl_2O_4$, причем следует избегать областей, богатых оксидами никеля и кобальта, которые способствуют снижению температуры эксплуатации.

На основании проведенных расчетов установлено, что для получения композиционных материалов с металлической никелевой или кобальтовой матрицей и корундовым волокном оптимальными являются области физико-химических трехкомпонентных систем $Ni - NiO - Al_2O_3$ и $Co - CoO - Al_2O_3$, ограниченные соединениями $(Ni, Co) - (NiAl_2O_4, CoAl_2O_4) - Al_2O_3$.

Постановка задачи. Для подтверждения полученных результатов необходимо проведение геометро-топологического анализа физико-химических тройных металл – оксидных систем с установлением оптимальных областей существования композиционных материалов с кобальтовой или никелевой матрицей и корундовым волокном.

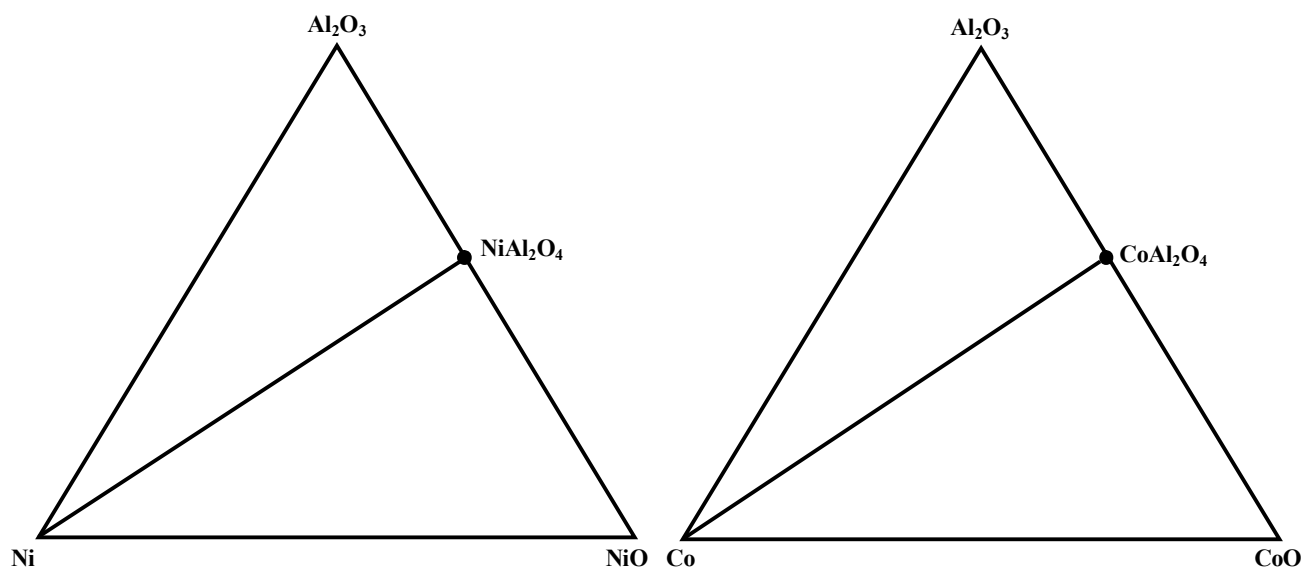
В состав данных систем, кроме образующих их компонентов, входят соединения $NiAl_2O_4$ и $CoAl_2O_4$, которые однозначно сосуществует с металлом из геометро-топологических положений.

Исходя из этого строение данных физико-химических трехкомпонентных систем в области субсолидуса представлено на рисунке 1 и характеризуется наличием 1 внутренней конноды и 2 элементарными треугольниками в каждой из исследуемых систем, что согласуется с правилом Курнакова [10].

Результаты проведенных исследований. Результаты геометро-топологического анализа треугольников и фаз физико-химических систем $Ni - NiO - Al_2O_3$ и $Co - CoO - Al_2O_3$ приведены в таблицах 1 – 4.

Наибольшими площадями существования в физико-химических системах $(Ni, Co) - (NiO, CoO) - Al_2O_3$ и наименьшими степенями асимметрии обладают треугольники $Ni - NiAl_2O_4 - NiO$ и $Co - CoAl_2O_4 - CoO$ (578,0 и 576,4 %о соответственно).

Наибольшей вероятностью существования обладают металлические фазы Ni и Co , а также никелевые шпинели $NiAl_2O_4$ и $CoAl_2O_4$ (0,3333 отн. ед. для всех фаз). Полученные данные подтверждают результаты проведенных ранее расчетов и обоснование выбора областей составов композиционных волокнистых материалов с металлической матрицей вблизи коннод $Ni - NiAl_2O_4$ и $Co - CoAl_2O_4$.

Рис. 1 – Структура трехкомпонентных систем Ni – NiO – Al₂O₃ и Co – CoO – Al₂O₃ в области субсолидусаТаблица 1 – Площади элементарных треугольников физико-химической системы Ni – NiO – Al₂O₃

№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь, %	Степень асимметрии
1	Ni – NiAl ₂ O ₄ – Al ₂ O ₃	0,422	2,37
2	Ni – NiAl ₂ O ₄ – NiO	0,578	1,73
Сумма	-	1,000	

Таблица 2 – Геометро-топологическая характеристика фаз физико-химической системы Ni – NiO – Al₂O₃

Соединение	Со сколькими фазами сосуществует	В скольких треугольниках существует	Площадь существования, S _i , %	Вероятность существования, ω
Ni	3	2	1000,0	0,3333
NiO	2	1	578,0	0,1927
Al ₂ O ₃	2	1	422,0	0,1417
NiAl ₂ O ₄	3	2	1000,0	0,3333
Сумма	-	-	3000,0	1,0000

Таблица 3 – Площади элементарных треугольников физико-химической системы Co – CoO – Al₂O₃

№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь, %	Степень асимметрии
1	Co – CoAl ₂ O ₄ – Al ₂ O ₃	424,0	2,36
2	Co – CoAl ₂ O ₄ – CoO	576,0	1,74
Сумма	-	1000,0	-

Таблица 4 – Геометро-топологическая характеристика фаз физико-химической системы Co – CoO – Al₂O₃

Соединение	Со сколькими фазами сосуществует	В скольких треугольниках существует	Площадь существования, S _i , %	Вероятность существования, ω
Co	3	2	1000,0	0,3333
CoO	2	1	576,0	0,1920
Al ₂ O ₃	2	1	424,0	0,1414
CoAl ₂ O ₄	3	2	1000,0	0,3333
Сумма	-	-	3000,0	1,0000

Выводы.

Таким образом, для получения композиционных материалов с металлической кобальтовой или никелевой матрицей и корундовым волокном с температурой эксплуатации свыше 1000 °С и стабильными параметрами

синтеза необходимо варьировать составы в непосредственной близости к коннодам, соединяющим металл и шпинельное соединение, количество которого следует увеличивать для повышения температуры эксплуатации.

Список літератури

1. Bracke P. Schurmans H., Verhoest J. *Inorganic Fibers and Composite Materials. A Survey of Recent Developments*. Oxford, Pergamon Press Publ., 1984, 170 p.
2. Clyne T. W., Winters P. J. *An Introduction to Metal Matrix Composites*. Cambridge, Cambridge University Press Publ., 1992, 525 p.
3. Cuppoletti J. *Metal Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*. Rijeka, In Tech Publ., 2011, 698 p.
4. Kainer K. U. *Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co Publ., 2006, 314 p.
5. Peters S. T. *Handbook of Composites*. London, Chapman&Hall Publ., 1998, 1120 p.
6. Аврамов Ю. С. Новые композиционные материалы на основе несмешивающихся компонентов: получение, структура, свойства / Ю. С. Аврамов, А. Д. Шляпин. – М.: МГИУ, 1999. – 206 с.
7. Портной К. И. Композиционные материалы на никелевой основе / К. И. Портной, Б. Н. Бабич, И. Л. Светлов. – М.: Металлургия, 1979. – 264 с.
8. Шориоров М. Х. Волокнистые композиционные материалы с металлической матрицей / [М. Х. Шориоров, А. И. Колпашников, В. И. Кос-тиков и др.]. – М.: Машиностроение, 1981. – 272 с.
9. Івашура М. Н. Оценка температур службы композиционных материалов с кобальтовой или никелевой матрицей и корундовым волокном / М. Н. Івашура // Вісник «ХП». – 2014. – № 27 (1070). – С. 34 – 40.
10. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.
2. Clyne T. W., Winters P. J. *An Introduction to Metal Matrix Composites*. Cambridge, Cambridge University Press Publ., 1992, 525 p.
3. Cuppoletti J. *Metal Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*. Rijeka, In Tech Publ., 2011, 698 p.
4. Kainer K. U. *Metal Matrix Composites: Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co Publ., 2006, 314 p.
5. Peters S. T. *Handbook of Composites*. London, Chapman&Hall Publ., 1998, 1120 p.
6. Авраамов Ю. С., Шлыпин А. Д. *Novye kompozicionnyye materialy na osnove neshmivajushhihsja komponentov: poluchenie, struktura, svoystva* [New Composite Materials Based on Immiscible Components: Obtaining, Structure, Properties]. Moscow, MSU Publ., 1999, 206 p.
7. Портной К. И., Бабич Б. Н., Светлов И. Л. *Kompozicionnyye materialy na nikel'noy osnove* [Composite materials based on nickel]. Moscow: Metallurgy Publ., 1979, 264 p.
8. Шоршоров М. Х., Колпашников А. И., Костиков В. И., Кудinov В. В., Тихонов А. С. *Voloknistyye kompozicionnyye materialy s metallicheskoj matricej* [Fibrous composite material with metal matrix]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1981, 272 p.
9. Івашура М. Н. *Ocenka temperatur sluzhby kompozicionnyh materialov s kobal'tovoj ili nikel'noy matricej i korundovym voloknom* [Rating service temperature composites with cobalt or nickel matrix and fiber corundum]. *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU KhPI Publ., 2014, No 27 (1070), pp. 34 – 40.
10. Berezhnoy A.S. *Mnogokomponentnyye sistemy okislov* [The multi-component oxide systems]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1970, 544 p.

Поступила (received) 30.05.2016

References (transliterated)

1. Bracke P. Schurmans H., Verhoest J. *Inorganic Fibers and Composite Materials. A Survey of Recent Developments*. Oxford, Pergamon Press Publ., 1984, 170 p.

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Геометро-топологічний аналіз базових фізико-хімічних систем для отримання композиційних матеріалів з кобальтовою або нікелевою матрицею та корундовим волокном / М.М. Івашура // Вісник НТУ «ХП». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХП», 2016. – № 35 (1207). – С. 80 – 84. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Геометро-топологический анализ базовых физико-химических систем для получения композиционных материалов с кобальтовой или никелевой матрицей и корундовым волокном / М.Н. Івашура // Вісник НТУ «ХП». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХП», 2016. – № 35 (1207). – С. 80 – 84. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Geometric-topological analysis of the basic physical and chemical systems for the production of composite materials with cobalt or nickel matrix and fiber corundum / M.N. Ivashura // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Environment. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. – No. 35 (1207). – P. 80 – 84. – Bibliogr.: 10 names. – ISSN 2079-2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Івашура Марина Миколаївна – кандидат сільськогосподарських наук, доцент, Національний фармацевтичний університет, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії; тел.: (0572) 67-91-91; e-mail: physcollchem@nuph.edu.ua.

Ивашура Марина Николаевна – кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, Национальный фармацевтический университет, доцент кафедры физической и коллоидной химии; тел.: (0572) 67-91-91; e-mail: physcollchem@nuph.edu.ua.

Ivashura Marina Nikolaevna – Candidate of Agricultural Sciences (Ph. D.), Docent, National University of Pharmacy, Associate Professor, Department of Physical and Colloid Chemistry; tel.: (0572) 67-91-91; e-mail: physcollchem@nuph.edu.ua.

УДК 621.357.5

*С. О. САМОЙЛЕНКО, Ю. М. ШМИГАРЬОВ, О. Ю. БРОВІН, В. Й. ТИЧИНА***ДОСЛІДЖЕННЯ МОРФОЛОГІЇ ОКСИДНИХ ПЛІВОК СФОРМОВАНИХ ДВОХСТАДІЙНИМ АНОДУВАННЯМ АЛЮМІНІЮ В ОКСАЛАТНОМУ ТА ЦИТРАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТАХ**

Встановлено, що у розчині щавелевої кислоти формуються пористі анодні оксидні плівки завтовшки 150 нм, які наслідують комірчасту оксидну структуру, яка залишається на поверхні алюмінію після електрохімічного полірування. Зростання плівки при наступному анодуванні в розчині лимонної кислоти відбувається переважно у центрі комірок (місцях розташування мікропор), де утворюються стовбоподібні виступи у вигляді гексагональних призм. При цьому на границях комірок через розчинення оксиду утворюються вузькі канали. Розподіл оксидних комірок за розміром наближується до нормального закону розподілу за Гаусом.

Ключові слова: алюміній, анодна оксидна плівка, морфологія, щавелева кислота, лимонна кислота, нормальний закон розподілу.

Установлено, что в растворе щавелевой кислоты формируются пористые АОП, которые при толщине до 150 нм наследуют ячеистую оксидную структуру, оставшуюся на поверхности алюминия после электрохимического полирования. При последующем анодировании в растворе лимонной кислоты рост пленки происходит преимущественно в центре ячеек (местах расположения микропор), где образуются столбообразные выступы в виде гексагональных призм, при этом на границах ячеек вследствие растворения оксида образуются узкие каналы. Распределение оксидных ячеек по размерам приближается к нормальному закону распределения Гаусса.

Ключевые слова: алюминий, анодная оксидная пленка, морфология, щавелевая кислота, лимонная кислота, нормальный закон распределения.

Porous AOF formed on the aluminum surface during the anodizing in oxalic acid solution is found. These films with a thickness less than 150 nm inherit the cellular structure remaining on the surface of aluminum after electrochemical polishing. Film growth is mostly in the center of the cell (the locations of micropores) during the subsequent anodizing in citric acid solution. The pillar-like protrusions in the form of hexagonal prisms at the same time are formed. At the cell boundaries are formed narrow channels due to the oxide dissolution. Forming of such unusual AOF structure is caused introduction of anions of SO_4^{2-} and PO_4^{3-} in an oxide structure on the stage of the electrochemical metal polishing. These structural anions are disposed in a oxide film mainly on the cell walls. On results researches the histogram of distributing of oxide cells is built on sizes. Distribution of oxide cell size according to the normal law of Gaussian distribution is established.

Keywords: aluminum, anodic oxide film, morphology, oxalic acid, citric acid, normal law distribution.

Вступ. За своїми морфологічними ознаками анодні оксидні плівки (АОП) на алюмінії поділяють на два типи: безпористі бар'єрні плівки, що реплікують поверхню металу, та поруваті плівки, які складаються з оксидних комірок у формі гексагональних призм з каналом мікропори у центрі кожної з них. Бар'єрні АОП одержують анодуванням алюмінію в електролітах, які дуже слабо розчиняють оксид алюмінію, наприклад у розчинах лимонної або борної кислот та їх солей, рН яких коливається в інтервалі від 5 до 7. Максимальна товщина бар'єрних АОП, одержаних у водних розчинах не перевищує 1 мкм. Пористі оксидні плівки с товщиною до 100 мкм одержують на алюмінії в розчинах сульфатної, фосфатної, щавелевої та інших кислот, які здатні розчиняти оксид алюмінію.

Аналіз літератури. Існує можливість змінити структуру пористих АОП на поверхні алюмінію, якщо його піддати повторному анодуванню в електроліті, який не розчиняє оксид алюмінію. Так, автори в роботі [1] спостерігали перебудову пористих АОП на механічно полірованій поверхні алюмінію в розчинах лимонної кислоти. Було встановлено, що при анодуванні дуже тонких АОП відбувається повне заповнен-

ня мікропор оксидом алюмінію і вирівнювання границь поділу метал/оксид та метал/електроліт. Якщо ж вихідна пориста плівка мала товщину більше 260 нм і, відповідно, більш глибокі пори, то в об'ємі плівки спостерігалось утворення мікропорожнин розміром 0,2 – 0,3 мкм унаслідок інтенсивного розтравлення оксиду на дні найбільш глибоких мікропор та їх наступної коалесценції.

Існуючі методи розв'язання задачі. Відомо, що шляхом двохстадійного анодного окиснення алюмінію на його поверхні можна одержати пористі оксидні плівки з самовпорядкованою будовою. Композити на їх основі знайшли застосування як матриці для синтезу анізотропних наноструктур при виготовленні пристроїв зберігання інформації з надвисокою густиною записів [2].

Мета роботи та постановка задачі. Метою даної роботи було формування на поверхні алюмінію, яка піддавалася електрохімічному поліруванню, упорядкованих оксидних структур і дослідження морфології одержаних АОП.

Дослідження проводили на зразках алюмінію маркі АДч з розмірами 10 × 10 × 1 мм, поверхню яких

перед анодуванням піддавали електрохімічному поліруванню у розчині, що містив, мас. %: H_3PO_4 – 50, H_2SO_4 – 39, CrO_3 – 3, H_2O – 8. Процес здійснювався протягом 5 хв при густині струму $15 \text{ A}/\text{dm}^2$ і температурі $355 - 360 \text{ K}$. Формування вихідних пористих АОП проводили протягом $30 - 40 \text{ с}$ у $0,5 \text{ M}$ розчині щавлевої кислоти при температурі 293 K і густині струму $2 \text{ A}/\text{dm}^2$. Повторне анодування зразків здійснювали у $0,05 \text{ M}$ розчині лимонної кислоти при густині струму $0,05 \text{ A}/\text{dm}^2$ до різних значень напруги, не вищих за 250 В . Значення рН розчину лимонної кислоти підтримувалося в інтервалі $5,0 - 5,5$ доданням до електроліту розчину NH_4OH .

Морфологія АОП після їх відділення від поверхні металу та мікрорельєф останньої досліджувалася в електронному мікроскопі ЭМВ-100 методом реплік. Відділення плівок від алюмінієвої основи здійснювалось електрохімічним методом у спиртовому розчині хлоратної кислоти [1].

Мас-спектральний елементний аналіз поверхні зразків здійснювався на лазерному енергомасаналізаторі ЕМАЛ-2, який дозволяв реєструвати вміст елементів, що знаходяться у поверхневому шарі товщиною до 500 нм .

Електрохімічне полірування дозволяє одержати на алюмінії недеформовану поверхню високої якості, покрити тонким шаром оксиду, утворення якого є обов'язковою умовою механізму полірування. Оксидна плівка, що залишалася на полірованій поверхні зразків мала упорядковану структуру з щільною гексагональною упаковкою комірок товщиною до 15 нм : діаметр пор в ній наближався до розмірів комірок – 75 нм , а товщина щільного бар'єрного шару не перевищувала 5 нм .

У процесі анодування алюмінію в розчині щавлевої кислоти на його поверхні формувалися традиційні пористі АОП, які на початковій стадії наслідують комірчасту структуру попередньої плівки, одержаної під час електрохімічного полірування (рис. 1). Параметри комірчастої АОП стабілізуються приблизно через 30 с після початку анодування, коли встановлюється стала величина напруги $\sim 46 - 48 \text{ В}$. Густина розподілу комірок по поверхні при цьому сягала $\sim 3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Зі збільшенням часу анодування параметри комірок залишаються практично незмінними, зростає лише глибина мікропор за рахунок загального зростання товщини плівки.

Під час наступного анодування зразків в розчині лимонної кислоти плівки зростали переважно в центрі комірок (місцях розташування мікропор), де формувалися стовбуваті виступи у формі гексагональних призм. При цьому стінки комірок починали по-

ступово розчинятися, що призводило до утворення їх місці вузьких каналів. Такі плівки формувалися тільки за умов, коли на поверхні алюмінію перед початком анодування зберігається плівка, утворена під час електрохімічного полірування.

Механізм формування таких незвичайних структур стає зрозумілим після дослідження елементного складу поверхні алюмінію. Тонка оксидна плівка, що утворилася на полірованому алюмінію, значною мірою «забруднена» сульфуром (іонами SO_4^{2-}) і фосфором (іонами PO_4^{3-}), які не просто адсорбуються на поверхні оксидної плівки, а стають її структурними складовими. До речі, хром у цій плівці не виявлений, що підтверджує висновок Томсона [3] про вибіркоковий механізм впровадження аніонів в оксидні шари. Розподілені структурні аніони в плівці вкрай нерівномірно, концентруючись на стінках комірок. Вочевидь, саме відмінність хімічного складу в центрі комірок і на їхніх границях спричиняє формування такої структури АОП, оскільки іонна провідність забруднених границь комірок менша, ніж електропровідність оксиду у центрі комірок.

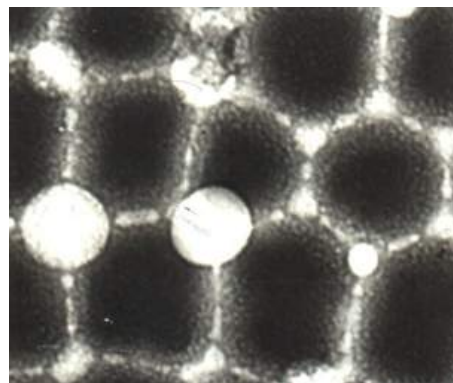


Рис. 1 – Морфологія АОП, сформованих на алюмінії анодуванням в розчинах щавлевої та лимонної кислот

У літературі свого часу повідомлялося про можливість формування двошарової оксидної структури з подібною морфологією на поверхні композиції «алюміній–тантал» [4]. У цій роботі після формування на алюмінії пористої АОП зразок піддавали повторному анодуванню в розчині лимонної кислоти, унаслідок чого мікропори первинної АОП заповнювалися оксидом танталу.

Шляхом хімічного травлення первинна плівка Al_2O_3 видалялася, а на поверхні танталового зразка залишалася структура, подібна описаній вище: на місцях розташування мікропор з'являлися стовбуваті виступи. Слід відмітити, що запропонована нами технологія дозволяє формувати подібні оксидні структури на чистому алюмінії без застосування танталових шарів.

За результатами електронно-мікроскопічних досліджень побудовано гістограму розподілу оксидних комірок сформованих АОП за їх розмірами.

Зовнішній вигляд гістограми наведений на рисунку 2: на координатних осях відзначені, як натуральні величини (N_i – кількість вимірювань в i -му інтервалі та D – діаметр оксидної комірки), так і нормовані (ω та D/\bar{D}):

$$\omega = \frac{N_i \cdot \bar{D}}{\sum N_i \cdot \Delta x}, \quad (1)$$

де $\sum N_i$ – загальне число вимірювань, у даному випадку дорівнювало 782; \bar{D} – середній діаметр комірки, нм; Δx – довжина інтервалу (крок гістограми), у даному випадку дорівнювала 11,5 нм.

Координати з нормальними величинами наведені на гістограмі для зручності порівняння кривих розподілу з різними значеннями діаметрів комірок. Одержаний розподіл комірок за розмірами мав такі характеристики:

- середній діаметр комірки, $\bar{D} = 70$ нм;
- дисперсія, $S^2 = 180$ нм²;
- коефіцієнт варіації, $\delta = \sqrt{S^2 / \bar{D}}$;
- $\delta = \sqrt{S^2 / \bar{D}} = 0,19$;
- коефіцієнт асиметрії, $A = 0,24$;
- ексцес, $E = 0,32$.

Дисперсія та ексцес були розраховані з поправками Шепарда на групування даних. Було встановлено, що одержана оксидна структура відрізнялася надзвичайно малим відхиленням розмірів оксидних комірок від середнього значення ($\delta = 0,19$). Для порівняння на гістограмі наведено розподіл розмірів кристалічних зерен в алюмінії – так званий розподіл Релея, для якого характерним є $\delta \approx 0,5$. На гістограмі чітко видно, що в досліджуваній оксидній структурі розподіл комірок за розмірами значно вище і вужче, ніж зерен в алюмінії, що власно і є графічною ілюстрацією відповідного зменшення коефіцієнту варіації.

Встановлено, що досліджуваний розподіл розмірів оксидних комірок близький до нормального закону, для якого значення ексцесу та коефіцієнту асиметрії дорівнюють нулю, але має деяку правобічну асиметрію ($A > 0$) і більш гостру верхівку ($E > 0$). Така ситуація, коли A і E більше нуля, характерна для логарифмічно нормального розподілу, розповсюдженого для структурних параметрів матеріалів: розмірів зерен, включень, часток другої фази тощо.

На гістограмі приведені теоретичні розподіли для нормального і логарифмічно нормального законів. Криві побудовані з урахуванням раніше визначених величин \bar{D} і S за такими формулами:

$$f_n(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot S^2}} \cdot \exp\left[-\frac{(D - \bar{D})^2}{2S^2}\right]; \quad (2)$$

$$f_{л.н}(D) = \frac{1}{D \cdot \sqrt{2\pi \cdot S_{\ln}^2}} \cdot \exp\left[-\frac{(\ln D - \ln \bar{D})^2}{2S_{\ln}^2}\right]; \quad (3)$$

де $f_n(D)$ і $f_{л.н}(D)$ – густини вірогідності для нормального та логарифмічно нормального законів відповідно.

Значення $\ln \bar{D}$ і S_{\ln}^2 визначалися за формулами:

$$\ln \bar{D} = \ln \bar{D} - 0,5S_{\ln}^2; \quad (4)$$

$$S_{\ln}^2 = \ln\left(1 + \frac{S^2}{\bar{D}^2}\right). \quad (5)$$

Як видно з рисунку 2, обидва теоретичні розподіли певною мірою узгоджуються з одержаними даними, але максимум гістограми розташований дещо вище та ліворуч, ніж максимумами теоретичних кривих розподілу.

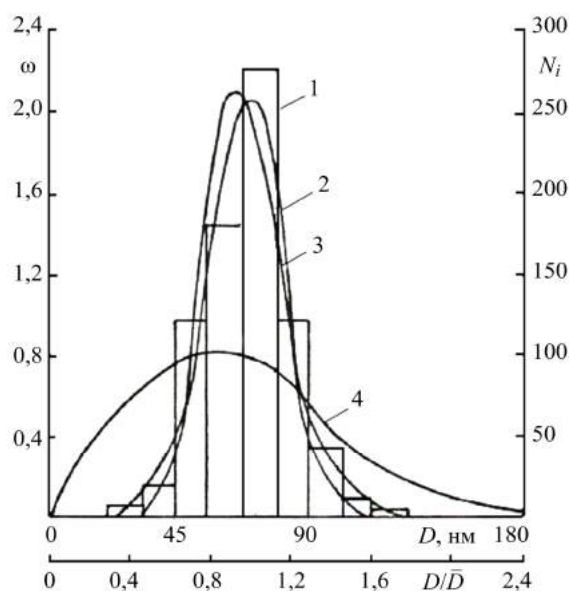


Рис. 2 – Гістограма розподілу розмірів комірок в АОП сформованих на алюмінії у розчинах щавлевої на лимонній кислоті: 1 – експериментальна гістограма; 2 – нормальний закон розподілу; 3 – логарифмічно нормальний закон розподілу; 4 – розподіл Релея.

При візуальному порівнянні кривих неможливо встановити який з двох законів краще узгоджується з

експериментальним розподілом, і загалом, чи можна вважати одержану відповідність задовільною. Таку задачу розв'язують за допомоги статистичного критерію узгодження Пірсона [5]. Розраховані значення критерію Пірсона – χ^2 дорівнювали для нормального закону – 23,6 і для логарифмічно нормального – 35,0. В обох випадках це більше, ніж критичне значення χ^2 для даної кількості інтервалів, яке повинно дорівнювати 9,5. Тобто, власне кажучи, досліджуваний розподіл повністю не задовольняє ні нормальному, ні логарифмічно нормальному законам розподілу.

Як відмічалось вище не відповідає він і розподілу Релея ($\chi^2 = 823,6$).

З трьох найбільш розповсюджених законів розподілу для параметрів структур матеріалів найбільш близьким до експериментального виявився нормальний закон (розподіл Гауса).

Цей закон є характерним для випадкової величини, формування якої обумовлюється перебігом не одного, а декількох механізмів процесів, внесок кожного з яких незначний по відношенню до суми всіх внесків. За наявності домінуючого механізму розподіл звичайно відрізняється від нормального.

Це підтверджує відомі висновки, про надзвичайну складність механізму формування АОП на алюмінії.

Вочевидь формування на алюмінії плівок з такої незвичайної морфології викликано певною комбінацією режимів підготовки поверхні алюмінію шляхом електрохімічного полірування та її анодного оксидування, а також особливостями процесу розчинення поверхні АОП під дією цитратно-амонійного електроліту.

Висновок.

При послідовному анодуванні алюмінію в розчинах щавлевої і лимонної кислот на його поверхні формується комірчаста оксидна плівка незвичайної структури.

Мікропори в центрі гексагональних комірок АОП відсутні, зате вони спостерігаються на їх границях в місцях трійних стиків.

У центрі комірок розташовуються стовбуваті виступи, розділені тонкими глибокими каналами.

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Дослідження морфології оксидних плівок сформованих двоохтадійним анодуванням алюмінію в оксалатному та цитратному електролітах / С. О. Самойленко, Ю. М. Шмигарьов, О. Ю. Бровін, В. І. Тичина // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 85 – 89. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Середній діаметр комірок дорівнював 70 нм, а їх розподіл за розмірами виявився дуже близьким до нормального закону, що підтверджує відомі висновки про вплив багатьох факторів на формування структури АОП на алюмінії.

Одним з основних факторів, що впливає на формування такої морфології АОП, є впровадження аніонів SO_4^{2-} і PO_4^{3-} в оксидну структуру на стадії електрохімічного полірування поверхні металу.

Список літератури

1. Самойленко С. О. Зміна морфології пористих АОП на алюмінії при його реанодуванні в розчині лимонної кислоти / С. О. Самойленко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2007. – № 15. – С. 135 – 138.
2. Masuda H., Fukuda K. *Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina*. Science, 1995, Vol. 268, pp. 1466 – 1468.
3. Thompson G. E. *Anodic oxidation of aluminium*. Philosophical Magazine, 1987, Vol. 5, No 6, pp. 651 – 665.
4. Лабунів В. А. Исследование процесса анодирования двухслойных структур с помощью электронной микроскопии / В. А. Лабунів, В. А. Сокол, А. И. Воробьева // Доклад АН БССР, 1989. – Т. 33, № 10. – С. 891 – 894.
5. Кремер Н. Ш. Теория вероятностей и математическая статистика / Н. Ш. Кремер – М.: Юнити, 2010. – 573 с.

References (transliterated)

1. Samoylenko S. O. *Zmina morfolohiyi porystykh AOP na alyuminiyi pry yoho reanoduvanni v rozchynakh limonnoyi kysloty* [The change of morphology of porous AOF on aluminum at anodized in citric acid solution]. Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the National Technical University "KhPI"], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2007, No 15, pp. 135 – 138.
2. Masuda H., Fukuda K. *Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina*. Science, 1995, Vol. 268, pp. 1466 – 1468.
3. Thompson G. E. *Anodic oxidation of aluminium*. Philosophical Magazine, 1987, Vol. 5, No 6, pp. 651 – 665.
4. Labunov V. A., Sokol V. A., Vorobyeva A. I. *Issledovanie processa anodirovaniya dvuhslojnyh struktur s pomoshh'ju elektronnoj mikroskopii* [Research anodizing process double-layer structures using electron microscopy]. Bulletin of Sciences Academy of Belarus Soviet Socialist Republics, Minsk, Belarus Publ., 1989, Vol. 33, No. 10, pp. 891 – 894.
5. Kremer N. Sh. *Teorija veroyatnostej i matematicheskaja statistika* [Probability theory and mathematical statistics]. Moscow, Unity Publ., 2010, 573 p.

Надійшла (received) 30.11.16

Исследование морфологии оксидных пленок, сформированных двухстадийным анодированием алюминия в оксалатном и цитратном электролите / С. А. Самойленко, Ю. М. Шмыгарев, А. Ю. Бровин, В. И. Тычина // Вісник НТУ «ХП». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХП». – 2016. – № 85 (1207). – С. 85 – 89. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Research of Morphology of oxide films formed by a two-step anodizing aluminum in a oxalate and citrate electrolytes / S. A. Samoylenko, Y. M. Shmyharov, A. Y. Brovin, V. I. Tychna // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2016. – No. 35 (1207). – P. 85 – 89. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Самойленко Сергій Олексійович – кандидат технічних наук, доцент, Харківський державний університет харчування та торгівлі, доцент кафедри хімії, мікробіології та гігієни харчування; тел.: (057) 349-45-66; e-mail: serg2sam@gmail.com

Самойленко Сергей Алексеевич – кандидат технических наук, доцент, Харьковский государственный университет питания и торговли, доцент кафедры химии, микробиологии и гигиены питания; тел.: (057) 349-45-66; e-mail: serg2sam@gmail.com

Samoylenko Sergey Alekseevych – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Kharkiv State University of Food Technology and Trade, Associate Professor at the Department chemistry, microbiology and hygiene of feed; tel.: (057) 171-69-29; e-mail: serg2sam@gmail.com

Шмыгарев Юрій Михайлович – кандидат фізико-математичних наук, ТОВ фірма «Софтсервіс», директор; тел.: (066) 055-14-04; e-mail: softs@sovam.kharkov.ua

Шмыгарёв Юрий Михайлович – кандидат физико-математических наук, ООО фирма «Софтсервис», директор; тел.: (066) 055-14-04; e-mail: softs@sovam.kharkov.ua

Shmyharov Yuriy Mikhajlovich – Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Ph. D.), Limited Liability Company “Firma Softservice”; director; tel.: (066) 055-14-04; e-mail: softs@sovam.kharkov.ua

Бровин Олександр Юрійович – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; тел.: (050) 171-69-29; e-mail: postbox.brovin@gmail.com

Бровин Александр Юрьевич – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры технической электрохимии; тел.: (050) 171-69-29; e-mail: postbox.brovin@gmail.com

Brovin Aleksandr Yurievych – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Associate Professor at the Department Technical Electrochemistry; tel.: (050) 171-69-29; e-mail: postbox.brovin@gmail.com

Тычина Валентин Йосипович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (050) 171-69-29; e-mail: postbox.brovin@gmail.com

Тычина Валентин Иосифович – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент; тел.: (050) 171-69-29; e-mail: postbox.brovin@gmail.com

Tychna Valentyn Yosypovych – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", student; tel.: (050) 171-69-29; e-mail: postbox.brovin@gmail.com

УДК 621.357.7

О. Л. СМІРНОВА, К. С. РУТКОВСЬКА**КІНЕТИКА КАТОДНОГО ВІДНОВЛЕННЯ МІДІ В КИСЛИХ ТІОКАРБАМІДНО-ЦИТРАТНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ**

Розглянуто кінетику катодного відновлення міді в кислих тіокарбамідно-цитратних електролітах. Встановлено, що відновлення міді відбувається за рахунок розряду комплексних сполук одновалентної міді з молекулами тіокарбамиду і цитрат-аніонами. Визначено рівноважні потенціали міді в даних розчинах та потенціали її відновлення, граничні густини струму. На кінетику процесу впливають концентрація міді та концентрації обох лігандів в розчині електроліту. Визначено стадії катодної реакції, що лімітують, та механізм електрохімічного відновлення міді, а також кінетичні характеристики електрохімічної стадії катодного процесу. Поляризаційні виміри доповнено гальваностатичними дослідженнями електролітичного осадження міді на різних металевих основах із встановленням катодного виходу за струмом.

Ключові слова: катод, відновлення, мідь, тіокарбамід, цитратна кислота, комплекс.

Рассмотрена кинетика катодного восстановления меди в кислых тиокарбамидно-цитратных электролитах. Установлено, что восстановление меди происходит за счет разряда комплексных соединений одновалентной меди с молекулами тиокарбамида и цитрат-анионами. Определены равновесные потенциалы меди в данных растворах и потенциалы её восстановления, предельные плотности тока. На кинетику процесса влияют концентрация меди и концентрации обоих лигандов в растворе электролита. Определены лимитирующие стадии катодной реакции и механизм электрохимического восстановления меди, а также кинетические характеристики электрохимической стадии процесса. Поляризационные измерения дополнены гальваностатическими исследованиями электролитического осаждения меди на различных металлических основах с установлением катодного выхода по току.

Ключевые слова: катод, восстановление, медь, тиокарбамид, цитратная кислота, комплекс.

Consider the kinetics of cathode recovery of copper in acidic thiourea-citrate electrolyte. It is established that recovery of copper is due to the discharge of complex compounds of univalent copper with the molecules of thiourea and citrate-anions. The equilibrium potentials of copper in these solutions and it are recovery potential, limiting current density. On the process kinetics is influenced by copper concentration and the concentrations of both ligands in the electrolyte solution. Determine the limiting stage of the cathode reaction and the mechanism of the electrochemical reduction of copper. It is established that the kinetics of the cathode process is limited by diffusion stages of a complex of copper ions, dissociation of complexes and the discharge of ions Cu^+ , that is, there is a mixed kinetics. Determine the kinetics characteristics of the electrochemical stage of the cathode reaction. Polarization measurements galvanostatic complemented by the study of electrolytic deposition of copper on various metal bases with the determination of the cathode output current. The comparative analysis of the studied sour t thiourea-citrate electrolyte with the known complex electrolytes of copper plating is carried out.

Keywords: cathode, recovery, copper, thiourea, citrate acid, complex.

Вступ. Електролітичне міднення проводять в декоративно-захисних цілях, для поліпшення припрацювання деталей, що труться, ущільнення зазорів, відновлення зношених поверхонь та захисту інструмента від іскроутворення, а також для створення на поверхні металу струмопровідного шару з малим опором. При мідненні в гальванотехніці використовують кислі і комплексні електроліти [1].

Кислі електроліти прості за складом, стабільні в роботі, катодний вихід за струмом близький до 100 %. Осади з них виходять крупнокристалічні, але досить щільні. Недоліком кислих електролітів є їх погана розсіювальна здатність та неможливість одержання якісних мідних покриттів на деталях з електронегативним потенціалом основи.

Комплексні електроліти мають високу розсіювальну здатність, дрібнозернистий осад, гарне зчеплення з основою. Найкращі технічні характеристики для процесу міднення з комплексних електролітів мають ціаністі електроліти. Однак до їх складу входять от-

руйні речовини, які є небезпечними в приготуванні та експлуатації розчинів, що обмежує їх використання.

Мета роботи. Метою роботи було вивчення кінетики катодного відновлення міді в розчинах на основі ефективних органічних лігандів – тіокарбамиду і цитратної кислоти, як базове дослідження при пошуку і розробці нового нетоксичного електроліту міднення з технічними показниками, близькими до ціаністого електроліту.

Методика проведення експерименту.

Електродні процеси вивчали в стандартній електрохімічній комірці типу ЯСЭ-2. В якості електроду порівняння застосовували хлоридно-срібний електрод. Значення електродних потенціалів перераховували відносно нормального водневого електроду. Допоміжним електродом був платиновий електрод марки Пл 99,9 с поверхнею 2 см^2 . Робочі електроди були виготовлені з міді марки ММ, латуні марки Л 70 та сталі марки Ст. 3 і представляли собою пластинки з робочими поверхнями – 1 см^2 . Перед експериментом пове-

рхню електродів зачищали, знежирювали і хімічно активували в стандартних розчинах. Поляризаційні виміри здійснювали за допомогою імпульсного потенціостату ПИ 50-1.1 із програматором ПР-8.

Змінювання струму і напруги фіксували на самописці ЛКД-4. Величину сили електричного струму співвідносили з робочою площею поверхні зразка метала, що досліджувався. В якості вихідної солі основного металу для приготування електроліту використовували безводний хлорид міді (I).

Результати експерименту та їх обговорення.

З наукових джерел [2, 3] відомо, що мідь в розчинах тіокарбамиду утворює досить міцні комплексні сполуки, в яких вона буває одно- і двохвалентна. Також відомі комплексні сполуки двохвалентної міді з цитратами. Формули комплексних сполук та відповідні константи нестійкості наведені в таблицях 1 і 2 [2].

Таблиця 1 – Комплексні сполуки міді та їх константи нестійкості (K_n) в розчинах тіокарбаміда

Метал	Тіокарбамід	
	Комплекс	K_n
Cu(I)	$[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$	–
	$[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_3]^+$	
	$[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_4]^+$	
Cu(II)	$[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}]^{2+}$	10^{-9}
	$[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_2]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-11}$
	$[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_3]^{2+}$	$3,2 \cdot 10^{-13}$
	$[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}_4]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-15}$

Таблиця 2 – Комплексні сполуки міді та їх константи нестійкості (K_n) в розчинах цитратної кислоти

Метал	Цитратна кислота	
	Комплекс	K_n
Cu(I)	–	–
Cu(II)	$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^-$	10^{-14}
	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^-$	10^{-4}
	$[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_2]^{2+}$	$10^{-5,8}$
	$[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)]^{3+}$	$10^{-5,07}$
	$[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)(\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_7)]^{3+}$	$10^{-10,8}$

На основі результатів попередніх експериментальних досліджень, які виконані авторами роботи, встановлено, що катодне відновлення міді в тіокарбамидно-цитратних електролітах відбувається з катіонів типу $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$. Введення в тіокарбамідні електроліти цитратної кислоти сприяє стабілізації розчинів, а кисле значення рН (3 – 5) безпосередньо впливає на активність міді при анодному процесі.

Катодні процеси на мідному електроді були вивчені в розчині електроліту з еквімолярним співвідношенням концентрацій тіокарбамиду і цитратної кислоти – 0,1 моль/дм³ при вмісту солі міді 1 г/дм³ (в перерахунку на метал).

Рівноважний потенціал, реєстрований на міді, становив в даному розчині –0,195 В.

Поляризація мідного електрода в катодну область приводила до виникнення струму поляризації, що представлено на рисунку 1.

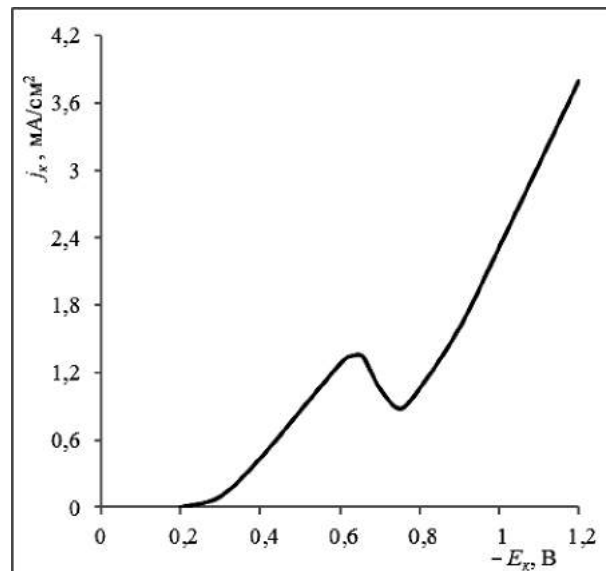


Рис. 1 – Катодна поляризаційна потенціодинамічна залежність, знята на мідному електроді в розчині електроліту, що містить 0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 1 г/дм³ Cu (в пер. на мет.), $v_p = 1 \cdot 10^{-2}$ В/с.

Як видно з рисунка 1, поляризаційна крива має висхідну ділянку, відповідну катодному виділенню міді з розчину, максимум, що відповідає граничній густині струму, незначний спад струму при потенціалі, який є негативним ніж –0,65 В, та подальший підйом, характерний для спільного виділення міді і газоподібного водню. Гранична густина струму складає 1,36 мА/см², що характеризує максимальну швидкість катодної реакції для відновлення міді в даному розчині.

Для уточнення природи стадії електродної реакції, що лімітує, першу ділянку поляризаційної кривої з рисунка 1 було оброблено в напівлогарифмічних координатах електрохімічної, дифузійної та змішаної кінетики. Графоаналітичним методом було встановлено, що залежність перенапруги реакції від густини струму максимально прямолінійна в координатах змішаної кінетики. Це дозволяє зробити припущення про те, що швидкість реакції залежить, як від стадії розряду іонів міді, так і від стадії доставки частинок, що розряджаються на катоді.

Кінетика катодних реакцій, що перебігають на мідному електроді в більш концентрованому по міді кислому тіокарбамидно-цитратному електроліті відображена на рисунку 2 у вигляді катодної поляризаційної потенціодинамічної залежності.

Рівноважний потенціал, що реєструється на міді, дорівнює $-0,17$ В. Поляризаційна залежність має початкову висхідну ділянку, яка відповідає виділенню осаду міді на катоді, максимум за граничною густиною струму і наступну висхідну ділянку, характерну для спільного виділення міді і водню.

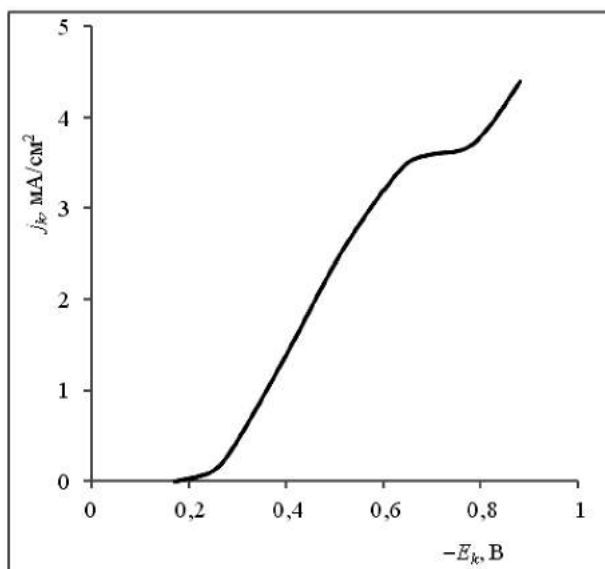


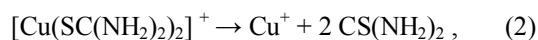
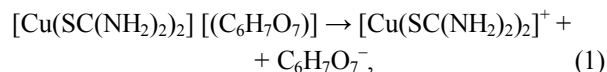
Рис. 2 – Катодна поляризаційна потенціодинамічна залежність, знята на мідному електроді в розчині електроліту, що містить $0,25$ М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, $0,1$ М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 5 г/дм³ Cu (мет.), $v_p = 1 \cdot 10^{-2}$ В/с.

Розраховано кінетичні показники електродної реакції, що відбувається на міді в кислих тіокарбамидно-цитратних електролітах (число переносу заряду, коефіцієнти рівняння Тафеля, густина струму обміну, а також константи нестійкості комплексних катіонів $[\text{Cu}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2]^+$, які представлені в таблиці 3.

Таблиця 3 – Кінетичні характеристики катодної реакції, що перебігає на мідному електроді в кислих тіокарбамидно-цитратних електролітах

Склад розчину електроліту	α	$j_0, \text{A}/\text{M}^2$	$-a$	$-b$	K_n
$0,1$ М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ $0,1$ М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ $0,016$ М Cu (мет.)	$0,22$	$5,7 \cdot 10^{-9}$	$1,08$	$0,26$	$1,2 \cdot 10^{-11}$
$0,25$ М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ $0,1$ М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ $0,078$ М Cu (мет.)	$0,18$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$1,26$	$0,36$	$1,6 \cdot 10^{-9}$

Розраховане число електронів, що беруть участь в катодній реакції, дорівнює 1 . Тому у роботі припускається, що відновлення міді має відбуватися за рахунок розряду комплексних катіонів одновалентної міді в умовах попередньої дисоціації комплексної солі в розчині електроліту за реакціями:



Інтерпретація першої ділянки кривої з рисунку 2 до граничної густини струму в координатах змішаної кінетики представлена на рис. 3, на якому видно, що залежність катодної перенапруги від логарифма густини струму має чітко прямолінійний вигляд. Це свідчить про те, що лімітують процес стадія дифузії та розряду.

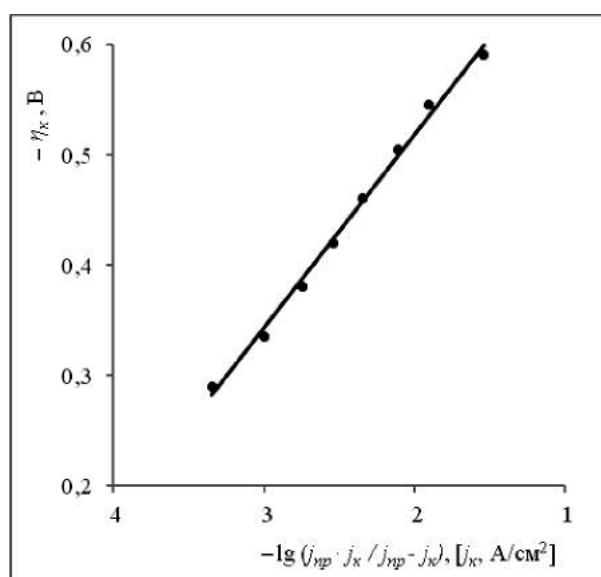


Рис. 3 – Інтерпретація поляризаційної залежності (рис. 2) в полулогарифмічних координатах змішаної кінетики.

Припущення про те, що катодна реакція виділення міді лімітується частково стадією дифузії комплексних іонів міді в розчині електроліту до поверхні катоду підтверджується характерними поляризаційними залежностями, знятими при різних швидкостях розгортки катодного потенціалу (рис. 4).

Збільшення швидкості розгортки потенціалу сприяє пропорційному зростанню електричного струму в одному і тому ж інтервалі поляризації від $-0,2$ до $-0,8$ В.

Відповідно зростає і гранична густина струму.

Це свідчить про те, що дифузія заряджених частинок відбувається з деякими труднощами, зумовленими фізико-хімічними параметрами самого розчину.

Встановлено, що в розчині електроліту з концентрацією міді $1 - 5$ г/дм³ в стаціонарних режимах можливо одержання якісного покриття міддю на основах латуні і сталі.

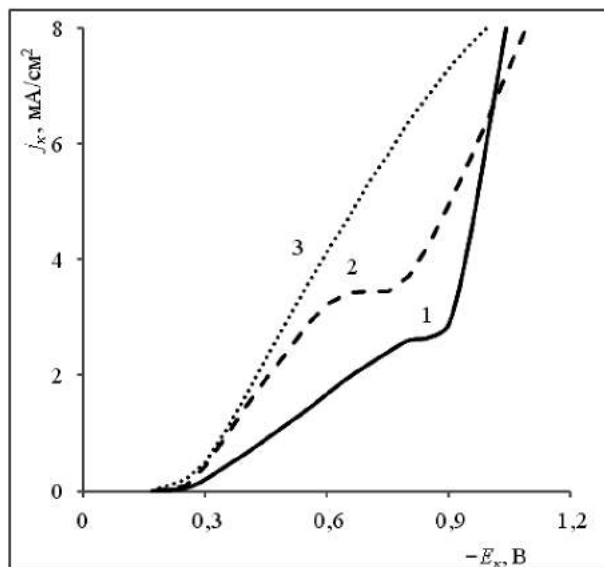


Рис. 4 – Катодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, зняті на мідному електроді в розчині, що містить 0,25 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 5 г/дм³ Cu (в пер. на мет.), при різних швидкостях розгортки потенціалу, v_p : 1 – $1 \cdot 10^{-3}$ В/с; 2 – $1 \cdot 10^{-2}$ В/с; 3 – $1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

На рисунку 5 зображені катодні хронопотенціограми, зняті на латуні в робочому діапазоні густини струму від 2 до 5 мА/см².

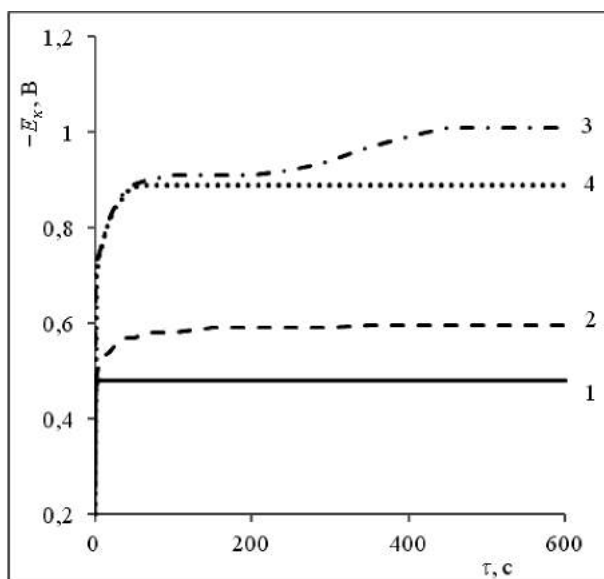


Рис. 5 – Хронопотенціограми, зняті в розчині електроліту, що містить 0,25 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 5 г/дм³ Cu (в пер. на мет.) на латунному електроді при j_k : 1 – 2 мА/см²; 2 – 3 мА/см²; 3 – 4 мА/см²; 4 – 5 мА/см².

На протязі всього часу електролізу потенціал катоду підтримується постійним, але чим вище густина струму, тим більше початковий період стабілізації його значення.

На сталевому електроді (рис. 6) одержання мідних покриттів можливо при катодній густині струму

від 2 до 4 мА/см². Хронопотенціограми, зняті на сталі, так само мають період часу стабілізації потенціалу (50 – 70 с) і період підтримки постійного значення на протязі всього останнього часу.

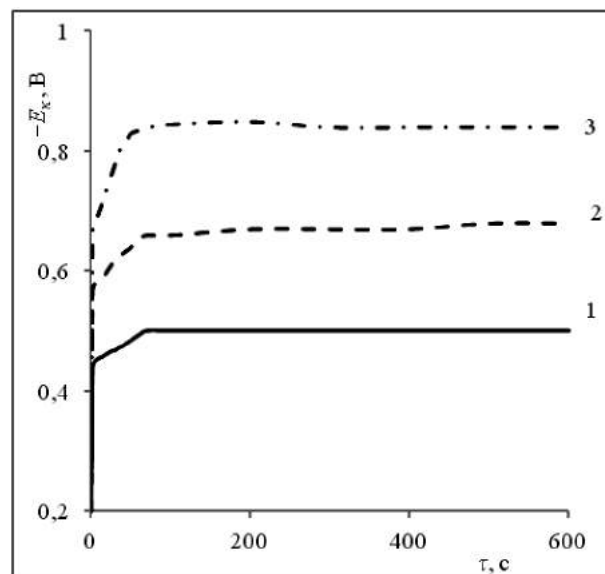


Рис. 6 – Хронопотенціограми, зняті в розчині електроліту, що містить 0,25 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 5 г/дм³ Cu (в пер. на мет.) на сталевому електроді при j_k : 1 – 2 мА/см²; 2 – 3 мА/см²; 3 – 4 мА/см².

В цілому осадження мідних покриттів в зазначеному розчині характеризується стабільністю електролізу та одержанням щільних, гладких, світло-рожевих покриттів міддю з хорошою адгезією до основи.

В роботі також встановлено, що швидкість відновлення та катодний вихід за струмом при осадженні міді з кислих тіокарбамидно-цитратних розчинів залежить від концентрації міді в електроліті.

Чим більша концентрація міді, тим більш висока швидкість осадження міді та більш високий вихід за струмом.

Вихід за струмом для осадження міді на латунь залежить від робочої густини струму і складає від 37 до 65 %. Вихід за струмом для міді при осадженні на сталь плавно знижується з ростом густини струму від 68 до 56 %. Таким чином, катодний вихід за струмом при осадженні міді залежить, як від концентрації міді в електроліті, так і від матеріалу основи, на яку вона осаджується.

Висновки.

Виходячи з одержаних результатів роботи доцільно зробити висновок про те, що в кислому тіокарбамидно-цитратному електроліті можливо одержати досить якісні покриття міддю на різних матеріалах, які використовуються в гальванотехніці.

Якість покриття насамперед обумовлена щільністю, дрібнокристалічністю осаду та його адгезійними властивостями, що на пряму залежить від ступеня стійкості комплексів міді в тіокарбамидно-цитратному розчині. Чим більша стійкість цих комплексів, тим більш електронегативним є рівноважний потенціал для міді. Це впливає на якість покриття, особливо при мідненні сталі й мідних сплавів, на яких може відбуватися контактне виділення міді за рахунок різниці потенціалів покриття і основи.

Якщо порівняти рівноважний потенціал виділення міді з відомих і найпоширеніших електролітів міднення [1] з аналогічними рівноважними потенціалами, реєстрованими в кислих тіокарбамидно-цитратних електролітах, то можна відмітити, що потенціал відновлення міді з тіокарбамидно-цитратних комплексів за своїм значенням уступає значенням тільки потенціалам відновлення міді в ціанідному і ферроціанідному електроліті, але є більш негативним, ніж відповідні потенціали в етилендіаміновому і пірофосфатному.

Відповідні дані стосовно відомих електролітів міднення та електроліту, що досліджується в роботі, зведені в таблиці 4.

Таблиця 4 – Потенціали відновлення міді з існуючих електролітів міднення та з кислого тіокарбамидно-цитратного електроліту

№	Назва електроліту	Потенціал, В
1	Ціанідний	-0,7
2	Ферроціанідний	-0,4
3	Етилендіаміновий (хлоридний)	0,08
4	Етилендіаміновий (сульфатний)	-0,15
5	Пірофосфатний полілігандний	-0,12
6	Тіокарбамидно-цитратний	-0,2

Перевагою катодного процесу в даному випадку є те, що електрохімічний еквівалент для одновалентної міді дорівнює 2,37 г/А·год, а для двохвалентної – 1,185 г/А·год.

Отже, осадження міді з комплексного електроліту на основі одновалентної міді має швидкість в 2 рази більшу, ніж з електролітів на основі двохвалентної міді. Тому міднення в запропонованих в роботі електролітах сприяє підвищенню енергетичної ефективності та екологічної безпеки виробництва.

Список літератури

1. Пурин Б. А. Комплексные электролиты в гальванотехнике / Б. А. Пурин, В. А. Цера, Э. А. Озола. – Рига: Лиесма, 1978. – 264 с.
2. Бек Р. Ю. Исследование электроосаждения золота, серебра и меди из тиомочевинных и цианистых электролитов на обновляемом электроде: автореф. дис. на соискание уч. степени докт. хим. наук: спец. 02.00.05 «Электрохимия» / Р. Ю. Бек. – М.: 1978. – 32 с.
3. Подчайнова В. Н. Медь (Аналитическая химия элементов) / В. Н. Подчайнова, Л. Н. Симонова. – М.: Наука, 1990. – 279 с.

References (transliterated)

1. Purine B. A., Cera V. A., Ozola E. A. *Complexniye electrolyty v galvanotekhnike* [Complex electrolytes in electroplating]. Riga, Liesma Publ, 1978, 264 p.
2. Beck R. Y. *Issledovanie elektroosagdeniya zolota, serebra i medi iz tiomochevinykh i zianistykh elektrolitov na obnovlyаемом электроде* [Research of electroprecipitation of gold, silver and copper into thiourea and cyanide electrolytes on update electrode]: synopsis dis. for the degree of doc. of chem. sciences: special. 02.00.05 "Electrochemistry". Moscow, 1978, 32 p.
3. Podchaynova V. N., Simonova L. N. *Medy (Analiticheskaya khimiya elementov)* [Copper (Analytical chemistry of copper)]. Moscow, Nauka Publ., 1990, 279 p.

Надійшла (received) 25.11.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Кінетика катодного відновлення міді в кислих тіокарбамидно-цитратних електролітах / О. Л. Смірнова, К. С. Рутковська // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 90 – 95. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Кинетика катодного восстановления меди в кислых тиокарбамидно-цитратных электролитах / О. Л. Смирнова, Е. С. Рутковская // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 90 – 95. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Kinetics of cathodic reduction of copper in acidic thiourea-citrate electrolytes / O. L. Smirnova, E. S. Rutkovskaya // Bulletin of NTU «KhPI». – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU «KhPI». – 2016. – No. 35 (1205). – P. 90 – 95. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Смірнова Ольга Леонідівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; тел.: (066) 48-93-775; e-mail: oleleo1970@gmail.com.

Смирнова Ольга Леонидовна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры технической электрохимии; тел.: (066) 48-93-775; e-mail: oleleo1970@gmail.com.

Smirnova Olga Leonidovna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Docent, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Associate Professor at the Department of Technical Electrochemistry; tel.: (066) 48-93-775; e-mail: oleleo1970@gmail.com.

Рутковська Катерина Сергійвна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (063) 99-93-063; e-mail: rutkovskaya9@gmail.com.

Рутковская Екатерина Сергеевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент; тел.: (063) 99-93-063; e-mail: rutkovskaya9@gmail.com.

Rutkovskaya Katerina Sergeevna – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», student, tel.: (093) 35-49-723; e-mail: rutkovskaya9@gmail.com.

УДК 621.357.7

О. Л. СМІРНОВА, М. А. БЕЛЯК**АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КИСЛЫХ ТИОКАРБАМИДНО-ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ**

Рассмотрены анодные процессы на серебряном электроде в тиокарбамидных растворах в присутствии цитратной кислоты. Установлено образование стойких комплексных соединений серебра (I) в указанных растворах, изучены основные кинетические закономерности протекания анодных процессов, показано характерное влияние органических веществ – тиокарбамида и цитратной кислоты, их концентраций и режима поляризационных исследований на скорость протекания анодных реакций. Определена лимитирующая стадия анодной реакции и механизм растворения серебра в кислых тиокарбамидно-цитратных электролитах.

Ключевые слова: анод, растворение, серебро, тиокарбамид, цитратная кислота, концентрация, потенциал, плотность тока.

Рассмотрены анодные процессы на серебряном электроде в тиокарбамидных растворах в присутствии цитратной кислоты. Установлено образование стойких комплексных соединений серебра (I) в указанных растворах, изучены основные кинетические закономерности протекания анодных процессов, показано характерное влияние органических веществ – тиокарбамида и цитратной кислоты, их концентраций и режима поляризационных исследований на скорость протекания анодных реакций. Определена лимитирующая стадия анодной реакции и механизм растворения серебра в кислых тиокарбамидно-цитратных электролитах.

Ключевые слова: анод, растворение, серебро, тиокарбамид, цитратная кислота, концентрация, потенциал, плотность тока.

Considers the anodic processes on silver electrode in thiourea solutions in the presence of citrate acid. Determine the formation of constant complex compounds of silver (I) in the indicated solutions is established, the basic kinetic laws of anodic processes are studied, the influence of organic compounds – thiourea, citrate acid, their concentration and mode of the polarization research on the anodic reaction rate are showed in the paper. The first stage of the process is the reaction of anodic silver-impact ionization one electron. Silver forms with thiourea sustainable integrated connections, and citrate acid contributes to better its solubility and stability of electrolyte. Defined stage which limits anodic processes and the mechanism of dissolution of silver in acidic thiourea-citrate solution. The release of oxygen at low values of current does not occur, since the surface of the silver is in the active state is not achieved and the potential for discharge of gaseous oxygen. The anodic current efficiency ranges from ninety to one hundred percent.

Keywords: anode, dissolution, silver, thiourea, citrate acid, concentration, potential, current density.

Введение. Благодаря своим физико-химическим свойствам серебро, несмотря на дефицитность и дороговизну, находит широкое применение в гальваническом производстве. С развитием отраслей промышленности связано использование и совершенствование технологии нанесения серебряных покрытий на ряд металлов и сплавов. Распространенным методом получения серебряных покрытий является способ электролитического осаждения серебра из различных комплексных электролитов [1, 2]. В этих растворах серебро находится в виде комплексных катионов или анионов. Такие катионы образуются в электролитах, содержащих, например, соли аммония и его производных, а для анионных комплексов примером могут служить растворы цианистых и пиррофосфатных комплексных солей.

Наиболее широкое применение получили цианистые электролиты серебрения. Однако наряду с достоинствами они обладают и рядом существенных недостатков. Электролитическое осаждение серебряных покрытий из цианистых электролитов малопродуктивно. Из-за большой токсичности цианистых соединений необходимо предпринимать особые меры предосторожности, как приготавливая электролит, так и

эксплуатируя его. Сточные воды должны подвергаться специальной обработке для разрушения солей цианидов. В ряде случаев применение цианистых электролитов недопустимо вследствие активного воздействия раствора на покрываемый материал.

Сказанное выше свидетельствует о необходимости изыскания новых электролитов для серебрения, свободных от указанных недостатков и обеспечивающих получение качественных осадков серебра. Перспективными в этом отношении могут быть нетоксичные комплексные электролиты серебрения на основе органических веществ, позволяющих получить мелкокристаллические, плотные, гладкие и блестящие покрытия. При этом анодные процессы играют важную роль при работе растворимых анодов, при приготовлении и корректировке электролитов серебрения, при электрохимическом растворении некачественных серебряных покрытий.

Цель работы. Целью данной научной работы было изучение кинетики анодных реакций, протекающих на серебре в растворах тиокарбамида в присутствии цитратной кислоты. Введение в тиокарбамидные электролиты цитратной кислоты способствует стабилизации растворов, а известное активное биоло-

© О. Л. Смирнова, М. А. Беляк, 2016

гическое действие обоих компонентов позволяет расширить диапазон практического использования результатов исследования.

Методика проведения эксперимента.

Электродные процессы изучали в стандартной электрохимической ячейке типа ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения использовали хлоридно-серебряный электрод. Значения электродных потенциалов пересчитывали относительно водородного электрода. Вспомогательным служил платиновый электрод марки Пл 99,9 с поверхностью 2 см^2 . Рабочие электроды были изготовлены из серебра марки Ср 999,9 и представляли собой пластинки с рабочей поверхностью 1 см^2 . Перед экспериментом поверхность электродов тщательно обезжировали и химически активировали в стандартных растворах. Поляризационные измерения осуществляли с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-1.1 с программатором ПР-8. Изменения тока и напряжения фиксировали на самопишущем приборе ЛКД-4. Величину силы электрического тока соотносили с рабочей площадью поверхности исследуемого образца металла.

Результаты эксперимента и их обсуждение.

Известно, что серебро в растворах тиокарбамида образует комплексные ионы $\text{Ag}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3^+$, константа нестойкости (K_n) которых равна $10^{-13,05}$ [3]. Поэтому при анодной поляризации серебра в кислых тиокарбамидных растворах наблюдается его электрохимическое растворение с образованием достаточно устойчивых комплексных соединений, в которых серебро входит в состав катиона, а анионом служит кислотный остаток соответствующей кислоты. При растворении в цитратной кислоте серебро образует комплексные соединения анионного типа $[\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^-$ и $[\text{Ag}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{5-}$, константы нестойкости которых соответственно равны $10^{-7,1}$ и $10^{-9,9}$ [3].

Для того чтобы установить природу анодных реакций, протекающих на серебре в кислых тиокарбамидных растворах, в качестве фонового электролита использовались растворы тиокарбамида разной концентрации ($0,1 - 0,5 \text{ моль/дм}^3$). На рисунке 1 показано влияние концентрации тиокарбамида на анодное растворение серебра.

Кривые 1, 2, 3 отвечают концентрациям: $0,1$; $0,25$; $0,5 \text{ моль/дм}^3$. Стационарные потенциалы серебряного электрода в данных растворах соответственно равны $-0,06 \text{ В}$; $-0,12 \text{ В}$; $-0,18 \text{ В}$.

Как видно из полученных поляризационных потенциодинамических зависимостей, с увеличением концентрации тиокарбамида в растворе растет плотность тока, которая характеризует скорость анодного процесса.

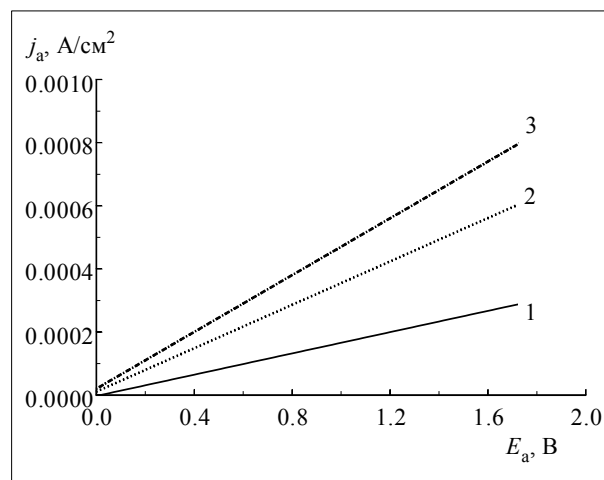


Рис. 1 – Анодные потенциодинамические зависимости, полученные на серебре в растворе с разной концентрацией $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, моль/дм³, $\nu = 10^{-2} \text{ В/с}$: 1 – 0,1; 2 – 0,25; 3 – 0,5.

Рисунке 2 отображает зависимость скорости растворения серебряного анода от концентрации тиокарбамида при одном и том же потенциале поляризации. Эта зависимость не является прямолинейной, потому что на скорость растворения серебра, вероятно, влияют концентрационные ограничения по растворимости самого тиокарбамида и растворимости комплексных тиокарбамидных соединений серебра.

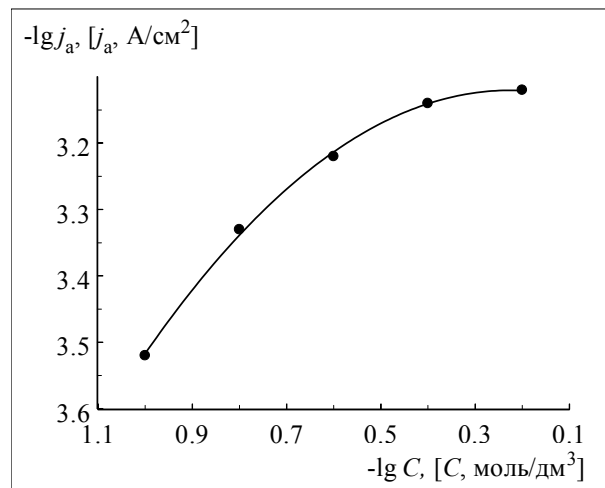
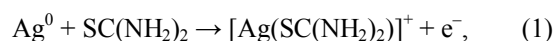
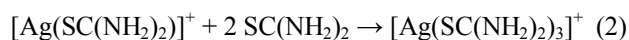


Рис. 2 – Зависимость скорости анодного растворения серебра в тиокарбамидных электролитах от концентрации тиокарбамида.

Порядок химической реакции по тиокарбамиду в данном случае равен 1. То есть можно предположить, что первой стадией электрохимического окисления серебра в тиокарбамидном растворе является следующая реакция:

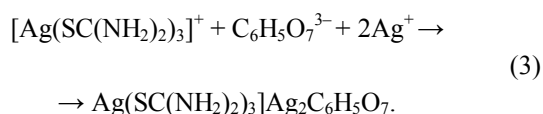


после чего протекает реакция присоединения двух молекул тиокарбамида:



В работе также рассматривалась возможность анодного растворения серебра в растворе, содержащем тиокарбамид и цитратную кислоту. Поляризация серебряного анода приводит к линейному росту плотности тока во всем интервале поляризации, наблюдается равномерное растворение серебра без выделения кислорода.

Можно допустить, что при растворении серебра в электролите ионы металла связываются в смешанный комплекс с обоими лигандами – с тиокарбамидом и цитрат-анионом:



На рисунке 3 приведены анодные поляризационные зависимости, снятые на серебре при разных скоростях развертки потенциала. Стационарный потенциал равен приблизительно $-0,06$ В. При стандартной скорости развертки потенциала $1 \cdot 10^{-2}$ В/с анодная кривая (кр. 1) имеет восходящий участок роста скорости реакции и участок предельной плотности тока, которая фиксируется в границах $0,005 - 0,0055$ А/см². Увеличение на порядок скорости снятия кривой приводит к росту предельной плотности тока в данном случае (кр. 2) почти в 2 раза.

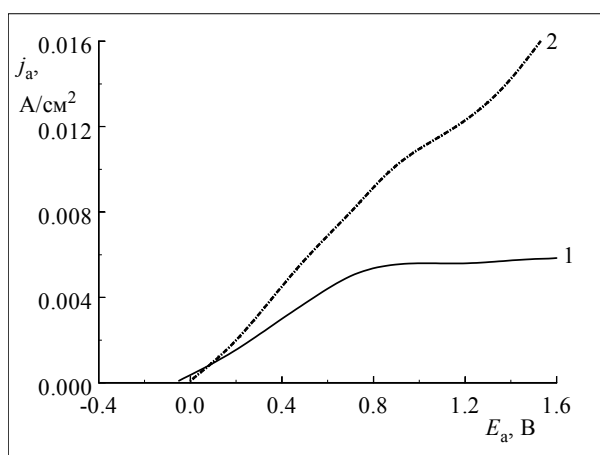
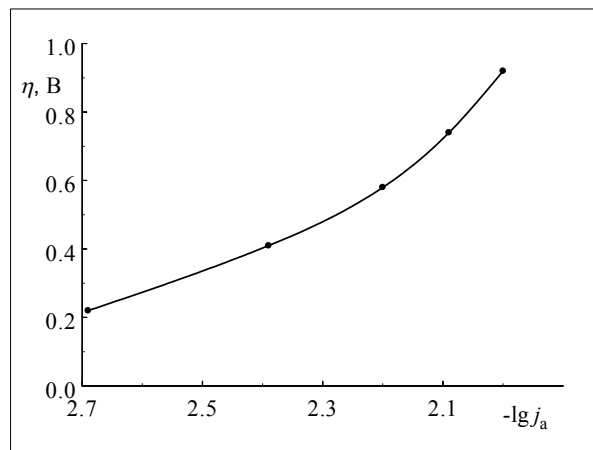


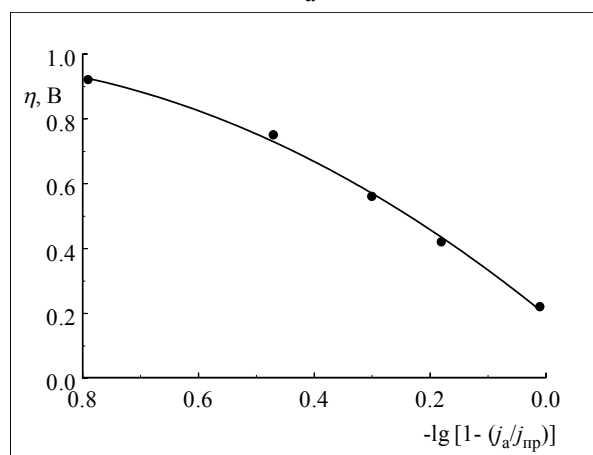
Рис. 3 – Анодные потенциодинамические зависимости, снятые на серебряном электроде в электролите, содержащем $0,25$ М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, $0,1$ М $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, $t = 20$ °С и v_p : $1 - 1 \cdot 10^{-2}$ В/с; $2 - 1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Для определения лимитирующей стадии при растворении серебра кр. 2 (рис. 3) графоаналитически обработана в полулогарифмических координатах электрохимической, диффузионной и смешанной кинетики. Зависимости перенапряжения от плотности

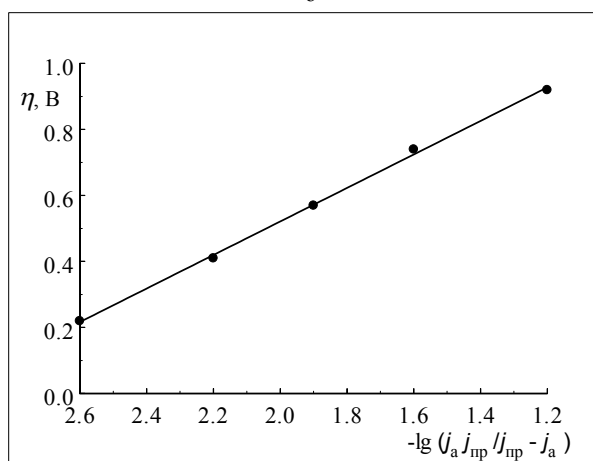
тока приведены на рисунке 4 (а – в). Наибольшая прямолинейность перенапряжения от плотности тока наблюдается в координатах смешанной кинетики, что указывает на влияние химической стадии, т.е. непосредственно реакции образования комплекса.



а



б



в

Рис. 4 – Интерпретация поляризационной зависимости (кр. 2 рис. 3) в координатах: а – электрохимической кинетики, б – диффузионной кинетики, в – смешанной кинетики.

На рисунке 5 представлены анодные хронопотенциограммы, снятые на серебряном электроде при плотностях тока от 2 до 8 мА/см².

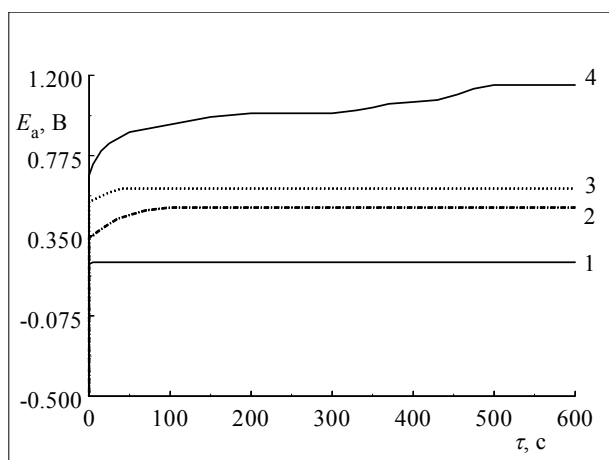


Рис. 5 – Хронопотенциограммы, снятые на серебре в растворе, содержащем 0,25 М CS(NH₂)₂, 0,1 М C₆H₈O₇: 1 – 2 мА/см²; 2 – 4 мА/см²; 3 – 6 мА/см²; 4 – 8 мА/см².

Из рисунка видно, что процесс растворения серебра при плотностях тока до предельной протекает стабильно, потенциал анода остается постоянным на протяжении всего времени. При плотности тока выше предельной потенциал анода постепенно смещается в сторону положительных значений, где становится возможным образование оксида серебра (Ag₂O) и выделение на поверхности анода газообразного кислорода.

Выход по току (рис. 6) для электрохимического растворения серебра приблизительно равен 100 %, однако при завышенных плотностях тока он снижается до 80 – 90 %, что связано с формированием на поверхности анода плохо растворимого соединения – оксида серебра.

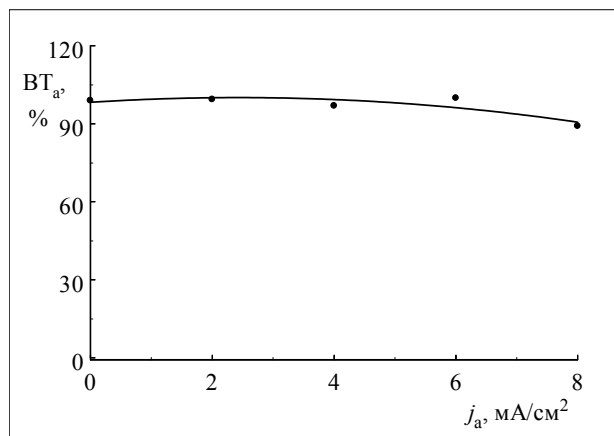


Рис. 6 – Зависимость выхода по току (BT_a) для растворения серебра в гальваностатическом режиме в растворе, содержащем 0,25 М CS(NH₂)₂, 0,1 М C₆H₈O₇, от рабочей плотности тока.

Применение в ходе исследований потенциостатического режима электролиза (с поддержанием постоянного анодного потенциала серебряного электрода во времени) положительно влияет на стабильность процесса растворения.

На рис. 7 приведены анодные хроноамперограммы, снятые на серебре в кислом тиокарбамидно-цитратном электролите.

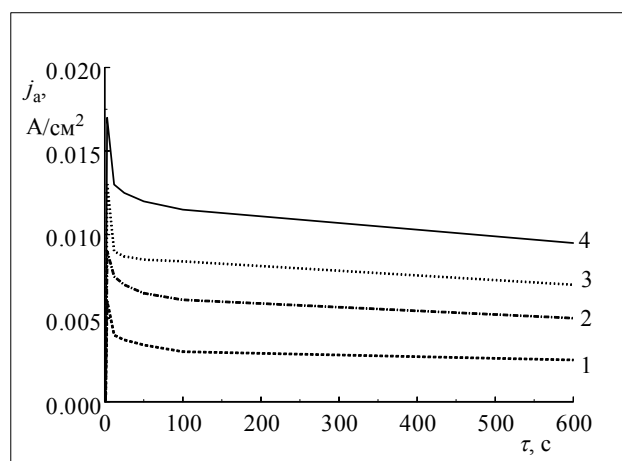


Рис. 7 – Анодные потенциостатические зависимости (хроноамперограммы), полученные на серебре в растворе, содержащем 0,5 М CS(NH₂)₂, 0,1 М C₆H₈O₇, t = 18 °С, при потенциалах: 1 – 0,2 В; 2 – 0,4 В; 3 – 0,6 В; 4 – 0,8 В.

На кр. 1 – 4 отмечается первоначальное установление рабочей анодной плотности тока, а затем плавное снижение скорости растворения серебра с увеличением длительности процесса, которое так же, как и в гальваностатическом режиме, обусловлено возрастанием омического сопротивления пленки продуктов реакции на поверхности серебряного анода.

Результаты убыли массы анода и анодного выхода по току при растворении серебра в кислом тиокарбамидно-цитратном электролите приведены в таблице 1 и таблице 2.

Таблица 1 – Зависимость анодного выхода по току для растворения серебра в кислом тиокарбамидно-цитратном электролите от заданной постоянной рабочей плотности тока

j_a , А/см ²	τ , мин	Δm_a , г (с 1 см ²)	BT _a , %
0,0025	10	0,0018	105,34
0,0050	10	0,0036	105,35
0,0100	10	0,0074	108,27
0,0200	10	0,0112	82,31

Значения анодного выхода по току свыше 100 % можно объяснить параллельным протеканием процесса самопроизвольного растворения серебра, т.е. за счет коррозии в данном растворе.

В ходе коррозионных испытаний установлено, что скорость коррозии серебра в растворе, содержащем 0,5 моль/дм³ тиокарбамида и 0,1 моль/дм³ цитратной кислоты при температуре 18 – 25 °С составляет $3,05 \cdot 10^{-5}$ г/см²·ч (или 7,32 г/м²·сут.).

Таблица 2 – Зависимость анодного выхода по току для растворения серебра в кислом тиокарбамидно-цитратном электролите от заданного потенциала

$E_{\text{ан}}, \text{В}$	$\tau, \text{мин}$	$\Delta m_{\text{ан}}, \text{г (с 1 см}^2\text{)}$	$\text{ВТ}_{\text{ан}}, \%$
0,2	10	0,00285	139
0,4	10	0,00475	126
0,6	10	0,00640	117
0,8	10	0,00780	108

Выводы.

Таким образом, в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах скорость анодного растворения серебра зависит от концентраций двух компонентов – тиокарбамида и цитратной кислоты.

Первой стадией анодного процесса является реакция ионизации серебра с отдачей одного электрона. Серебро образует с тиокарбамидом устойчивое комплексное соединение, а цитратная кислота способствует лучшей его растворимости и стабильности раствора электролита в течение длительного времени.

Анодное растворение серебряного электрода в гальваностатическом режиме протекает стабильно с поддержанием постоянного потенциала и высоким анодным выходом по току (90 – 100 %).

Выделения кислорода при низких значениях тока не происходит, так как поверхность серебра находится в активном состоянии и не достигается при этом потенциал выделения кислорода.

Список литературы

1. Бек Р. Ю. Исследование электроосаждения золота, серебра и меди из тиомочевинных и цианистых электролитов на обновляемом электроде: автореф. дис. на соискание уч. степени докт. хим. наук: спец. 02.00.05 “Электрохимия” / Р. Ю. Бек. – М., 1978. – 32 с.
2. Пурин Б. А. Комплексные электролиты в гальванотехнике / Б. А. Пурин, В. А. Цера, Э. А. Озола. – Рига: Лиесма, 1978. – 264 с.
3. Пятницкий И. В. Аналитическая химия серебра / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан. – М.: Наука, 1975. – 264 с.

References (transliterated)

1. Beck R. Y. *Issledovanie elektroosagdeniya zolota, serebra i medi is tiomochevinykh i zianistykh electrolitov na obnovlyаемом electrode* [Research of electroprecipitation of gold, silver and copper into thiourea and cyanide electrolytes on update electrode]: syn. dis. for the degree of doc. of chem. sciences: special. 02.00.05 "Electrochemistry". Moscow, 1978, 32 p.
2. Purine B. A., Cera V. A., Ozola E. A. *Complexniye electrolity v galvanotekhnike* [Complex electrolytes in electroplating]. Riga, Liесma Publ, 1978, 264 p.
3. Pytnitsky I. V., Suhan V. V. *Analiticheskaya khimiya serebra* [Analytical chemistry of silver]. Moscow, Nauka Publ., 1975, 264 p.

Поступила (received) 27.04.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Анодні процеси на срібному електроді в кислих тіокарбамидно-цитратних розчинах / О. Л. Смирнова, М. О. Беляк // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 96 – 101. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0023.

Анодные процессы на серебряном электроде в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах / О. Л. Смирнова, М. А. Беляк // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 96 – 101. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0023.

Anodic processes on silver electrode in acidic thiourea-citrate solution / O. L. Smirnova, M. A. Belyak // // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI". – 2016. – No. 35 (1207). – P. 96 – 101. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0023.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Смирнова Ольга Леонідівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедр технічної електрохімії; тел.: (066) 48-93-775; e-mail: oleleo1970@gmail.com.

Смирнова Ольга Леонидовна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, доцент кафедры технической электрохимии; тел.: (066) 48-93-775; e-mail: oleleo1970@gmail.com.

Smirnova Olga Leonidovna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Docent, National Technical University “Kharkov Politechnic Institute”, Docent at the Department of Technical Electrochemistry; tel.: (066) 48-93-775; e-mail: oleleo1970@gmail.com.

Беляк Марія Олександрівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (093) 35-49-723; e-mail: kykla-91.91@mail.ru.

Беляк Марія Александровна – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, студент; тел.: (093) 35-49-723; e-mail: kykla-91.91@mail.ru.

Belyak Mariya Aleksandrovna – National Technical University “Kharkiv Politechnic Institute”, student, tel.: (093) 35-49-723; e-mail: kykla-91.91@mail.ru.

УДК 614.8

*А. А. ТЕСЛЕНКО, А. А. КАЛАШНИКОВ***ГОРЮЧИЕ ГАЗЫ, ПАРЫ ГОРЮЧИХ ЖИДКОСТЕЙ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И БЕЗОПАСНОСТЬ ЛЮДЕЙ**

Вивчено відповідність між небезпекою пристроїв з горючими газами і оцінками ризику для життя людей викликається цими пристроями. В якості критеріїв небезпеки пристроїв взяті алгоритми, засновані на нормативних актах України. Критерії небезпеки і критерії пов'язані з оцінками ризиків представлені з використанням технології р-функцій. Показано, що при порівнянні критеріїв небезпеки і критеріїв пов'язаних з оцінками ризиків технологія р-функцій дозволяє отримати аналітичні та чисельні відмінності в оцінках небезпеки. В результаті досліджень виявлено різниця в поведінці критеріїв вибухонебезпечності і ризиків для життя людей. Отримано чисельні результати для випадків природного газу та парів легкозаймистих рідин. Для розглянутих випадків критерії вибухонебезпечності та критерії, засновані на ризиках, досягають своїх граничних значень не одночасно.

Ключові слова: об'єкт підвищеної небезпеки, категорія, вибухонебезпечність, надлишковий тиск, ризик, індивідуальний ризик, р-функція.

Изучено соответствие между опасностью устройств с горючими газами и оценками риска для жизни людей вызываемого этими устройствами. В качестве критериев опасности устройств взяты алгоритмы, основанные на нормативных актах Украины. Критерии опасности и критерии связанные с оценками рисков представлены с использованием технологии р-функций. Показано, что при сравнении критериев опасности и критериев связанных с оценками рисков технология р-функций позволяет получить аналитические и численные различия в оценках опасности. В результате исследований обнаружена разница в поведении критериев взрывоопасности и рисков для жизни людей. Получены численные результаты для случаев природного газа и паров легко воспламеняющихся жидкостей. Для рассмотренных случаев критерии взрывоопасности и критерии, основанные на рисках, достигают своих граничных значений не одновременно.

Ключевые слова: объект повышенной опасности, категория, взрывобезопасность, риск, индивидуальный риск, р-функция.

It is studied the correlation between danger of devices with combustible gases and danger of human life caused by these devices. The criteria of danger devices taken algorithms based on the laws and regulations of Ukraine. The criteria for danger and risk criteria associated with the estimates risks based on technology R-functions. It is shown that when comparing the danger criteria and criteria related to risk assessment technology R-functions allows to obtain analytical and numerical differences in the risk estimation. As a result of studies found a difference in the behavior of the criteria of explosion danger and numerical risk to human life. The numerical results for the case of natural gas and vapors of flammable liquids are obtained. For the cases examined, the criteria for explosivity and criteria based on the risks, reach their limit values are not at the same time.

Keywords: category, explosion safety, the object of the increased danger, overpressure, simulation technique, risk, individual risk, R-function.

Вступление. Без предприятий по переработке, хранению и транспортировке нефтепродуктов невозможно нормальное развитие промышленности. Одной из основных задач нашего государства является обеспечение эффективной работы нефтегазодобывающих и нефтеперерабатывающих заводов. Безопасность нефтегазовой промышленности достигается предусмотренными в процессе проектирования инженерно-техническими противопожарными мероприятиями, строгим соблюдением правил техногенной безопасности при строительстве и эксплуатации объектов, а также способностью подразделений государственной службы по чрезвычайным ситуациям решать вопросы по тушению пожаров и ликвидации аварий на данных объектах.

Исследования взрывоопасности помещений, внешних установок с природным газом проводилось в работах [1, 2]. Были проведены исследования опасности установок по переработке природного газа.

Проведены сравнительные исследования методов ранжирования опасности таких установок в разных странах.

Остается недостаточно исследованным вопрос о соответствии методов ранжирования опасности помещений [3 – 5], зданий, внешних установок и реальной угрозой жизни и здоровью людей, которую они несут.

Следует ожидать, что больший уровень опасности (категории) будет соответствовать большей вероятности нанесения ущерба здоровью и жизни человека. Посмотрим, так ли это в случаях [1, 2]. Конкретно рассмотрим, соответствует ли больший уровень категории [4 – 5] большему уровню вероятного ущерба (например, большему индивидуальному риску). Использовать будем только методики расчета представленные в нормативных актах стран СНГ.

Цель работы. Целью работы является исследование соответствия между оценкой опасности конкретного объекта на основе документа [3] и вероятностью смерти человека, вследствие аварии на этом объекте.

Методы эксперимента. Для сравнения методов ранжирования опасности установок с риском человека быть пораженным были применены математические

методы, предложенные в [1, 2].

Эти методы позволяют оценить опасность не только дискретно, т.е. выяснить относится ли к взрывоопасным помещения, здания, наружные установки, но и определить степень близости к граничным значениям критериев опасности.

В [1, 2] описана методология оценки опасности сложных объектов непрерывными функциями.

Несмотря на то, что произведено оценивание украинского метода ранжирования, заложенного в нормативные акты, использованы критерии безопасности 3-х стран (Украины, Белоруссии и России).

$$1. R^R = R - 10^{-6}. \quad (1)$$

Риск смерти человека (R) превышает 10^{-6} (Российский и белорусский документы).

$$2. \Delta P^R = \Delta P - 5. \quad (2)$$

Избыточное давление (ΔP) больше 5 кПа.

$$3. \Gamma^R = \Gamma - 30. \quad (3)$$

Горизонтальный размер зоны (Γ), который ограничивает газо-паровоздушные смеси с концентрацией горючего вещества выше нижней концентрационной границы распространения пламени ($C_{НКМП}$), превышает 30 м.

Критерий взрывоопасности внешних установок для Украинского документа положительное значение функции:

$$A^{укр} = \Delta P^R + \Delta \Gamma^R + \sqrt{(\Delta P^R)^2 + (\Delta \Gamma^R)^2}, \quad (4)$$

Величину избыточного давления ΔP , кПа, развивающейся при горении газопаровоздушных смесей, определяют по формуле:

$$\Delta P = P_0 \cdot \left(\frac{0,8 \cdot m_{пр}^{0,33}}{r} + \frac{3 \cdot m_{пр}^{0,66}}{r^2} + \frac{5 \cdot m_{пр}}{r^3} \right), \quad (5)$$

где P_0 – атмосферное давление, кПа (допускается принимать равным 101 кПа); r – расстояние от геометрического центра газопаровоздушных облака, м; $m_{пр}$ – приведенная масса газа или пара, кг, вычисляется по формуле:

$$m_{пр} = (Q_{ст}/Q_0) \cdot m \cdot Z, \quad (6)$$

где $Q_{ст}$ – удельная теплота сгорания газа или пара, Дж·кг⁻¹; Z – коэффициент участия горючих газов и

паров в горении, который допускается принимать равным 0,1.

Горизонтальные размеры зоны, м, ограничивающие область концентраций, превышающих нижний концентрационный предел распространения пламени ($C_{НКМП}$), для горючих газов (ГГ) вычисляются по формуле [1]:

$$\Gamma = 14,5632 \cdot \left(\frac{m_{г}}{\rho_{г} \cdot C_{НКМП}} \right)^{0,333}, \quad (7)$$

где $m_{г}$ – масса ГГ, поступивших в открытого пространства во время аварийной ситуации, кг; $\rho_{г}$ – плотность ГГ при расчетной температуре и атмосферном давлении, кг·м⁻³; $C_{НКМП}$ – нижний концентрационный, об. %. Q_0 – константа, равная $4,52 \cdot 10^6$ Дж·кг⁻¹.

Для случая, описанного в [1] рассчитаем критерий (2) и критерий 1.

Для определенности изменять будем массу газа рисунке 1.

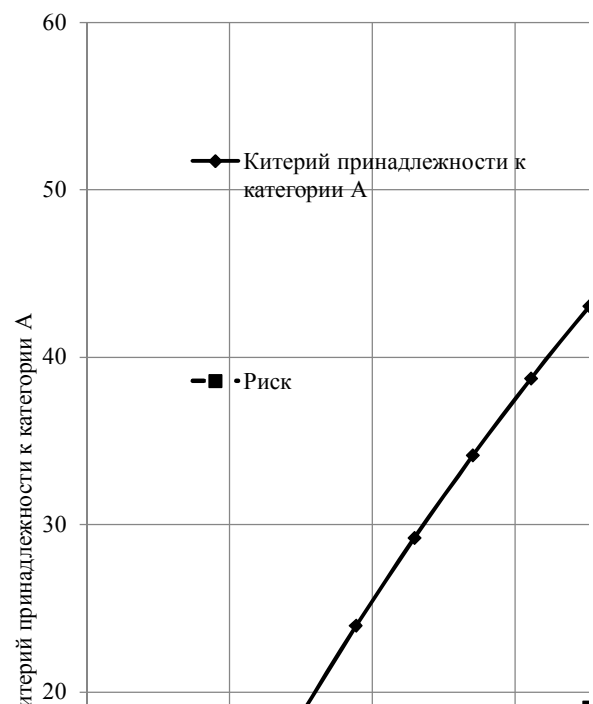


Рис. 1 – Корреляция критерия принадлежности к категории А и критерия, связанного с индивидуальным риском.

Из рисунка 1 видно, что критерий принадлежности к категории А (согласно нормативному акту Украины) и вероятность смерти от избыточного давления – 10^{-6} [2 – 5] имеют разную выпуклость, пересекают ноль в разных местах.

Аналогичная разница в поведении критериев и рисков наблюдается для разлива жидкостей.

На рисунке 2 представлены зависимости критерия категории А и добавки к индивидуальному риску, связанному со взрывом паров технического этилового спирта от площади разлива (площадь обвалования, площадь естественного разлива).

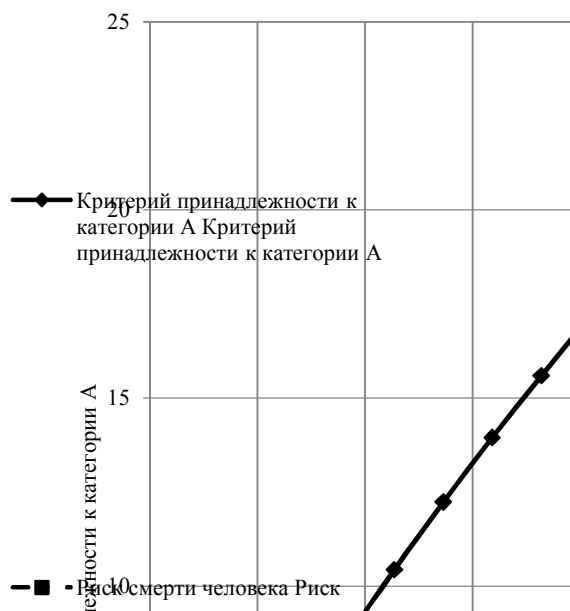


Рис. 2 – Корреляция критерия принадлежности к категории А и критерия, связанного с индивидуальным риском (независимая переменная: площадь разлива жидкости).

Такие же различия в корреляции наблюдаются и при изменении коэффициента участия (рис. 3 – 5).

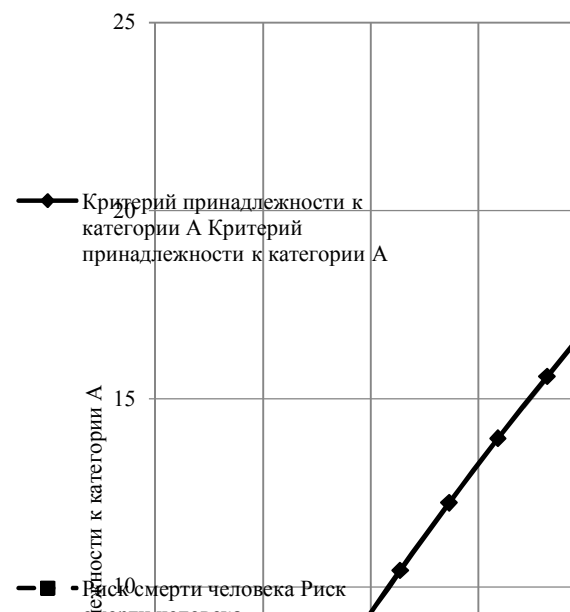


Рис. 3 – Корреляция критерия принадлежности к категории А и критерия, связанного с индивидуальным риском (независимая переменная: коэффициент участия газа во взрыве).

Интересно, что учет в критериях взрывопожарной опасности риска смерти человека (нормативные документы Белоруссии и России [4, 5]) приводит к следующей корреляции между критериями.

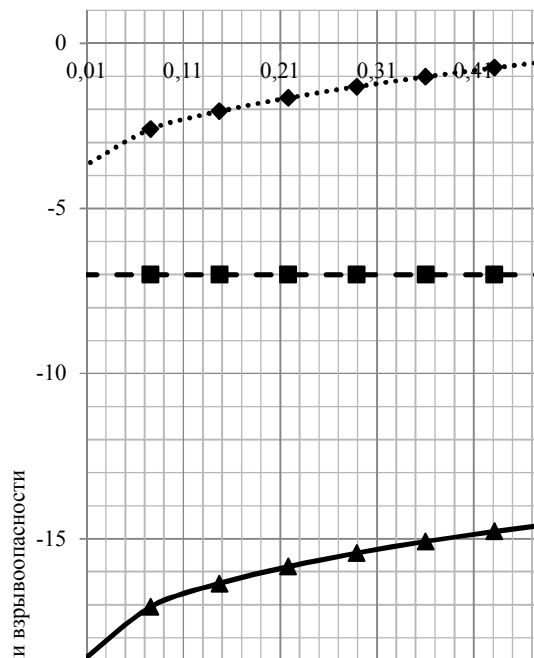


Рис. 4 – Критерии взрывоопасности трех стран с изменением коэффициента Z)

Отличия в значениях критериев связаны с отличиями в алгоритмах оценок взрывоопасности.

В российских и белорусских документах алгоритм связан с пожарным риском. Главный параметр вызывающий опасность для жизни человека это избыточное давление.

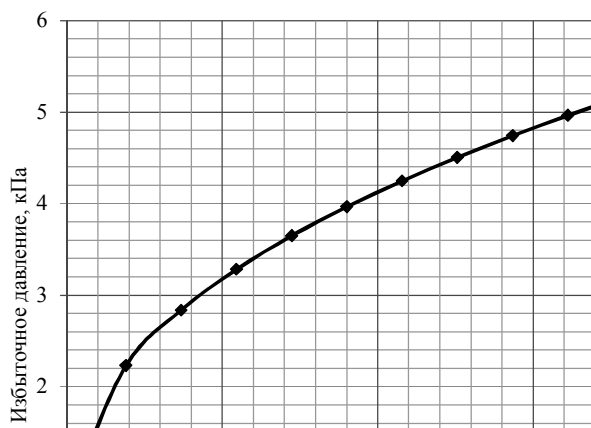


Рис. 5 – Изменение избыточного давления с изменением коэффициента Z

В трех странах, Украина, Белоруссии и России, критерий взрывоопасности будет выглядеть с следующим образом на рисунке 6.

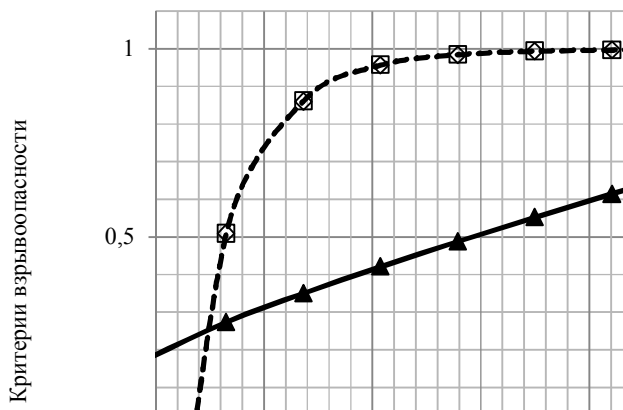


Рис. 6 – Изменение критерия взрывоопасности с изменением коэффициента Z

Выводы.

Результаты применения нормативного акта [3] показывают некоторое не совпадение характера изменения критерия принадлежности к категории А и добавки к индивидуального риска связанного со взрывоопасностью установки. Желательно такое исправление методики оценки взрывоопасности чтобы зависимость критериев взрывоопасности, связанным с избыточным давлением и риском шли симбатно. Имели одни и те же особенности и одновременно обращались в ноль.

Список литературы

1. Teslenko A. A. *Reliable estimates explosion for external unit in Russia, Belarus and Ukraine*. Eastern european scientific journal. Dusseldorf, 2014, DOI 10.12851/EESJ201410, pp. 210 – 215.
2. Тесленко А. А. Методы оценки взрывоопасности наружных установок в России, Беларуси и Украине / А. А. Тесленко, А. И. Токарь // Проблемы пожарной безопасности. – 2014. – Вып. 36. – С. 259 – 265.

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Використання горючих газів в хімічній технології та безпека людей / О. О. Тесленко, О. О. Калашніков // Вісник НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 102 – 106. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Использование горючих газов в химической технологии и безопасность людей / А. А. Тесленко, А. А. Калашников // Вісник НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 102 – 106. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

The people safety and using of combustible gases in chemical technology / О. О. Teslenko, О. О. Kalashnikov // Visnyk NTU «KhPI» [Bulletin of the National Technical University “KhPI”]. – 2016. – № 35 (1207). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 102 – 106. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Тесленко Олексій Олексійович – кандидат фізико-математичних наук, доцент, Національний університет цивільного захисту України, доцент кафедри пожежної і техногенної безпеки об'єктів та технологій, (066)-246-24-39, e-mail: teslenko@list.ru.

3. Нормы определения категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности: НАПБ В.03.002-2007. – Офіц. вид. – К.: МНС України, 2007. – 25 с.
4. Категорирование помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности: ТКП 474-2013. – Офіц. изд. – Минск: МЧС Республики Беларусь, 2013. – 53 с.
5. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности: СП 12.13130.2009. – Офіц. изд. – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2009. – 24 с.

References (transliterated)

1. Teslenko A.A. *Reliable estimates explosion for external unit in Russia, Belarus and Ukraine*. Eastern european scientific journal. Dusseldorf, 2014, DOI 10.12851/EESJ201410, pp. 210 – 215.
2. Teslenko A.A. *Metody ocenki vzryvoopasnosti naruznykh ustanovok v Rossii, Bellarusi I Ukraine* [Methods for assessing the explosion to the outside unit in Russia, Belarus and Ukraine]. Problems of fire safety, 2014, Vol. 36, pp. 259 – 265.
3. *Normy opredelenija kategorij pomescheyij, zdaniy i naruznykh ustanovok po vzryvopozgarnoj i pozgarnoj opasnosti* [Rules define the category of apartments, buildings and outdoor facilities for explosion and fire hazard]. NAPB В.03.002-2007 [Regulation of fire safety], Kyiv, 2007, 25 p.
4. *Kategorirovanie pomescheyij, zdaniy i naruznykh ustanovok po vzryvopozgarnoj i pozgarnoj opasnosti* [The classification of rooms, buildings and outdoor facilities for explosion and fire hazard]. ТКП 474-2013 [Technical codes of good practice], Minsk, 2013, 53 p.
5. *Opredelenije kategorij pomescheyij, zdaniy i naruznykh ustanovok po vzryvopozgarnoj i pozgarnoj opasnosti* [Definition of categories of rooms, buildings and outdoor facilities for explosion and fire hazard]. SP 12.13130.2009 [set of rules], Moscow, FGU VNIPO MCHS Rossii [Federal State Office of Russian Scientific Research Institute of the fire protection of the Russian Emergencies Ministry], 2009, 24 p.

Поступила (received) 04.11.2016

Тесленко Алексей Алексеевич – кандидат физико-математических наук, доцент, Национальный университет гражданской защиты Украины, доцент кафедры пожарной и техногенной безопасности объектов и технологий, (066)-246-24-39, e-mail: teslenko@list.ru.

Teslenko Alexey Alexeevych – Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Ph. D), National University of Civil Protection of Ukraine, associate professor of Department of Fire and technological safety of facilities and technologies (066) -246-24-39, e-mail: teslenko@list.ru.

Калашников Александр Александрович – кандидат технічних наук, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, старший викладач кафедри Охорони праці та навколишнього середовища; тел.: (099) 70-37-910; e-mail: doublex@ukr.net.

Kalashnikov Aleksandr Aleksandrovich – кандидат технических наук, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, старший преподаватель кафедры Охраны труда и окружающей среды; тел.: (099) 70-37-910; e-mail: doublex@ukr.net.

Kalashnikov Oleksandr Oleksandrovych – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), National Technical University “Kharkov Politechnic Institute”, senior teacher of the Chair of Labor&Environment Protection; tel.: (099) 70-37-910; e-mail: doublex@ukr.net.

УДК 621.35

*Г. Г. ТУЛЬСКИЙ, А. А. ТЕРЕЩЕНКО, А. Г. ТУЛЬСКАЯ, И. С. БЕРЕЗОВСКИЙ***ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СВОЙСТВА
ГАЗОДИФФУЗИОННОГО ЭЛЕКТРОДА**

Досліджено процес електровідновлення кисню до пероксиду водню в кислих розчинах із застосуванням газодифузійного електрода. Швидкість накопичення пероксиду водню визначається в більшій мірі швидкістю подальшого відновлення H_2O_2 до води, яка в свою чергу залежить від концентрації перекису і катіонів водню в обсязі електрода. Обґрунтовано вибір матеріалу робочого електрода при електрохімічному синтезі H_2O_2 . Для досліджень був обраний газодифузійний електрод, який складається з вуглецевого матеріалу з нанесеним на його поверхню каталізатором. В якості каталітично активних покриттів в даній роботі були використані наступні матеріали: RuO_2 , MoO_3 , WO_3 і активний вуглець (АВ).

Ключові слова: газодифузійний електрод, пероксид водню, електрохімічний синтез, каталізатор, анодний процес, активний вуглець (АВ).

Исследован процесс электровосстановления кислорода до пероксида водорода в кислых растворах с применением газодиффузионного электрода. Скорость накопления пероксида водорода определяется в большей мере скоростью дальнейшего восстановления H_2O_2 до воды, которая в свою очередь зависит от концентрации перекиси и катионов водорода в объеме электрода. Обоснован выбор материала рабочего электрода при электрохимическом синтезе H_2O_2 . Для исследований был выбран газодиффузионный электрод, состоящий из углеродного материала с нанесенным на его поверхность каталитическим покрытием. В качестве каталитически активных покрытий в данной работе были использованы следующие материалы: RuO_2 , MoO_3 , WO_3 и активный углерод (АУ).

Ключевые слова: газодиффузионный электрод, пероксид водорода, электрохимический синтез, каталитический процесс, анодный процесс, активный углерод (АУ).

The process of electrochemical reduction of oxygen to hydrogen peroxide in acidic solutions with the use of electron-gas diffusion electrode. The rate of accumulation of hydrogen peroxide is determined to a greater extent the further recovery rate of H_2O_2 to water which in turn, depends on the concentration of hydrogen peroxide and cations in the bulk of the electrode. The choice of the working electrode material in the electrochemical synthesis of H_2O_2 . Substantiated structure of gas diffusion electrode active coatings that provide the maximum reduction in electrode potential, its high electrical conductivity and durability. Substantiated structure of gas diffusion electrode active coatings that provide the maximum reduction in electrode potential, its high electrical conductivity and durability. For selected studies was a gas diffusion electrode composed of carbon material coated with catalyst on its surface. RuO_2 , MoO_3 , WO_3 and active carbon (AC): The following materials were used as catalytically active coating in the paper.

Keywords: a gas diffusion electrode, hydrogen peroxide, electrochemical synthesis, catalyst, anodic process, active carbon (AC).

Введение. Одним из наиболее распространенных и экологически чистых реагентов, которые применяются во многих областях человеческой деятельности, является пероксид водорода, так как при его разложении получают «активный» кислород и вода. Интерес к электрохимическому способу получения H_2O_2 проявляется уже давно. В качестве материала для данного типа электродов большой интерес представляет пористый графит, который позволяет реализовать депляризацию катодного процесса с получением пероксида водорода. Такой электрод обладает хорошо развитой реакционной поверхностью, что позволит повысить производительность процесса электролиза и высокой каталитической активностью протекания целевого процесса [1].

Изучение кинетики электродного процесса позволит обосновать технологические параметры электрохимического синтеза пероксида водорода.

Методика. Электроды были изготовлены из графита марки ПГ-50, он обладает высокой химической стойкостью в растворах сульфатной кислоты в широком диапазоне концентраций. Пористость составляет

50 %, что позволяет использовать его в качестве основы газодиффузионного анода.

С целью интенсификации процесса, проводили активацию поверхности электродов. Для увеличения каталитической активности, а также удельной поверхности электрода в порах графитовых электродов осаждали активный углерод (АУ).

Затем на развитую поверхность наносили большое количество катализаторов путем пропитки в растворах соединений Mo , W , Ru и Pt . После пропитки электрод подвергают термическому разложению без доступа кислорода при температуре 500...600 К. Это позволяет получить в порах электрода слой MoO_3 , WO_3 , RuO_2 или Pt .

Осаждение АУ в порах и его активацию осуществляли по следующей методике. Образцы из графита ПГ-50 пропитывали под вакуумом 1,3...2,6 кПа в растворе, содержащем 800...1000 $кг\cdot м^{-3}$ полисахаридов, до прекращения газовой выделению. С наружной поверхности заготовки снимали пленку раствора фильтровальной бумагой. 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 уголь. Обугливание вели до прекращения газовой выделенной. Экспериментально установлено, что двукратная пропитка графита раствором полисахаридов с последующим обугливанием позволяет получить заготовки с содержанием неактивного углерода в порах графита 15...18 % от начального веса электрода.

Активирование углерода в образцах осуществлялось пропиткой электродов с неактивированным углеродом концентрированной нитратной кислотой в течение 10 минут с последующим прокаливанием в атмосфере азота при температуре 1100...1150 К длительностью в 0,5 ч.

Данный метод активации поверхности электродов позволяет получить высокую каталитическую активность, механическую прочность и высокую степень сцепления с основой, возможность регулирования состава композиционного покрытия и его толщины в широком диапазоне, стабильное значение потенциала при длительной эксплуатации.

Вольтамперные измерения проводили на образцах из пористого графита марки ПГ-50, покрытых композиционным каталитически активным покрытием. Электроды 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. Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата ПШ-50-1.1 с применением ячейки ЯСЕ-2 и варьированием скорости развертки потенциала в диапазоне от 1 до 5 мВ·с⁻¹. Электродные потенциалы пересчитаны относительно нормального водородного электрода.

Экспериментальная часть. Для исследования кинетики анодного процесса RuO₂, MoO₃, WO₃ и АУ наносились на полированную платину.

Поляризационные зависимости, полученные в растворе 1 моль·дм⁻³ сульфатной кислоты, при температуре 293 К. По каталитической активности исследованные анодные материалы можно расположить в следующий ряд Pt > RuO₂ > MoO₃ > WO₃ > активированный уголь (рис. 1). Все поляризационные зависимости, полученные на исследуемых анодных материалах, имеют тафелевский участок до 1500 А·м⁻². Коэффициент *b* тафелевского уравнения на этом участке составил 65...70 мВ. Учёт омических составляющих для приведенных поляризационных зависимостей на всем исследованном диапазоне плотностей тока поверхности электродов (до 4300 А·м⁻²) показал, что

лимитирующей является электрохимическая стадия. Подтверждением омической природы этих составляющих анодного потенциала является их линейная зависимость в координатах ток – падение замеренного напряжения между анодом и электродом сравнения.

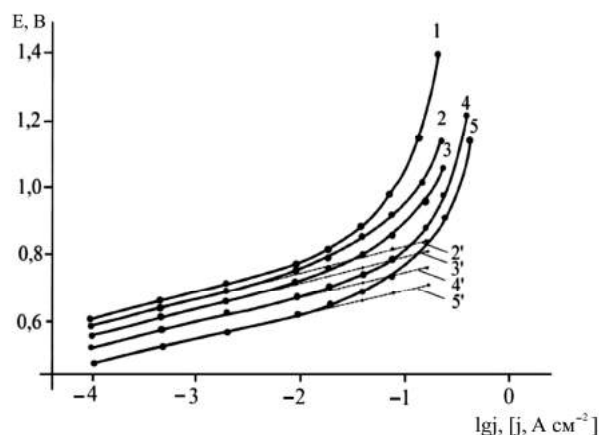


Рис. 1 – Анодные поляризационные зависимости в растворе 1 моль·дм⁻³ H₂SO₄ при 293 К: 2', 3', 4', 5' – с учетом омических составляющих; 1, 2, 3, 4 – без учета омических составляющих; 1 – активированный уголь, 2 – WO₃, 3 – MoO₃, 4 – RuO₂, 5 – Pt.

Омическое сопротивление растет в ряду Pt, RuO₂, MoO₃, WO₃ в соответствии с данными об электрической проводимости этих веществ. Измерение омической составляющей для неактивированных графитовых электродов и электродов, активированных активным углем, не позволило получить результаты с хорошей воспроизводимостью и поэтому они не приведены на рисунке 1. Полученные результаты показывают, что использование Pt и RuO₂ не дает существенных отличий в сравнении с MoO₃ и WO₃. Поэтому дальнейшие исследования целесообразно проводить на электродах, изготовленных из пористой токоподводящей основы (ПГ-50) с каталитически активными покрытиями MoO₃ и WO₃.

Каталитическая активность WO₃ обусловлена формированием нестехиометрических соединений системы WO_{2,1} – WO_{2,95}, активность MoO₃ обусловлена формированием нестехиометрических оксидов системы MoO_{2,75} – MoO_{2,76}. С целью повышения каталитической активности в состав оксидно-металлического покрытия вводился активированный уголь (АУ) по методике, описанной в работе [2].

Анализ результатов по исследованию каталитической активности оксиднометаллических покрытий газодиффузионных анодов показал, что композиции АУ + WO₃ и АУ + MoO₃ проявляют более высокую активность, в сравнении с покрытиями из индивидуальных MoO₃ и WO₃. Окончание тафелевского участка поляризационных зависимостей приходится на потен-

циалы, 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.

Полученные поляризационные зависимости подтвердили ранее сделанные предположения об активности оксидов WO_3 и MoO_3 за счёт образования оксидов нестехиометрического состава в области потенциалов до 0,6 В.

Исследования износостойкости электродов проводили гравиметрическим и электрохимическим мето-

дами. Для исследования использовали образцы пористого графита ПГ-50, неактивированные и активированные композициями $AU + Pt$, $AU + RuO_2$, $AU + WO_3$, $AU + MoO_3$. Испытания проводились по следующей методике. Электрод закрепляли в специальной фторопластовой кассете. Заданный потенциал выдерживали в течение 10...30 мин. Ток считался установившимся, если его изменение в течение 5 минут не превышало $(5...10) \cdot 10^{-6}$ А. Исследования проводили в интервале температур 293...353 К.

Результаты гравиметрических испытаний в зависимости от температуры электролиза при наложении потенциала приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние температуры электролиза на износостойкость газодиффузионного электрода

Вид электрода	Температура, К	Весовой показатель скорости износа $г \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1}$, при потенциалах анода, В			
		0,6	0,8	1,0	1,2
ПГ-50	293	0,006	0,006	0,033	0,056
	327	0,011	0,011	0,038	0,100
	353	0,112	0,72	1,12	1,430
ПГ-50, активированный $AU + Pt$	293	0,020	0,032	0,22	0,560
	323	0,038	0,042	0,224	0,781
	333	0,112	0,224	0,772	0,791
ПГ-50, активированный $AU + RuO_2$	293	0,031	0,036	0,223	0,616
	323	0,031	0,45	0,266	0,851
	333	0,126	0,265	0,812	0,851
ПГ-50, активированный $AU + WO_3$	293	0,011	0,17	0,556	2,239
	323	0,011	0,206	0,893	2,507
	333	0,537	0,963	2,670	2,507
ПГ-50, активированный $AU + MoO_3$	293	0,022	0,345	2,16	5,597
	323	0,022	0,354	2,194	7,646
	333	1,110	2,194	7,187	7,646

Приведенные данные показывают, что увеличение температуры приводит к росту износа композиционного покрытия. Наиболее существенный износ соответствует температуре 333 К. Полученные результаты позволяют обосновать технологические параметры электролиза и прогнозировать длительность работы композиционного покрытия.

При износе покрытия выше 40...45 % происходит резкий рост потенциала, что указывает на необходимость остановки электролизера и проведению работ по нанесению активного композиционного покрытия на графитовую основу. Показатели скорости износа представлены в таблице 2 ($T = 298$ К). Данные таблицы 2 позволяют отнести исследованные газодиффузионные электроды к стойким материалам.

Наибольшую стойкость имеют электроды активированные оксидом вольфрама поверхности электродов $AU + Pt$ и $AU + RuO_2$.

Выводы.

Обоснован состав активных покрытий газодиф-

фузионных электродов, которые обеспечивают максимальное снижение потенциала электрода, его высокую электропроводность и износостойкость.

Таблица 2 – Данные износостойкости электродов с разным покрытием

Вид электрода	Показатель скорости износа, $г \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1}$
ПГ-50	0,0050
ПГ-50, $AU + Pt$	0,0096
ПГ-50, $AU + RuO_2$	0,0106
ПГ-50, $AU + WO_3$	0,0127
ПГ-50, $AU + MoO_3$	0,034

По каталитической активности в процессе электросинтеза пероксида водорода исследованные материалы были расположены в следующий ряд $MoO_3 > WO_3 > ПГ-50$.

Для реализации газодиффузионного электрода на основе ПГ-50 рекомендуется следующее содержание активирующих добавок, ($мг \cdot см^{-2}$): $WO_3 - 3,8...4,0$; $MoO_3 - 13...15$.

Список литературы

1. Staser J. A., Gorensk M. B., Weidner J. W. *Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer*. Journal of the Electrochemical Society, 2010, Vol. 6 (157), pp. 952 – 958.
2. Тульская А. Г. Композиционные газодиффузионные аноды для реализации сульфатнокислотного способа получения водорода / Б. И. Байрачный, А. Г. Тульская, В. Б. Байрачный // ЖПХ. – С-Пб. – 2013. – Т. 86 (11). – С. 1780 – 1785.

References (transliterated)

1. Staser J. A., Gorensk M. B., Weidner J. W. *Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer*. Journal of the Electrochemical Society, 2010, Vol. 6 (157), pp. 952 – 958.
2. Tul'skaia A. G., Bayrachniy B. I., Bayrachniy V. B. *Composite gas diffusion anodes sulfatnokislotochno to implement a method for producing a hydrogen*. Journal of Applied Chemistry, Saint Petersburg, 2013, Vol. 86 (11), pp. 1780 – 1785.

Поступила (received) 30.11.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Вплив каталітично активних покриттів на властивості газодифузійного електрода / Г. Г. Тульський, А. А. Терещенко, А. Г. Тульська, І. С. Березовський // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 107 – 110. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

Влияние каталитически активных покрытий на свойства газодиффузионного электрода / Г. Г. Тульський, А. А. Терещенко, А. Г. Тульська, І. С. Березовський // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 107 – 110. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

Influence catalytically active coating on the properties of the gas diffusion electrode / G. G. Tul'skiy, A. A. Tereshchenko, A. G. Tul'skaia, I. S. Berezovskyi // Bulletin of NTU «KhPI». – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU «KhPI». – 2016. – No 35 (1207). – P. 107 – 110. – Bibliogr.: 2 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Тульський Геннадій Георгійович – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри технічної електрохімії; тел.: (050) 288-98-21; e-mail: TGG@kpi.kharkov.ua

Тульський Геннадій Георгієвич – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», заведующий кафедрой технической электрохимии; тел.: (050) 288-98-21; e-mail: TGG@kpi.kharkov.ua

Tul'skiy Gennadiy Georgievich – Doctor of Technical Sciences, Professor, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Head of the Department of technical electrochemistry; tel.: (050) 288-98-21; e-mail: TGG@kpi.kharkov.ua

Терещенко Анастасія Артурівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант, тел.: (050) 680-85-61; e-mail: blitzt5269@gmail.com

Терещенко Анастасія Артуровна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», аспирант; тел.: (050) 680-85-61; e-mail: blitzt5269@gmail.com

Tereshchenko Anastasiia Arturovna – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», postgraduate student; tel.: (050) 680-85-61; e-mail: blitzt5269@gmail.com

Тульська Альона Геннадіївна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент; тел.: (050) 923-43-84; e-mail: Fuel.khpi@gmail.com

Тульская Алена Геннадьевна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ассистент; тел.: (050) 923-43-84; e-mail: Fuel.khpi@gmail.com

Tul'skaia Alena Gennadevna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», assistant; tel.: (050) 923-43-84; e-mail: Fuel.khpi@gmail.com

Березовський Ігор Сергійович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», методист II категорії відділу аспірантури; тел. (068) 613-66-85; e-mail: 6139866542@i.ua

Березовський Ігорь Сергеевич – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», методист II категории отдела аспирантуры; тел. (068) 613-66-85; e-mail: 6139866542@i.ua

Berezovskyi Ihor Sergeevich – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», II category methodist of Postgraduate Department; tel.: (068) 613-66-85; e-mail: 6139866542@i.ua

УДК 628.543

*І. В. ХИТРОВА, О. С. КРИВОРУЧКО***ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНОГО МЕЗОПОРИСТОГО ВУГІЛЛЯ ЛЬВІВСЬКО-ВОЛИНСЬКОГО РОДОВИЩА В ЯКОСТІ ДЕШЕВОГО АДСОРБЕНТУ**

Було проведено елементарний і технічний аналіз природних мезопористих вугілля, була досліджена пористість та насипна щільність довгополум'яного мезопористого вугілля, вивчені особливості процесу адсорбції природного мезопористого вугілля по відношенню до нафтопродуктів та модельних сполук, для дослідів використовували два типи модельної води і стічну воду прокатного цеху «Дніпровського металургійного комбінату ім. Дзержинського» проведені порівняльні дослідження сорбційної ємності мезопористого вугілля та активованого вугілля.

Ключові слова: мезопористе вугілля, адсорбція, вуглецеві сорбенти, сорбційна здатність, стічна вода, пористість, насипна щільність.

Был проведен элементарный и технический анализ природных мезопористых углей, была исследована пористость и насыпная плотность длиннопламенного мезопористого угля, изучены особенности процесса адсорбции природного мезопористого угля по отношению к нефтепродуктам и модельным соединениям, для опытов использовали два типа модельной воды и сточную воду прокатного цеха «Днепропетровского металлургического комбината им. Дзержинского» проведены сравнительные исследования сорбционной емкости мезопористого угля и активированного угля.

Ключевые слова: мезопористый уголь, адсорбция, углеродные сорбенты, сорбционная способность, сточная вода, пористость, насыпная плотность.

Was held elementary and technical analysis of natural mesoporous carbons who that the content of carbon, sulfur, nitrogen and hydrogen, was investigated by the porosity and bulk density of long-flame mesoporous carbon, studied peculiarities of the adsorption process of natural mesoporous carbon with respect to oil and model compounds for the experiments used two type model of water and waste water rolling mill "Dnieper Metallurgical combine them. Dzerzhinsky ". Comparative studies of the sorption capacity of the mesoporous carbon and activated carbon. Studies have shown that the degree of purification with activated carbon is significantly higher but the waste for the production and regeneration of activated carbon is 40 times more than a waste to use mesoporous carbon. As a result of research we can conclude Lviv that natural mesoporous carbons as the sorbents have a high adsorption capacity, low cost, availability, and because of this it can be recommended as a cheap businesses sorbents for purification of waste water from oil with further burning them in the boiler.

Keywords: mesoporous carbon adsorption, carbon sorbents, sorption capacity, waste water, porosity, bulk density.

Вступ. Для очищення і доочищення стічних вод промислових підприємств використання сорбентів визнано перспективним у всьому світі. Метод сорбції може бути ефективно застосований для очищення і доочищення (в залежності від вихідних концентрацій забруднюючих речовин) промислових стічних вод від нафтопродуктів і барвників. Перевагою методу є висока ефективність, можливість очищення стічних вод, що містять кілька речовин, а також рекуперації цих речовин.

У якості сорбентів можуть бути використані різні штучні й природні пористі матеріали: зола, коксова дрібниця, торф, селикогелі, алюмогелі, активні глини та інші. Ефективним сорбентом є активоване вугілля різних марок. Адсорбційні властивості того чи іншого сорбенту залежать в основному від структури пор, їх величини і розподілу за розмірами. Залежно від переважаючого розміру пор сорбенти підрозділяють на дрібно- і великопористі та змішаного типу.

Ефективність адсорбційного очищення досягає 80 – 95 % і залежить від хімічної природи адсорбенту, величини адсорбційної поверхні і її доступності, від хімічної будови речовини і її стану у водному розчині.

Адсорбція розчинених речовин – результат переходу молекули розчиненої речовини з розчину на поверхню твердого сорбенту під дією силового поля поверхні. При цьому спостерігається два виду міжмолекулярної взаємодії: молекул розчиненого реагенту з молекулами поверхні сорбенту і з молекулами води у розчину (гідратація). Різниця цих двох сил і визначає можливість утримування речовини на поверхні сорбенту. Чим більше енергія гідратації молекул розчиненої речовини, тим більшу протидію відчують ці молекули при переході на поверхню сорбенту і тим слабше адсорбується речовина з розчину [1, 2].

Пошук ефективних сорбентів для очищення стічних вод йде як в напрямку активованих вуглецевих матеріалів, так і використання дешевого низькосортного вугілля і відходів виробництва без додаткової переробки. Тобто, для очищення промислових стічних вод необхідні найрізноманітніші сорбенти як високочисті і високоємні, так і поглиначі середньої місткості і вибіркості, а також сорбенти, де більш низька сорбційна ємність і селективність може компенсуватися доступністю і невисокою вартістю.

Адсорбенти, які мають високу сорбційну ємність,

дуже дорогі і дефіцитні. Використовувати такі сорбенти економічно доцільно лише за умови їх багаторазового використання. Тому необхідним елементом будь-якої технологічної схеми адсорбційного очищення є регенерація адсорбенту після насичення його речовинами, витягнутими зі стічних вод.

Висока вартість гранульованих сорбентів і великі витрати на їх регенерацію призводять до високих вартісних характеристик при очищенні виробничих стічних вод.

У зв'язку з цим перспективними є дослідження з розробки та пошуку адсорбентів з більш низькою сорбційною ємністю, ніж у гранульованих сорбентів, але таких, які мають невисоку вартість і більш доступні. В цьому напрямку великі перспективи має мезопористе природне вугілля Львівсько-Волинського родовища.

Мета роботи. Метою роботи є комплексне дослідження львівських природних мезопористих вугілля в якості адсорбентів для очищення стічних вод від нафтопродуктів і барвників

Методи експерименту

При проведенні експериментів в якості адсорбентів для очищення нафтовмісних стічних вод використовувалися довгополум'яне мезопористе вугілля Львівсько-Волинського родовища пласта n_7 (шахта «Нововолинська» № 5) і пласта n_8 (шахта «Нововолинська» № 1).

Вугілля подрібнювали на валковому млині і розсіювали на вісім фракцій. Всі зразки перед дослідом висушували протягом 2 – 3 годин при температурі 105 – 110 °С. Фракції вугілля розміром більше 0,2 мм попередньо відмивали від дрібних частинок дистильованою водою.

Механічна міцність вугілля на стирання визначалася (ГОСТ 16188-70) в металевому горизонтальному кульовому млині шляхом його подрібнення протягом 15 хв. Міцність – це відношення (у %) маси не розмеленої обеспиленої частини вугілля до маси вихідного зразка.

Вологість сорбенту (ГОСТ 12597-67) визначалася по різниці мас вихідного зразка та висушеного (при 110 °С протягом 1 години) зразка.

Зольність вугілля (ГОСТ 12596-67) знаходили, нагріваючи 1 г вугілля (при 200 °С протягом 2 – 2,5 год.).

Насипна щільність сорбенту (ГОСТ 16190-70) визначалася таким чином.

Висушений при 110 °С сорбент всипають порціями в циліндр ($h = 240$ мм) на глибину $h = 100$ мм, потім циліндр постукують дном о дерев'яний диск протягом 0,5 хв. в похилому положенні. Після цього

заміряють висоту сорбенту в циліндрі, а потім його зважують.

Для дослідів використовували два типи модельної води і стічну воду прокатного цеху «Дніпровського металургійного комбінату ім. Дзержинського». При приготуванні модельних вод брали індустріальне масло І-50А, яке застосовується в цеху і забруднює стічну воду. Для приготування модельної води (МВ-1) масло перед кожним дослідом диспергували в дистильованій воді шляхом інтенсивного струшування протягом 5 хв. Концентрація масла у воді становила 50 мг/л. Модельна вода 2(МВ-2) представляла собою білу емульсію з вмістом олії 26 мг/л. Готували її перед кожним дослідом шляхом додавання суміші МІ-40 з низькомолекулярним органічним емульгатором до дистильованої води і незначного перемішування. Емульсія не руйнується після відстоювання протягом місяця, кип'ятіння, виморожування.

Адсорбцію нафтопродуктів досліджували в статичному режимі при кімнатній температурі з перемішуванням на лабораторному стенді.

Результати експерименту та їх обговорення.

У даній роботі досліджене вугілля Львівсько-Волинського родовища пластів n_7 (шахта «Нововолинська» № 5) і n_8 (шахта «Нововолинська» № 1) в якості адсорбентів для очищення стічних вод.

Це пласти наміурського ярусу нижнього карбону, мають найбільш інтенсивну вугленасиченість і характеризуються високим коефіцієнтом вугленосності.

Вугілля пласта n_7 відноситься до маловідновленого типу «а», по петрографічному складу в ньому переважає вітриніт (близько 92 %), а пласт n_8 – до дорено-кларенового і кларенового типу з вмістом вітриніту 72 %.

Дані аналізу вугілля наведені в таблиці 1 – таблиці 4.

Таблиця 1 – Елементарний аналіз дослідженого природного вугілля, %

Марка вугілля, пласт	Вміст С	Вміст Н	Вміст S	Вміст N
Dn_7	79,1	5,7	2,0	3,2
Dn_8	76,6	6,1	0,8	3,7

Таблиця 2 – Технічний аналіз дослідженого природного вугілля, %

Вологість, %	Зольність, %	Вихід летких речовин, %	Теплота спалювання, МДж/кг	Питома поверхня, м ² /г
5,6	12,2	41,6	32,8	72,8
8,9	8,9	38,8	34,2	65,1

Таблиця 3 – Характеристика пористості вугілля

Фракція вугілля, мм	Сумарний об'єм пор вугілля n_7 , $\text{см}^3/\text{г}$		Сумарний об'єм пор вугілля n_8 , $\text{см}^3/\text{г}$	
	По воді	По декану	По воді	По декану
5,03,0	0,237	0,105	0,176	0,072
3,0–1,6	0,240	0,148	0,185	0,080
1,6–1,0	0,251	0,157	0,208	0,076
1,0–0,63	0,255	0,180	0,181	0,093
0,63–0,40	0,277	0,203	0,230	0,111
0,40–0,20	0,304	0,261	0,244	0,143
0,20–0,10	0,347	0,309	0,276	0,171
0,10–0,063	0,441	0,308	0,284	0,193

Таблиця 4 – Насипна щільність вугілля

Фракція вугілля, мм	Вугілля Dn_7		Вугілля Dn_8
	Сухий, $\text{г}/\text{см}^3$	Природної вологості, $\text{г}/\text{см}^3$	Сухий, $\text{г}/\text{см}^3$
5,03,0	0,621	0,641	0,638
3,0–1,6	0,591	0,677	0,626
1,6–1,0	0,591	0,636	0,621
1,0–0,63	0,623	0,669	0,606
0,63–0,40	0,591	0,631	0,604
0,40–0,20	0,576	0,622	0,586
0,20–0,10	0,571	0,598	0,575
0,10–0,063	0,540	0,598	0,573

Довгополум'яне вугілля пластів n_7 та n_8 відносяться до низькосортного малометаморфізованого кам'яного вугілля, що застосовується як енергетична сировина.

Частина загального обсягу пор у вугіллі з вмістом вуглецю 76 – 84 % припадає на перехідні і макропори, що робить їх перспективними для адсорбції великих молекул органічних речовин зі стічної води.

Серед вугілля низької стадії метаморфізму Львову, виявлене мезопористе вугілля, що містить значну кількість пор діаметром близько 4 нм.

До них відноситься довгополум'яне вугілля пластів n_7 та n_8 .

Мезопористе вугілля Dn_7 та Dn_8 має досить високу питому поверхню (табл. 2), визначену методом низькотемпературної адсорбції газів.

І в силу цього може бути використане для очищення стічних вод.

Порівняння сорбційної активності мезопористого довгополум'яного вугілля і активованого вугілля представляє також певний інтерес.

Характеристики цього вугілля наведені в таблиці 5.

В якості адсорбтивів у дослідженні виступали: нафтопродукти, що містяться в стічних промислових

водах, а також модельні сполуки. Нафтопродукти, що знаходяться в стічних водах, відносяться до числа найбільш небезпечних забруднювачів. Через погану розчинність в воді, процес їх природного розкладання йде дуже повільно. Нерозчинна плівка нафти, що знаходиться на поверхні води, перешкоджає доступу в неї кисню [3].

Таблиця 5 – Характеристики мезопористого і активованого вугілля

Властивість	Мезопористе	Активоване
Зольність, %	5,58	
Об'єм пор по вологию, $\text{см}^3/\text{г}$	0,19	0,51
Активність по йоду, $\text{мг}/\text{г}$	9,07	25,37
Активність по метиленовому голубому, $\text{мг}/\text{г}$	0,58	1,87
Активність по нафтопродуктам, $\text{мг}/\text{г}$	39,60	108,30
Прочність на стирання, %	80	76

Основна частина складу сирової нафти припадає на вуглеводні: парафінові (0,1 – 30 %), циклопарафінові (5 – 30 %), поліциклічні, ароматичні (0 – 5 %), нафтоароматичні (5 – 30 %), високомолекулярні конденсовані гетероциклічні (10 – 70 %). У високомолекулярних фракціях нафти міститься до 5 % сірки, 1 % азоту і кисню, а також різні комплексуючі метали.

Щільність нафти в залежності від родовища коливається в межах 0,65 – 1,05 $\text{г}/\text{см}^3$. Вміст різних фракцій в нафті наведено в таблиці 6.

Таблиця 6 – Фракційний склад нафти

Фракція	Вміст, %	Число атомів вуглецю в молекулі	Застосування
Гази	2	$\text{C}_1 - \text{C}_5$	Паливо
Бензин	32	$\text{C}_6 - \text{C}_{12}$	Моторне паливо
Петролейні ефіри	2	$\text{C}_5 - \text{C}_7$	Розчинники
Керосин	18	$\text{C}_{12} - \text{C}_{15}$	Дизельне та реактивне паливо
Газойль (важке дизельне паливо)	20	C_{15}	Пальне
Масило і залишок	2	C_{19}	Мастильні, парафін, вазелін, асфальт

При попаданні у воду ці нафтопродукти (бензин, масла та ін.) під дією різних фізичних і хімічних факторів змінюють склад води та її токсичність.

При цьому в товщі води утворюються емульсії, що складаються, головним чином, з вуглеводнів, які становлять найбільшу небезпеку для водойм.

Як було зазначено раніше для дослідів використовували два типи модельної води (МВ-1 та МВ-2) і стічну воду (СВ) прокатного цеху «Дніпровського металургійного комбінату ім. Дзержинського».

Стічна вода на заводі проходить ряд відстійників, де частина нафтопродуктів спливає на поверхню, основна кількість присутніх в ній оксидів заліза осідає на дно і сорбує на себе деякі компоненти масла.

В результаті кількість (мг/л) речовин в ній, що екстрагуються чотирьоххлористим вуглецем, становить 1,6 – 3, зважених речовин – 10 – 16, вміст сульфатів – 700 – 900; хлоридів – 300 – 750, нітратів – 5 – 17, заліза – 0,2 – 0,5; рН 7 – 8.

Кількість нафтопродуктів в воді в 5 – 10 разів перевищує ГДК, що вимагає її доочистки.

Сумарний обсяг пор (табл. 3) різних фракцій вугілля пласта n_7 в цілому вище, ніж пласта n_8 .

Ця величина в основному зростає при переході від великих фракцій до дрібних для обох пластів.

Обсяг пор, обчислений за кількістю адсорбованої води, у всіх випадках вище, ніж по декану.

На відміну від більшості вугілля, що мають монодисперсні мікропористі структури, ці вугілля крім мікропор містять так звані мезопори (з діаметром близько 4 нм).

Результати досліджень сорбційної здатності мезопористих вугілля наведені в таблиці 7 та таблиці 8.

Таблиця 7 – Адсорбція нафтопродуктів з води природним вугіллям марки Dn_7

Фракція вугля, мм	Вугілля Dn_7				
	залишкова кількість нафтопродуктів у				
	МВ-1		МВ-2		СВ
	мг/л	%	мг/л	%	
5,0 – 3,0	16,3	32,6	18,2	64,7	76,6
3,0 – 1,6	15,0	29,0	16,8	59,8	79,4
1,6 – 1,0	11,8	23,6	16,1	57,9	71,8
1,0 – 0,63	8,2	16,2	15,5	55,0	68,2
0,63 – 0,40	6,9	10,8	15,5	52,0	60,8
0,40 – 0,20	3,8	7,6	13,9	45,1	61,8
0,20 – 0,10	4,4	8,8	14,2	40,4	58,6
0,10 – 0,063	1,8	2,8	8,9	31,7	40,4

З таблиці 6 та таблиці 7 видно, що в обраних умовах експерименту МВ-1 очищується від нафтопродуктів вугіллям пласта Dn_7 в залежності від ступеня дисперсності на 70 – 97 %.

Ступінь очищення вугіллям Dn_8 того ж фракційного складу нижче і становить 66 – 95 %.

Таблиця 8 – Адсорбція нафтопродуктів з води природним вугіллям марки Dn_8

Фракція вугілля, мм	Вугілля Dn_8				
	залишкова кількість нафтопродуктів у				
	МВ-1		МВ-2		СВ
	мг/л	%	мг/л	%	
5,0 – 3,0	18,3	36,6	19,8	71,7	79,6
3,0 – 1,6	17,0	33,0	18,8	64,8	75,4
1,6 – 1,0	13,8	25,6	17,1	61,9	72,8
1,0 – 0,63	9,9	19,8	16,5	59,0	70,0
0,63 – 0,40	7,4	12,8	16,5	54,7	67,8
0,40 – 0,20	4,8	8,6	14,9	48,7	68,8
0,20 – 0,10	3,4	6,8	13,2	45,4	61,6
0,10 – 0,063	2,8	4,8	12,3	41,7	57,4

Адсорбція емульгованих нафтопродуктів (МВ-2) відбувається значно важче. Вугілля Dn_7 , поглинає приблизно 36 – 69 % масла з води, а вугілля Dn_8 поглинає 29 – 54 %. При переході до стічної воді теж спостерігалось зниження ступеня її очищення.

Стічна вода сортопрокатного цеху ДМК очищується довгополум'яним вугіллям пласта n_7 на 26 – 60 %, а вугіллям пласта n_8 – на 21 – 43 %. Поглинання диспергованого масла вугіллям з МВ-1 значно більше залежить від ступеня дисперсності адсорбенту, ніж з МВ-2 і стічної води (табл. 6, 7). Кількість сухого залишку у воді після контакту з вугіллям практично не змінюється, що узгоджується з даними, отриманими іншими авторами [4].

Видно, що вугілля n_7 пласта здатне адсорбувати краще нафтопродукти ніж вугілля пласта n_8 . Істотно важче вони адсорбують емульговані і розчинені нафтопродукти, що містяться в стічних водах.

У цих процесах крім пористості велике значення має хімічна природа поверхні адсорбенту, його змочуваність. Відомо, що вугілля низької стадії метаморфізму значно більш гідрофільні, ніж вугілля інших марок, і в адсорбційних процесах проявляється конкуренція між молекулами сорбату і води щодо їх спорідненості до поверхні вугілля.

Таким чином можна зробити висновок, що природне вугілля має досить високу сорбційну ємність по відношенню до диспергованих нафтопродуктів.

Як відомо, при виробництві синтетичних активних вугілля вирішальний вплив на структуру пор і поверхні кінцевого продукту має вихідна сировина. Тому представляло інтерес порівняння адсорбційних властивостей природних, синтетичних вугілля.

У таблиці 9 наведені результати порівняльних досліджень сорбційної активності мезопористого

(пласт n_7) і активованого вугілля з розміром зерен ≤ 1 мм. Швидкість фільтрації води, що містить нафтопродукти, становила $V_{\phi} = 1$ м/ч.

Таблиця 9 – Результати очищення води від нафтопродуктів за допомогою мезопористого та активованого вугілля

Концентрація нафтопродуктів до очистки, мг/л	Концентрація нафтопродуктів після очистки, мг/л	
	Мезопористе вугілля	Активоване вугілля
2,44	0,32	0,05
2,43	0,38	0,06
2,45	0,32	0,073
4,5	0,67	0,12
4,47	0,64	0,12
4,54	0,69	0,13

Експерименти були проведені зі стічними водами, концентрація нафтопродуктів в яких не перевищувала 5 мг/л.

З таблиці 8 видно, що ступінь очищення активованим вугіллям значно вище. Однак, витрати на виробництво і регенерацію активованого вугілля в 40 разів більше, ніж витрати на використання мезопористого вугілля.

Висновки.

В роботі було досліджено, що Львівські мезопористі природні вугілля мають досить високий сумарний об'єм пор, розвинену питому поверхню і в силу цього можуть бути використані як ефективні адсорбенти для очищення і доочищення стічних вод.

Отримані результати показують, що довгоплум'яне мезопористе вугілля пласта n_7 ефективніше очищає воду від нафтопродуктів в порівнянні з вугіллям таких же стадій метаморфізму пласта n_8 , але в цілому гірше, ніж відомі активні вугілля.

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Дослідження можливості використання природного мезопористого вугілля Львівсько-Волинського родовища в якості дешевого адсорбенту / **І. В. Хитрова, О. С. Криворучко** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 111 – 116. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Исследование возможности использования природного мезопористого угля Львовско-Волинского месторождения в качестве дешевого адсорбента / **И. В. Хитрова, О. С. Криворучко** // Вісник НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 111 – 116. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Investigation of the possibility of using natural mesoporous carbon Lviv-Volyn deposit as a cheap adsorbent / **I. V. Hitrova, O. S. Kryvoruchko** // Visnyk NTU «KhPI» [Bulletin of the National Technical University “KhPI”]. – 2016. – № 35 (1207). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 111 – 116. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

Природні мезопористі вугілля володіють високою сорбційною ємністю по відношенню до диспергованих нафтопродуктів. Значно слабше вони адсорбують емульговані олії і розчинені нафтопродукти, що містяться в стічних водах.

Проте, природні вугілля можна рекомендувати підприємствам як дешеві адсорбенти для доочищення стічних вод від нафтопродуктів до санітарних норм з подальшим спалюванням їх у котельнях, враховуючи, що витрати на виробництво і регенерацію активованого вугілля в 40 разів більше, ніж витрати на використання мезопористого вугілля.

Список літератури

1. *Агроскин А. А.* Химия и технология угля / *А. А. Агроскин*. – К.: Наука, 1969. – 235 с.
2. *Когановский А. М.* Адсорбционная технология очистки сточных вод / *А. М. Когановский*. – К.: Техника, 1981. – 275 с.
3. *Роев Г. А.* Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов / *Г. А. Роев, В. А. Юфин*. – М.: Недра, 1987. – 126 с.
4. *Прохоренко С. П.* Вибір сорбентів для очищення поверхневих вод / *С. П. Прохоренко* // Вісник Донецького університету. – 2005. – № 2. – С. 430 – 431.

References (transliterated)

1. Agroskin A. A. *Himiya i tehnologiya uglya* [Chemistry and technology of coal]. Kyiv, Nauka Publ., 1969, 235 p.
2. Koganovskiy A. M. *Adsorbcionnaya tehnologaya ochistki stochnih vod* [Adsorption sewage treatment technology]. Kyiv, Tehnika Publ., 1981, 275 p.
3. Roev G. A., Yufin V. A. *Ochistka stochnih vod i vtorichnoe ispolzovanie nefte produktov* [Wastewater treatment and re-use of petroleum products]. Moscow, Nedra Publ., 1987, 126 p.
4. Prohorenko S. P. *Vibir sorbentiv dlya ochishchennya poverhnevih vod* [Choosing sorbents for the purification of surface water]. Visnyk of Donetsk University, Donetsk University Publ., 2005, № 2, pp. 430 – 431.

Надійшла (received) 10.10.16

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Хитрова Ірина Володимирівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, доцент кафедри Хімічної техніки та промислової екології; тел.: (050) 28-54-537; e-mail: hawir@yandex.ua.

Хитрова Ирина Владимировна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, доцент кафедры Химической техники та промышленной экологии; тел.: (050) 28-54-537; e-mail: hawir@yandex.ua.

Hitrova Irina Volodimirivna – Candidate of Engineering Sciences (Ph. D), Docent, National Technical University “Kharkov Politechnic Institute”, Professor of the Department of Chemical Engineering and Industrial Ecology; tel.: (050) 28-54-537; e-mail: hawir@yandex.ua.

Криворучко Оксана Сергіївна – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, магістр; тел.: (066) 62-09-267; e-mail: ksenkakrivoruchko@gmail.com.

Криворучко Оксана Сергеевна – Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, магистр; тел.: (066) 62-09-267; e-mail: ksenkakrivoruchko@gmail.com.

Krivoruchko Oksana Sergiivna – National Technical University “Kharkiv Politechnic Institute”, Master Degree, tel.: (066) 62-09-267; e-mail: ksenkakrivoruchko@gmail.com.

УДК 541.1:621.762

В. А. ШКУРОПАТЕНКО**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКА СОСТАВА 85 ВЕС. % Al_2O_3 + 15 ВЕС. % $ZrO_2(Y_2O_3)$ МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ**

Нанокристаллический порошок состава 85 вес. % Al_2O_3 + 15 вес. % $ZrO_2(Y_2O_3)$ синтезирован методом совместного осаждения та подальшої термообробки. Визначено фазовий склад і розміри часток порошку на різних стадіях термообробки. Після термообробки при температурі 1200 °С фазовий склад отриманого порошку представлено корундом $\alpha-Al_2O_3$ та тетрагональним оксидом цирконію $t-ZrO_2$, розмір часток порошку корунду $\alpha-Al_2O_3$ становить ~ 45 нм та тетрагонального оксиду цирконію $t-ZrO_2$ ~ 35 нм. Показано взаємний вплив часток оксиду алюмінію Al_2O_3 та оксиду цирконію $ZrO_2(Y_2O_3)$ на швидкість зростання порошку складу 85 вес. % Al_2O_3 + 15 вес. % $ZrO_2(Y_2O_3)$ при термічній обробці. Встановлено, що присутність тетрагонального оксиду цирконію після термічної обробки при 1200 °С зумовлена наявністю нанорозмірних часток отриманого порошку складу 85 вес. % Al_2O_3 + 15 вес. % $ZrO_2(Y_2O_3)$ та стабілізуючою дією введеного в оксид цирконію оксиду ітрію.

Ключові слова: нанокристалічний порошок, спільне осадження, корундо-цирконієва кераміка, рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз.

Нанокристаллический порошок состава 85 вес. % Al_2O_3 + 15 вес. % $ZrO_2(Y_2O_3)$ синтезирован методом совместного осаждения с последующей термообработкой. Определены фазовый состав и размеры частиц порошка на разных стадиях термообработки. После термообработки при температуре 1200 °С фазовый состав полученного порошка представлен корундом $\alpha-Al_2O_3$ и тетрагональным оксидом циркония $t-ZrO_2$, размер частиц порошка корунда составляет ~ 45 нм и тетрагонального оксида циркония ~ 35 нм. Показано взаимное влияние частиц оксида алюминия Al_2O_3 и оксида циркония $ZrO_2(Y_2O_3)$ на скорость роста порошка состава 85 % Al_2O_3 + 15 % $ZrO_2(Y_2O_3)$ при термической обработке. Установлено, что присутствие тетрагонального оксида циркония после термической обработки при 1200 °С предопределяется наличием наноразмерных частиц полученного порошка состава 85 вес. % Al_2O_3 + 15 вес. % $ZrO_2(Y_2O_3)$ и стабилизирующим действием введенного в оксид циркония оксида иттрия.

Ключевые слова: нанокристаллический порошок, совместное осаждение, корундо-циркониевая керамика, рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ.

Nanocrystalline powder of 85 wt. % Al_2O_3 + 15 wt. % $ZrO_2(Y_2O_3)$ composition was synthesized by co-precipitation followed by heat treatment process. The phase composition and particle size of the powder at various stages of the heat treatment were determined. It was shown that the size of primary particles of obtained powder after co-precipitation and thermal treatment processes at temperatures 600 and 800 °C was about 4 – 5 nm. After treatment temperature increasing to 1000 °C the size of the primary particles was grown up to 9 – 10 nm. It was demonstrated that the powder of the investigated composition is presented mainly by X-ray amorphous phase both after co-precipitation and thermal treatment processes at temperatures 600 and 800 °C during 2 hours. The temperature increasing to 1000 °C leads to more intensive crystallization and at temperature 1200 °C amorphous phase is substituted by crystalline phase. The phase composition of produced powder after heat treatment at temperature 1200 °C was presented by phases of corundum $\alpha-Al_2O_3$ and tetragonal zirconia $t-ZrO_2$, particle size of the powder of corundum $\alpha-Al_2O_3$ ~ 45 nm and tetragonal zirconia $t-ZrO_2$ ~ 35 nm. The cross-coupling of alumina Al_2O_3 and zirconia $ZrO_2(Y_2O_3)$ particles on speed of powder growth of 85 wt. % Al_2O_3 + 15 wt. % $ZrO_2(Y_2O_3)$ composition at heat treatment is shown. It is set that presence of tetragonal zirconia after heat treatment at 1200 °C predetermined by the presence of nanosize particles of the obtained powder of 85 wt. % Al_2O_3 + 15 wt. % $ZrO_2(Y_2O_3)$ composition and stabilized action of the yttrium oxide entered in the zirconia.

Keywords: nanocrystalline powder, coprecipitating, corundum-zirconia ceramics, X-ray diffraction, differential thermal analysis.

Введение. Алюмооксидная керамика, упроченная тетрагональным $t-ZrO_2$, является объектом изучения широких кругов исследователей уже более 20 лет [1 – 4].

Фазовые превращения диоксида циркония $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ позволяют создавать в корундовой керамике структуру, которая в условиях повышенных термомеханических нагрузок препятствует разрушению керамики.

Введение небольшого количества (15 вес. %) наночастиц ZrO_2 в алюмооксидную матрицу увеличивает прочность при изгибе более чем на 40 % по сравнению с оксидом алюминия без добавок [5].

Эффект упрочнения становится возможным при выполнении таких условий, как ультрадисперсность

частиц Al_2O_3 и ZrO_2 и однородность распределения тетрагональной модификации диоксида циркония в алюмооксидной матрице.

Считается, что для сохранения тетрагонального оксида циркония размер его частиц не должен превышать критическую величину ~ 30 нм [6]. Поэтому при разработке методов синтеза прекурсора керамики системы $Al_2O_3 - ZrO_2$ стремятся к выполнению вышеуказанных условий.

Известно, что микроструктура и, следовательно, свойства высокотехнологической керамики зависят от характеристик исходных порошков [7].

Наиболее подходящими методами синтеза нанокристаллических порошков с узким распределением частиц по размерам являются химические методы:

совместное осаждение, золь-гель, гидротермальный метод и их комбинации.

Синтезированные химическими методами гомогенные нанокристаллические порошки характеризуются высокой активностью при спекании и способствуют сохранению высокого содержания метастабильного $t\text{-ZrO}_2$ после охлаждения [8].

Целью настоящей работы является проведение исследований по получению нанокристаллического порошка состава 85 вес. % Al_2O_3 + 15 вес. % $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ методом совместного осаждения труднорастворимых соединений с последующей термообработкой их осадков.

Твердый раствор частично стабилизированного оксида циркония соответствовал составу 94,5 вес. % ZrO_2 + 5,5 вес. % Y_2O_3 .

Изменение фазового состава и морфологию полученного наноразмерного порошка исследовали в процессе термической обработки в интервале температур 600 – 1200 °С.

Экспериментальная часть. Для получения методом совместного осаждения нанокристаллического порошка состава 85 вес. % Al_2O_3 + 15 вес. % $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ в качестве исходных материалов использовали нитрат алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), оксинитрат циркония ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и нитрат иттрия ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$). Нитрат алюминия квалификации “х”, оксинитрат циркония производства ГНПО «Цирконий». Нитрат иттрия получали растворением оксида иттрия в азотной кислоте.

Совместное осаждение проводили методом обратного осаждения смеси растворов исходных солей, приготовленных в соотношениях для получения материала с необходимым составом, 25 % раствором гидроксида аммония NH_4OH (ГОСТ 3760-79). Растворение солей и осаждение проводили при постоянном перемешивании при температуре 40 – 50 °С. Осадок после отстаивания многократно промывали дистиллированной водой до $\text{pH} \approx 7$ и сушили в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 24 часов. После термической обработки высушенного порошка при температуре 600, 800, 1000 и 1200 °С (2 часа) отбирали пробы для исследований.

Дифференциально-термический анализ и термогравиметрический анализ (ДТА/ТГА) выполняли на термоанализаторе SDT Q600 V20.9 Build 20 в интервале температур 20 – 1200 °С, скорость нагрева 10 °С/мин. Фазовый состав полученного порошка определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-1,5 (излучение CuK_α , никелевый фильтр). Для идентификации фаз использовали базу рентгеновских дифракционных данных ASTM.

Размер первичных частиц полученного порошка после термообработки при температуре 1200 °С рассчитывали по формуле Шеррера. Электронно-микроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 (ПЭМ) и сканирующем электронном микроскопе JEM-7001F (СЭМ).

Результаты и их обсуждение. Результаты дифференциально-термического и термогравиметрического анализа порошка состава 85 вес. % Al_2O_3 + 15 вес. % $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ после сушки при температуре 80 °С в течение 24 часов представлены на рис. 1.

На кривой ДТА в интервале температур 20 – 1200 °С наблюдаются три ярко выраженных эндотермических эффекта с минимумами при 70, 330 и 685 °С, один острый экзотермический с максимумом при 235 °С и один слабо выраженный экзотермический эффект – при 920 °С.

Два первых эндотермических эффекта связаны с процессом дегидратации осадка смеси, что обусловлено удалением адсорбированной и структурно-связанной воды.

При этом происходит основная потеря веса, которая составляет более 45 % (кривая ТГА).

В интервале температур 330 – 650 °С потеря веса незначительна и составляет 5 %.

Третий эндотермический эффект при температуре 685 °С, вероятно, вызван превращением бемита $\gamma\text{-AlOOH}$ в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и сопровождается резким уменьшением веса на 2,5 %.

Далее, при увеличении температуры до 1200 °С на кривой ТГА наблюдается медленное уменьшение веса (2,5 %).

Экзотермический пик при 235 °С, по-видимому, связан с кристаллизацией тетрагонального $t\text{-ZrO}_2$ [1].

Небольшой экзотермический пик на кривой ДТА при температуре 920 °С можно отнести к началу более полной кристаллизации исследуемого материала.

Более низкую температуру кристаллизации (855,5 °С) порошков системы Al_2O_3 – ZrO_2 с добавкой 25 % мол. ZrO_2 наблюдали исследователи, которые использовали в качестве исходных реагентов хлорид алюминия и оксихлорид циркония [9].

Ранее, по данным РФА анализа также было показано, что порошки оксида циркония, синтезированные из $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, начинают кристаллизоваться при более высокой температуре по сравнению с порошками, полученными из ZrOCl_2 [10].

Такое смещение в сторону более высокой температуры кристаллизации отмечается и в данном случае для порошка состава 85 вес. % Al_2O_3 + 15 вес. % $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, синтезированного осаждением из нитратов алюминия, циркония и иттрия.

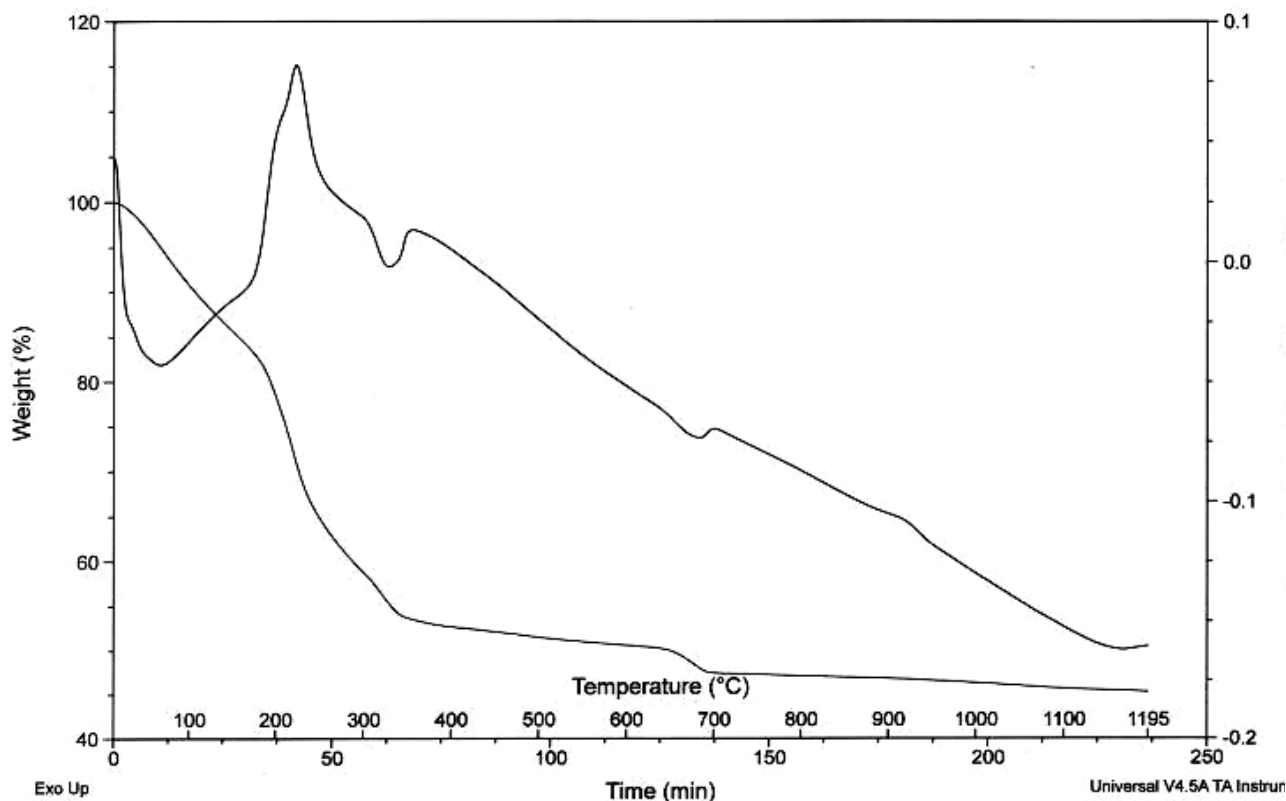


Рис. 1 – ДТА/ТГА анализ высушенного порошка состава 85 вес. % Al_2O_3 + 15 вес. % $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

На рисунке 2 представлены дифрактограммы полученного порошка после сушки и отжига при температурах 600, 800 и 1000 °С в течение 2 часов.

Вид трех дифрактограмм указывает на то, что исследуемый материал как в исходном состоянии, так и после термообработок при 600 и 800 °С в течение 2 часов находится, в основном, в рентгеноаморфном состоянии.

На дифрактограмме исходного порошка присутствуют слабые и размытые дифракционные линии бемита $\gamma\text{-AlOOH}$ (ASTM № 21-1307).

После обработки при температуре 600 °С на дифрактограмме порошка можно увидеть слабую линию $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ASTM № 34-0493).

После нагрева до 800 °С происходит фазовое превращение модификации оксида алюминия: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Повышение температуры обработки до 1000 °С приводит к началу более интенсивной кристаллизации порошка 85 % Al_2O_3 + 15 % $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, что хорошо согласуется с данными ДТА/ТГА анализа (рис. 1).

На фоне «галло» отчетливо наблюдаются дифракционные линии $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ASTM № 46-1215), а также менее выраженные линии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ASTM № 46-1212) и тетрагонального $t\text{-ZrO}_2$ (ASTM № 42-1164).

При повышении температуры отжига до 1200 °С все аморфное вещество переходит в кристаллическое

состояние (рис. 3).

Фазовый переход по схеме, представленной в работе [11]: $\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (400 °С) $\rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (800 °С) $\rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1000 °С) $\rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1200 °С) завершился полностью и на дифрактограмме присутствуют только узкие линии корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и тетрагонального $t\text{-ZrO}_2$, что свидетельствует о высокой степени кристалличности полученного композита. Известно, что наличие кубической или тетрагональной фазы ZrO_2 подтверждается присутствием пика высокой интенсивности на углах $2\theta = 30^\circ$. Однако, присутствие, наряду с указанным пиком, расщепленного пика на углах вблизи $2\theta = 50^\circ$ четко демонстрирует наличие тетрагональной структуры оксида циркония [12].

После совместного осаждения и сушки размер крупных агломератов составляет 10 – 15 мкм (рис. 4а), более мелких 3 – 5 мкм, а размер первичных частиц полученного порошка 4 – 5 нм (рис. 4б). С увеличением температуры обработки до 600 °С размер агломератов практически не изменился (рис. 4в). Не изменился и размер первичных частиц при повышении температуры обработки до 800 °С (рис. 4г).

При повышении температуры обработки до 1000 °С происходит увеличение размера первичных частиц в два раза и составляет 9 – 10 нм (рис. 5б). На рис. 5б видно, что после обжига при 1000 °С первичные частицы Al_2O_3 и $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ практически сораз-

мерны. О малых значениях размера первичных частиц свидетельствуют также достаточно широкие пики на дифрактограмме порошка после отжига при температуре 1000 °С (рис. 2).

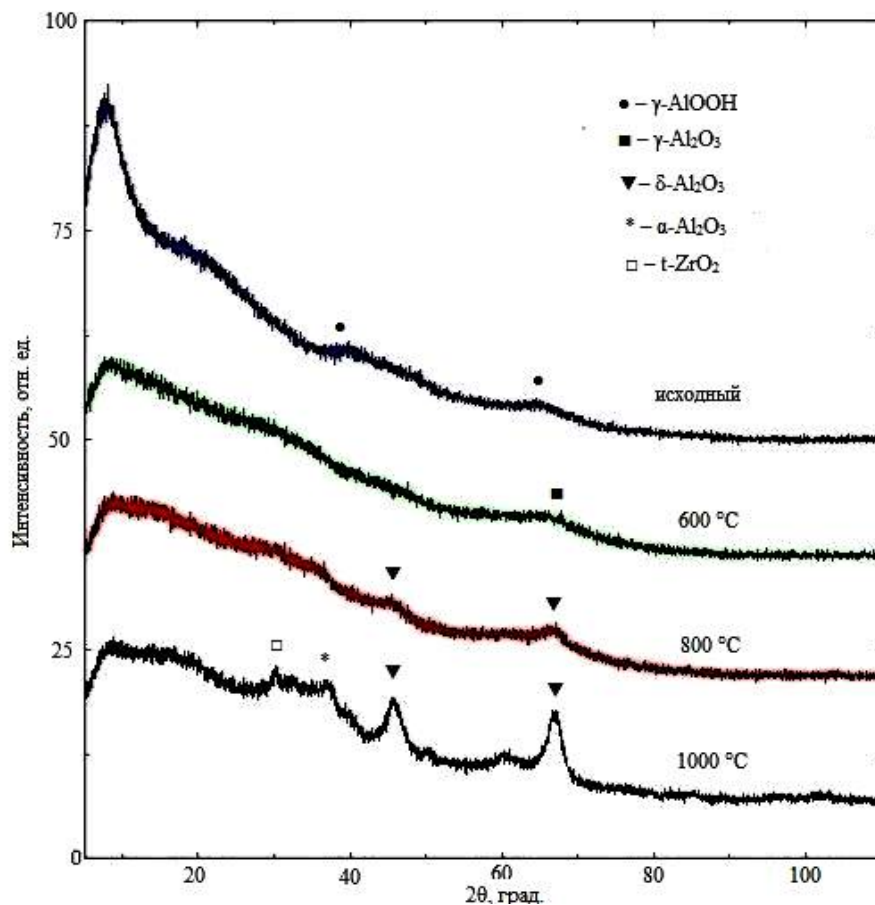


Рис. 2 – Дифрактограммы полученного порошка после сушки и термообработки при температурах 600, 800 и 1000 °С в течение 2 часов.

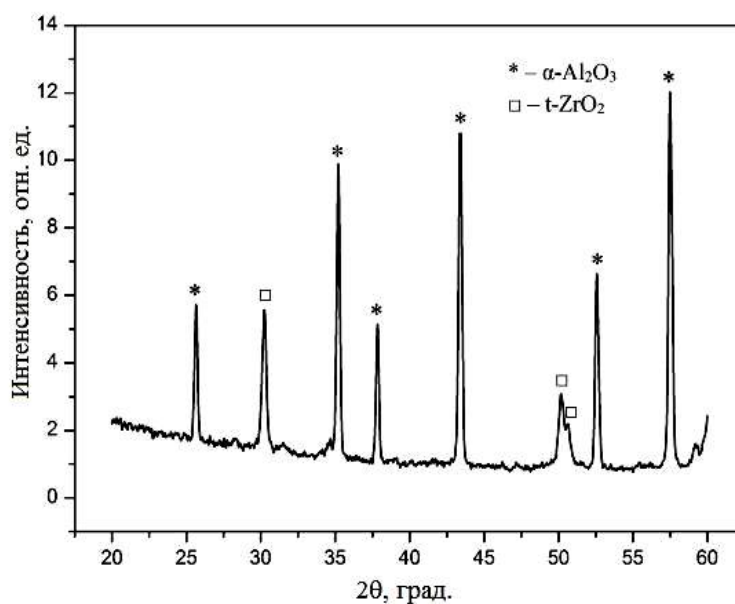


Рис. 3 – Дифрактограмма порошка состава 85 % Al_2O_3 + 15 % $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ после отжига при температуре 1200 °С в течение 2 часов.

После термообработки при температуре 1200 °С в течение 2 часов сформировались крупные агломераты размером 2 – 3 мкм и мелкие ~ 200 нм.

Достаточно плотные крупные агломераты имеют преимущественно овальную форму.

Видно, что средние размеры агломератов после термообработки при температуре 1200 °С уменьшились по сравнению с исходным и обработанным при температурах 600 и 800 °С порошком.

Уменьшение размеров агломератов после обработки при температуре, при которой происходит появление α - Al_2O_3 , было замечено и авторами работы [13].

Повышение температуры обработки до 1200 °С приводит к заметному увеличению размеров первичных частиц как оксида алюминия, так и оксида циркония, что вызвано ускорением поверхностной диффузии при этих температурах.

Размеры первичных частиц, определенных с использованием формулы Шеррера, α -фазы оксида алюминия составляют ~ 45 нм, что несколько выше, чем размеры первичных частиц тетрагонального оксида циркония (~ 35 нм).

Это указывает на то, что первичные частицы оксида алюминия растут быстрее в процессе термообработки при повышенных температурах, чем первичные частицы оксида циркония.

Известно, что при температуре обработки 1200 °С наблюдается усиленный рост наночастиц оксида алюминия без добавок.

В случае термообработки частиц диоксида циркония без каких-либо добавок их заметный рост начинается уже при температуре 700 °С и при температурах 1100 – 1200 °С составляет около 100 нм, как указывалось в работе [14].

В данном случае размер первичных частиц $t\text{-ZrO}_2$ возрастает лишь до ~ 35 нм, что подтверждает факт взаимного торможения роста частиц Al_2O_3 и $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ в процессе термической обработки порошка состава 85 % Al_2O_3 + 15 % $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

Сохранение $t\text{-ZrO}_2$ после термической обработки при 1200 °С, по-видимому, связано как с размерным фактором, обусловленным нанокристаллическостью порошка, так и стабилизирующим действием введенного в оксид циркония оксида иттрия.

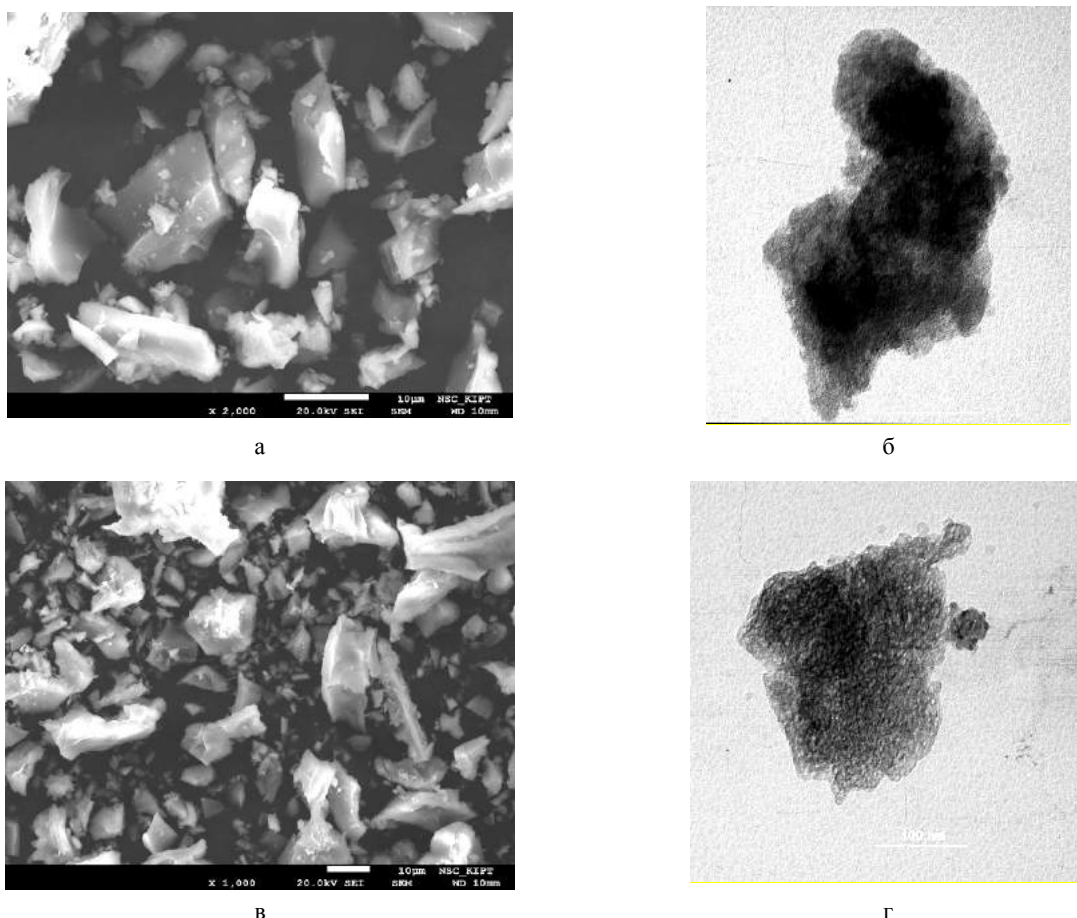
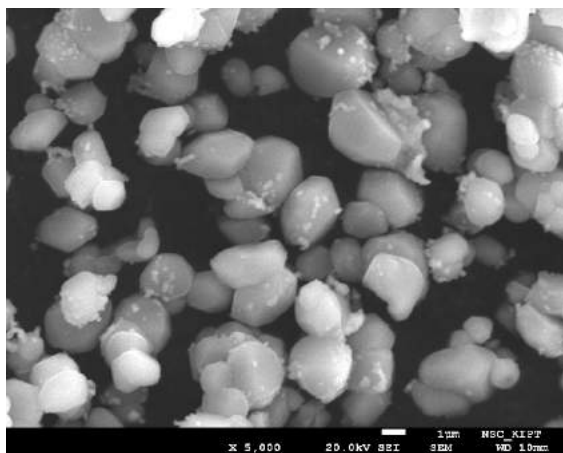
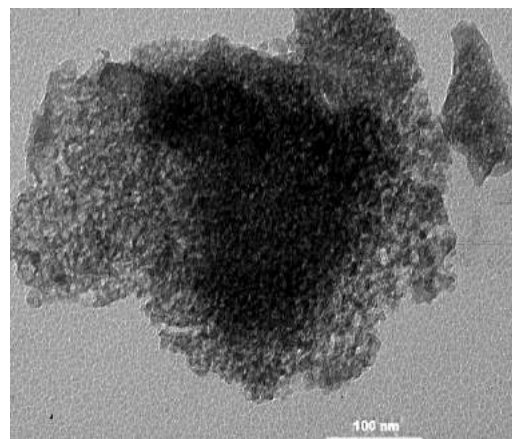


Рис. 4 – Микрофотографии порошка состава 85 % Al_2O_3 + 15 % $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$: а – СЭМ после совместного осаждения и сушки, б – ПЭМ после совместного осаждения и сушки, в – СЭМ после обработки при температуре 600 °С, г – ПЭМ после обработки при температуре 800 °С.



а



б

Рис. 5. – Микрофотографии порошка состава 85 % Al_2O_3 + 15 % $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$: а – СЭМ после обработки при температуре 1200 °С, б – ПЭМ после обработки при температуре 1000 °С.

Таким образом, получен нанокристаллический порошок состава 85 вес. % Al_2O_3 + 15 вес. % $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, который может быть использован для изготовления композитной керамики с повышенной прочностью.

Выводы.

Нанокристаллический порошок состава 85 вес. % Al_2O_3 + 15 вес. % $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ получен методом совместного осаждения.

Определено, что размер первичных частиц полученного порошка после совместного осаждения и термообработки при температурах 600 и 800 °С составил 4 – 5 нм.

При увеличении температуры до 1000 °С размер первичных частиц увеличился до 9 – 10 нм.

Фазовый состав полученного порошка после обработки при температуре 1200 °С представлен корундом $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и тетрагональным $t\text{-ZrO}_2$, размер первичных частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет ~ 45 нм, а размер первичных частиц тетрагонального $t\text{-ZrO}_2$ ~ 35 нм.

Список литературы

- Sarkar D., Adar S., Mitra N. K. *Preparation and Characterization of an Al_2O_3 – ZrO_2 Nanocomposite. Part I: Powder Synthesis and Transformation Behavior During Fracture*. Composites, 2007, Vol. 38, pp. 124 – 131.
- Подзорова Л. И. Фазообразование наноразмерных прекурсоров $t\text{-ZrO}_2$ – Al_2O_3 и формирование микроструктуры керамики на их основе / [Л. И. Подзорова, А. А. Ильичева, Л. И. Шворнева и др.] // Физика и химия стекла. – 2007. – Т. 33. – № 5. – С. 703 – 709.
- Lin Mei, Peilin Mai, Jiangtao Li, Kexin Chen. *Fabrication of nanostructure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ eutectic by combustion synthesis/melt-casting under ultra-high gravity*. Materials Letters, 2010, Vol. 64, Iss. 1, pp. 68 – 70.
- Chevalier Jérôme, Gremillard Laurent, Virkar Anil V., Clarke David R. *The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends*. Journal of the American Ceramic Society, 2009, Vol. 92, Iss. 9, pp. 1901 – 1920.
- Rao P. G., Iwasa M., Tanaka T., Kondoh I., Inoue T. *Preparation and mechanical properties of Al_2O_3 – 15 wt. % ZrO_2 composites*. J. Scripta Materials, 2003, Vol. 48, pp. 437 – 441.
- Jakubus P., Adamski A., Kurzawa M., Sojka Z. *Texture of zirconia obtained by forced hydrolysis of ZrOCl_2 solutions*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003, Vol. 72, Iss. 1, pp. 299 – 310.
- Hu M. Z., Hunt R. D., Payzant E. A., Hubbard C. R. *Nanocrystallization and Phase Transformation in Monodispersed Ultrafine Zirconia Particles from Various Homogeneous Precipitation Methods*. Journal of the American Ceramic Society, 1999, Vol. 82, Iss. 9, pp. 2313 – 2320.
- Дудник Е. В. Методы получения дисперсных порошков на основе диоксида циркония / [Е.В. Дудник, З.А. Зайцева, А.В. Шевченко и др.] // Порошковая металлургия. – 1993. – № 7. – С. 24 – 28.
- Rittidech A., Tunkasiri T. *Preparation and characterization of Al_2O_3 – 25 mol. % ZrO_2 composites*. Ceramics International, 2012, Vol. 38, pp. S125 – S129.
- Петрунин В. Ф. Образование высокотемпературных фаз в наночастицах диоксида циркония / [В. Ф. Петрунин, В. В. Попов, Чжу Хуанчжи и др.] // Инженерная физика. – 2003. – № 4. – С. 2 – 6.
- Venkateswaran T., Sarkar D., Basui B. *Tribological properties of WC – ZrO_2 nanocomposites*. Journal of the American Ceramic Society, 2005, Vol. 88, Iss. 3, pp. 691 – 697.
- Aruna S. T., Rajam K. S. *Mixture of fuels approach combustion synthesis of Al_2O_3 – ZrO_2 nanocomposite*. Materials Research Bulletin, 2004, Vol. 39, pp. 157 – 167.
- Дудник Е. В. Влияние термической обработки на свойства нанокристаллического порошка состава 80 мас.% Al_2O_3 – 20 мас. % $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3)$ / [Е. В. Дудник, А. В. Шевченко, А. К. Рубан и др.] // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – № 5. – С. 586 – 591.
- Кучук И. С. Структурные превращения в нанокompозите ZrO_2 – Al_2O_3 в процессе термической обработки / И. С. Кучук, О. В. Альяшева // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 3. – № 3. – С. 123 – 129.

References (transliterated)

- Sarkar D., Adar S., Mitra N. K. *Preparation and Characterization of an Al_2O_3 – ZrO_2 Nanocomposite, Part I: Powder Synthesis and Transformation Behavior During Fracture*. Composites, 2007, Vol. 38, pp. 124–131.
- Podzorova L. I., Il'icheva A. A., Shvorneva L. I., Kutsev S. V., Mikhailina N. A., Pen'kova O. I. *Phase transformations in t - ZrO_2 – Al_2O_3 nanoprecursors and formation of the microstructure of related ceramic materials*. Glass Physics and Chemistry, 2007, Vol. 33, No. 5, pp. 510–514.
- Lin Mei, Peilin Mai, Jiangtao Li, Kexin Chen. *Fabrication of nanostructure $Al_2O_3/ZrO_2(Y_2O_3)$ eutectic by combustion synthesis melt-casting under ultra-high gravity*. Materials Letters, 15 January 2010, Vol. 64, Iss. 1, pp. 68–70.
- Chevalier Jérôme, Gremillard Laurent, Virkar Anil V., Clarke David R. *The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends*. Journal of the American Ceramic Society, 2009, Vol. 92, Iss. 9, pp. 1901–1920.
- Rao P. G., Iwasa M., Tanaka T., Kondoh I., Inoue T. *Preparation and mechanical properties of Al_2O_3 -15 wt. % ZrO_2 composites*. J. Scripta Materials, 2003, Vol. 48, pp. 437–441.
- Jakubus P., Adamski A., Kurzawa M., Sojka Z. *Texture of zirconia obtained by forced hydrolysis of $ZrOCl_2$ solutions*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, April 2003, Vol. 72, Iss. 1, pp. 299–310.
- Hu M. Z., Hunt R. D., Payzant E. A., Hubbard C. R. *Nanocrystallization and Phase Transformation in Monodispersed Ultrafine Zirconia Particles from Various Homogeneous Precipitation Methods*. Journal of the American Ceramic Society, 1999, Vol. 82, Iss. 9, pp. 2313–2320.
- Dudnik E. V., Zaitseva Z. A., Shevchenko A. V., Lopato L. M. *Methods for preparing fine powders based on zirconium dioxide*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1993, Vol. 32, Iss. 7, pp. 581–586.
- Rittidech A., Tunkasiri T. *Preparation and characterization of Al_2O_3 –25 mol. % ZrO_2 composites*. Ceramics International, 2012, Vol. 38, pp. S125–S129.
- Petrinin V. F., Popov V. V., Zhu H. Z., Timofeev A. A. *Obrazovanie vysokotemperaturnykh faz v nanochastich dioksida cirkonija* [Synthesis of nanocrystalline high-temperature zirconia phases]. Engineering physics, 2003, No 4, pp. 2–6.
- Venkateswaran T., Sarkar D., Basui B. *Tribological properties of WC – ZrO_2 nanocomposites*. Journal of the American Ceramic Society, 2005, Vol. 88, Iss. 3, pp. 691–697.
- Aruna S. T., Rajam K. S. *Mixture of fuels approach combustion synthesis of Al_2O_3 – ZrO_2 nanocomposite*. Materials Research Bulletin, 2004, Vol. 39, pp. 157–167.
- Dudnik E. V., Shevchenko A. V., Ruban A. K., Zaitseva Z. A., Lopato L. M. *Effect of heat treatment on the properties of nanocrystalline 80 wt. % Al_2O_3 – 20 wt. % $ZrO_2(CeO_2, Y_2O_3)$ powder*. Inorganic Materials, 2008, Vol. 44, Iss. 5, pp. 510–514.
- Kuchuk I. S., Al'myasheva O. V. *Strukturnye prevrashheniya v nanokompozite ZrO_2 – Al_2O_3 v processe termicheskoy obrabotki* [Structural transformation in ZrO_2 – Al_2O_3 nanocomposites during during heat treatment]. Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2012, Vol. 3, No 3, pp. 123–129.

Поступила (received) 22.07.16

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Отримання нанопорошку складу 85 ваг. % Al_2O_3 + 15 ваг. % $ZrO_2(Y_2O_3)$ методом спільного осадження / В. А. Шкурюпатенко // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 117–123. – Бібліогр.: 14 назв. – ISSN 2079-0821.

Получение нанопорошка состава 85 вес. % Al_2O_3 + 15 вес. % $ZrO_2(Y_2O_3)$ методом совместного осаждения / В. А. Шкурюпатенко // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 117–123. – Бібліогр.: 14 назв. – ISSN 2079-0821.

Producing of nanopowder of 85 wt. % Al_2O_3 + 15 wt. % $ZrO_2(Y_2O_3)$ composition by co-precipitation method / V. A. Shkuropatenko // Bulletin of NTU "KhPI". – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU "KhPI", 2016. – 2016. – No. 35 (1207). – P. 117–123. – Bibliogr.: 14 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Шкурюпатенко Володимир Антонович – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут», тел.: (097) 392-73-26; e-mail: shkuropatenko@kipt.kharkov.ua.

Шкурюпатенко Владимир Антонович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт», тел.: (097) 392-73-26; e-mail: shkuropatenko@kipt.kharkov.ua.

Shkuropatenko Volodymyr Antonovich – Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Ph. D.), Senior Researcher, National Science Center Kharkov Institute of Physics & Technology, tel.: (097) 392-73-26; e-mail: shkuropatenko@kipt.kharkov.ua.